

А.И. Дикусар, П.Г. Глоба, С.С. Белевский, С.П. Сидельникова

## О ПРЕДЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ РАЗМЕРНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЗО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)*

Один из методов получения мезо- и наноматериалов – это размерное электроосаждение, или темплатный синтез [1–3]. В качестве шаблона (темплата) используются пористый оксид алюминия [4], мембраны, полученные ионным травлением [5], а также пористые полупроводниковые структуры, изготавливаемые в том числе и методом электрохимического анодного растворения [6].

Важной проблемой, от решения которой зависит возможность прогнозирования, а следовательно, управления параметрами роста таких структур, является проблема расчета скорости. В зависимости от условий электроосаждения (потенциостатических, гальваностатических) методы расчета могут быть различными. Относительно просто прогнозировать скорость осаждения в гальваностатических условиях, поскольку расчет может быть осуществлен в соответствии с законом Фарадея. Однако, как показано, например, в [7], и в этом случае часто расчетная скорость не совпадает с экспериментально наблюдаемой, поскольку при осаждении не всегда пропущенный заряд тратится на собственно процесс электроосаждения.

Ограничения скорости растворения, обусловленные прежде всего диффузией и миграцией в порах [8], могут существенно отличаться от наблюдаемых при осаждении на объемные объекты, что требует детального исследования кинетики электроосаждения размерно-ограниченных объектов, каковыми являются мезо- и наноструктуры.

Поскольку для получения наноструктур и нанокомпозитов могут быть использованы совершенно различные электрохимические системы, необходимо, с одной стороны, знание общих закономерностей, определяющих поведение системы в условиях низкоразмерного электроосаждения, а с другой – знание особенностей кинетики восстановления металла или сплава из конкретной электрохимической системы при размерном электроосаждении.

В [7] было показано (на примере размерного осаждения серебра из роданидного раствора и меди из пиррофосфатного), что в первом случае скорость электроосаждения при гальваностатическом включении может быть рассчитана, в то время как во втором она существенно ниже фарадеевской. Кажется очевидным, что причина подобного расхождения заключается в кинетических особенностях реакций восстановления серебра из роданидного раствора и меди из пиррофосфатного.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между особенностями кинетики электроосаждения серебра из роданидного электролита и меди из пиррофосфатного и возможностями управления скоростью их размерного осаждения в условиях темплатного синтеза.

### **Методика эксперимента**

*Исследование диффузионной кинетики восстановления серебра и меди осуществлялось на электродах трех типов в условиях естественной конвекции: на плоском электроде, расположенном перпендикулярно дну электролитической ячейки (электрод 1), проволочном, опущенном в раствор на определенную глубину (электрод 2) и вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при  $\omega = 0$  ( $\omega$  – частота вращения ВДЭ). В некоторых случаях на электродах первых двух типов использовали перемешивание магнитной мешалкой, а зависимость диффузионных токов от частоты вращения изучалась на электроде 3 (ВДЭ).*

Применяли два электролита следующих составов:

Осаждение Ag (г/л)                      AgNO<sub>3</sub> – 40; KCNS -300, pH = 2,5.

Осаждение Cu (г/л)                      CuSO<sub>4</sub> ·5H<sub>2</sub>O – 12,5; Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 100, pH = 8,0.

Температура осаждения во всех случаях была  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Площадь поверхности электрода 1 равнялась  $0,83 \text{ см}^2$ , электрода 2 изменялась от  $0,75$  до  $1 \text{ см}^2$ , а ВДЭ –  $9,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . Анодом при использовании электрода 2 служила платиновая проволока, а в случае осаждения на электроды 1 и 3 – графитовые пластины. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный Ag/AgCl электрод. Все потенциалы, приведенные в работе, кроме случаев особо оговоренных, представлены относительно нормального водородного электрода.

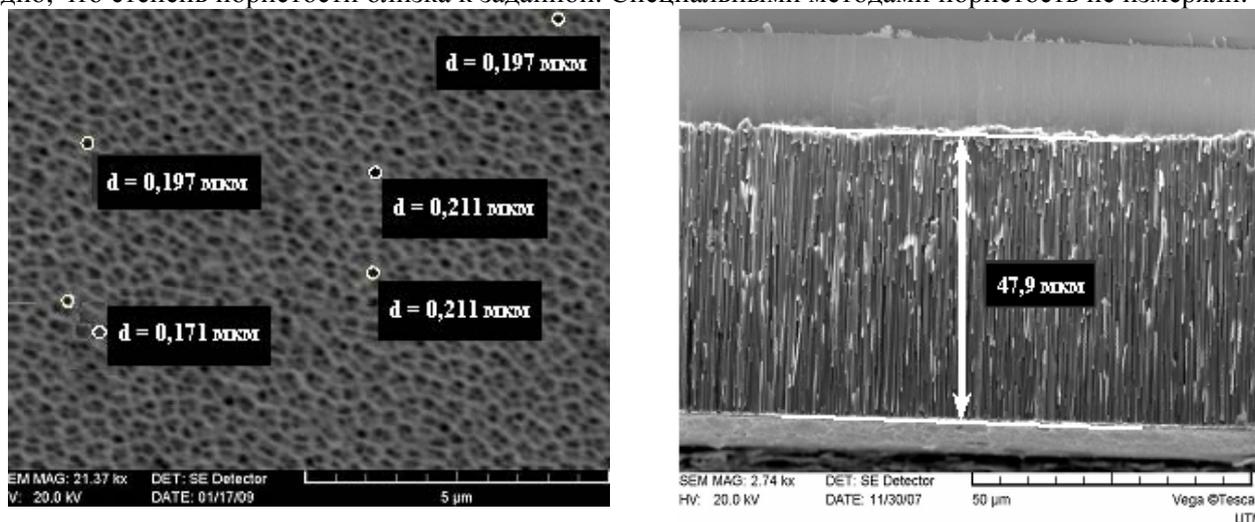
В качестве потенциостата использован PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Измерения зависимости плотности тока – потенциал проводили при различных скоростях изменения потенциала (от 7 до  $100 \text{ мВ/с}$ ). Измерения циклических вольтамперограмм осуществляли при скорости развертки  $100 \text{ мВ/с}$ . Циклические вольтамперограммы фиксировали в режиме: стационарный потенциал –  $1,3 \text{ В}$  – стационарный потенциал (для осаждения Ag) и стационарный потенциал –  $1,5 \text{ В}$  – стационарный потенциал. Скорость вращения ВДЭ изменялась от 100 до  $700 \text{ об/мин}$ .

