

В.В. Свиридов

ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с универсальными приемами низкотемпературного получения металлов путем электрохимического восстановления его растворимых соединений, существует возможность проводить химическое восстановление многих металлов в растворах, причем в обоих случаях дисперсность, структура и морфология продукта зависят от состава реакционной среды и условий проведения реакции. Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) занимают важное место среди реакций синтеза твердых веществ с регулируемой структурой. В отличие от процессов электрохимического восстановления, при химическом восстановлении металлов реакция может протекать не только на электропроводящей поверхности, но и в объеме раствора, а также на поверхности диэлектрика (при условии, что на нее нанесен катализатор реакции). В большинстве случаев реакции ХОМ носят автокаталитический характер, что облегчает их локальное протекание на твердых поверхностях.

В зависимости от состояния образующегося продукта и локализации реакции процессы ХОМ можно подразделить на три группы:

- 1) получение ультрадисперсных порошков различной дисперсности и зольей металлов и сплавов (в этом случае реакция может не быть автокаталитической);
- 2) формирование пленок металлов на твердой поверхности — металлической и неметаллической, содержащей частицы катализатора реакции осаждения, или реагенты, пригодные для образования этих частиц;
- 3) селективное осаждение металлов на твердой поверхности или в объеме тонкого полимерного слоя в виде рисунков заданной геометрической конфигурации и наноструктур (агрегатов наночастиц), образующих фотографическое изображение.

В довольно обширной литературе, посвященной процессам ХОМ, заметное место занимают публикации, подводящие итоги исследований в этой области, выполненных в Институте физико-химических проблем и на кафедре неорганической химии Белорусского государственного университета. Эти исследования начались в конце шестидесятых годов на кафедре неорганической химии и до конца семидесятых годов в основном были направлены на изучение общих особенностей процессов ХОМ и процессов селективного осаждения. Центральное место в них занимало изучение впервые осуществленных в 1968–1969 гг. в БГУ ряда вариантов нового фотографического процесса с физическим несеребряным проявлением (в процессах физического проявления используются реакции химического осаждения).

Последние двадцать лет, наряду с продолжением этих работ, в НИИ ФХП стали проводиться исследования, рассчитанные на изучение закономерностей формирования и свойств металлических пленок из химически осаждаемых металлов и сплавов. С конца восьмидесятых годов они были дополнены исследованием процессов формирования при химическом восстановлении ультрадисперсных металлов. В то же время начаты работы по выяснению закономерностей электрохимического осаждения металлов, причем основное внимание уделялось и уделяется сопоставлению процессов формирования твердой фазы при осаждении электрохимическим методом и путем химического восстановления, хотя велись и ведутся в настоящее время работы, в которых изучаются процессы и продукты электрохимического осаждения, которые не могут быть получены посредством химического восстановления.

Основные итоги исследований в рассматриваемом направлении, наряду с многочисленными статьями и описаниями авторских свидетельств на изобретения, подведены в докторских диссертациях В.В. Свиридова (1973), Г.А. Браницкого (1987), С.К. Рахманова (1997) и в кандидатских диссертациях Г.П. Шевченко (1971), Т.В. Гаевской (1972), Т.Н. Воробьевой (1973), Л.П. Рогача (1973), Л.И. Степановой (1974), С.Н. Мальченко (1976), С.К. Рахманова (1978), А.В. Семешко (1980), В.Г. Соколова (1980), М.И. Ивановской (1980), Г.А. Рагойши (1982), С.П. Уточкиной (1984), Г.А. Соколик (1984), В.П. Бобровской (1984), Ю.В. Нечепуренко (1985), Л.С. Цыбульской (1986), Е.И. Василевской (1986), В.Н. Хвалюка (1987), Т.А. Шичковой (1988), В.С. Гурина (1989), Д.Л. Руткевича (1993), Н.Н. Григоренко (1993), В.П. Порошкова (1995), А.Л. Рогача (1995), И.Г. Новоторцевой (1996), Е.В. Ракович (1996).

Результаты работ, выполненных до 1986 г., обобщены в [1–5]. Содержание части более поздних работ рассмотрено в [6, 7]. Ссылки на публикации, относящиеся к последнему десятилетнему периоду исследований в рассматриваемой в данной статье области, будут приведены ниже.

1. ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

В 1968–1969 гг. на кафедре неорганической химии БГУ (В.В. Свиридов, Т.В. Гаевская, Г.А. Браницкий, Л.П. Рогач, Г.П. Шевченко, Т.Н. Воробьева) совместно с Институтом кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР (В.В. Болдырев) были осуществлены первые варианты нового фотографического процесса с несеребряным (бессеребряным) физическим проявлением (НФП). В дальнейшем (до организации института ФХП) эти работы выполнялись в БГУ без участия других организаций (кроме указанных сотрудников, исследования вели Л.И. Степанова, Н.И. Кунцевич, С.Н. Мальченко, М.И. Ивановская, С.К. Рахманов, В.Г. Соколов, Г.А. Рагойша и др.). Содержание этих работ рассмотрено в цитированных выше книгах и обзорах. Общим итогом выполненных исследований явилось следующее:

- ✦ разработка принципов получения изображений указанным методом;
- ✦ выявление степени пригодности различных светочувствительных веществ и систем в качестве носителей светочувствительности фотослоев;
- ✦ оценка возможности и особенностей использования различных реакций восстановления металлов в растворах (химического осаждения металлов) для проявления фотохимически генерированного скрытого (невидимого или слабовидимого) изображения;
- ✦ разработка нескольких вариантов модельных фотографических слоев и первых вариантов проявляющих растворов, обеспечивающих получение изображений, удовлетворительного качества;
- ✦ проведение систематического исследования некоторых модельных фотослоев на бумажной подложке и в виде дисперсий в поливинилловом спирте;
- ✦ выявление принципиальных возможностей фотоселективного осаждения некоторых металлов (в основном меди и никеля) на различные подложки с образованием металлических рисунков заданной геометрической конфигурации.

