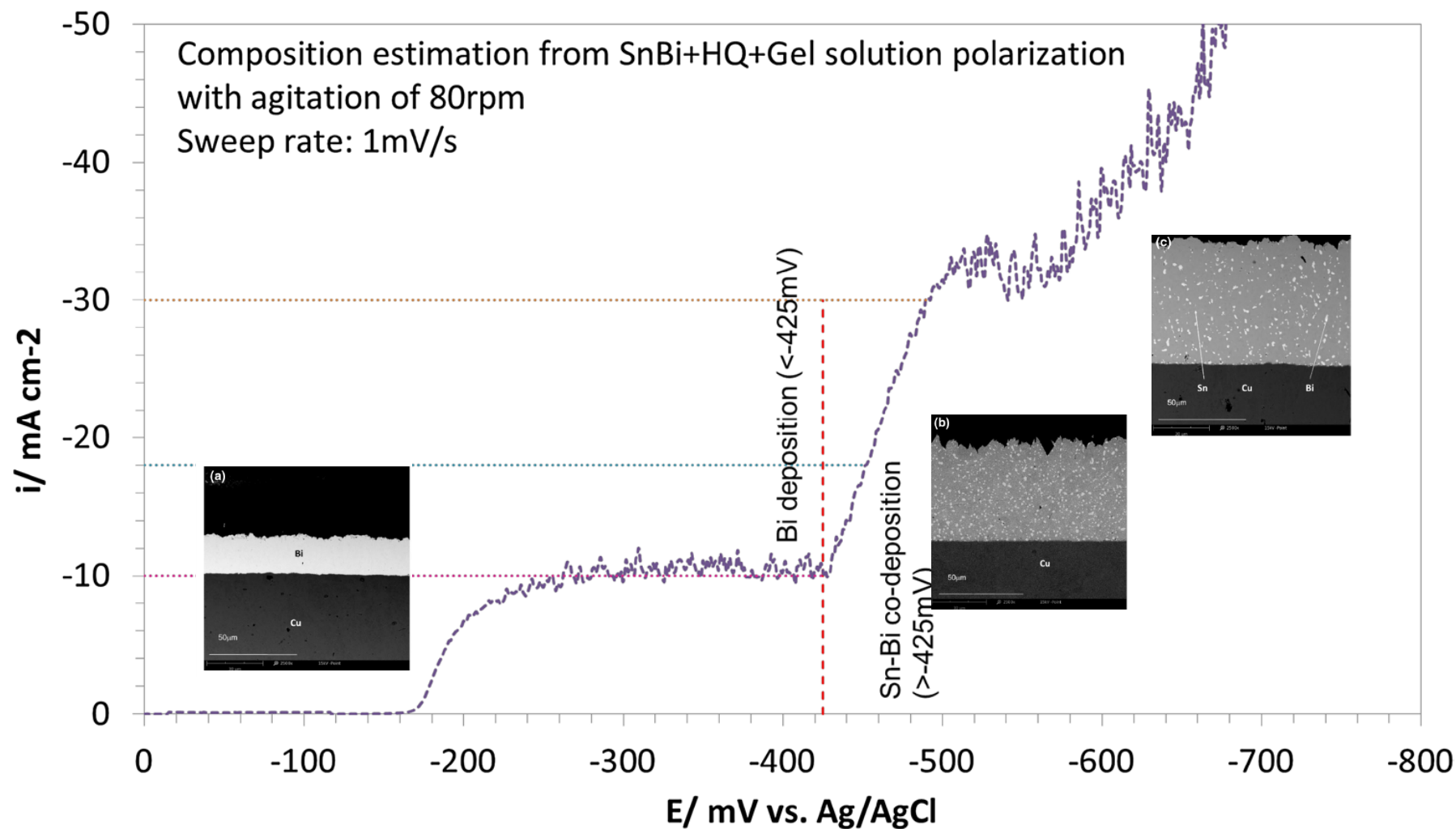


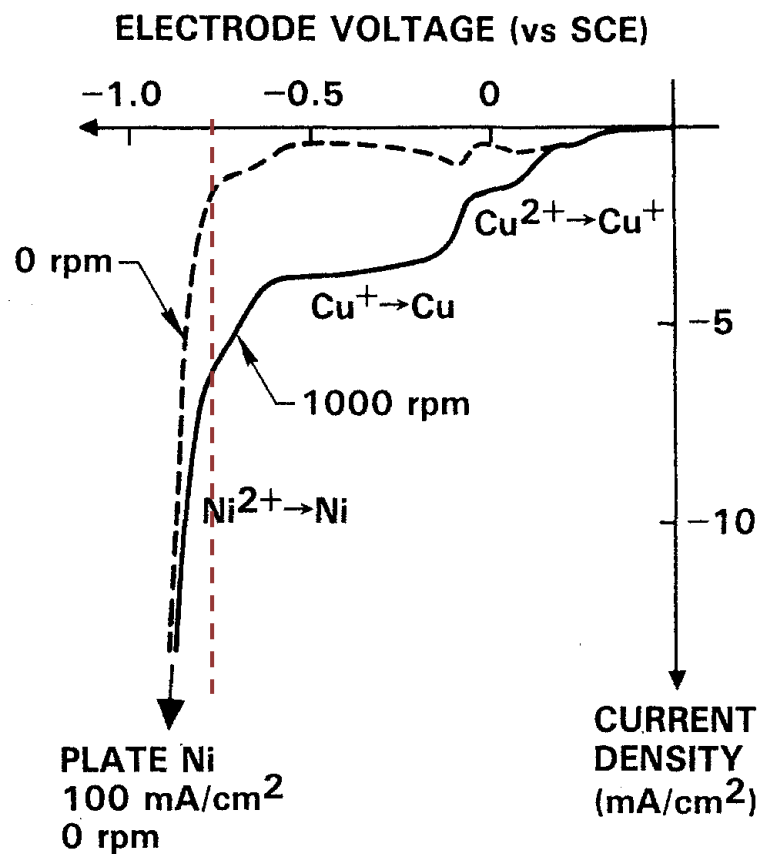
6 – Сплавы и соединения

Осаждение многокомпонентных материалов. Парциальные поляризационные кривые и выбор режима осаждения сплава. Импульсные и ступенчатые режимы осаждения сверхрешеток и слоистых материалов. Осаждение проводящих полимеров.

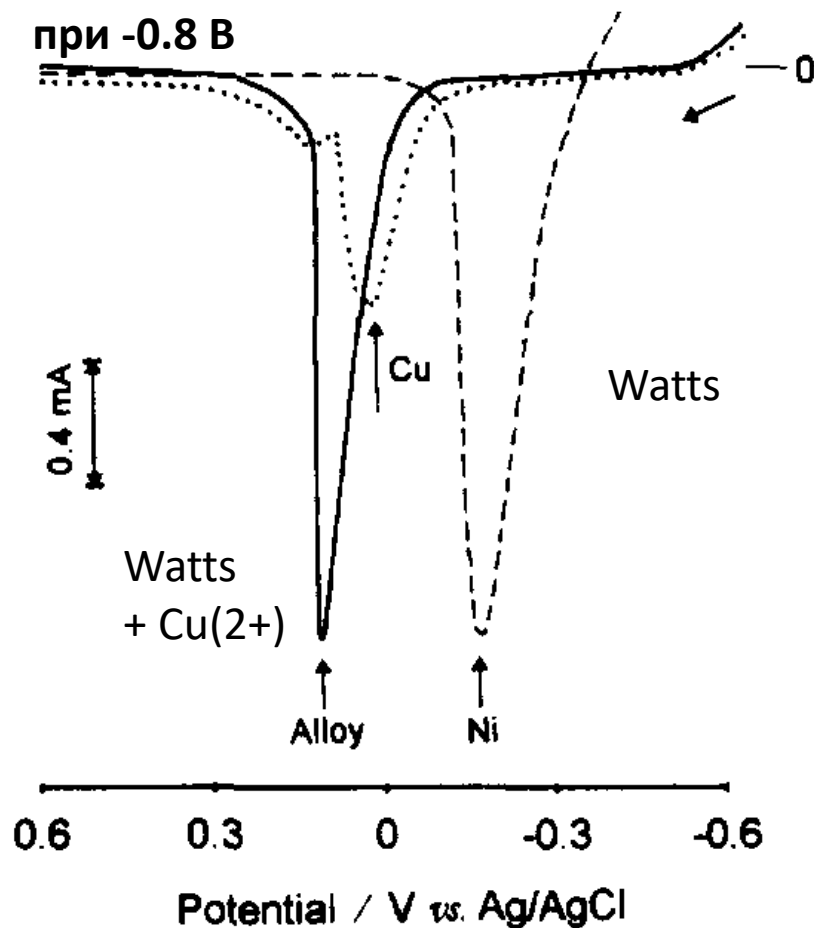
Локальное электрохимическое модифицирование поверхности. Травление и заращивание зазоров. Осаждение и растворение в конфигурации зондовых микроскопов и сканирующего электрохимического микроскопа.

Общий принцип: по более благородному компоненту выходить на предельный ток





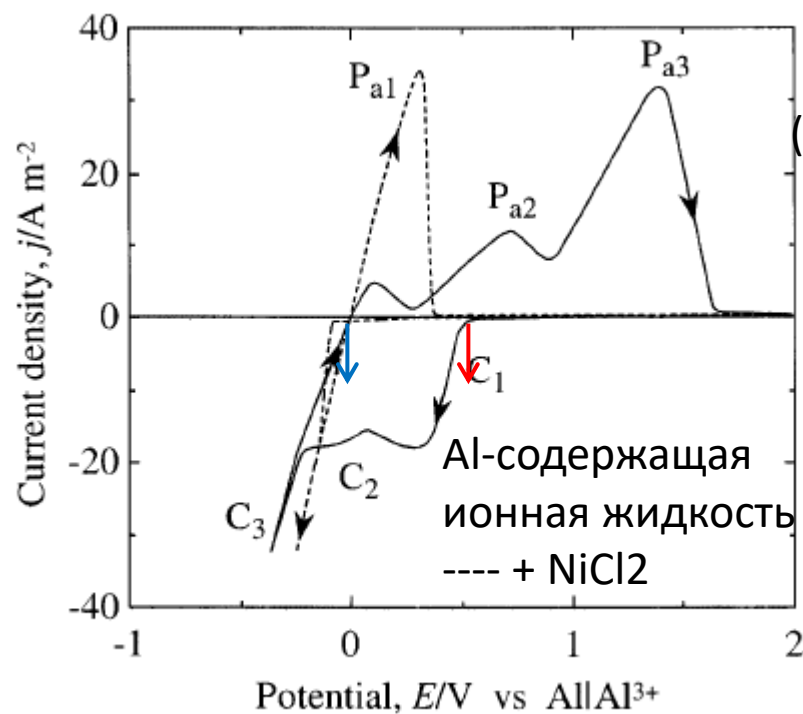
Анодное растворение после осаждения при -0.8 В



J. Electroanal. Chem.
398 (1995) 5

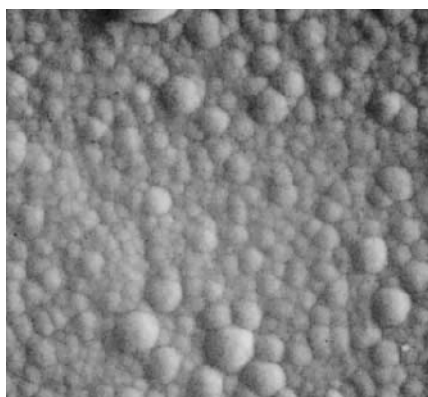
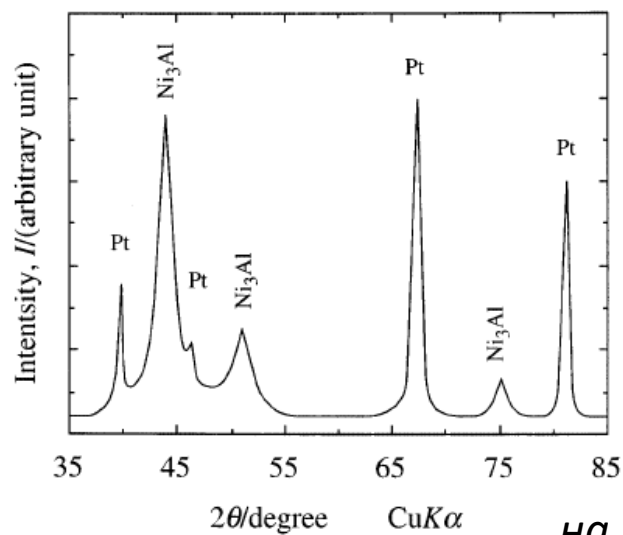
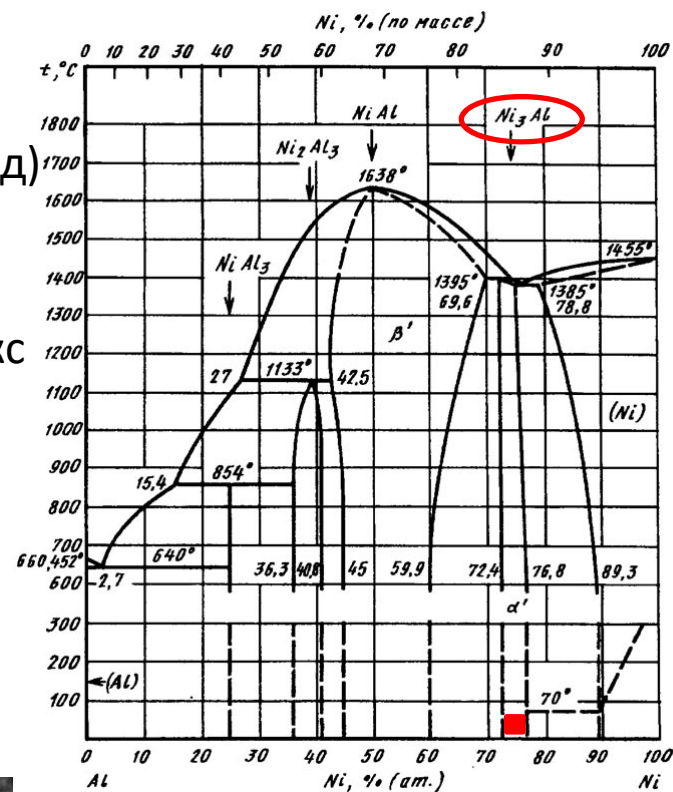
Это, однако, не гарантирует образования сплава вместо смеси компонентов если по каждому компоненту в растворе существует отдельный прекурсор.

Возможный путь к сплаву – образование адсорбированных двухкомпонентных прекурсоров.