В случае ВДЭ строили зависимость регистрируемого предельного тока от корня квадратного из частоты вращения диска. Наличие линейной зависимости в таких координатах являлось доказательством диффузионной природы предельного тока. А когда линейная зависимость не экстраполировалась на начало координат, строили зависимость обратной величины предельного тока от обратной величины квадратного корня из частоты вращения. При допущении первого порядка реакции наличие линейной зависимости в этих координатах позволяет определить кинетический ток [9].

Скорости роста нанопроволоки исследовали путем измерения скорости заполнения пор (мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с величиной пор  $100\text{-}200 \text{ нм}$ ) металлом в условиях электрохимического осаждения металла в поры при гальваностатическом включении. Вид сверху мембраны с диаметром пор  $\sim 200 \text{ нм}$  приведен на рис. 1,а, а метод измерения толщины полученного слоя – на рис. 1,б. Высоту осажденного слоя определяли по поперечным срезам мембран с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN. Пористость всех мембран была равной  $\sim 50\%$ . На основе этого допущения рассчитывали плотность тока электроосаждения.

На рис.1,а приведены измеренные диаметры пор (также с помощью электронного микроскопа TESCAN). Из рисунка видно, что погрешность в заданном диаметре пор была в пределах 10%. Также видно, что степень пористости близка к заданной. Специальными методами пористость не измеряли.



а

б

Рис. 1. Вид сверху мембраны с диаметром пор  $\sim 200 \text{ нм}$  (а) и микрофотография ее поперечного среза с осажденным слоем медных нанопроводов (б) при плотности тока  $1 \text{ мА/см}^2$  и плотности пропущенного заряда  $Q = 88 \text{ Кл/см}^2$  (время осаждения 48 час 42 мин)

Перед электроосаждением на тыльную сторону мембран, толщины которых изменялись от  $\sim 45$  до  $\sim 60 \text{ мкм}$ , наносились слои серебра напылением в вакууме. Осаждение и меди, и серебра в поры проводили как при постоянном токе (от 1 до  $10 \text{ мА/см}^2$  при осаждении Cu и  $6 \text{ мА/см}^2$  при осаждении серебра), так и при импульсном. В последнем случае осаждали только Cu из пирофосфатного электролита.

Осаждение проводили при различных значениях пропущенного заряда (от 10 до  $150 \text{ Кл/см}^2$ ). Как правило, при малых значениях ( $Q \sim 10 \text{ Кл/см}^2$ ) измеренная величина скорости роста  $V$  (мкм/час) оказывалась выше фарадеевской, что ранее было отмечено в [7]. Связано это с тем обстоятельством,

что первоначально осаждение происходило только на определенные активные центры, то есть реальная плотность тока превышала заданную, а использованным методом фиксировались только слои, осажденные при этой, более высокой плотности тока. Увеличение времени осаждения ( $Q$ ) приводило к достижению условий стационарности (независимости  $V$  от  $Q$ ). И именно эти значения в дальнейшем использовались для анализа.

### Результаты исследований и их обсуждение

Диффузионная кинетика катодного восстановления серебра из роданидного электролита исследовалась на электродах 1–3. На  $i$ - $\varphi$  кривых ( $\varphi$  – потенциал относительно нормального водородного электрода) катодного восстановления серебра, полученных в условиях естественной конвекции, наблюдались два пика восстановления (I и II на рис. 2–4), величина которых зависела от скорости наложения потенциала. Согласно результатам, приведенным на рис. 5, наблюдается линейная зависимость плотностей тока пиков от корня квадратного из скорости изменения потенциала, что является одним из свидетельств диффузионной природы этих токов.

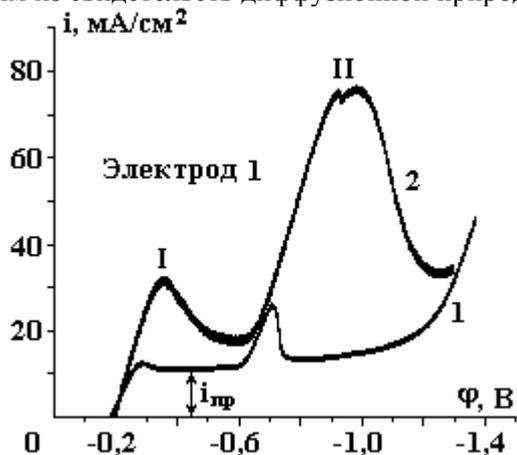


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы осаждения серебра из роданидного электролита, полученные на электроде 1 при скорости наложения потенциала, мВ/с: 7(1) и 100(2)

При условии малой скорости наложения потенциала наблюдается практически стационарное значение плотности предельного тока ( $i_{np}$ , см. рис. 2), изменяющееся от 9 до 11  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в зависимости от условий естественной конвекции (электроды 1–3).