Термин “физическое проявление”, который стал использоваться для обозначения процесса формирования конечного изображения, был выбран с учетом того, что процесс, аналогичный разработанному и известный еще в конце прошлого века (в нем обеспечивалось формирование серебряных изображений за счет осаждения серебра из раствора, содержащего восстановитель), в то время получил название процесса физического проявления (в отличие от химического проявления, под кото-

рым подразумевался процесс, локально протекающий на поверхности экспонированных микрокристаллов галогенида серебра с участием ионов серебра, принадлежащих кристаллической решетке). Предполагалось на ранней стадии изучения серебряного физического проявления (СФП), что оно осуществляется путем последовательного образования атомарного серебра в растворе и далее его конденсации на центрах проявления (ЦП). Это в дальнейшем не подтвердилось, так как при СФП происходит гетерогенная реакция восстановления, катализируемая ЦП. Можно сказать, используя современную терминологию, что в основе процессов НФП и СФП лежат катализируемые малыми частицами металлов гетерогенные реакции ХОМ из раствора.

Получение фотографических изображений при использовании НФП (а также СФП) состоит из двух стадий. Первая стадия заключается в формировании малых частиц благородного металла или меди (ЦП) при действии света на соответствующее светочувствительное соединение (композицию) или путем последовательного фотохимического образования в освещаемых местах продукта фотолиза, обладающего восстановительной активностью, который далее обеспечивает образование ЦП (при помещении экспонированного слоя в раствор, содержащий ионы металла, формирующего ЦП). Вторая стадия заключается в осаждении неблагородного (при НФП) металла — меди, никеля, кобальта и некоторых других металлов из растворов, содержащих их ионы (обычно комплексные) и подходящий восстановитель, а также другие компоненты среды, которые в отсутствие каталитически активных центров тормозят протекание реакции восстановления, но не препятствуют протеканию локального осаждения металлов на малые частицы ЦП.

Простейшими светочувствительными системами, использованными на начальной стадии наших исследований в фотослоях несеребряного проявления, были композиции оксалат (комплексный и некомплексный) железа (III) в сочетании с соединением палладия (II) (PdCl_2 , или оксалат палладия), различные соли серебра, композиции "гетерогенный сенсibilизатор (оксиды и гидроксиды ряда металлов — титана, цинка, вольфрама и др.) — ионы серебра или палладия". Содержание соединений благородных металлов в этих слоях было очень незначительным (10^{-5} – 10^{-7} г/см²), достаточным лишь для создания ЦП. Использование неблагородного металла в качестве материала, формирующего видимое проявленное изображение, и обеспечивало возможность резкого сокращения расхода соединений благородных металлов для получения фотографических изображений по сравнению с галогенидосеребряными слоями, в которых основное количество серебра используется для формирования проявленного изображения.

В качестве проявляющих растворов на ранней стадии исследования использовали формальдегид, пригодный для получения медных изображений, но не способный автокаталитически восстанавливать ионы никеля и кобальта; гипофосфит — восстановитель при получении изображений из последних металлов, мало пригодный для получения медных изображений; гидразин, обладающий теми же свойствами, что и гипофосфит. Эти же восстановители обеспечивают возможность получения металлических рисунков на различных подложках. Было показано, что существует возможность получения металлических рисунков из сплавов никель-кобальт, никель-железо, кобальт-железо.

В дальнейшем круг используемых восстановителей расширился и стали изучаться свойства фотослоев, при проявлении которых использовался в качестве восстановителя борогидрид (его свойства схожи со свойствами гипофосфита), аскорбиновая кислота, комплексы $Ti(III)$ и $Fe(II)$ и некоторые другие восстановители.

Значительным шагом вперед в данных исследованиях явилось установление возможности получения фотографических изображений на слоях, содержащих в качестве светочувствительного компонента гетерогенные сенсibilизаторы — оксиды и гидроксиды без ионов благородных металлов. В данном случае свет вызывает образование сохраняющихся некоторое время после экспонирования восстановительных центров на поверхности микрокристаллов светочувствительных оксидов, распределенных в среде полимера, которые могут создавать ЦП, восстанавливая ионы Ag^+ , Pd^{2+} и др. Светочувствительные оксиды и гидроксиды использовались не только в виде дисперсий порошков в слое связующего, но и в виде тонких пленок, методика получения которых разработана в нашем научном коллективе [8]. Наибольший интерес представляют оптически прозрачные пленки TiO_2 , получаемые путем гидролиза алкоксидов титана в растворе с последующим их прогревом.