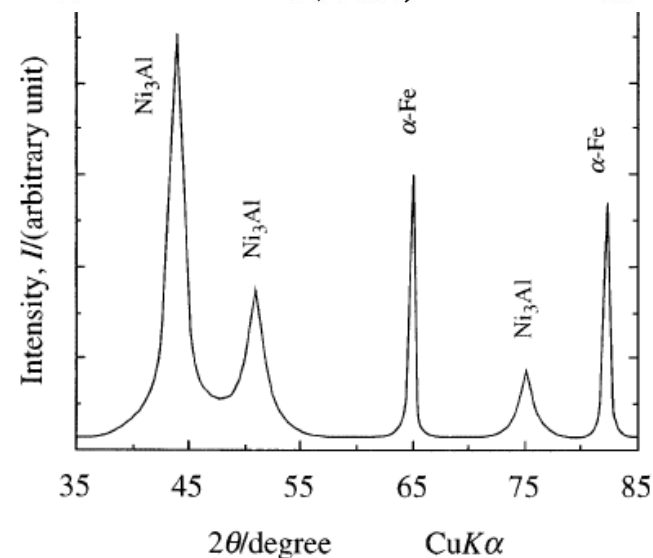


Соединение
(интерметаллид)

Al-Ni комплекс

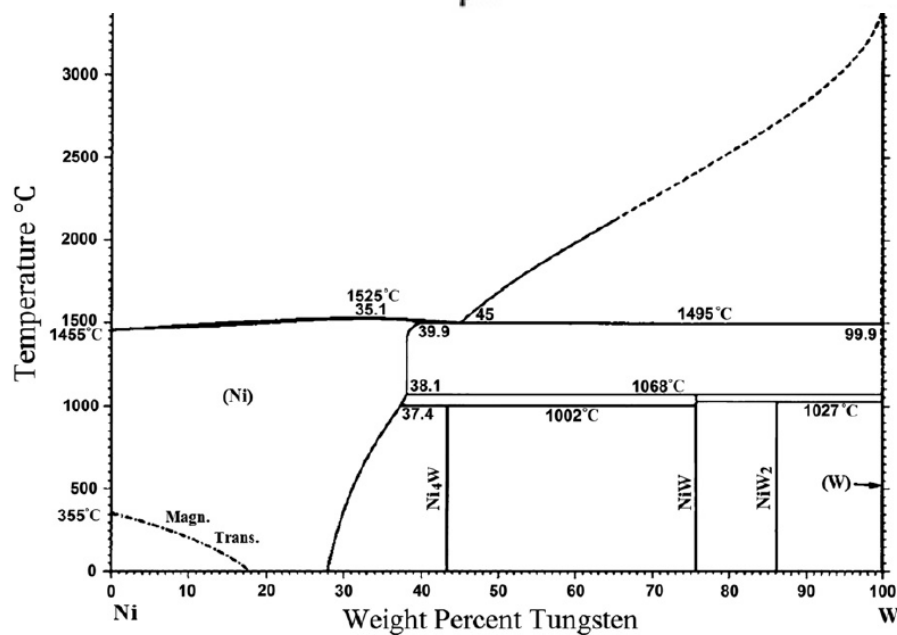
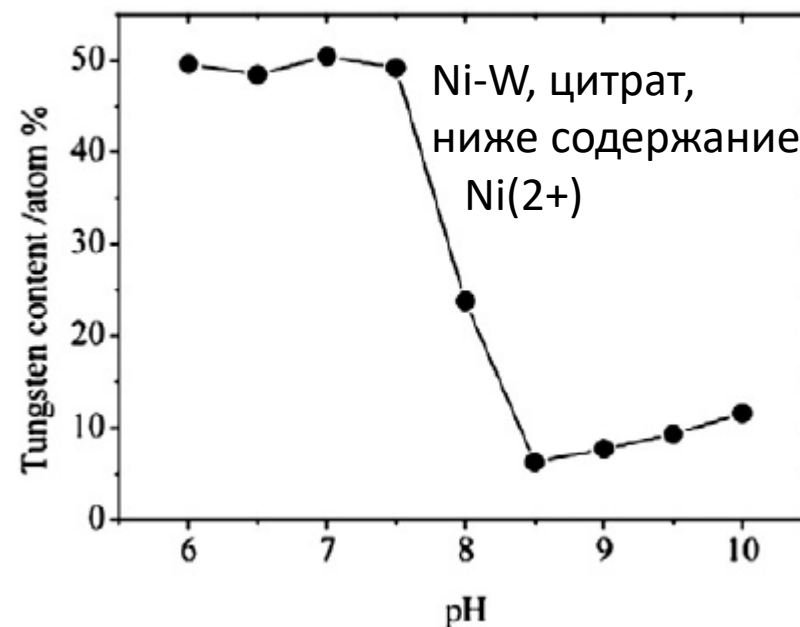
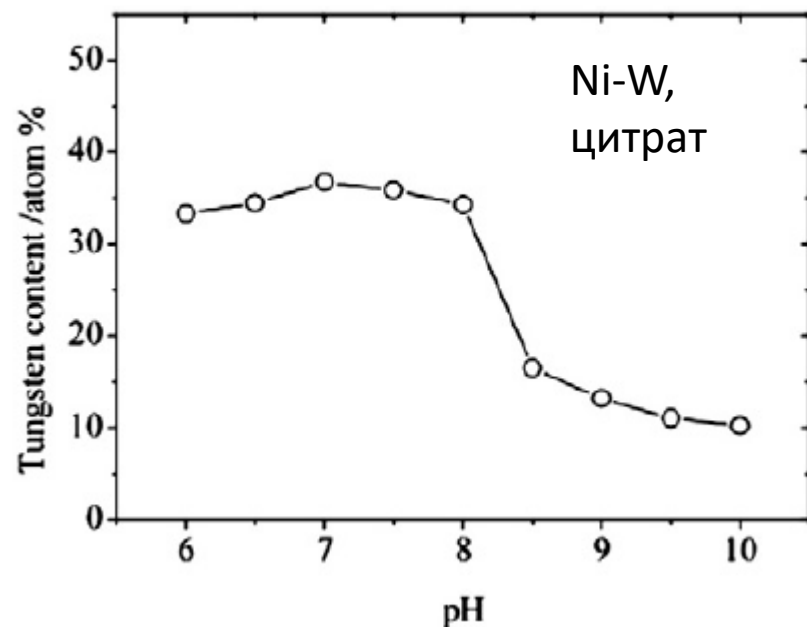


20 μm

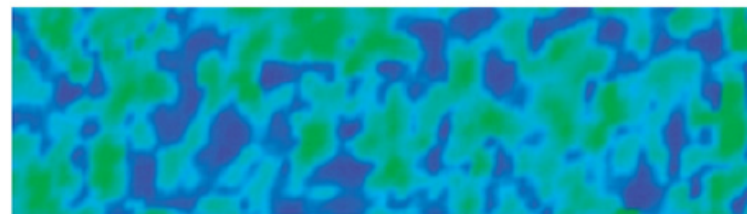


Осаждение Ni-W (W отдельно не осаждается)

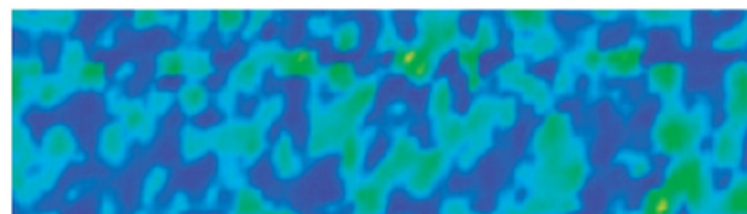
Surface Coat. Technol.
307 (2016) 978



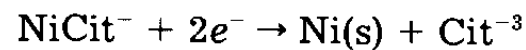
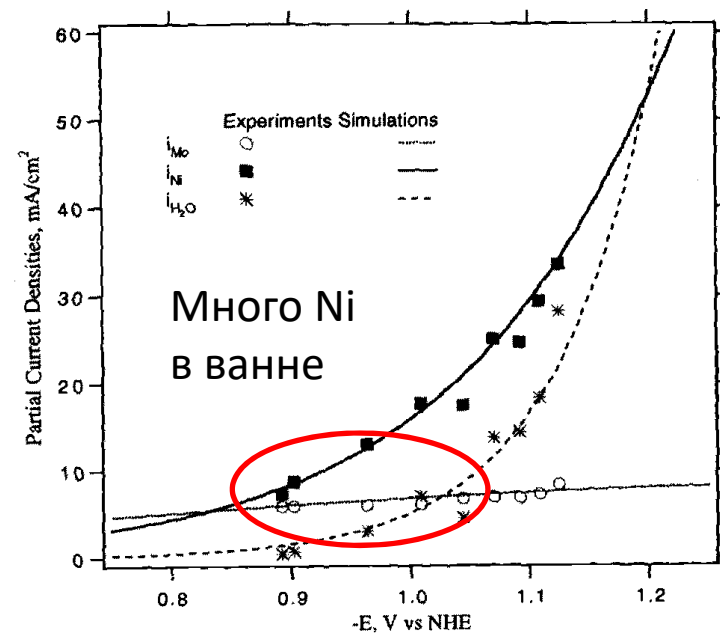
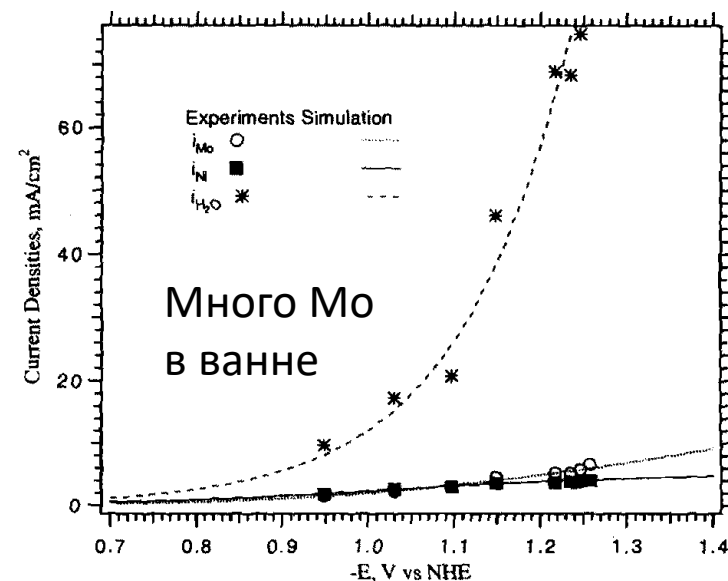
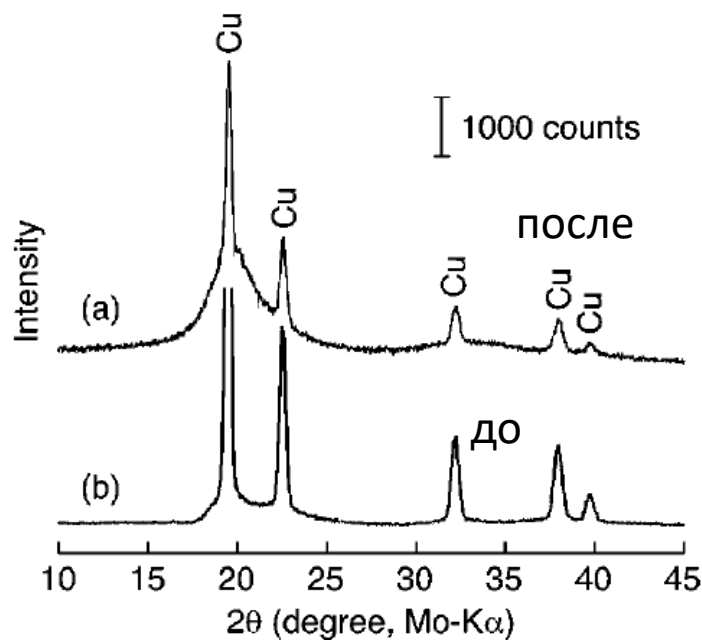
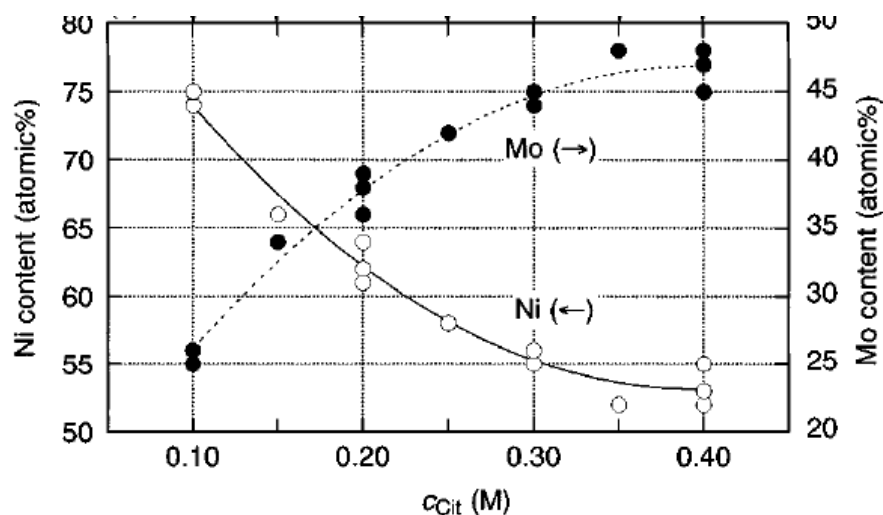
(a) Grain size of 5 nm



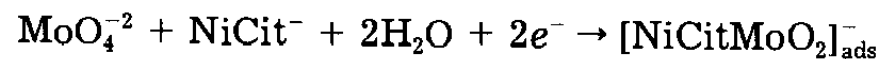
(b) Grain size of 8 nm



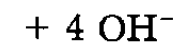
Осаждение Ni-Mo (Мо отдельно не осаждается)

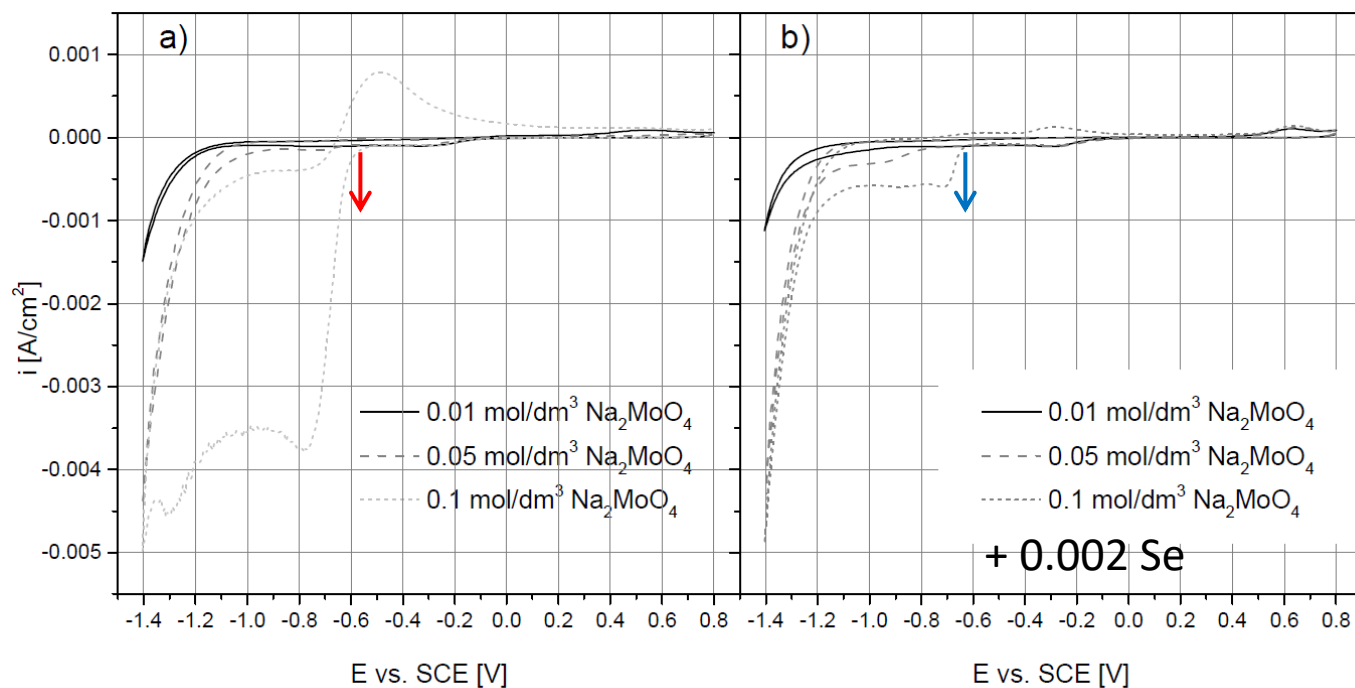


J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C798



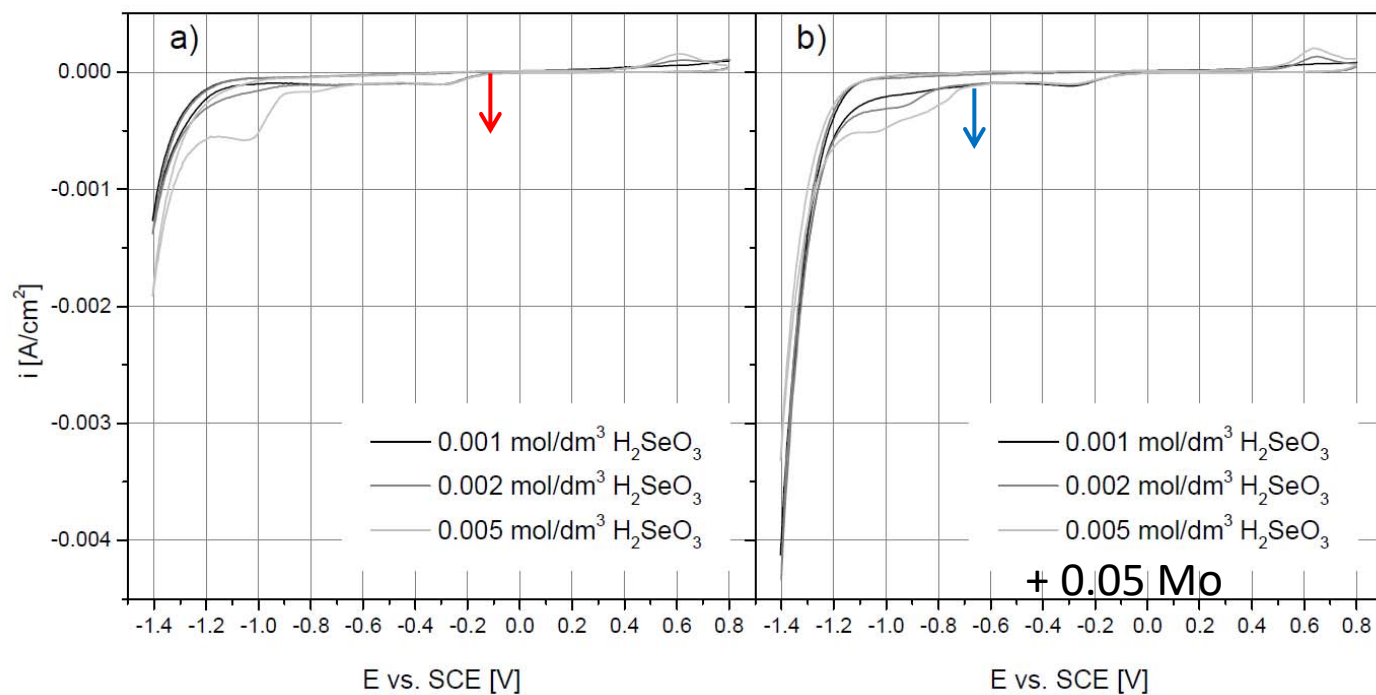
J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 893