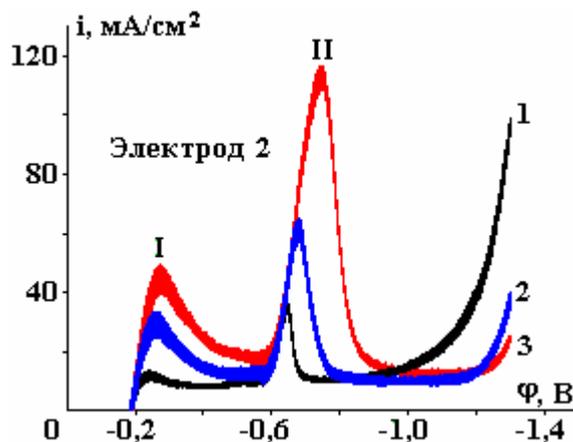


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы осаждения серебра из роданидного электролита, полученные на электроде 2 при скорости наложения потенциала, мВ/с: 7(1), 40 (2) и 100 (3)

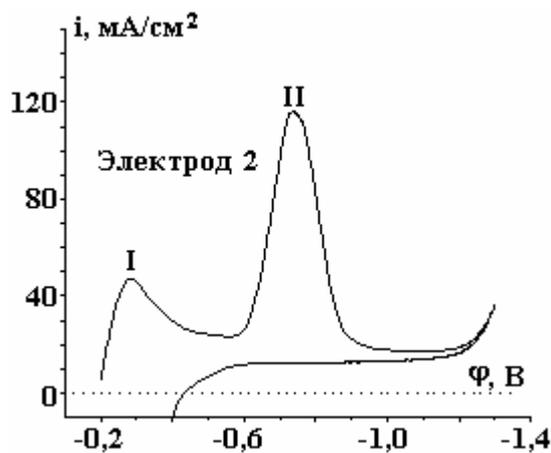


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма осаждения серебра из роданидного электролита при скорости наложения потенциала 100 мВ/с, полученная на электроде 2

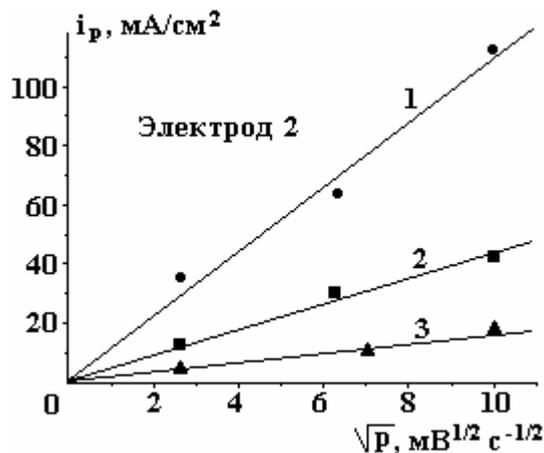


Рис. 5. Зависимость плотностей токов пика II (1), I (2) (электроосаждение серебра) и осаждения меди (3) от корня квадратного из скорости изменения потенциала

Величина поляризации при  $i < i_{np}$  относительно невелика. В этой области потенциалов скорость перемешивания не влияет на величину плотности тока (рис. 6).

Кажется очевидным, что скорость процесса при  $i < i_{np}$  обусловлена восстановлением роданидного комплекса до металлического серебра.

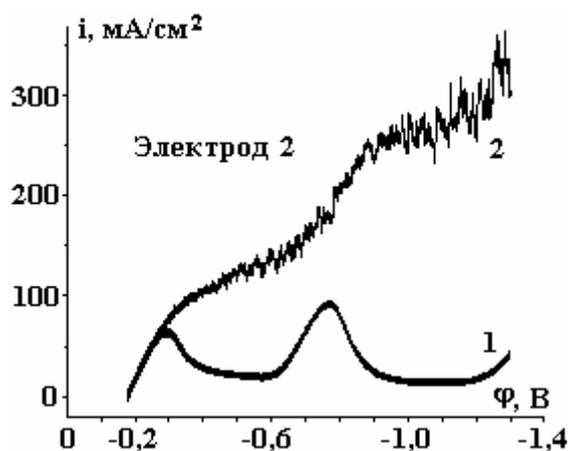


Рис. 6. Линейная вольтамперограмма электроосаждения серебра в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2) при скорости изменения потенциала 100 мВ/с

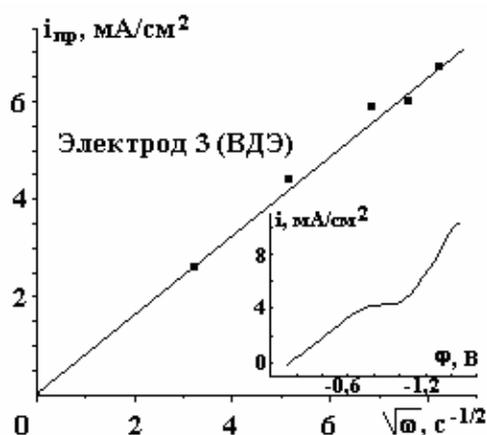
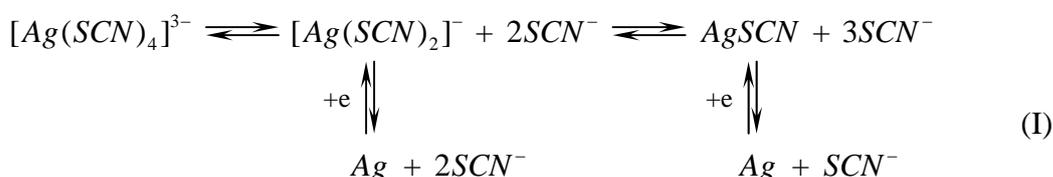


Рис. 7. Влияние частоты вращения ВДЭ на величину предельного тока катодного осаждения серебра из роданидного электролита. На врезке – линейная вольтамперограмма при скорости вращения ВДЭ 250 об/мин. Потенциалы на врезке относительно нас. Ag/AgCl- электрода

Если предположить, что в растворе серебро находится в комплексе с максимальным числом лигандов ( $Ag(SCN)_4^{3-}$ ), то по аналогии с восстановлением цианидного комплекса серебра [10] можно предположить возможность следующей последовательности реакций:



Протекание последовательности реакций (I) предполагает наличие как минимум двух волн восстановления (двух пиков), из которых первая обусловлена восстановлением комплекса с большим координационным числом, а вторая – с меньшим. В процессе восстановления происходит накопление в поверхностном слое свободных роданид-ионов, вследствие чего стационарный потенциал при циклической поляризации смещается в область более отрицательных потенциалов (рис. 4).