В 1976 г. было обнаружено новое явление фотоактивирования тонкопленочной системы “малые частицы металлов (Ag , Cu) — тонкая пленка иодида свинца”. Сущность этого явления заключается в том, что химическое осаждение меди и серебра происходит с существенно большей скоростью на экспонированных участках пленок по сравнению с неэкспонированными. Данное явление было систематически (в том числе применительно к получению фотографических изображений) изучено в восьмидесятые годы [9].

Следует отметить, что несеребряное проявление в большинстве случаев обеспечивает существенно меньшую фотографическую чувствительность по сравнению с серебряным. Однако в некоторых случаях (прежде всего при проявлении слоев на основе пленочных композиций, содержа-

ших иодид свинца и малые частицы серебра или меди) чувствительность слоев при использовании СФП и медного проявителя, содержащего в качестве восстановителя смесь формальдегида и аскорбиновой кислоты, вполне сопоставима. В то же время следует отметить, что даже самые чувствительные слои песеребряного проявления менее светочувствительны по сравнению с большинством галогенидосеребряных слоев, хотя их чувствительность и может быть сопоставимой с чувствительностью малочувствительных галогенидосеребряных слоев высокого разрешения (об этом ниже). Это обстоятельство положило начало исследованиям, направленным на разработку способов песеребряного проявления галогенидосеребряных слоев, что могло бы позволить уменьшить содержание галогенида серебра в фотослое, сохранив при этом его фотографическую чувствительность. Результаты этого исследования рассмотрены в статье [10].

Важным итогом работ, выполненных в семидесятые годы, было выявление тех светочувствительных систем, которые имеют основание считаться перспективными для использования в фототехнологических процессах селективного нанесения металлических пленочных структур заданной геометрической конфигурации. В данном случае вопрос о величине светочувствительности систем и сохранности светочувствительных композиций при хранении отодвигается на второй план, но зато существенное значение приобретают такие факторы, как обеспечение удовлетворительной адгезии пленки металла к подложке, на которой она формируется, и создание условий для осаждения металлического слоя регулируемой толщины на строго заданные участки подложки (осаждение в пробелах между элементами рисунка недопустимо). К такого рода светочувствительным системам (с учетом полученных результатов об их свойствах) можно было отнести ферриоксалатные системы, тонкие светочувствительные пленки диоксида титана и соединений олова (II), для которых характерна способность подвергаться фотоокислению, в результате чего экспонированные участки подложки теряют способность к восстановлению ионов палладия, обеспечивающего формирование центров осаждения металла из раствора.

Перейдем к рассмотрению закономерностей фотохимических процессов в тех системах, которые оказались наиболее перспективными в качестве носителей светочувствительности в рассматриваемых фотографических и фототехнологических процессах, и свойств фотографических слоев, изготовленных на основе этих систем. Результаты этих исследований были получены в разное время в семидесятые и восьмидесятые годы. Особенности фотохимических превращений в соединениях олова, механизм которых систематически не изучался, а также фотоселективного осаждения металлов на подложки, активированные соединениями олова, обсуждаются ниже (см. п. 4).

2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕСЕРЕБРЯНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ И ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОСЛОЕВ

Из большого количества различных светочувствительных систем, которые, как было установлено, принципиально приемлемы для использования в рассматриваемых процессах, но нередко оказываются мало пригодными для применения в перспективных в практическом отношении системах, заслуживали систематического исследования (в том числе и с точки зрения выяснения закономерностей фотохимических превращений, протекающих в них) лишь следующие:

- ✦ системы оксалат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и ферриоксалаты щелочного металла или аммония-ионы палладия (II) или меди (II);
- ✦ гетерогенные сенсибилизаторы в сочетании с фотовосстанавливаемыми ионами металлов — Ag^+ и др.;
- ✦ эти же гетерогенные сенсибилизаторы без осажденных на их поверхности легко восстанавливаемых ионов (в данном случае имеет смысл называть их посетителями фотографического эффекта памяти);
- ✦ некоторые соединения висмута;
- ✦ пленочные структуры типа “малые частицы $\text{Ag}(\text{Cu})\text{-PbI}_2$ ”;
- ✦ соединения олова (II).

Результаты исследования тонкопленочных систем на основе подиода свинца (С.К. Рахманов, Г.А. Браницкий, Г.А. Рагойша, В.Н. Хвалюк, В.С. Гурии), выполнявшегося в 1976–1990 гг., рассмотрены, как об этом было сказано выше, в статье [9] и здесь обсуждаться не будут. Фотохимические превращения соединений $\text{Sn}(\text{II})$ исследуются в настоящее время, и их закономерности пока рано обсуждать. Некоторые сведения по этому вопросу приведены ниже (см. п. 4).