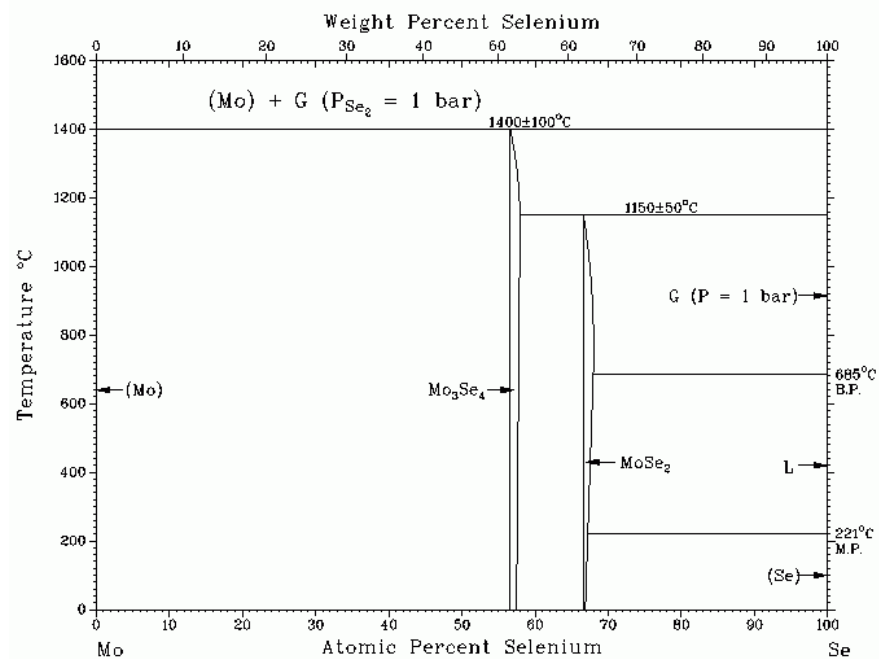
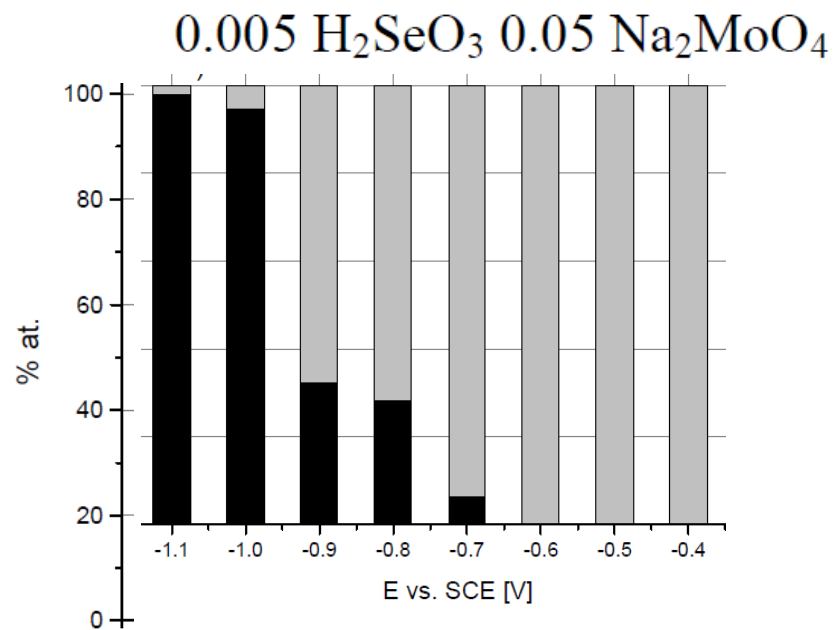
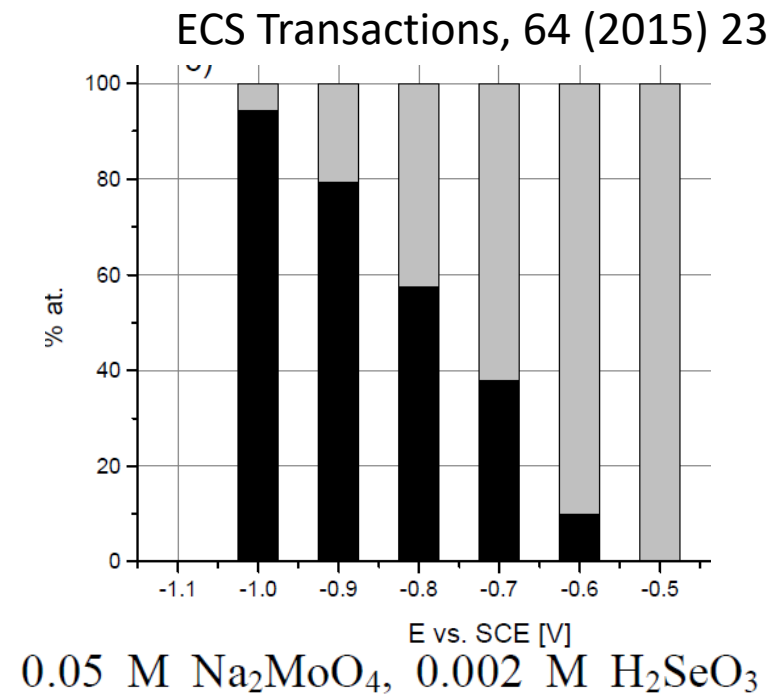
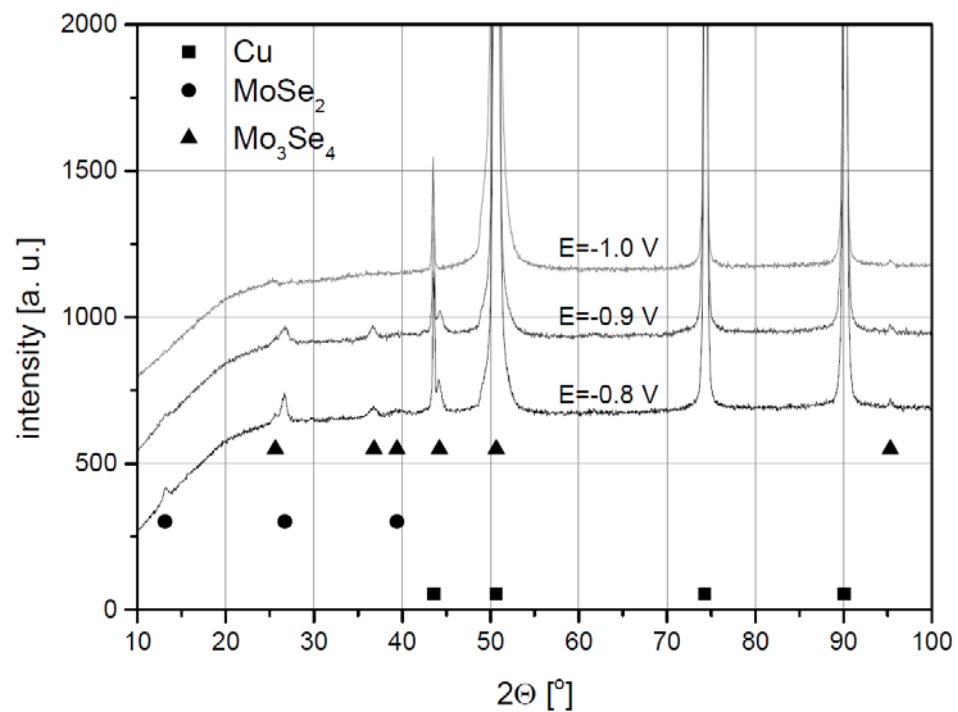


**Соединение
(селенид)**

Вероятно, смесь
индивидуальных и
смешанных комп-
лексов

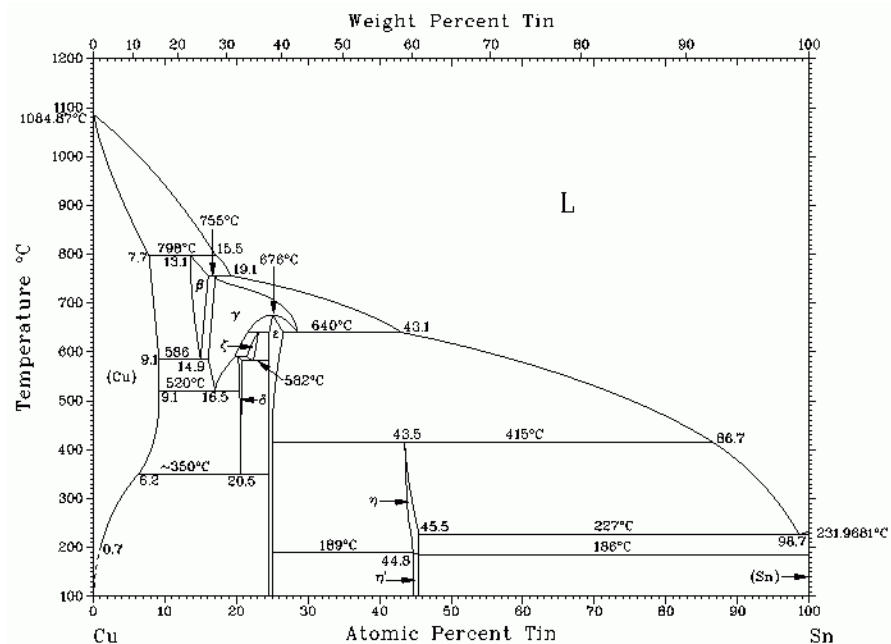
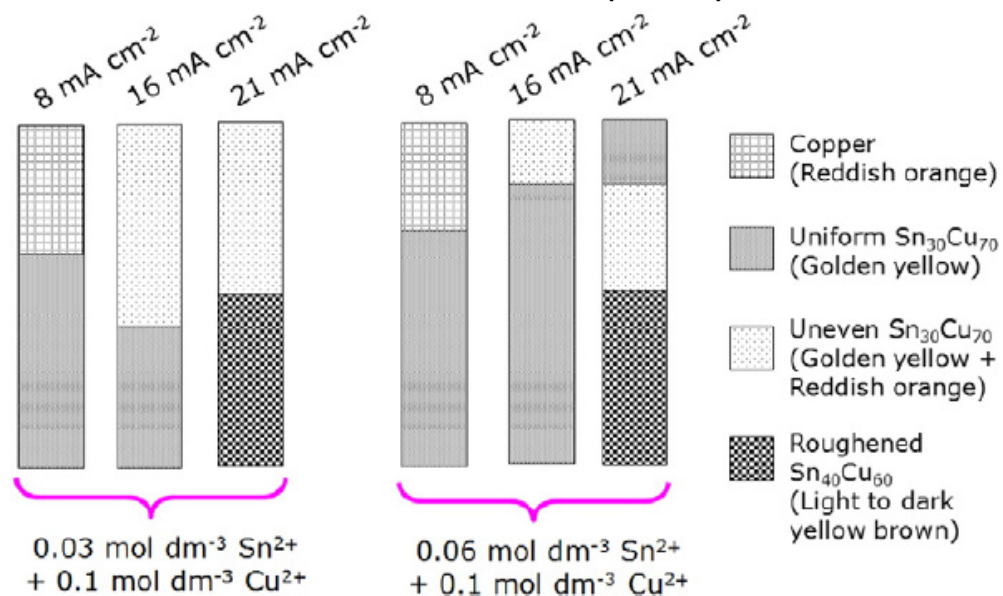
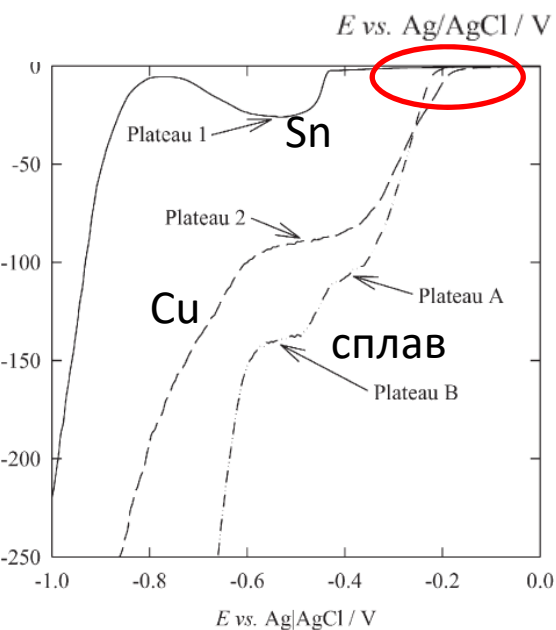


ECS Transactions
64 (2015) 23

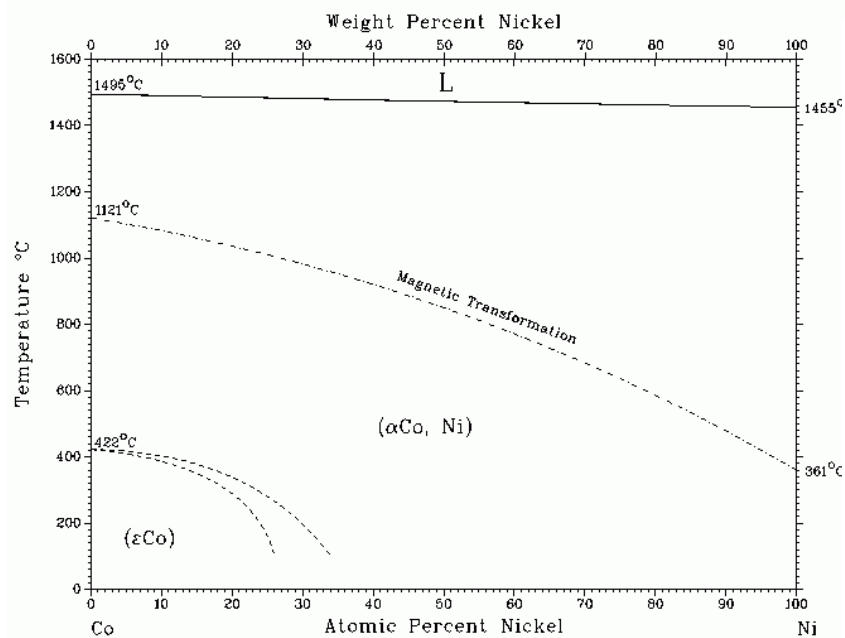
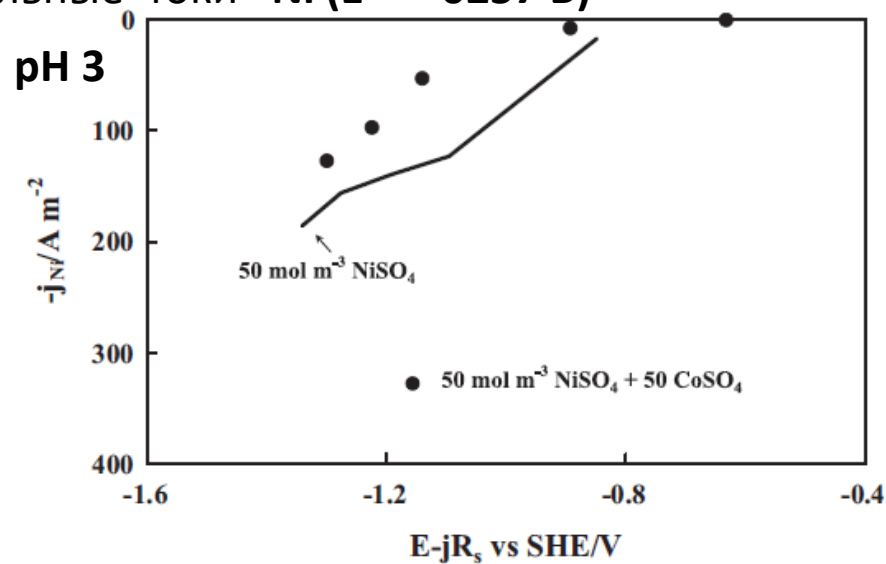
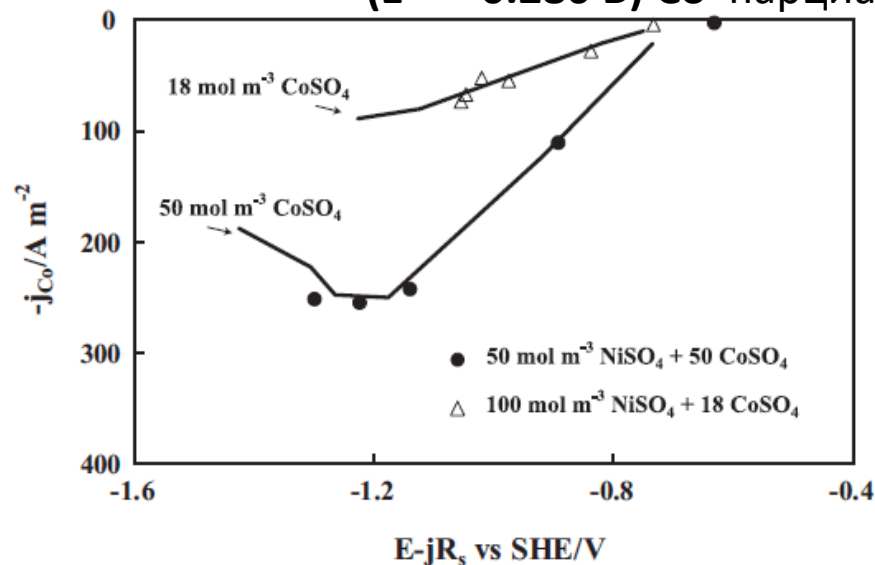