Помимо влияния скорости наложения потенциала диффузионная природа предельного тока (рис. 5) качественно следует из результатов, приведенных на рис. 6 (наличие осцилляций тока при включении магнитной мешалки), что является следствием турбулентного режима обтекания электрода [11, с. 433]. Рост тока с увеличением потенциала (кривая 2, рис. 6) обусловлен увеличением во времени количества дендритов на электродной поверхности, что также является следствием диффузионной природы предельного тока.

Количественно сделанный вывод подтверждается результатами, приведенными на рис. 7. То что зависимость  $i_{np}$  от  $\sqrt{\omega}$  экстраполируется на начало координат, свидетельствует об отсутствии кинетических ограничений диффузионного процесса в области  $i_{np}$ .

Таким образом, предельной скоростью осаждения серебра из роданидного раствора с использованной концентрацией компонентов электролита является скорость, достигаемая при плотности тока  $10 \pm 1$  мА/см<sup>2</sup> в зависимости от условий естественной конвекции.

Кажется очевидным, что при  $i < i_{np}$  в условиях осаждения в поры скорость осаждения будет соответствовать фарадеевской, что и наблюдается в эксперименте (рис. 8, см. также [7]). Как указывалось выше, более высокая скорость осаждения при малых Q является видимой и обусловлена особенностями ее регистрации по величине слоя осадка на срезе мембраны. При этом наблюдается неравномерность скорости осаждения, а регистрируются только слои максимальной толщины.

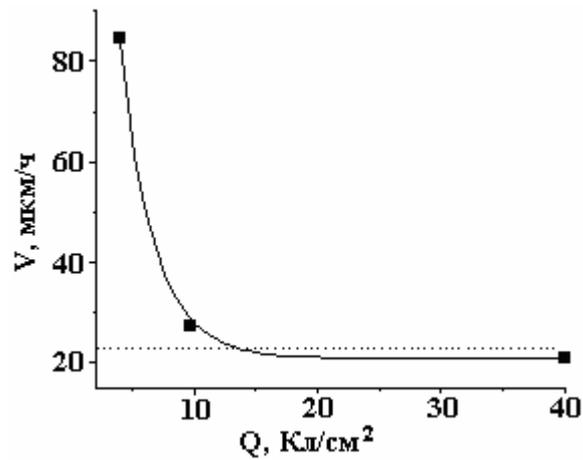


Рис. 8. Зависимость скорости размерного осаждения серебра из роданидного электролита при плотности тока  $6 \text{ mA/cm}^2$  в мембрану из пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером пор 200 нм от плотности пропущенного заряда. Пунктиром показана фарадеевская скорость осаждения при плотности тока  $6 \text{ mA/cm}^2$  [7]

*Диффузионная кинетика катодного восстановления меди из пирофосфатного электролита.*

В отличие от восстановления Ag при восстановлении меди из пирофосфатного электролита с использованными концентрациями компонентов этот процесс происходит с существенно более высоким перенапряжением, а наблюдаемый предельный ток (рис. 9) оказывается значительно меньше, чем в случае восстановления серебра. Если при восстановлении серебра первый пик наблюдается уже при потенциале  $\phi = -0,28 \text{ В}$  ( $\phi_{\text{стац}} \sim -0,19 \text{ В}$ ) (рис. 4), то при восстановлении Cu при той же скорости наложения потенциала он достигается при  $\phi = -1,2 \text{ В}$ , в то время как стационарный потенциал обесточенного электрода в этом растворе  $\phi_{\text{стац}} \sim -0,4 \text{ В}$  (рис. 9). Данные циклической вольтамперометрии показывают, что этот потенциал не изменяется после смещения потенциала в анодном направлении (рис. 10), а зависимость плотности тока пика от скорости изменения потенциала  $\nu$  линейная в координатах  $i - \sqrt{\nu}$  (рис. 5). Этот ток является диффузионным, о чем свидетельствует влияние перемешивания (рис. 11). В то же время данные, приведенные на рис. 12, свидетельствуют о том, что электродный процесс, протекающий в области предельного тока, подчиняется закономерностям смешанной кинетики. При экстраполяции на  $\omega \rightarrow \infty$  наблюдается кинетический ток  $i_k$ , величина которого сравнима с величиной диффузионного тока.

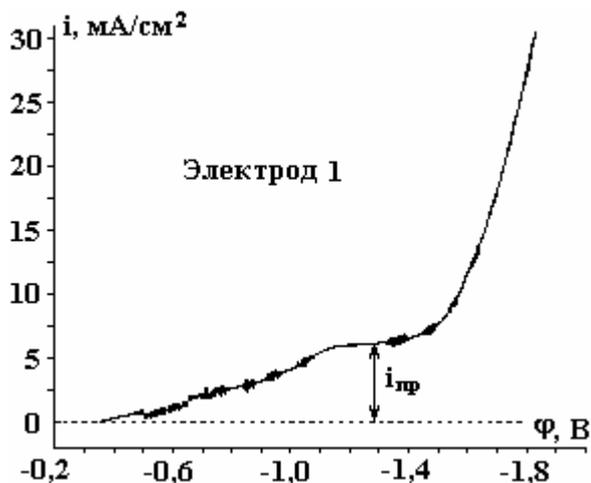


Рис. 9. Линейная вольтамперограмма электроосаждения меди из пирофосфатного электролита, полученная на электроде 1 при скорости наложения потенциала  $10 \text{ mV/s}$