Ферриоксалат и его композиции с соединениями $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$

Наиболее благоприятные условия для фотовосстановления ионов $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ существуют в растворе. Хорошо известно, что в растворе эти ионы подвергаются фотовосстановлению при действии света с длиной волны до 500 нм, в результате чего образуются комплексы $\text{Fe}(\text{II})$ и ион-радикалы C_2O_4^- , восстанавливающие дополнительное количество $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$. Как было установлено в выполненных в БГУ исследованиях (Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова), этот же процесс происходит и при облучении растворов, содержащих ионы Pd^{2+} и Cu^{2+} . Однако после накоп-

ления некоторого количества Fe (II) начинает протекать восстановление Pd^{2+} и Cu^{2+} за счет реакции типа $\text{Fe (II)} + \text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd} + \text{Fe(III)}$, которая носит автокаталитический характер и приводит к образованию малых частиц палладия и меди (возможно также Cu_2O) и параллельно к увеличению концентрации Fe(III) в растворе. После появления частиц металла (Pd, Cu) процесс восстановления их ионов протекает автокаталитически [1,2]. Указанные процессы могут протекать и в фотографических слоях, так как они содержат воду в том или ином количестве. Однако в данном случае ситуация усложняется, так как параллельно идет и фотовосстановление ионов $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ в твердой фазе с образованием комплекса Fe(II), участие которого в реакции, приводящей к образованию частиц металла, затруднено при недостаточном количестве воды в системе.

В работе, выполненной совместно с учеными Ленинградского и Томского университетов (Г.Н. Белозерский, А.А. Медвинский) [11–15], выявлены закономерности фотохимических превращений в замороженных растворах, содержащих ионы $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, и в твердых комплексах $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с использованием методов ЯГР спектроскопии. Это исследование показало, что состав продуктов фотолиза в растворе и твердой фазе отличается. В первом случае в нейтральной среде образуются комплексы $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, а в кислой — октаэдрические комплексы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, при фотолизе же поликристаллического ферриоксалата образуются тримеры или полимеры состава $[\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n$ в кристаллической матрице ферриоксалата.

Полученные результаты представляют самостоятельный интерес для фотохимии твердых тел в том отношении, что они характеризуют особенность фотолиза кристаллических химических соединений и способствуют расширению объема сведений о мало изученном даже в настоящее время классе фотохимических превращений твердых тел, когда продукт не выделяется уже на начальной стадии фотолиза в отдельную фазу, а формируется в объеме исходного фотолизуемого кристалла.

Рассматриваемые светочувствительные системы из-за характерной для них особенности формирования фотолитических частиц металлов оказываются недостаточно светочувствительными для того, чтобы фотослой на их основе могли представлять практический интерес (величина их фотографической чувствительности (ФЧ) не превышает 10^{-2} – 10^{-3} Дж·см⁻²), но, как было установлено в исследованиях, рассмотренных ниже, перспективны для использования при фотоселективном осаждении металлов, особенно в варианте, в котором исключается использование благородных металлов. Выполненное систематическое исследование закономерностей получения фотографических изображений на прозрачных фотослоях на основе ультрадисперсного оксалата железа (III) и с добавками соединений

палладия и меди послужило основой для физико-химического обоснования выбора составов фотоактивирующих добавок в этих фототехнологических процессах (см. п. 4).

Оксиды металлов и системы оксид-ионы серебра и других металлов

Много внимания было уделено изучению фотохимических процессов в системах на основе оксидов металлов, обладающих свойствами гетерогенных сенсibilизаторов, и фотографических систем, содержащих их в качестве носителей светочувствительности (обзоры [1–3, 5, 7, 16, 17] и статьи [18–22], содержание которых не рассмотрено в обзорах).

Исследование фотохимических превращений ионов Ag^+ и менее подробно ионов Pd^{2+} на поверхности гетерогенных сенсibilизаторов — поликристаллических ZnO и TiO_2 — проводилось в БГУ в 1963–1968 гг. до начала работ фотографической направленности (Н.И. Кунцевич, Г.П. Шевченко). Было показано, что фотовосстановление этих ионов до металла в системах, не содержащих органических соединений, сопровождается окислительным превращением с образованием нерастворимых соединений соответственно Ag(II) и палладия в высших степенях окисления. В зависимости от условий облучения, концентрации фотопревращаемых ионов и способа приготовления ZnO относительное содержание Ag(0) на поверхности этого оксида составляет 25–45%, а содержание соединения Ag(II) — 20–25%. Кроме того, на поверхности ZnO образуется и нерастворимое рентгеноаморфное соединение Ag(I) , предположительно оксид, в количестве 35–55%. Этот последний продукт образуется за счет фотовосстановления Ag(II) и, возможно, фотоокисления первоначально образовавшихся малых частиц серебра.

Процессы в системах на основе TiO_2 , содержащих ионы Ag^+ и Pd^{2+} , протекают сходным образом в качественном плане, хотя нерастворимое соединение Ag(I) в этих случаях не обнаруживалось. При наличии органических соединений в облучаемых системах радикалы OH , образующиеся на поверхности оксида при наличии здесь воды, в основном расходуются на реакцию окисления этих соединений, возможно, с промежуточным образованием окисленной формы типа Ag(II) , и единственным конечным твердым продуктом являются малые частицы Ag и Pd .