Бронза $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SnSO}_4$ $E^\circ = +0.34 \text{ V (Cu)}; -0.14 \text{ V (Sn)}$

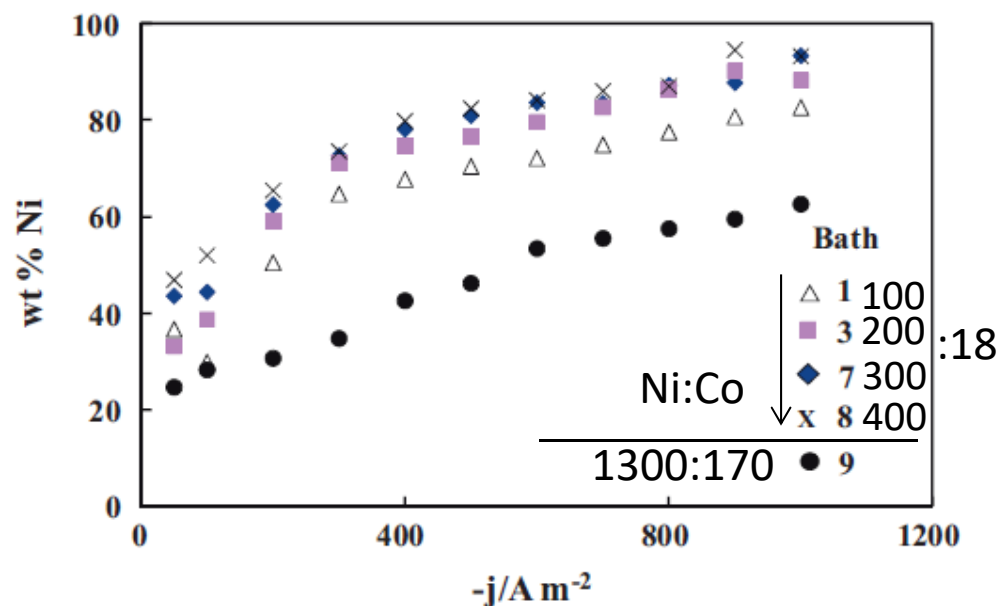
Surface & Coat. Technol.
304 (2016) 246



($E^\circ = -0.280 \text{ V}$) Co парциальные токи Ni ($E^\circ = -0.257 \text{ V}$)



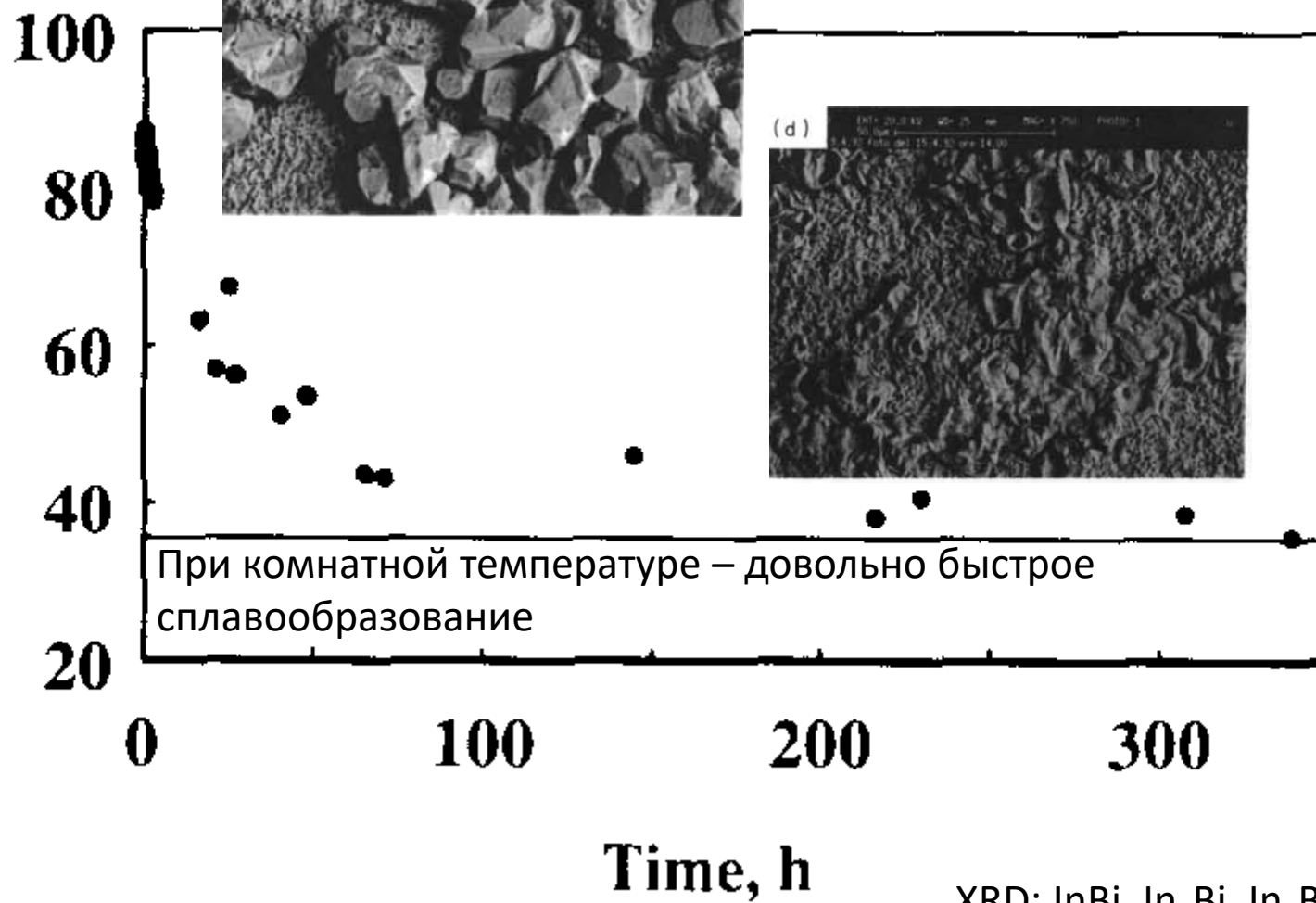
Сульфатный электролит



ПР: $6 \cdot 10^{-15}$ (Co), $6 \cdot 10^{-16}$ (Ni)

Иногда проще
двухстадийный
путь

Surface Composition, In wt. %

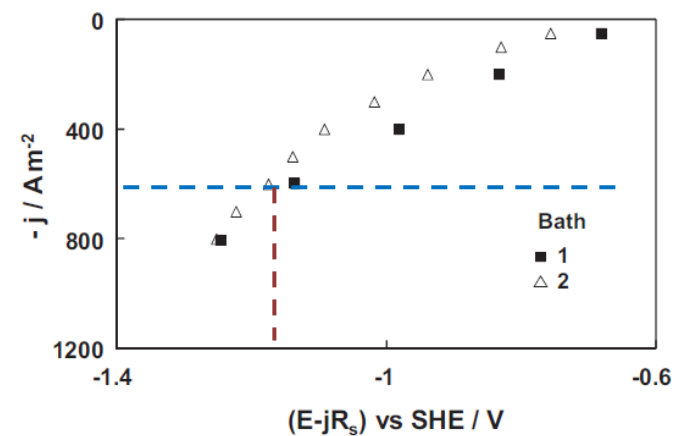
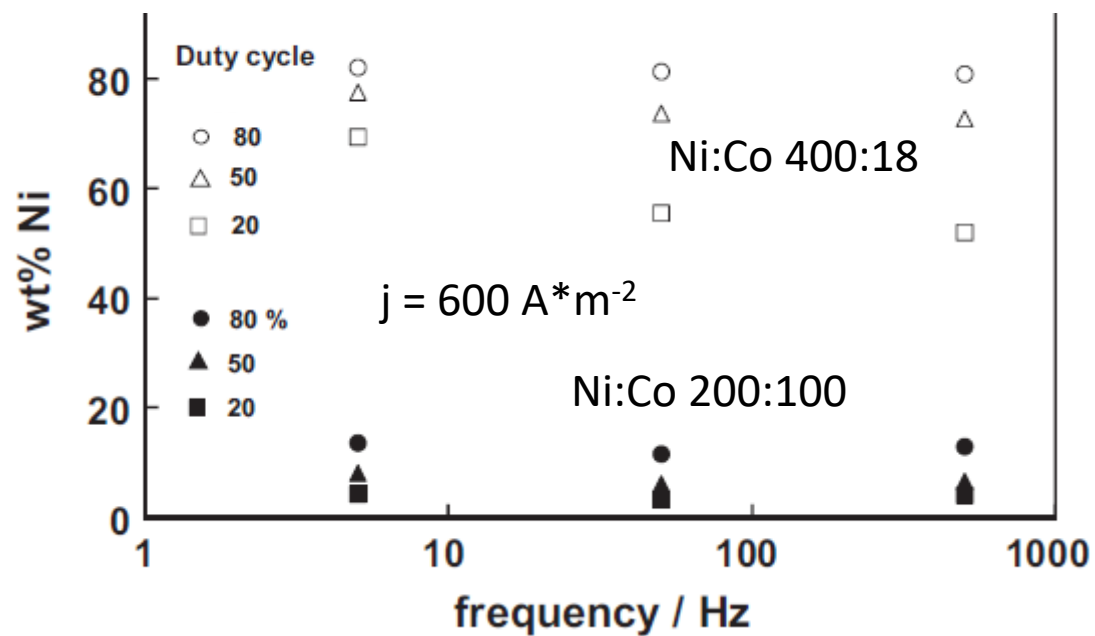
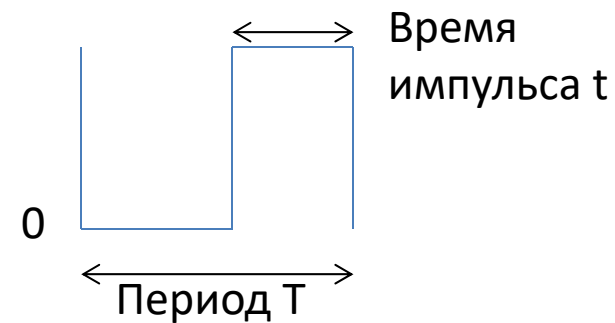
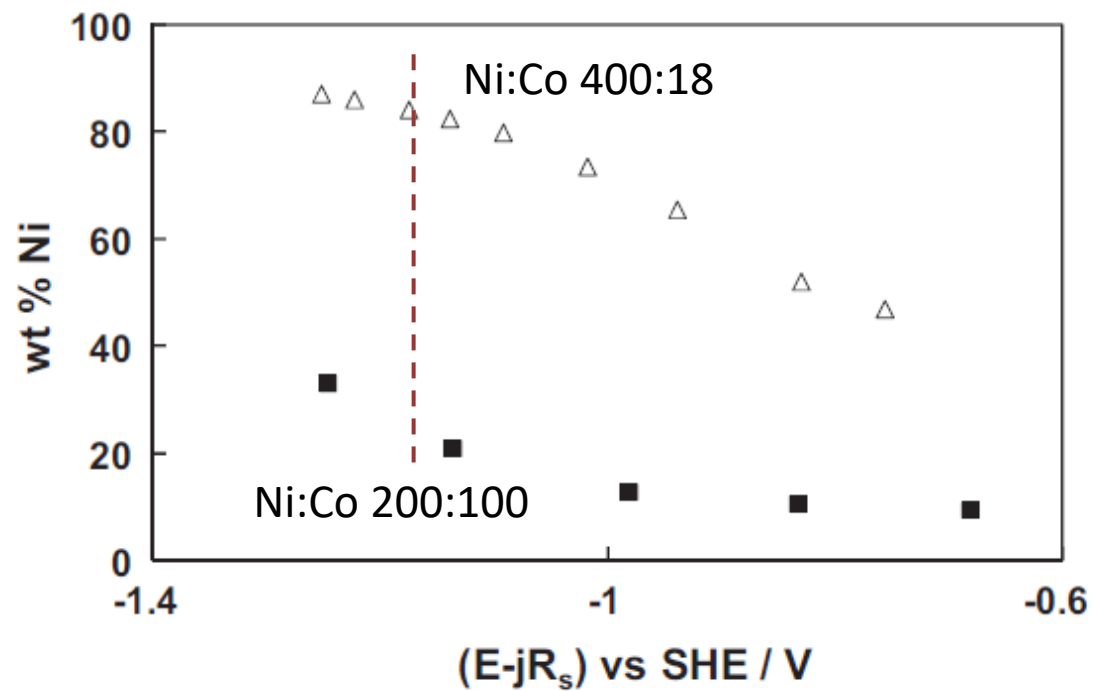


Импульсное осаждение: влияние на состав сплава:

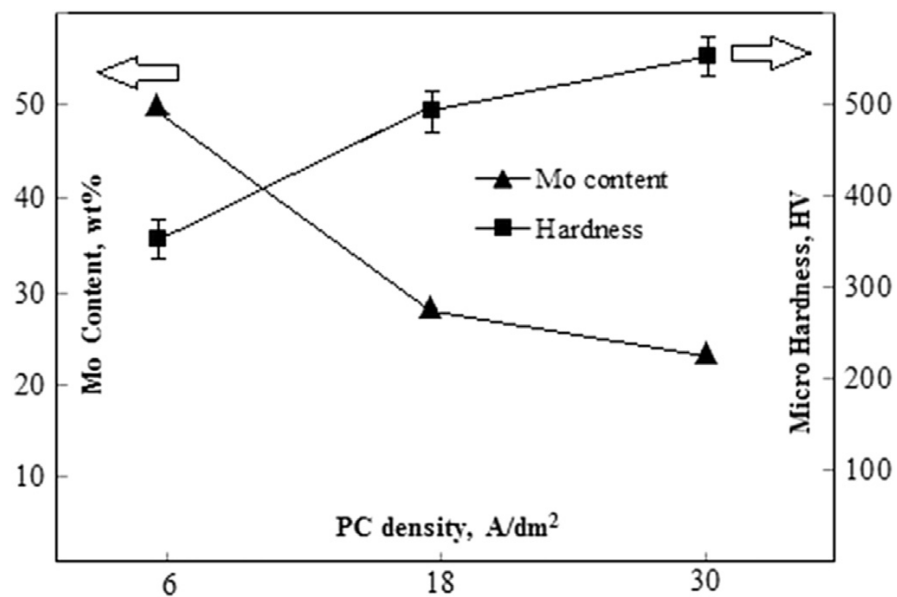
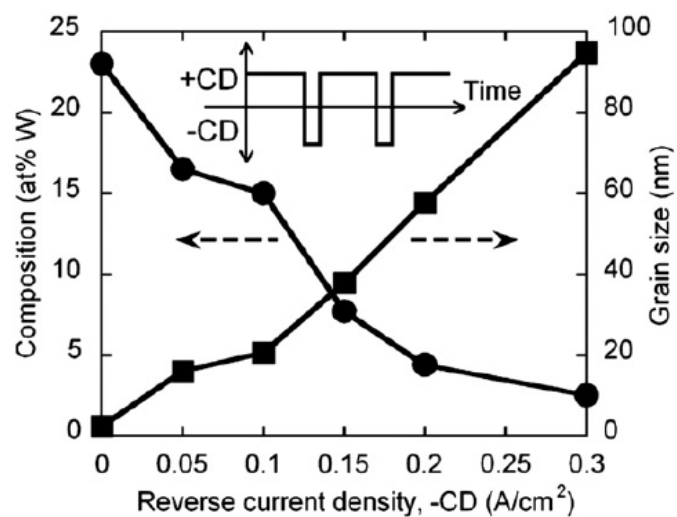
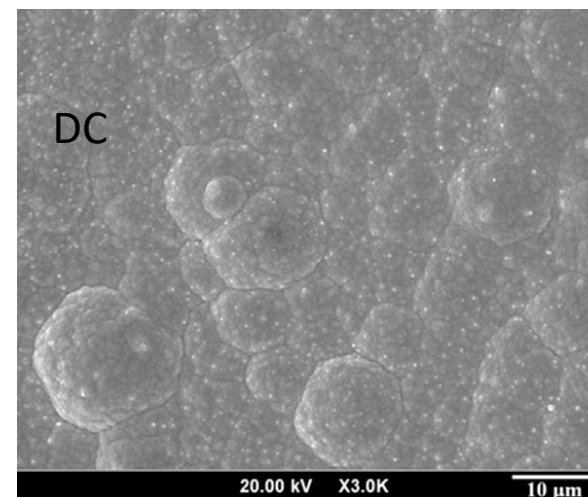
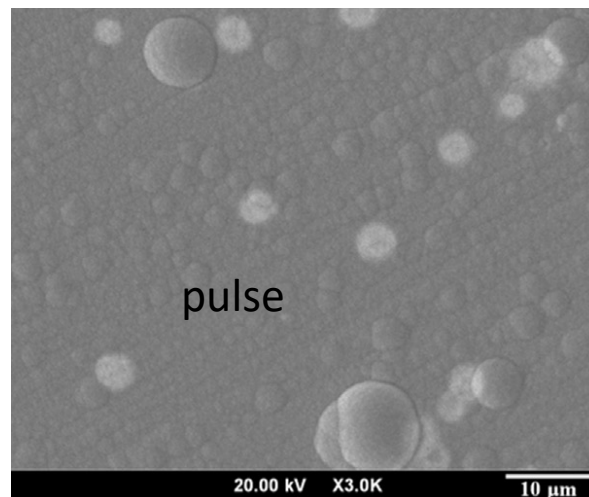
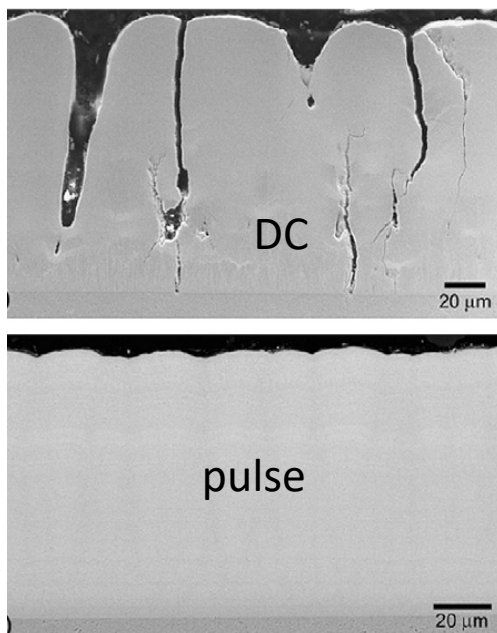
- транспорт ионов в диффузионный слой при нулевом токе,
- растворение «лишнего» компонента при анодном токе,
- гальваническое вытеснение при нулевом токе,
- сплавообразование.