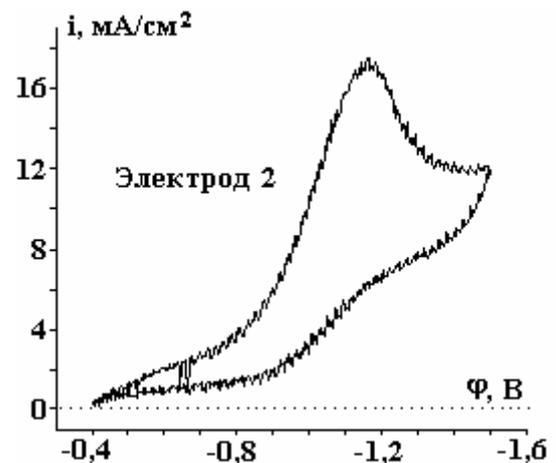
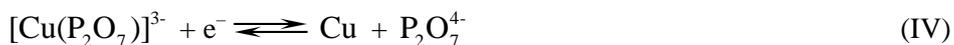
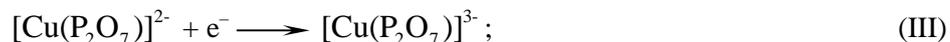
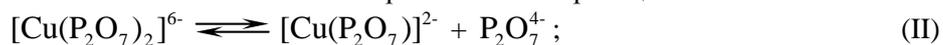


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма электроосаждения меди из пирофосфатного электролита, полученная на электроде 2 при скорости наложения потенциала  $100 \text{ mV/s}$

Детальное исследование механизма диффузионного процесса выходит за рамки настоящего исследования. Однако, если следовать результатам работы [12] (см. также [13]), можно предположить следующую последовательность химических и электрохимических реакций:



с замедленной стадией образования комплекса одновалентной меди (III) [12].

Величина стационарного значения  $i_{\text{пр}}$ , полученная для электродов с различными условиями естественной конвекции, изменялась в пределах 4,5 – 6  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при использованной температуре раствора.

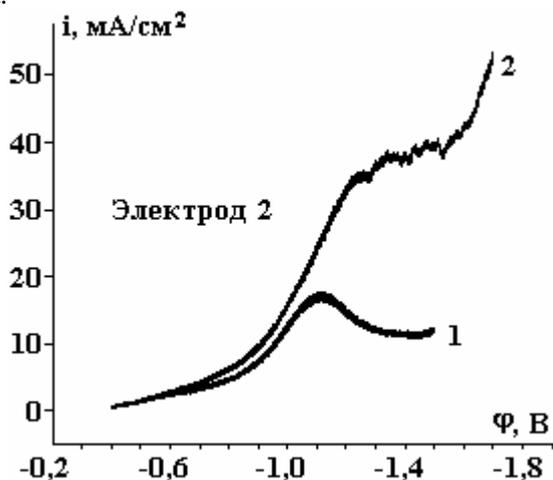


Рис. 11. Линейные вольтамперограммы электроосаждения меди, полученные на электроде 2 при скорости наложения потенциала 100 мВ/с в отсутствие (1) и при наличии (2) перемешивания

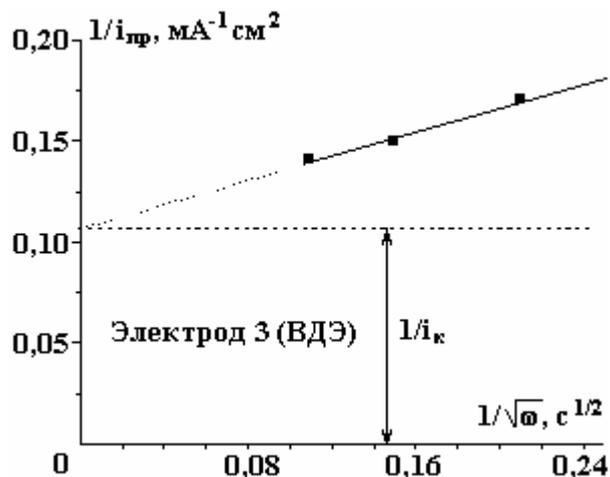


Рис. 12. Зависимость обратной величины предельного тока электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита от обратной величины корня квадратного из частоты вращения ВДЭ

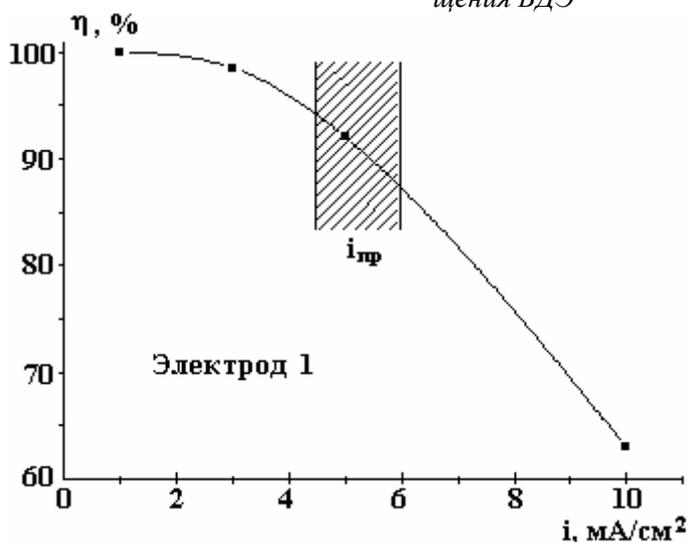


Рис. 13. Влияние плотности тока электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита на выход металла по току

Измерения выхода по току показали, что при достижении  $i_{\text{пр}}$  снижается выход по току (рис. 13), в то время как при  $i < i_{\text{пр}}$  с точностью в доли процента он равен 100% в расчете на суммарный двухэлектронный перенос.

Таким образом, в использованном электролите предельной скоростью осаждения меди является скорость, достигаемая при плотности тока  $5 \pm 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  20°C. При этом необходимо подчерк-

нать, что при  $i < i_{пр}$  реакция восстановления протекает с существенно большим перенапряжением, чем в случае осаждения серебра из роданидного раствора.

*Скорость размерного осаждения меди из пирофосфатного раствора. Постоянный ток.* На рис. 14 показаны некоторые срезы мембран, в поры которых осуществлялось электроосаждение меди, а на рис. 15 – зависимость скорости осаждения от плотности пропущенного заряда. Результаты, приведенные на рис. 15, показывают, что, так же как и при осаждении серебра, при малых  $Q$  наблюдается превышение скорости осаждения в сравнении с фарадеевской, что вызвано особенностями измерений.