Эффективность гетерогенного фотохимического восстановления ионов металлов систематически исследовалась лишь в процессе восстановления на TiO_2 ионов Ag^+ и было показано, что она очень сильно зависит от условий получения сенсibilизатора. В исследованиях сенсibilизационной активности поликристаллического TiO_2 (Н.И. Кунцевич,

Г.А. Соколик, 1972–1982 гг.) [1–3] было показано, что сенсibilизационная активность (СА) этого вещества не связана заметным образом ни с размером частиц оксида, ни с его удельной поверхностью. Очень сложным образом влияет на СА и соответственно на ФЧ фотослоев присутствие в кристаллической решетке оксида и на поверхности кристаллов ионов различных металлов, не изменяющих своего валентного состояния при облучении. Установлено, что ФЧ очень сильно зависит от дефектности кристаллов TiO_2 и состояния их поверхности. ФЧ слоев на основе высокодисперсного TiO_2 коррелирует с концентрацией дефектов в кристаллах TiO_2 , ответственных за наличие диэлектрических потерь в этих кристаллах и представляющих собой заполненные электронные ловушки. Исследование кислотных центров поверхности кристаллов большого количества образцов TiO_2 с различной предысторией указывало на то, что на этой поверхности имеется целый спектр поверхностных кислотных электронноакцепторных центров, влияющих на ФЧ фотослоев. Величина ФЧ существенно уменьшается при прогреве образцов TiO_2 (порошков и пленок), приводящем к превращению апатазной модификации оксида в рутил. Исследование свойств слоев на основе тонких пленок TiO_2 , выполнявшееся во второй половине семидесятых и в восьмидесятые годы (Г.А. Браницкий, В.Г. Соколов, Ю.В. Нечепуренко, Г.А. Рагойша, А.И. Кулак, Н.И. Кунцевич, Е.И. Василевская, В.П. Порошков и др.) [1, 2, 5, 7, 16, 17, 21, 22], показало, что ФЧ при переходе от аморфного гидратированного диоксида титана к кристаллическому (апатазная модификация) заметно возрастает в области температур прогрева, в которой происходит формирование кристаллов, но система по существу продолжает оставаться неоднородной в том отношении, что она еще сохраняет аморфную составляющую. Обнаружена корреляция между фотопотенциалом поверхности пленок TiO_2 и их ФЧ.

Конкретные значения ФЧ TiO_2 -слоев с различной предысторией носителя светочувствительности очень существенно отличаются по величине. Предельная ФЧ слоев на основе наиболее активных образцов поликристаллического TiO_2 и пленок достигает 10^{-7} Дж·см⁻² при серебряном физическом проявлении и проявлении в растворе, содержащем ионы меди и восстановитель — Ti(III) . Чувствительность этих слоев при использовании медно-формальдегидного проявителя была на два порядка меньше. ФЧ слоев на основе гидратированного диоксида титана меньше предельной на несколько порядков. Интервал ФЧ при серебряном и несеребряном проявлении для различных образцов диоксида титана, отличающихся наличием связанной воды, кристаллической модификацией (апатаз или рутил), условиями приготовления и наличием примесей, составляет три-четыре порядка.

Разработана технология получения изображения из металлического никеля на пленках TiO_2 (в том числе и изготавливаемых в заводских условиях по предложенной нами технологии), которые могут выполнять функцию механически прочных фотошаблонов при изготовлении печатных плат.

Отсутствие рассеяния света пленками TiO_2 и большая концентрация образующихся на их поверхности частиц серебра — центров проявления (до 10^{11} см^{-2}) позволяет достигать на них высокой разрешающей способности: запись голограмм, как было выяснено, можно проводить при пространственных частотах до 7500 мм^{-1} .

Поскольку TiO_2 поглощает лишь ультрафиолетовое излучение, то актуальной оказалась задача выбора спектральных сенсibilизаторов фотовосстановительных превращений на поверхности этого оксида. Было найдено несколько эффективных спектральных сенсibilизаторов, обеспечивающих получение проявляемых изображений при чувствительности к видимому свету 10^{-2} – $10^{-1} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Существенно, что при переходе от слоев, содержащих ионы благородных металлов, к слоям, в которые эти ионы вводятся после экспонирования, наблюдается лишь небольшое уменьшение ФЧ, а иногда различие в ФЧ слоев, содержащих ионы (которые формируют ЦП) и не содержащих, практически незаметно. При увеличении содержания ионов Ag^+ в пленочных TiO_2 -слоях (от 10^{-9} до $10^{-6} \text{ г-ион} \cdot \text{см}^{-2}$) выход фотовосстановления этих ионов увеличивается монотонно, но ФЧ растет сложным образом, проходя через два максимума. Это указывает на отсутствие прямого соответствия между количеством фотолитического металла, образующегося при облучении, и величиной ФЧ. Данный результат, с одной стороны, обусловлен тем, что при малом содержании ионов Ag^+ существенную роль в формировании скрытого фотографического изображения играют продукты фотопревращений, не связанных с образованием частиц серебра, с другой же стороны, является следствием того, что при увеличении количества фотолитического серебра и соответственно увеличения размеров его частиц ФЧ не растет монотонно, а заметно уменьшается.

Интересен тот факт, что для системы TiO_2 -малые частицы серебра, не содержащей невосстановленных ионов Ag^+ , характерен эффект повышения каталитической активности в реакциях ХОМ в результате облучения. Этот рост можно объяснить тем, что локализованные на частицах серебра электроны могут участвовать в формировании дополнительного количества восстановленных атомов серебра при контакте экспонированного слоя с раствором, содержащим способные к восстановлению ионы Ag^+ .

Заслуживает внимания еще один эффект, обнаруженный при изучении свойств TiO_2 -фотослесев, не содержащих ионов благородных ме-

таллов. Оказалось, что контуры проявленных изображений и их оптическая плотность постепенно изменяются при хранении экспонированных непроявленных пленочных TiO_2 -слоев. Изображение вначале расплывается (если постепенно увеличивать перерыв между моментом экспонирования фотослоя и началом его проявления) и увеличивается площадь области потемнения, и далее размеры элементов изображения начинают уменьшаться и оно полностью исчезает. Это явление было подробно изучено, установлен вид кинетических кривых регрессии центров, ответственных за проявляемость экспонированных слоев, и определены кинетические параметры регрессии этих центров.