Импульсное осаждение: влияние на морфологию:

- растворение шероховатостей и переосаждение,
- дополнительное время на адсорбцию блескообразователя,
- регулирование размеров зерна,
- создание пористости путем растворения менее «благородного» компонента.



Electrochim. Acta 62 (2012) 63

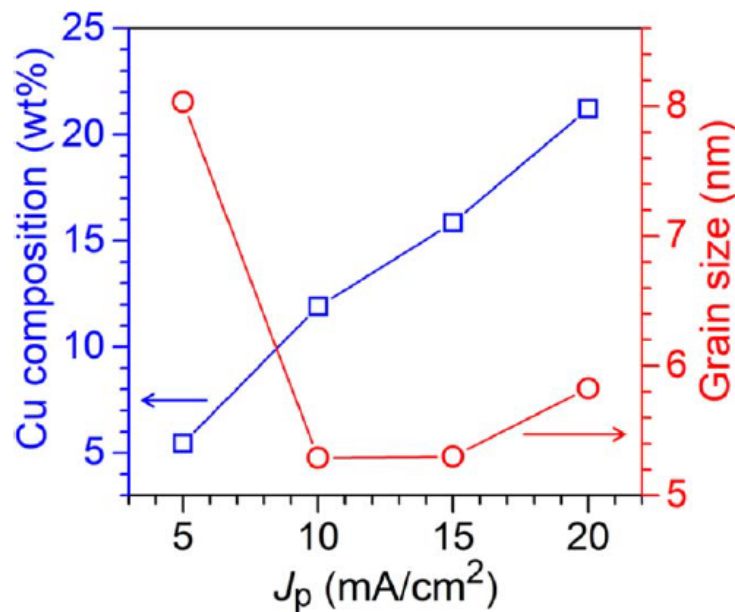
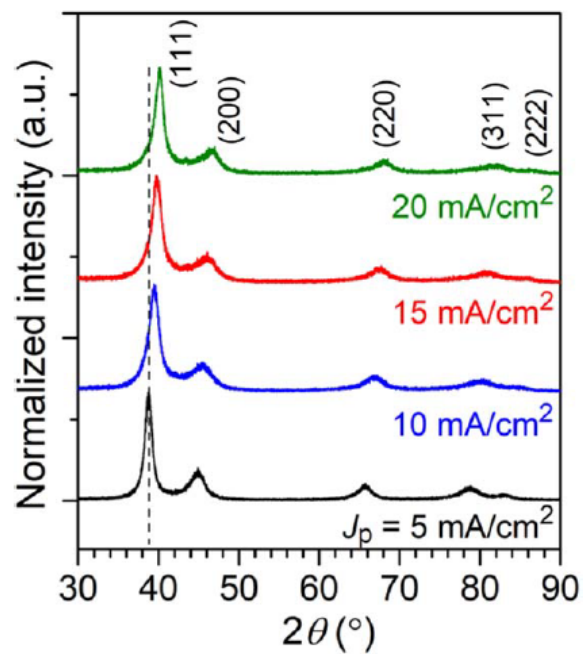


W-Ni – цитратный электролит

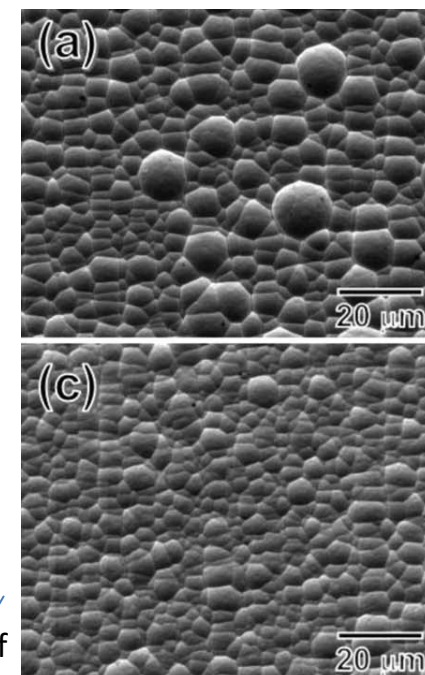
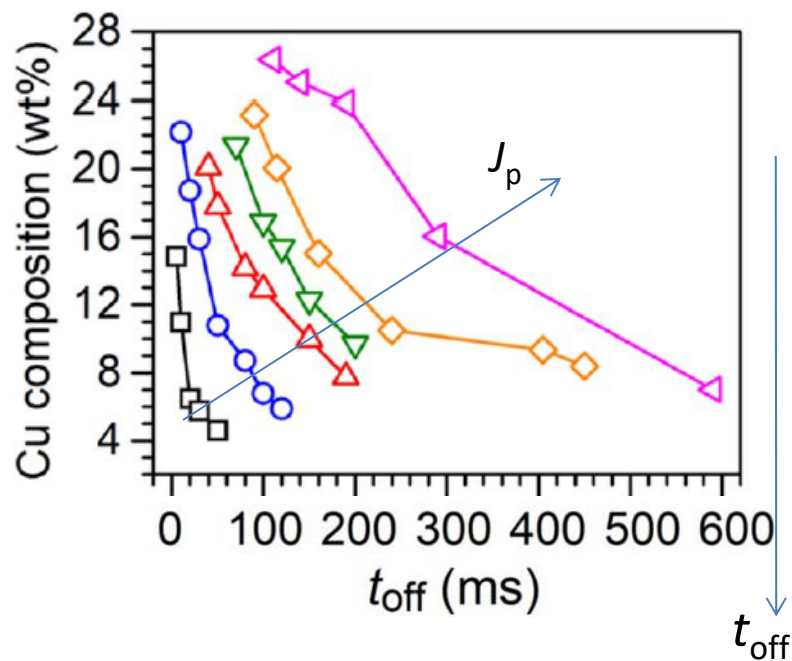
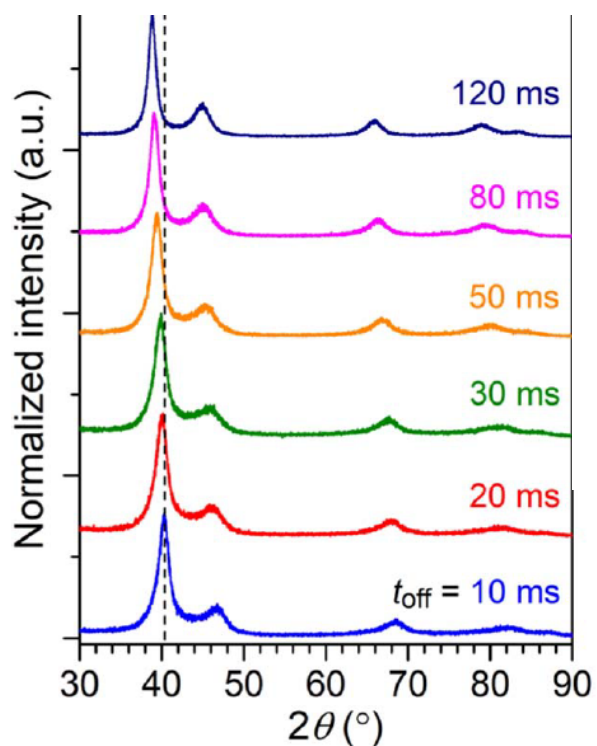
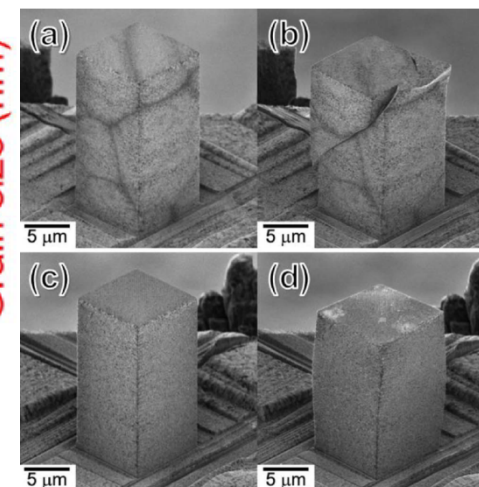
Surface Coat. Technol. 307 (2016) 978

Mo-Ni – цитратный электролит

Mater. Chem. Phys. 175 (2016) 215



Au-Cu



Initial condition (w/o t_{off})

Low $J_p \Rightarrow$ low w_{Cu} , smooth



High $J_p \Rightarrow$ high w_{Cu} , rough



Introduce t_{off}

Lower dissolution rate



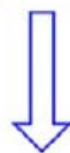
Higher dissolution rate



Critical w_{Cu}
 $\sim 15 \text{ wt\%}$

Control t_{off}

t_{off}
Short



Lower w_{Cu}
Similar morphology



Leveling effect

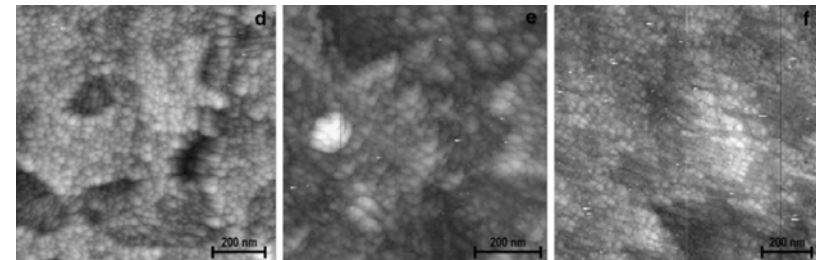
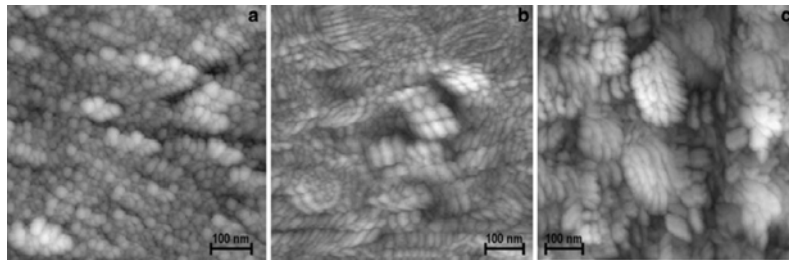
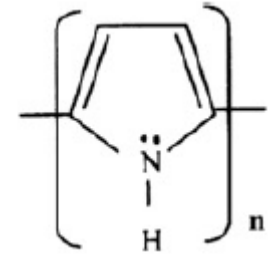
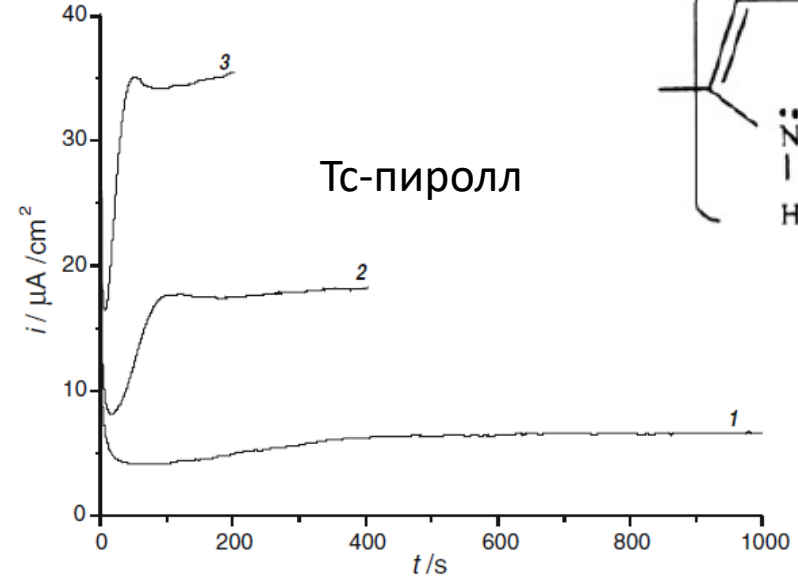
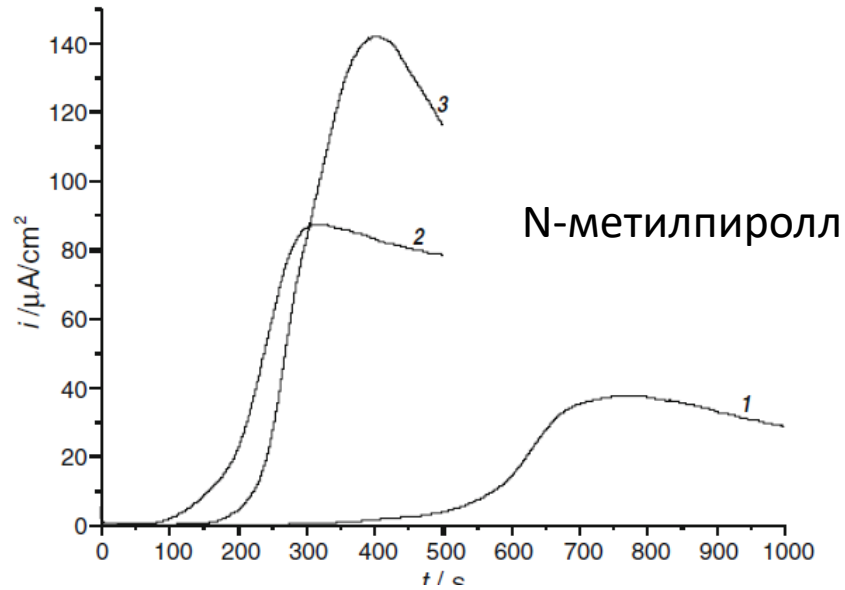
w_{Cu}
High



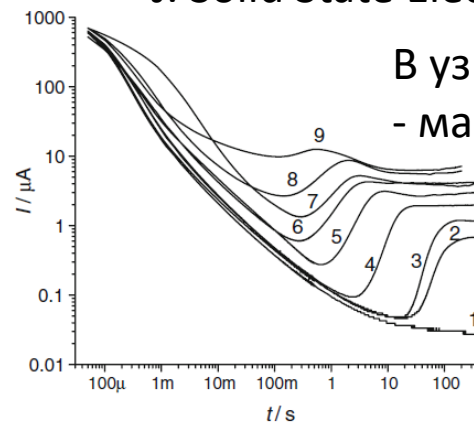
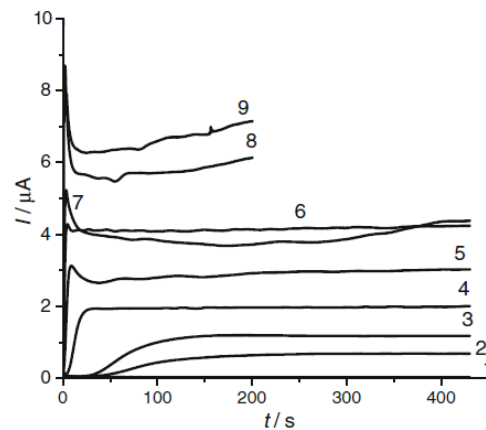
Low

Long

Анодная электрополимеризация



J. Solid State Electrochem. 14 (2010) 2039

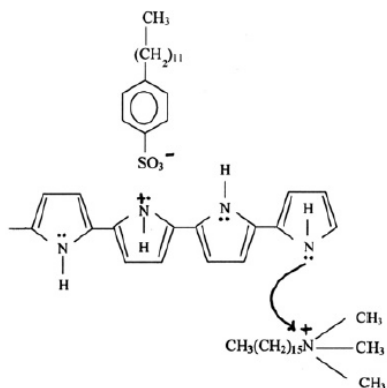


В узких интервалах потенциалов
- максимум, похожий на нуклеационный.