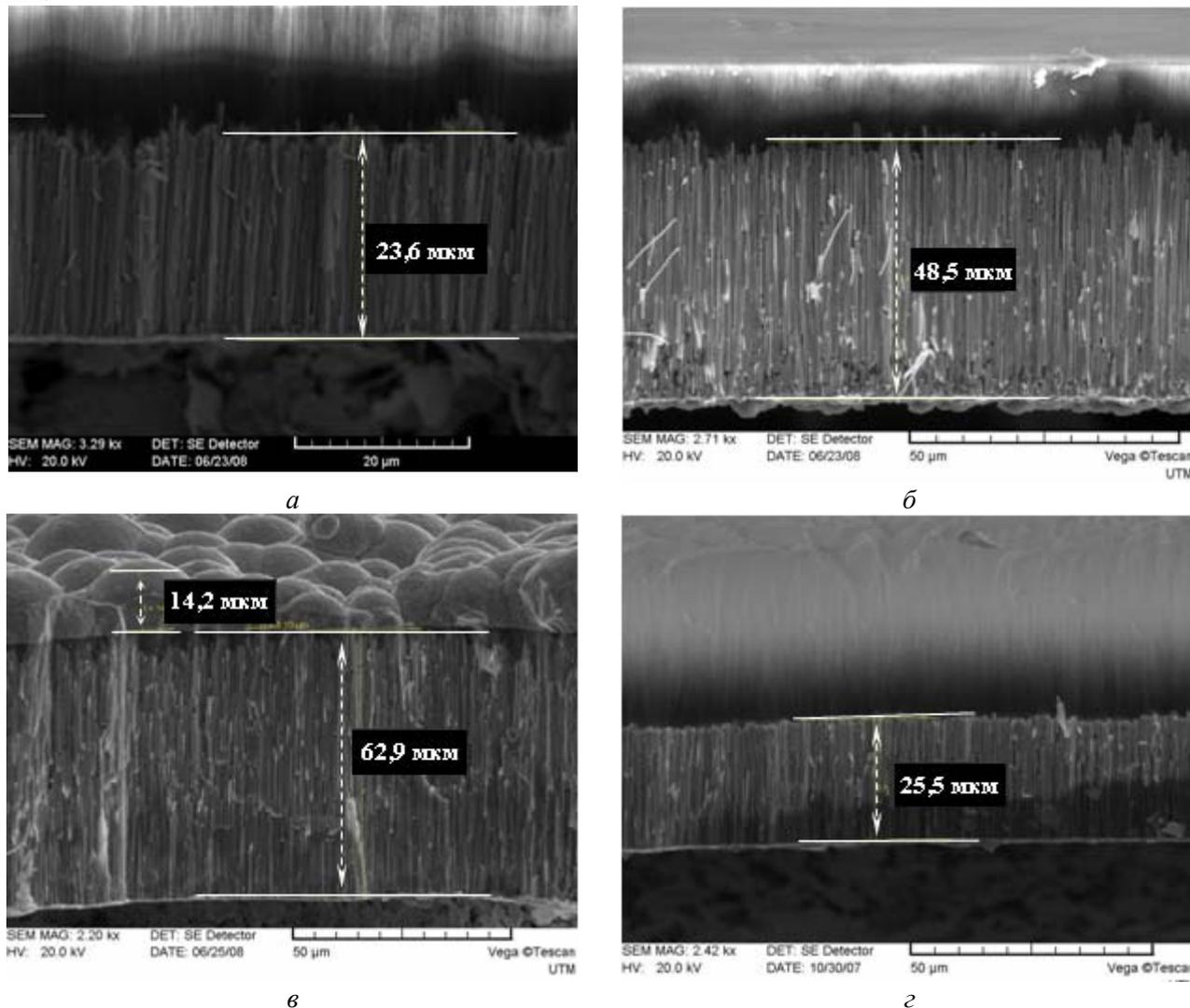


Рис. 14. Микрофотографии осажденных медных покрытий, полученных на мембранах с диаметром пор 200 нм при плотностях тока,  $mA/cm^2$ : 2 (а - в) и 3 (г), плотности пропущенного заряда,  $Cл/cm^2$ : 50 (а), 100 (б), 150 (в), 40 (г); времени осаждения: 13 час 53 мин (а), 27 час 40 мин (б), 41 час 40 мин (в), 3 час 42 мин (г). Осаждение образцов (а – в) проводилось в атмосфере аргона

Видно, что изменение времени осаждения позволяет полностью заполнить поры мембраны (рис. 14,в). При этом, как следует из результатов, приведенных на рис. 15, сохраняется постоянная скорость электроосаждения при изменении  $Q$ .

Фарадеевская скорость осаждения определяется следующим образом:

$$V = \frac{C}{\rho} i. \quad (1)$$

где  $C = 1,185 \text{ г/(А·час)}$ ,  $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$ , а плотность тока рассчитывалась, при допущении, что степень заполнения порами составила  $\sim 50\%$  от общей площади поверхности (см. рис. 1,а). Очевидно, что высота осаждаемого слоя будет зависеть от величины плотности пропущенного заряда  $Q$ :

$$h = \frac{C}{\rho} Q, \quad (2)$$

где  $h$  – высота осажденного слоя (мкм).

Из рис. 16 видно, что экспериментальные данные скоростей осаждения, полученные при плотностях тока, меньших  $5 \text{ мА/см}^2$ , удовлетворительно согласуются с рассчитанными по (1) (см. также рис. 15). Некоторое расхождение может быть связано со сделанным допущением о пористости мембраны. Важно подчеркнуть, что имеет место удовлетворительное согласие с расчетом не только для размеров пор  $\sim 200 \text{ нм}$ , но и меньших ( $\sim 100 \text{ нм}$ ).