Свойства фотослоев на основе поликристаллического WO_3 и его пленок (Н.И. Кунцевич, С.А. Уточкина, Д.В. Свиридов) [18–20] в значительной степени сходны со свойствами слоев на основе TiO_2 и их ФЧ также очень сильно зависит от предыстории образцов оксида. Процесс гетерогенной сенсibilизации фотовосстановления ионов Ag^+ на поверхности WO_3 также схож с этим процессом, протекающим на поверхности TiO_2 .

В настоящее время можно высказать лишь самые общие соображения о природе фотографической чувствительности слоев на основе TiO_2 и других оксидов. Картина усложняется тем, что величина ФЧ определяется не только эффективностью фотохимических процессов, протекающих на поверхности частиц оксида, но и эффективностью процесса проявления, которая зависит от размера, концентрации и каталитической активности ЦП.

Рассмотренные результаты, а также обширный экспериментальный материал, полученный при изучении закономерностей формирования и роста частиц фотолитического серебра на поверхности TiO_2 , характера фотоэлектрохимических процессов на TiO_2 -электродах с различной предысторией, свойств восстановительных центров, образующихся при отсутствии ионов серебра или других металлов, формирующих ЦП непосредственно при облучении, а также других свойств (этот материал проанализирован в цитированных выше публикациях), позволяют сделать вывод о том, что величина ФЧ TiO_2 -слоев определяется несколькими факторами: эффективностью присоединения фотоэлектронов или электронов, предварительно уловленных дефектами поверхности, к восстанавливаемым ионам металла, формирующим ЦП, размером этих ЦП, эффективностью разделения в кристаллах пар электрон-дырка при поглощении световых квантов, и возможностью их локализации на различных участках поверхности оксида. Этому способствует энергетическая неоднородность поверхности, определяющая появление площадок сбора для электронов и дырок на поверхности частиц сенсibilизатора. Можно полагать, что при освещении в результате выхода дырок на поверхность кристаллов происходит разгиб зон на поверхности и это способствует

переходу на поверхность электронов, чему препятствует в отсутствие облучения наличие отрицательного энергетического барьера. Эти электроны улавливаются поверхностными ловушками, образуя центры, обладающие восстановительной активностью. При наличии на поверхности сорбированных ионов серебра или других способных легко восстанавливаться ионов металлов вслед за улавливанием электронов поверхностными центрами захвата происходит перенос их к восстанавливаемым ионам металла. Неоднородность поверхности способствует тому, что фотоэлектроны, переходящие на поверхность оксида, в основном улавливаются восстанавливаемыми ионами, локализованными на близком расстоянии друг от друга, что в свою очередь облегчает формирование устойчивых частиц серебра — центров проявления. Возможное установление равновесия между малоатомными нестойкими частицами (кластерами) серебра и поверхностными дефектами, способными в течение длительного времени локализовать на себе электроны, может способствовать повышению эффективности образования частиц серебра с достаточно большими размерами, обеспечивающими их стабильность.

При исследовании фотохимических процессов в системе WO_3-Ag^+ выяснилось, что в данном случае можно говорить о первоначальном образовании при облучении фотовосстановленных ионов W^{5+} на поверхности кристаллов WO_3 , которые далее восстанавливают ионы серебра.

К рассматриваемым гетерогенным светочувствительным системам, пригодным для получения фотографических несеребряных и серебряных изображений, примыкают и гетерогенные пленочные системы $CdHal_2-CuHal$, где $Hal-Cl$ и Br [23], в которых процесс фотовосстановления ионов Cd^{2+} до Cd^+ существенно интенсифицируется благодаря наличию в системе фазы другого галогенида, способной акцептировать дырки, а образование продукта фотовосстановления определяет возможность инициирования химического осаждения меди из растворов на кристаллы, содержащие эти продукты, способные вызывать восстановление ионов меди из раствора. Данные системы не представляют практического интереса для получения фотографических изображений из-за невысокой чувствительности фотослоев (не более 10^{-3} Дж·см⁻²), но интересны как примеры мало изученных в настоящее время гетерогенных систем, светочувствительность которых существенно возрастает благодаря этой гетерогенности.

Соединения висмута

Фотохимические превращения в соединениях висмута и свойства слоев на основе этих соединений изучались в 1980–1988 гг. Н.В. Логиновой и Г.П. Шевченко [1, 2, 24–26]. Было установлено, что светочувстви-

тельность характерна для оксихлорида и оксидбромида висмута, а также для большого ряда его твердых комплексных соединений. Конечным продуктом фотолиза является либо металлический висмут, либо продукт неполного восстановления ионов Bi^{3+} , который, по-видимому, включает в себя кластеры Bi_n^{m+} либо $(\text{Bi}_n\text{O}_m)^{p+}$. Частицы фотолитического висмута на поверхности кристаллов BiOBr , в отличие от частиц серебра, образующихся при фотолизе галогенидов серебра, легко коалесцируют с образованием хорошо ограниченных кристаллов висмута с размерами до микрона и больше. Характерно, что не существует четко выраженной корреляции между эффективностью фотолиза соединений висмута и ФЧ слоев на их основе. Соединения, практически не отличающиеся по эффективности образования продуктов фотолиза, могут отличаться на два-три порядка по величине ФЧ изготовленных на их основе фотослоев. Усиление скрытого изображения при проявлении обеспечивает образование видимого изображения при экспозициях в 10^4 – 10^6 раз меньших необходимых для появления видимого потемнения при облучении слоев.