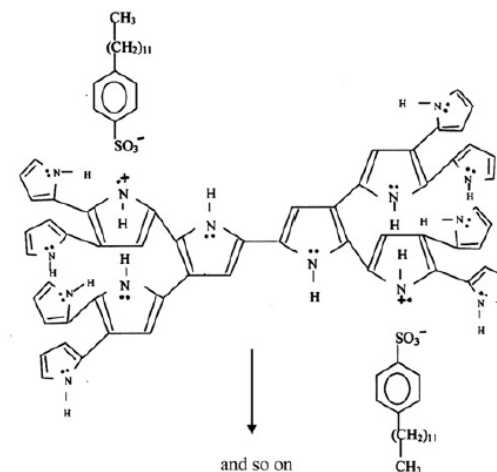
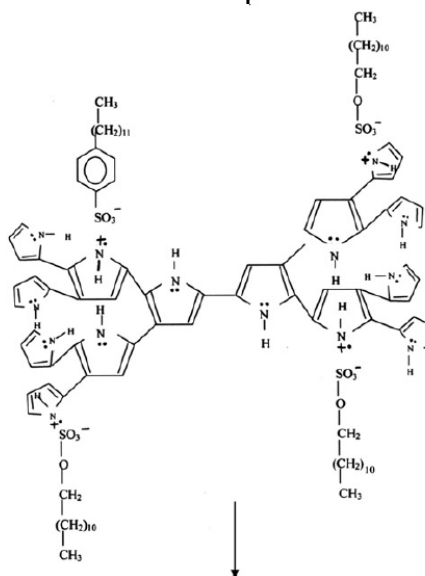
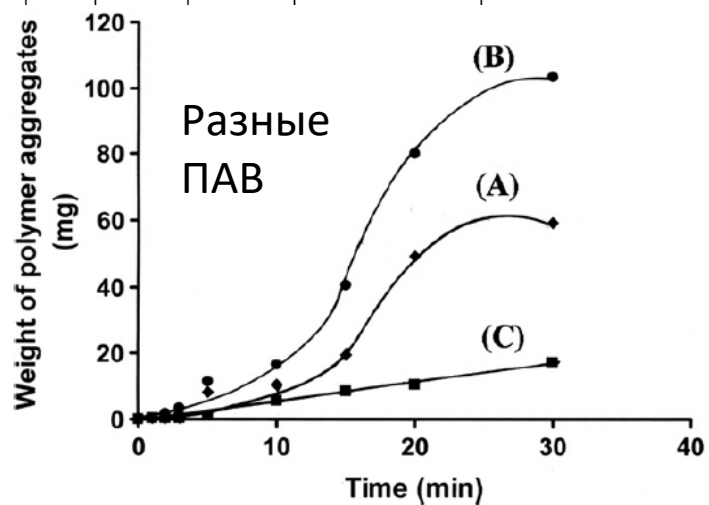
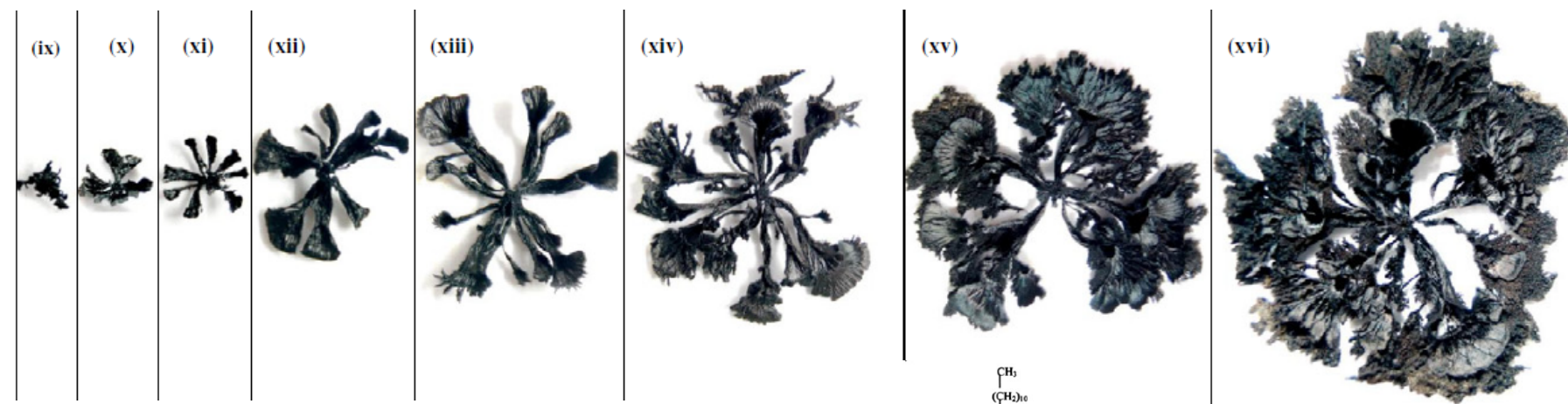
На малых временах – образование растворимых олигомеров, на больших – рост с кинетическим контролем. “Death-and-rebirth”.

Ветвление полимеров при электроосаждении, управляемое ПАВ

J. Electroanal. Chem. 670 (2012) 1

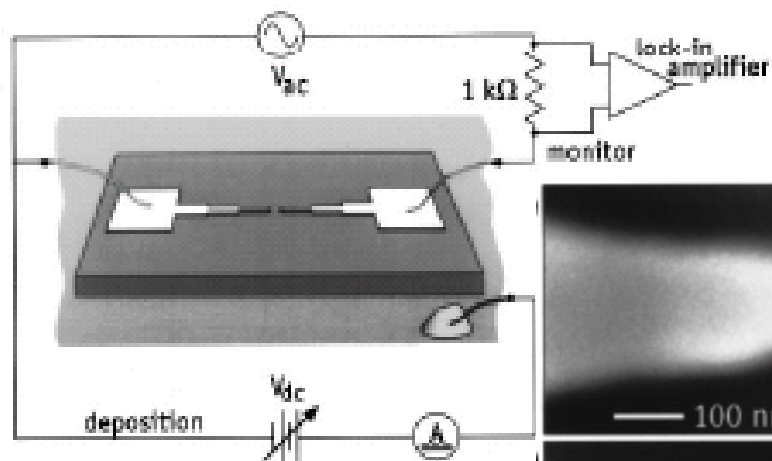
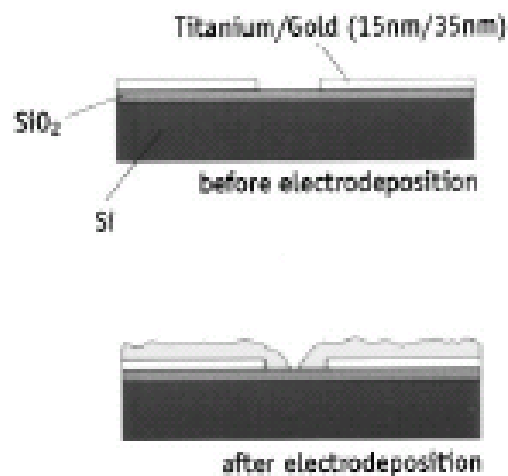


время →

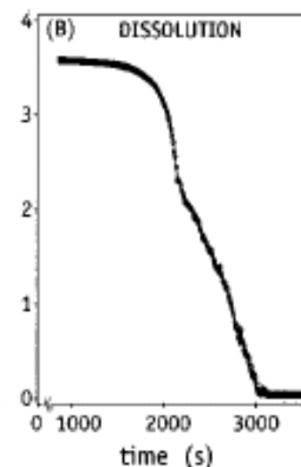
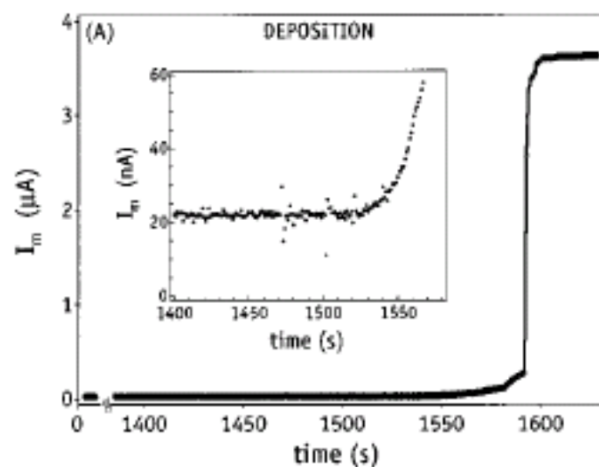


Локальное растворение/осаждение – создание зазоров

Золото из $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

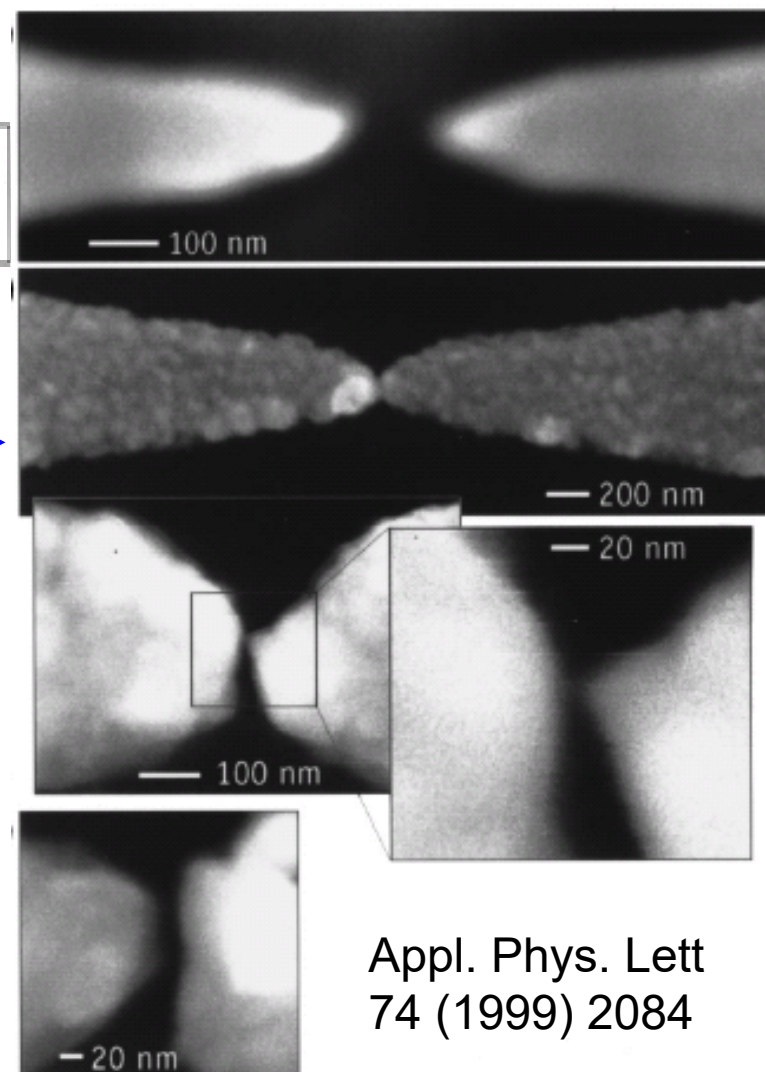


↓ электроосаждение

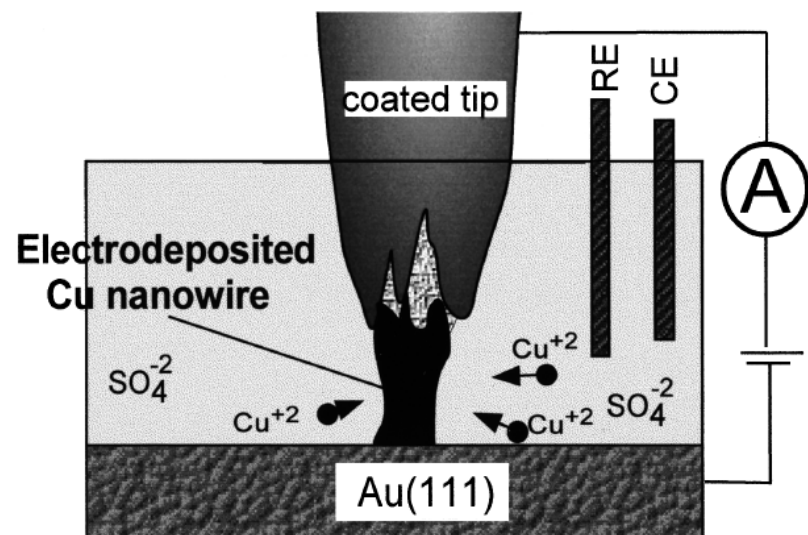


резистометрический контроль

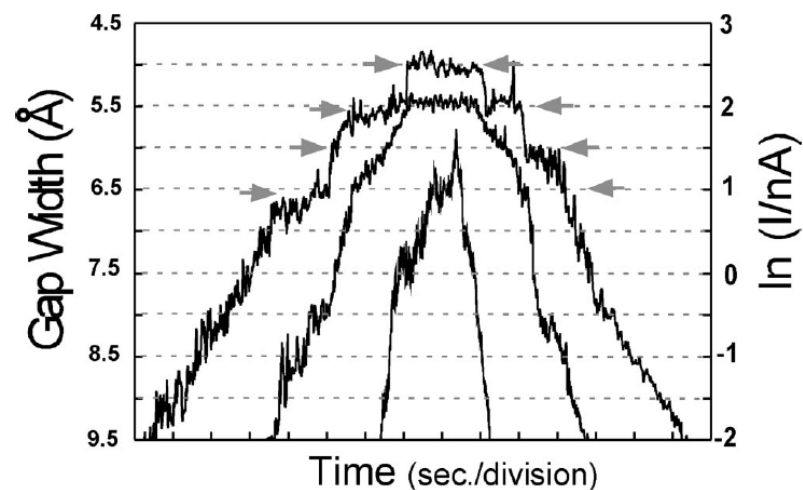
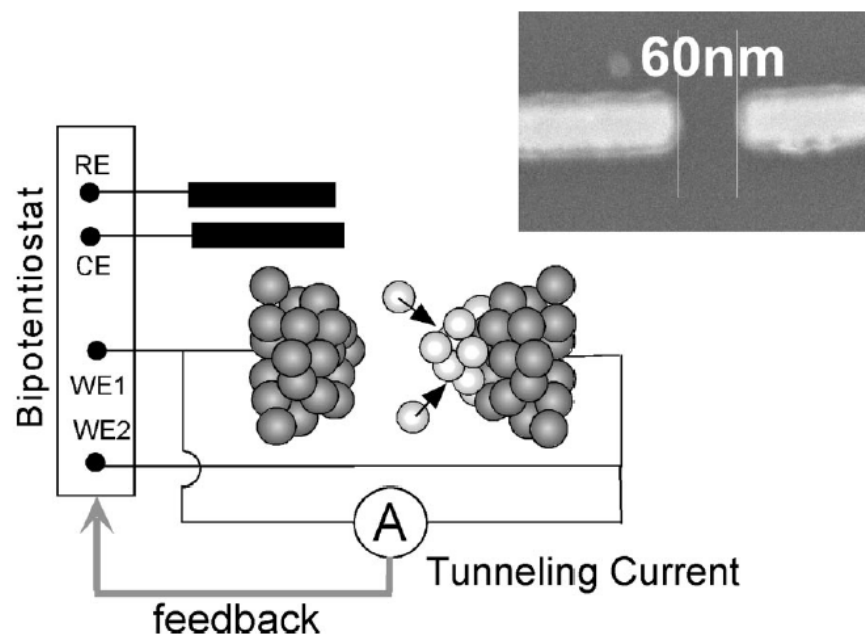
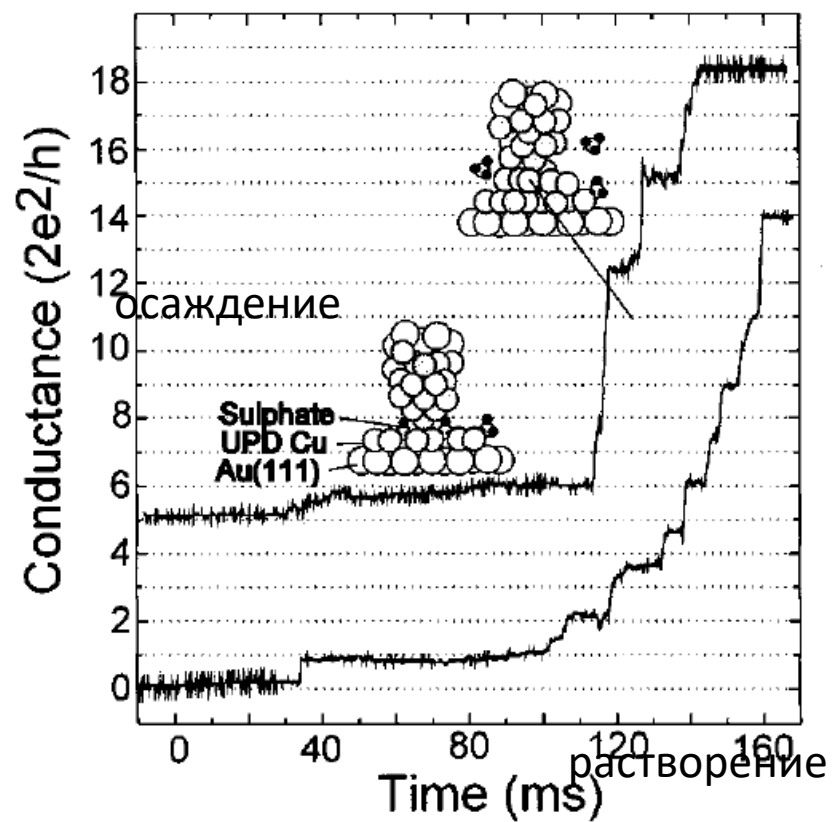
↑ удаление
перемычки
растворением