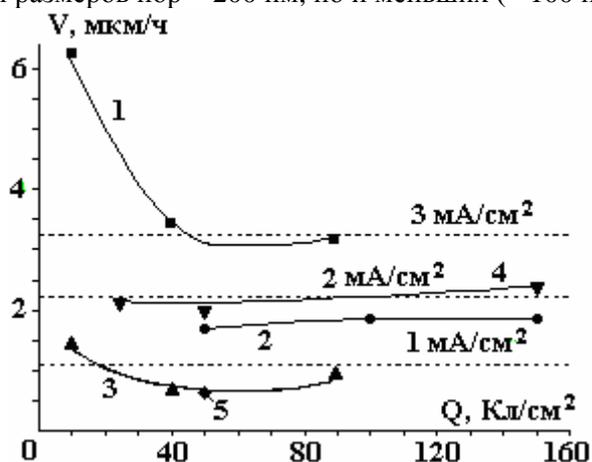


Рис. 15. Влияние плотности пропущенного заряда на скорость осаждения меди из пирофосфатного электролита в мембране из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним диаметром пор  $200 \text{ нм}$  (1-4) и  $100 \text{ нм}$  (5) при плотности тока  $\text{мА/см}^2$ : 1 – 3,5; 2 – 2; 3 – 1; 10 – 4. Штрихом показаны рассчитанные фарадеевские скорости для соответствующих плотностей тока. Осаждение при плотности тока  $2 \text{ мА/см}^2$  проводили в атмосфере аргона

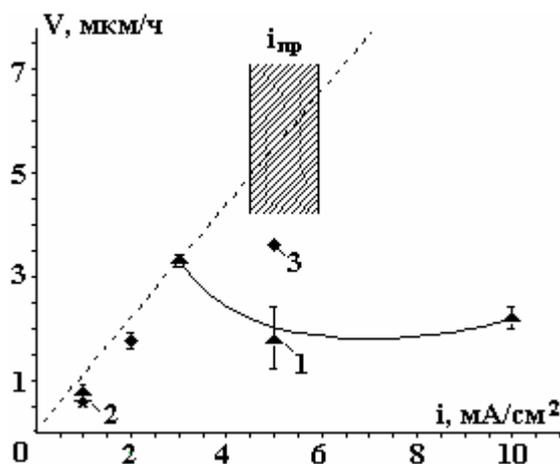


Рис. 16. Влияние плотности тока на скорость электроосаждения меди в мембране диаметром  $200$  (1, 3) и  $100 \text{ нм}$  (2) без удаления растворенного кислорода (1, 2) и при его удалении аргоном (3). Пунктиром показана зависимость фарадеевской скорости осаждения от плотности тока

Однако при  $i \geq i_{\text{лп}}$  при условии поддержания постоянной плотности тока наблюдается постоянная скорость осаждения ( $\sim 2 \text{ мкм/час}$ ), не увеличивающаяся с ростом плотности тока (рис. 16). Наблюдаемая предельная скорость осаждения соответствует плотности тока  $\sim 2 \text{ мА/см}^2$ . Снижение скорости растворения по сравнению с фарадеевской является настолько высоким, что не соответствует снижению выхода по току, измеренному в условиях естественной конвекции. Если, например, при средней плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$   $\eta \sim 92\%$  (рис. 13, электрод 1), то при этой же плотности тока в условиях размерного осаждения в поры темплата она снижается более чем вдвое (рис.16).

Некоторые эксперименты были проведены при осаждении в атмосфере аргона с целью удаления из системы растворенного кислорода. Видно (рис. 16), что в данном случае это никак не сказывается на скорости осаждения при  $i < i_{\text{лп}}$ , но существенно увеличивает предельную скорость осаждения.

Одной из причин наличия предельной скорости электроосаждения является замедленность скорости ионного массопереноса в порах (в данном случае вследствие молекулярной диффузии и миграции). Поэтому использование импульсного тока соответствующих параметров должно обеспечивать диффузию в период отсутствия тока и, как следствие, при фиксированном количестве пропущенного заряда увеличивать толщину осажденного слоя нанопродукта.

*Скорость размерного осаждения. Импульсный ток.* Использованные в настоящей работе импульсные условия предполагали исследование влияния паузы при пропуске тока определенной плотности. В качестве плотности тока в импульсе  $i_p$  использовали максимальную плотность тока –  $10 \text{ А/см}^2$ . При этой плотности тока средняя скорость осаждения при постоянном токе была равной  $\sim 2 \text{ мкм/час}$  (рис. 15), то есть практически такой же, как при плотности тока в пять раз меньшей.

На рис. 17 приведена зависимость измеренных высот слоев продукта от скважности импульсного тока  $q$  при  $Q = 45 \text{ Кл/см}^2$  и  $\tau_p = 0,5 \text{ с}$  ( $\tau_p$  – длительность импульса тока электроосаждения).

Величина скважности рассчитывалась следующим образом:

$$q = \frac{\tau_p + \tau_o}{\tau_p} = 1 + \frac{\tau_o}{\tau_p}, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  – длительность паузы пропускания тока. Использованные параметры импульсного тока соответствовали низким частотам (0,09 – 1 Гц). Видно, что импульсное осаждение приводит к неоднозначным результатам. Если при уменьшении частоты до 0,4 Гц (увеличении скважности,  $\tau_p = 0,5$  с,  $\tau_0 = 2$  с) высота возрастает в несколько раз (по сравнению с полученной на постоянном токе) и практически приближается к расчетной по (2), то при еще большем увеличении  $\tau_0$  (до 5 с) скорость осаждения снижается до величины меньшей, чем при использовании постоянного тока (рис. 17).