Наиболее приемлемый носитель светочувствительности висмутовых слоев — оксидбромид BiOBr . Предельная ФЧ слоев на основе этого светочувствительного соединения составляет $5 \cdot 10^{-8}$ Дж·см⁻² и достигается посредством превращения первоначально сформировавшихся центров скрытого изображения в малые частицы серебра и последующего осаждения на них меди или висмута из растворов, содержащих редокс-пару $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Характерно, что висмутовые слои можно проявлять и за счет восстановления ионов Bi^{3+} , принадлежащих решетке светочувствительных кристаллов. При этом ФЧ достигает $5 \cdot 10^{-6}$ Дж·см⁻². Рассматриваемые фотослои обладают заметной чувствительностью и к видимой области спектра без введения в них спектральных сенситизаторов. Следует отметить, что слои на основе BiOBr по фотографической чувствительности сопоставимы с галогенидосеребряными слоями высокого разрешения.

Выполненное исследование указывает на то, что соединения висмута представляют интересный объект для исследования закономерностей глубокого фотолиза твердых веществ, которое до настоящего времени в основном сосредоточивается на выяснении закономерностей фотолиза соединений серебра.

3. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Результаты исследований различных аспектов проблемы химического осаждения металлов из растворов, выполнявшихся в нашем научном коллективе на протяжении последних тридцати лет, проливают он-

ределенный свет на ряд особенностей механизма реакций, протекающих при химическом осаждении. Здесь будут кратко рассмотрены только основные выводы по результатам исследования данного вопроса без изложения фактического экспериментального материала, на основании которого они были сделаны. Более подробно данный вопрос рассмотрен в книге [2], где обобщены полученные на тот момент результаты. Некоторые существенные итоги более поздних исследований, проливающих свет на механизм реакций ХОМ (Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова, Т.Н. Воробьева, Г.П. Шевченко, Л.С. Цыбульская, Д.Л. Руткевич, Е.В. Ракович и др.), рассмотрены в [27–60]. Закономерности формирования пленок из первоначально образующихся на наночастицах катализатора малых частиц осаждаемых металлов будут рассмотрены ниже (см. п. 4).

1. Существенное влияние на характер протекания реакции и морфологию продукта оказывает наличие или отсутствие каталитической активности у образующихся при восстановлении частиц металла по отношению к реакции восстановления его ионов. Хотя в большинстве случаев эти реакции катализируются образующимся твердым продуктом, т.е. носят автокаталитический характер, известны такие случаи, когда автокатализ твердым продуктом выражен слабо или вообще не проявляется (реакции восстановления свинца и хрома различными восстановителями, реакция восстановления висмута борогидридом, серебра гипофосфитом, золота при восстановлении его цианоауратных комплексов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ гипофосфитом и др.). Слабоавтокаталитический характер имеет реакция восстановления меди гипофосфитом.

Во всех этих случаях конечный твердый продукт восстановления — металл или оксид состоит из высокодисперсных частиц, размер которых в значительной мере зависит от возможностей и условий агрегации первоначально образующихся нанодисперсных частиц. При этом существенно, что лишь автокаталитические реакции обеспечивают локальное осаждение металла и соответственно пригодны не только для получения нанодисперсного металла в объеме раствора, но и для фотоселективного осаждения металлов при фотографическом проявлении и получении металлических рисунков. Наиболее удобными для этой цели являются упомянутые выше реакции восстановления ионов меди формальдегидом и в меньшей мере борогидридом, а также реакции восстановления ионов никеля гипофосфитом и борогидридом и различными производными боранов (аминоборан, гидразинборан и др.), способными существовать некоторое время в водной среде без разложения. Эти реакции сильно катализируются образующимися при их протекании твердым продуктом и рядом благородных металлов. Реакции восстановления борогидридом катализируются палладием, платиной, в меньшей мере — серебром и медью, реакции восстановления гипофосфи-

том — палладием и платиной (но не серебром), реакции восстановления формальдегидом — серебром, палладием, платиной и медью. Наши исследования и литературные данные указывают на то, что реакции восстановления водородсодержащими ионами ВН_4^- и $\text{Н}_2\text{РО}_2^-$ по существу представляют собою реакции дегидрирования ионов восстановителя и хорошо катализируются активными катализаторами реакций дегидрирования. В то же время на поверхности серебра не происходит каталитического осаждения этого металла при действии гипофосфита, ионы которого не подвергаются дегидрированию на этой поверхности.

Малой начальной скорости реакции самопроизвольного осаждения металлов при действии водородсодержащих восстановителей и соответственно стабильности раствора в отсутствие каталитически активной поверхности способствует наличие значительных кинетических затруднений в образовании первичных каталитически активных зародышей восстанавливаемого металла. Возможно, что на начальной стадии реакции образуются кластеры лишь частично восстановленного металла. Можно полагать, что при восстановлении ионов Ni^{2+} первоначально образуются кластеры Ni_n^{m+} , которые далее дополнительно восстанавливаются до Ni_n либо подвергаются диспропорционированию ($\text{Ni}^+ \rightarrow \text{Ni} + \text{Ni}^{2+}$).