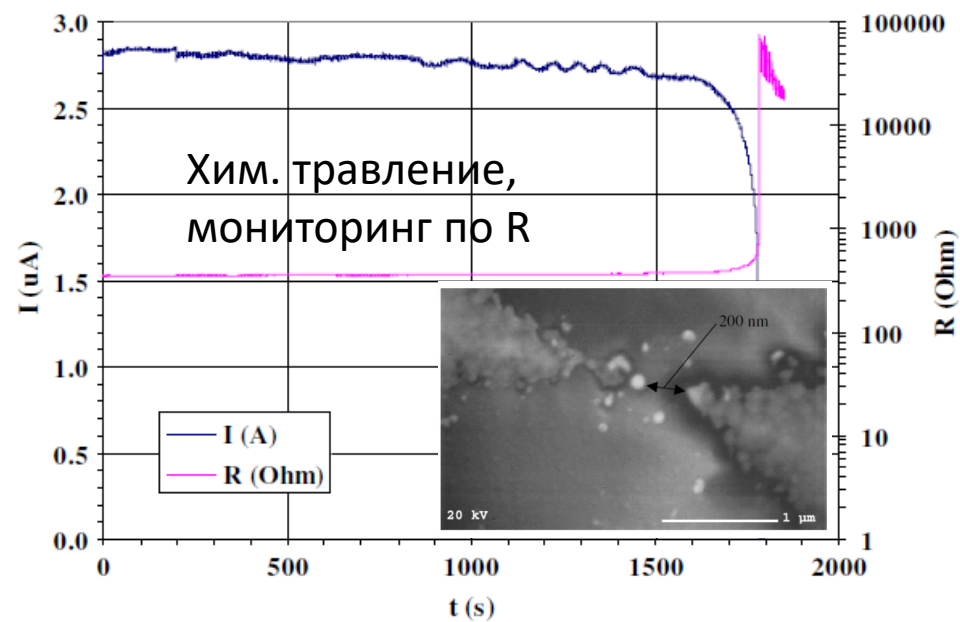
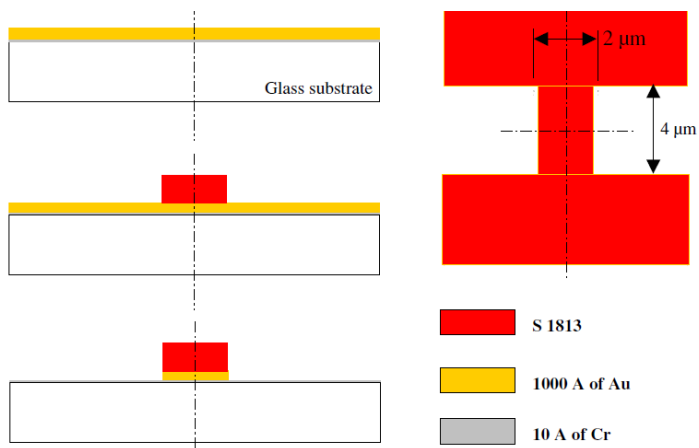
Appl. Phys. Lett
74 (1999) 2084



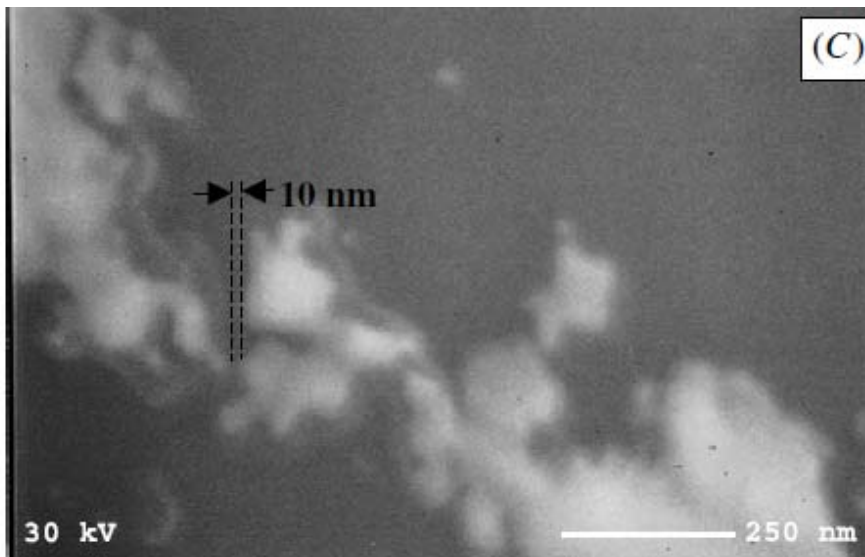
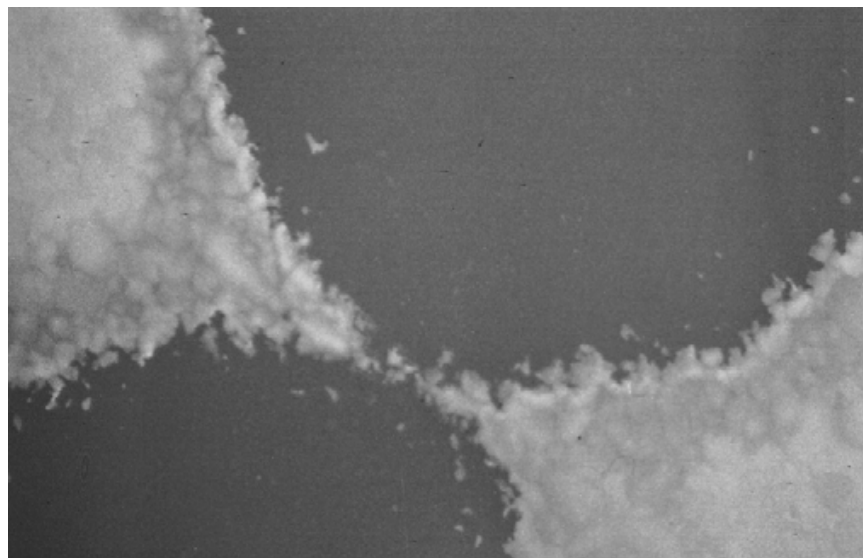
Appl. Phys. Lett 72 (1998) 894

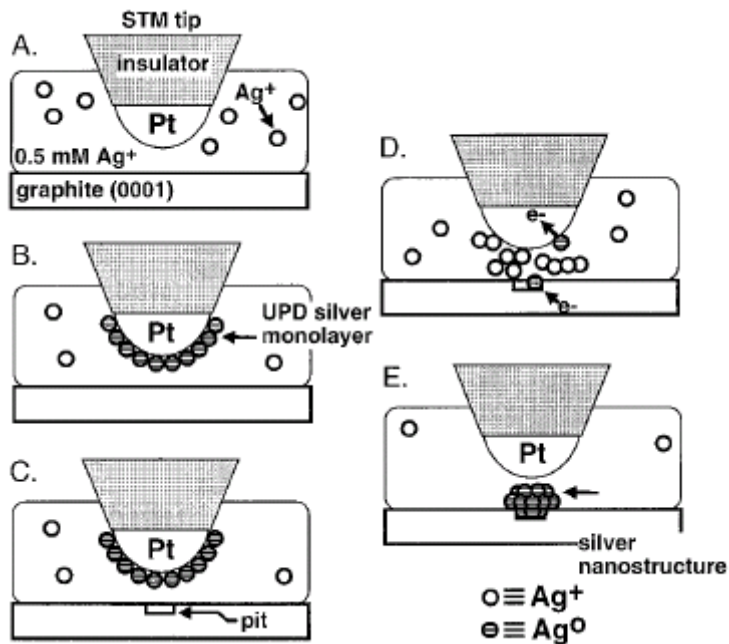


Appl. Phys. Lett 77 (2000) 3995

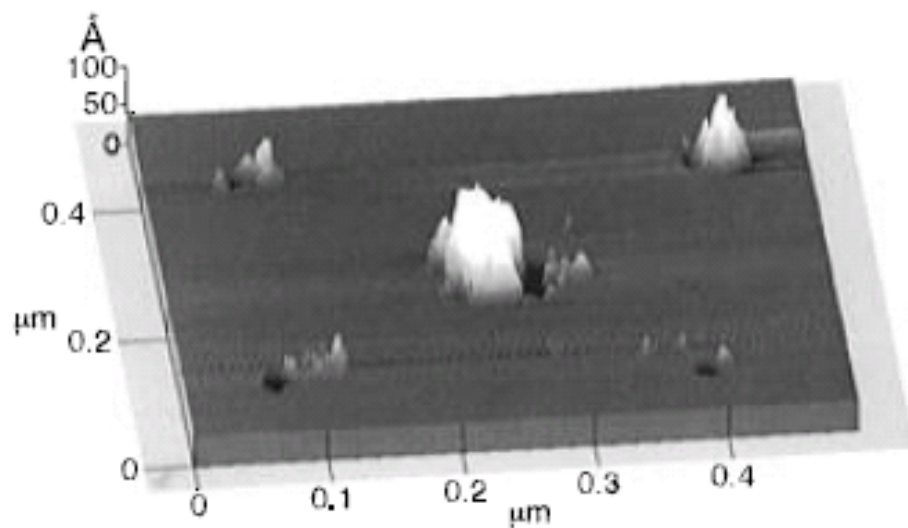


Импульсное электрохимическое травление



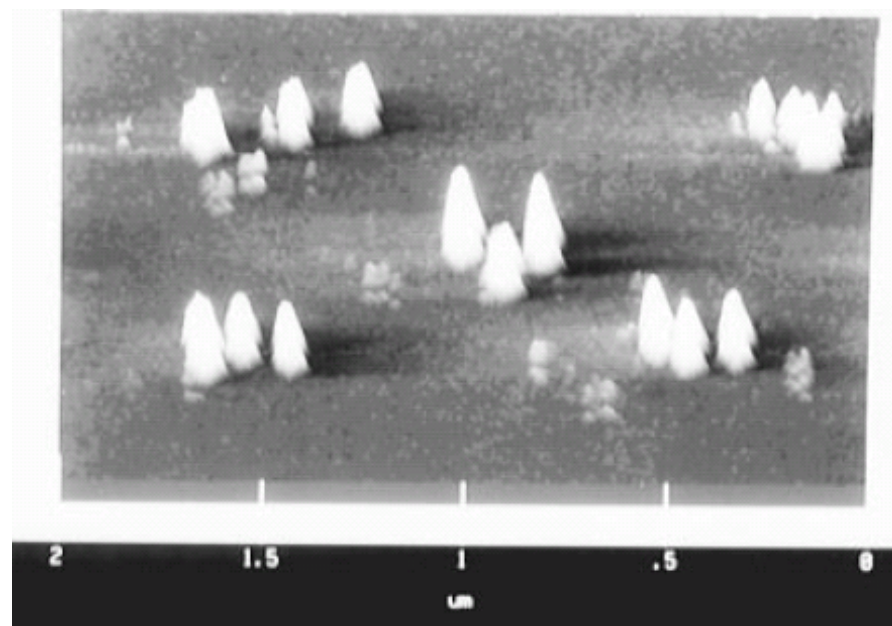


Перенос серебра на графит
переосаждением в растворе



«Прямолинейное» переосаждение
(недостаточная локальность)

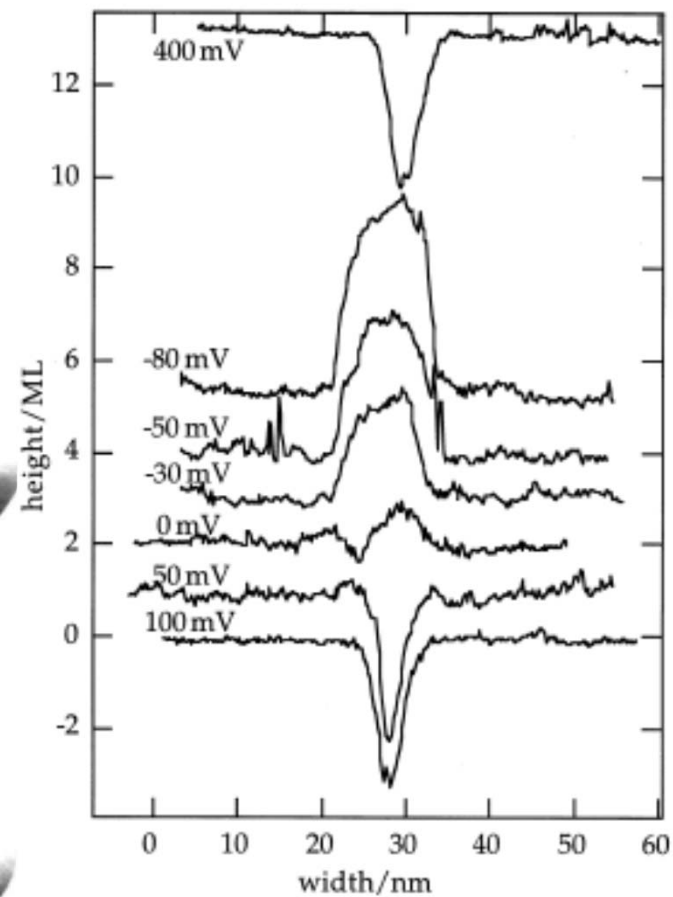
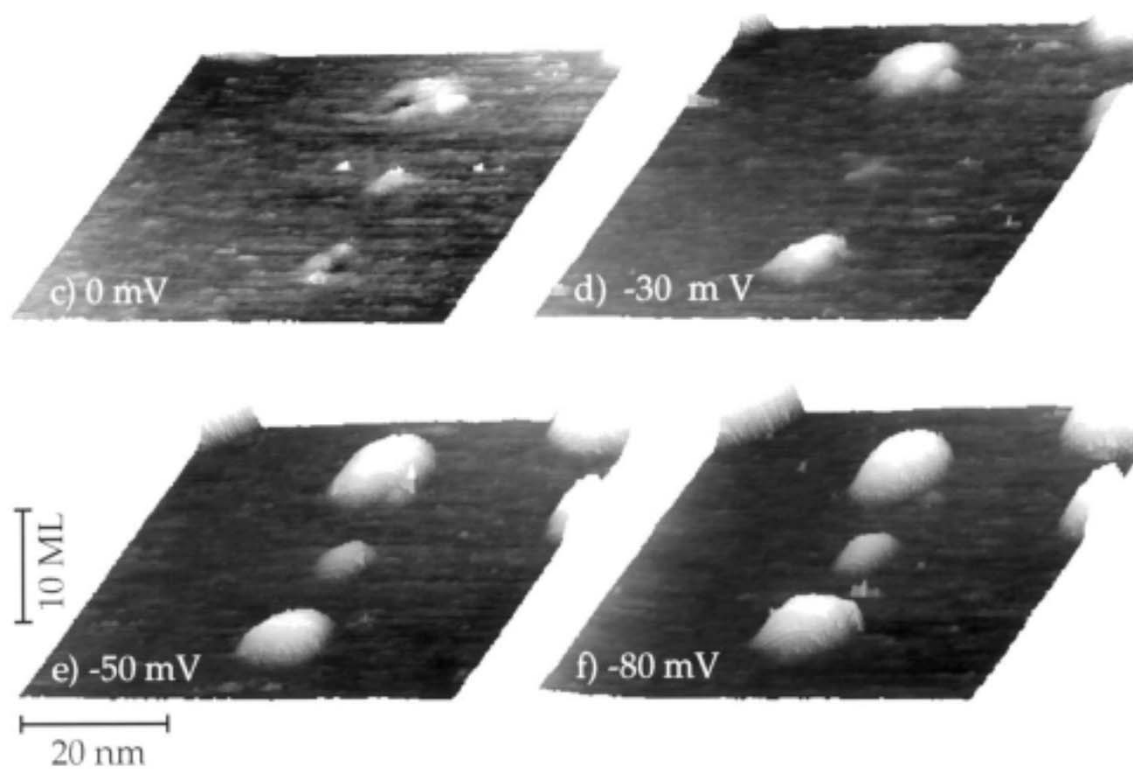
~ 100 x 20 нм