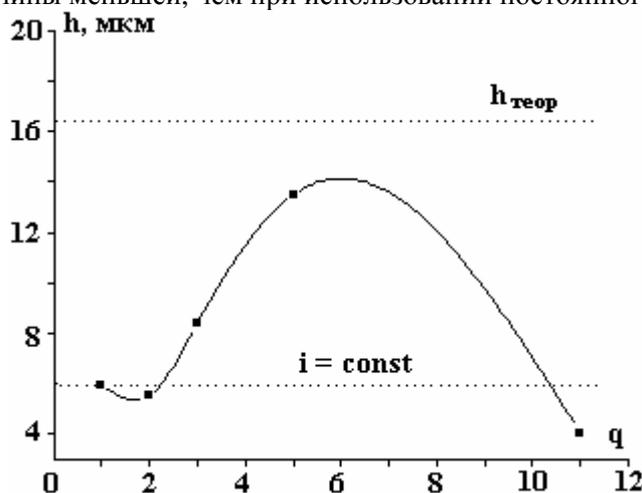
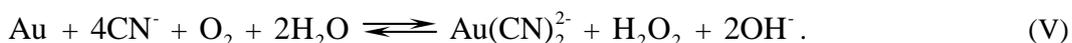


Рис. 17. Влияние скважности  $q$  импульсного осаждения меди на толщину полученных слоев при  $Q = 45$  Кл/см<sup>2</sup>, плотности тока в импульсе  $10$  мА/см<sup>2</sup> и длительности импульса  $0,5$  с,  $h_{теор}$  соответствует расчету по (2)

Причиной уменьшения скорости осаждения (высоты слоя при  $Q = const$ ) при увеличении паузы может быть только коррозия образующегося продукта в отсутствие протекания тока. Очевидно, что она происходит при участии растворенного кислорода. В [10] указывается на возможность подобного процесса в комплексном электролите (с цианидом) даже для золота:



Не исключено, что реакция подобного типа возможна и для растворения меди в пиррофосфатном растворе.

Возможность протекания такой реакции объясняет эффект увеличения скорости осаждения в области высоких плотностей тока при удалении растворенного кислорода (рис. 16).

Очевидно, что возможность увеличения скорости процесса при импульсном осаждении в области низких частот импульсного тока посредством восстановления концентрации электроактивного иона в паузе молекулярной диффузией и миграцией ограничивается коррозией продукта под действием растворенного кислорода. Следовательно, его удаление является одним из способов увеличения скорости осаждения.

*О роли перенапряжения при электрохимическом получении мезо- и наноструктур.* Рассмотренные электрохимические системы различаются не только предельными скоростями электроосаждения, в результате чего возможно их осаждение с различной скоростью при выполнении условий реализации фарадеевского процесса, но также и различным перенапряжением при  $i < i_{пр}$ . А осаждение из комплексных электролитов при высоком перенапряжении позволяет получать более мелкозернистую структуру, а следовательно, продукт с иными физико-механическими свойствами. Результаты настоящего исследования показывают, что в условиях гальваностатического осаждения при  $i < i_{пр}$  различия в величинах перенапряжения не сказываются на скорости осаждения (так же как и наличие или отсутствие растворенного  $O_2$  в системе). Это позволяет подбирать такие электролиты (электрохимические системы), осаждение из которых приводит к образованию структур с необходимыми свойствами.

#### Заключение

На примерах электрохимического осаждения Ag из роданидного раствора и Cu из пиррофосфатного показана взаимосвязь предельных токов диффузии восстановления металлов из этих электролитов и возможности расчета скоростей размерного осаждения в условиях темплатного синтеза на основе расчета скорости фарадеевского процесса. Обнаруженная предельная скорость осаждения Cu при  $i \geq i_{пр}$  ( $i_{пр}$  – плотность предельного тока диффузии в стационарных условиях) может быть увели-

чена с помощью импульсных режимов электроосаждения, а также осаждения в режиме удаления растворенного кислорода из электролита.

Показано, что использование импульсных режимов с определенной длительностью паузы имеет ограничения, связанные с коррозией образующегося продукта под действием растворенного кислорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Martin C.R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. 1994. V. 266. 23 December. P. 1961–1965.
2. *El-Giar E.M., Said R.A., Bridges G.E., Thomson D.J.* Localized electrochemical deposition of copper microstructures // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 586–592.
3. *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials// *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1075–1089.
4. *Furieux R.C., Rigby W.K., Davidson A.P.* The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum // *Nature*. 1989. V.337. P. 147–149.
5. *Schonenberger C., van der Zande B.M.I., Fokkink G.J., Henny M., Schmid C., Kruger M., Bachtold A., Huber R., Brik H., Stauffer U.* Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology// *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 5407–5505.
6. *Tiginyanu I., Monaco El., Monaco Ed.* Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope // *Electrochem. Comm.* 2008. V.10. P. 731–734.
7. *Globa P.G., Sidelinkova S.P., Dikumar A.I., Zaslavitskii E.A., Kantser V.G.* Precision electrochemical deposition: kinetics of nanopore filling in template synthesis // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2006. V. 42. № 3. P. 1–10.
8. *Schuchert I.U., Toimil Morales M.E., Dobrev D., Vetter J., Neumann R., Martin M.* Electrochemical copper deposition in etched ion Trac membranes. Experimental Results and a qualitative kinetic model // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 154. P. C189–C194.
9. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука.1972. 344с.
10. *Вишомирский Р.М.* Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М.: Наука. 1969. 243 с.
11. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
12. *Radovici O., Vass C., Solacolu I.* Some aspects of copper electrodeposition from pyrophosphate electrolytes // *Electrodeposition Surface Treatm.* 1973/74. V. 2. P. 263–273.
13. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. 288 с.

Поступила 16.01.09

#### Summary

It was shown correlation between the rates of ionic mass transfer limiting the rate of silver electrodeposition from rodanide and copper from pyrophosphate electrolytes and the limiting rate of dimensional electrodeposition of this metals into nanopores 100-200 nm of size at conditions of template synthesis. It has been determined that the thicknesses of deposited layers at fixing values of passed charge may be increased by pulse electrodeposition and by electrodeposition in atmosphere of inert gas. It was shown that limitations of control of electrodeposition rates possibilities by pulse electrodeposition are depended by corrosion metal in the time off.