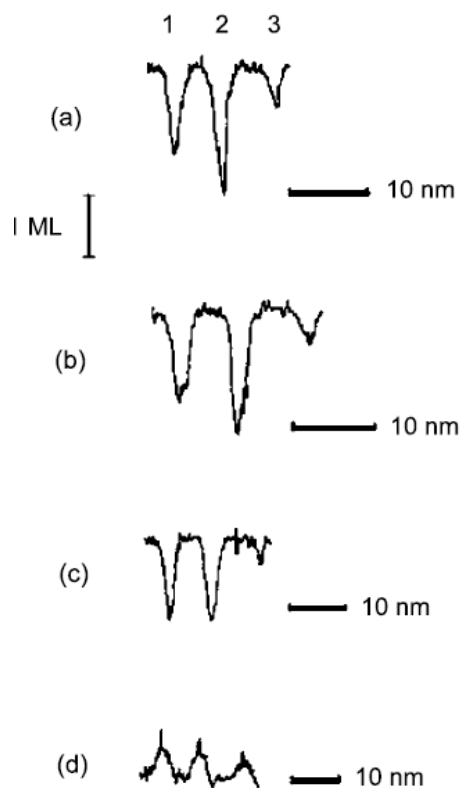
Перенос золота с зонда на кремний
при импульсах высокого напряжения

Chem. Rev. 97 (1997) 1195

Электроосаждение на дефекты, созданные зондом

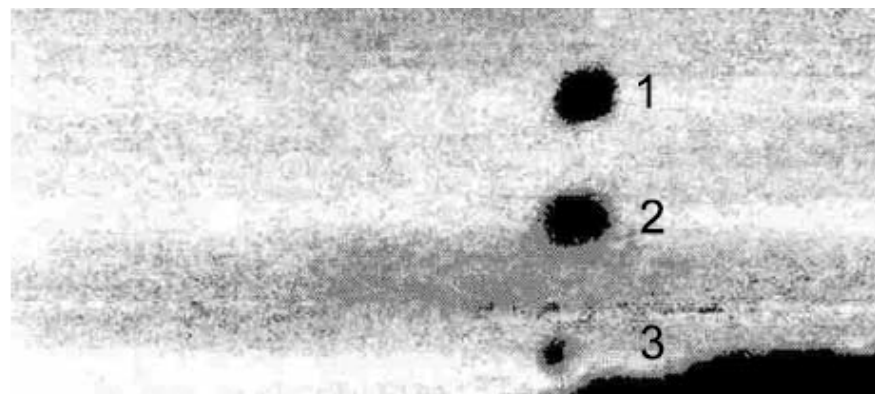
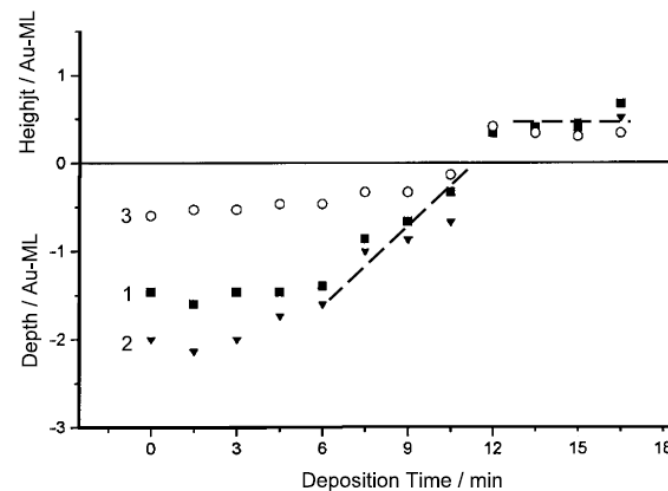


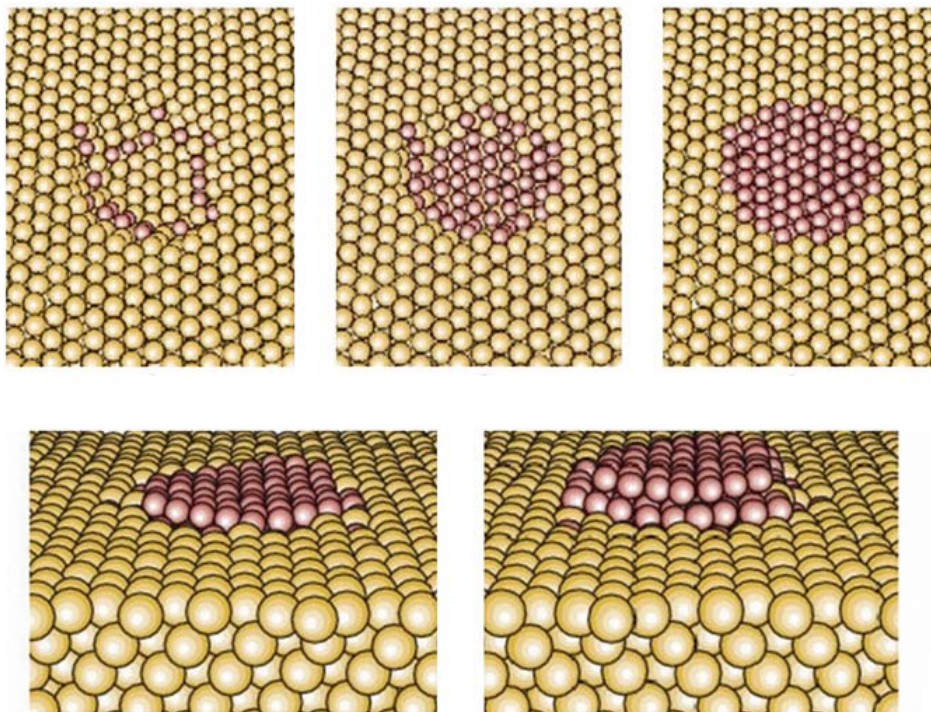
J. Electroanal. Chem.
461 (1999) 102



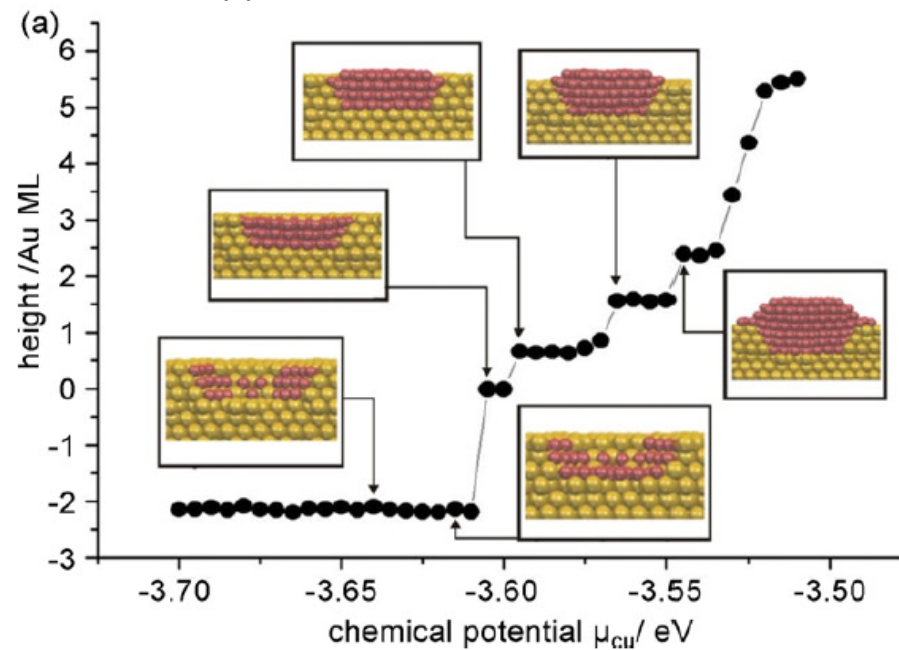
Отверстия на
Au(111)

Заращивание
висмутом при
потенциалах
образования
адатомов

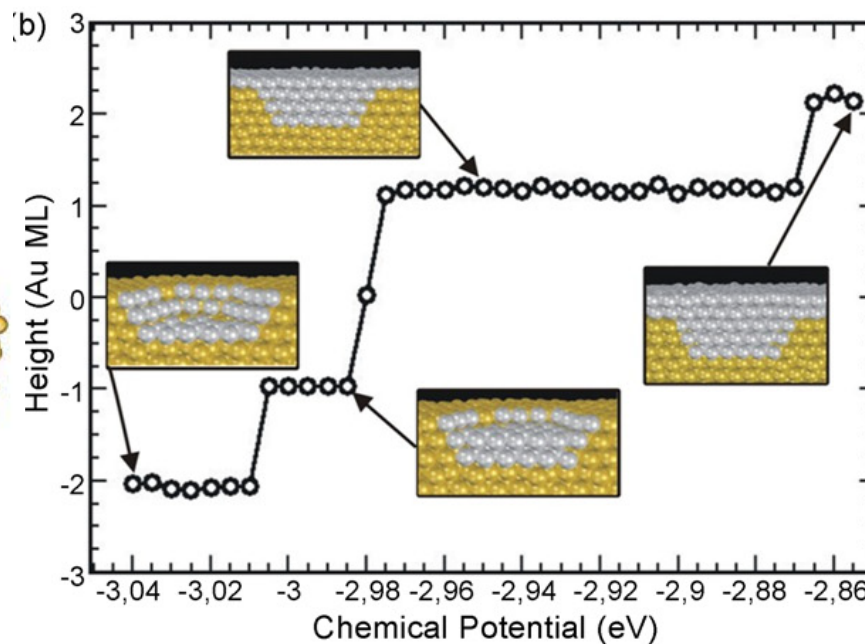
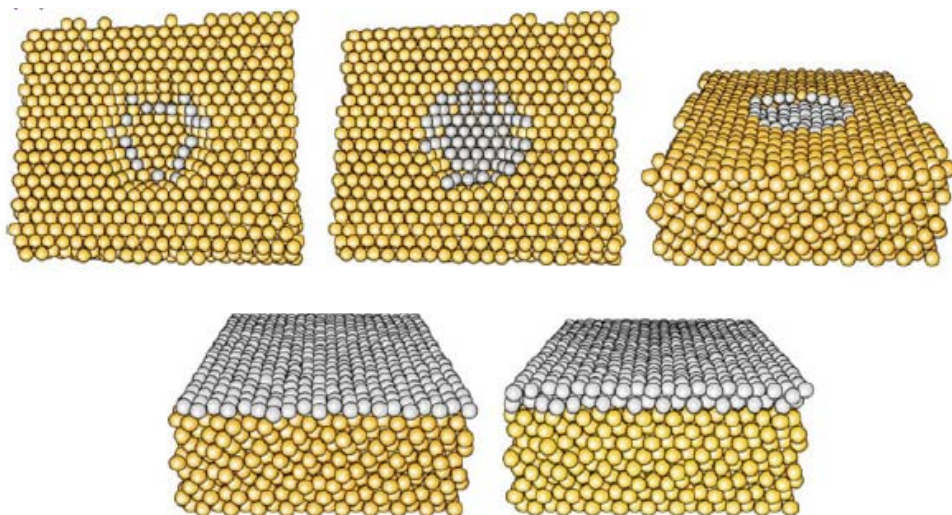




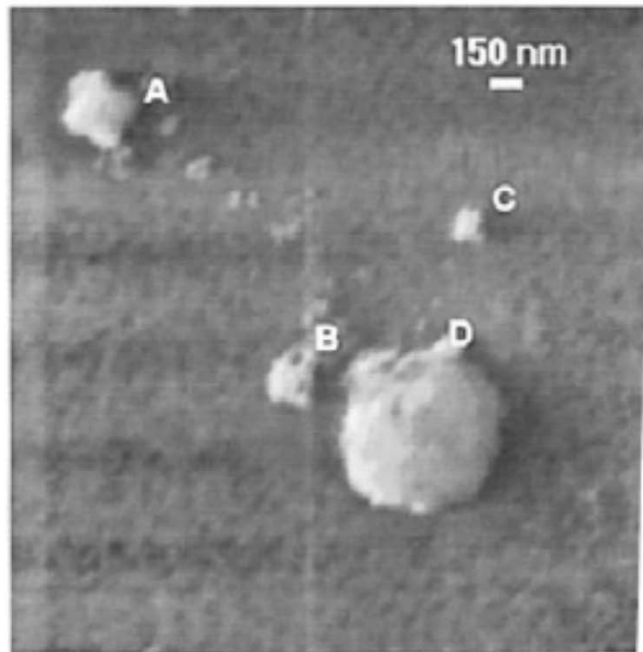
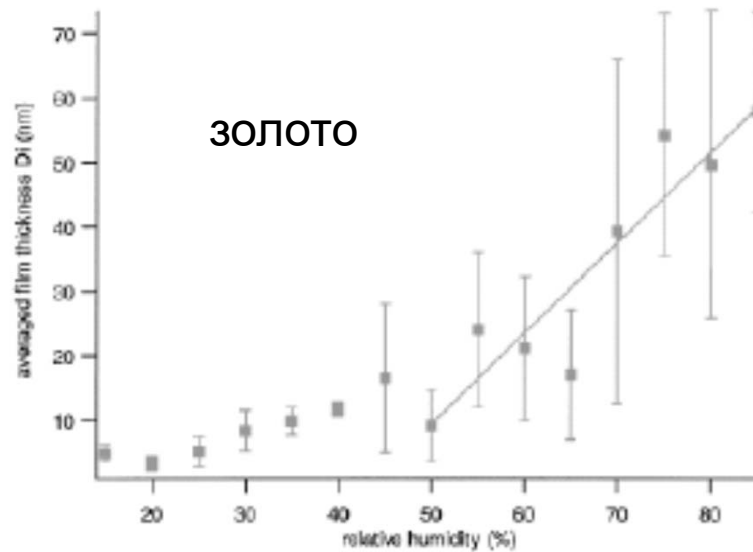
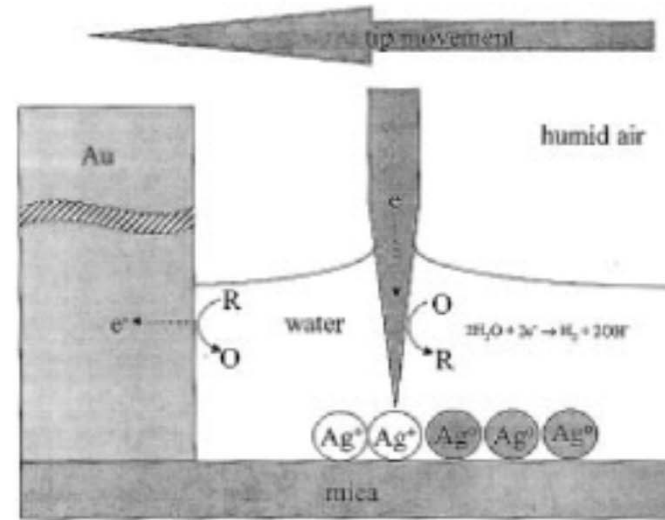
Медь на золоте



Серебро на золоте

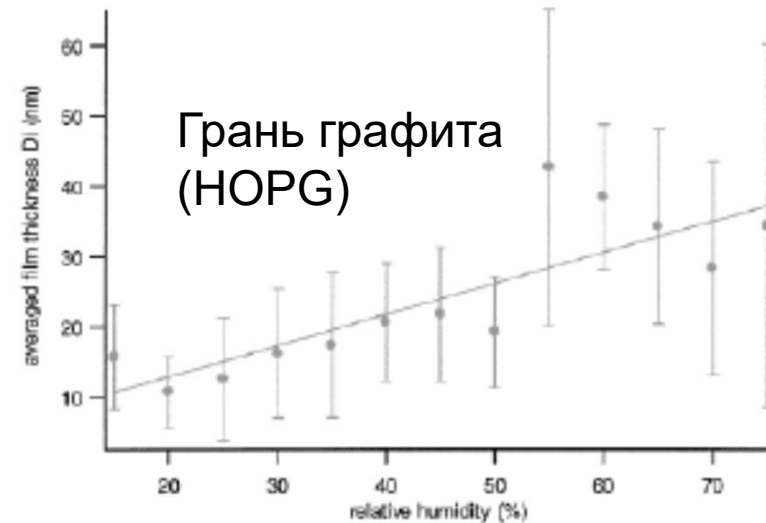


Конфигурация ex situ СТМ (на воздухе, комнатная температура)

 α 

ЗОЛОТО

Толщина
слоя
конденсата



Грань графита (HOPG)

Влажность (%)