2. Начальная стадия реакции химического осаждения различных металлов, приводящая к образованию и росту частиц твердой фазы в объеме раствора, описывается кинетическими уравнениями автокаталитических гетерогенных реакций

$$\alpha = kt^n \quad (1)$$

или

$$\alpha = k(t - t_0)^n, \quad (2)$$

где α — степень восстановления ионов металла, t_0 — длительность индукционного периода реакции.

Уравнение (1) описывает начальную стадию реакции восстановления Cu(II) , пока степень превращения Cu(II) не превышает 10–25% (в зависимости от температуры) со значением $n = 3,2\text{--}3,7$. В присутствии в растворе $\text{Cu(II)} + \text{НСОН}$ поверхностно-активных веществ (ПАВ), повышающих его стабильность, значение n уменьшается до 2. Это дает основание предполагать, что ПАВ блокируют часть поверхности растущих частиц.

Более глубокие стадии реакции не могут описываться уравнениями (1) и (2), так как в них не учитывается расходование реагентов и возможное прекращение роста частиц металла, обусловленное ингибированием их поверхности адсорбирующимися на ней компонентами среды.

Для описания кинетических кривых реакции, вплоть до глубоких ее стадий, протекающей в условиях избытка восстановителя, когда его

концентрация заметно не меняется во время реакции, а концентрация восстанавливаемых ионов уменьшается, можно использовать типичное для автокаталитических реакций образования твердой фазы уравнение

$$\alpha = I - e^{-kt^n}. \quad (3)$$

Величина n различна для разных систем. Уравнение (3) пригодно для описания кинетики восстановления Cu(II) формальдегидом до достижения $\alpha = 0,75$ при значении $n = 3,5$. Для описания кинетики реакции, приводящей к формированию частиц твердой фазы в объеме раствора, использовались и другие кинетические уравнения.

Следует отметить, что из-за сложности и многообразия влияния различных факторов на рост частиц металла на глубоких стадиях реакции описание процесса накопления частиц твердого продукта в растворе с помощью кинетических уравнений не дает однозначно интерпретируемой информации о механизме реакции.

Если реакция протекает на твердой поверхности, то после окончания периода свободного роста частиц металла, предшествующего формированию сплошной пленки, скорость реакции становится постоянной, но на ее величину оказывают влияние изменение концентрации реагентов в процессе реакции и часто наблюдающиеся эффекты ингибирования роста частиц металла адсорбирующимися на растущей поверхности металла компонентами среды раствора.

Получен обширный экспериментальный материал по брутто-кинетическим зависимостям скорости осаждения меди и никеля из растворов различных их комплексов от концентрации восстанавливаемых комплексов и восстановителя, pH раствора и других факторов. Эти данные важны для оптимизации составов растворов химического осаждения, пригодных для практического использования, и режимов этой операции, проливая при этом определенный свет и на механизм изучавшихся реакций.

3. Важнейшим фактором, определяющим возможность практического использования растворов химического осаждения как для получения металлических пленок на различных подложках, так и для фотографического проявления, является устойчивость этих растворов при хранении, и в особенности — в процессе их функционирования при химическом осаждении металла. Решение данной задачи посредством подбора лигандов восстанавливаемых ионов, формирующих более стабильные комплексы, неприемлемо, так как в этом случае изменяются термодинамические параметры реакции в неблагоприятную для ее протекания сторону.

Проблема стабилизации растворов ХОМ может быть эффективно решена путем введения в раствор ингибиторов процесса формирования малых частиц металла, способных катализировать реакцию его восста-

новления, которые при этом не влияют заметным образом на скорость каталитической реакции на поверхности подложки или в фотографическом слое. Обширные результаты выполненного в нашем коллективе исследования вместе с литературными данными позволяют говорить о трех возможных путях повышения стабильности растворов ХОМ.

- а) Добавление в раствор малых количеств органических соединений, способных хемосорбироваться на поверхности малых частиц твердого продукта восстановления, не вызывая при этом их разрушения, но не ингибирующих в заметной степени каталитическую активность малых частиц палладия, серебра и других благородных металлов, которые обеспечивают локальное химическое осаждение металла. К числу таких стабилизаторов растворов, содержащих в качестве восстановителя борогидрид и формальдегид, относится большой ряд органических соединений, содержащих сульфогидрильные и тиоловые группы, а также азотсодержащие соединения (нитробензимидазол, производные пиримидина, триазины и др. соединения).
- б) Проведение реакции в присутствии в растворе ХОМ многих ПАВ при их концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Реакция ХОМ в объеме раствора в данном случае начинается внутри мицелл, куда затруднен доступ одного из реагентов. После достижения осаждаемыми частицами достаточно большого размера, превышающего размер мицелл, частицы выходят за их пределы и ингибирующее действие ПАВ существенно ослабляется. Зато поверхность частиц, находящихся за пределами мицелл, может ингибироваться различными компонентами среды и новые частицы металла снова образуются в объеме мицелл. Мицеллы не могут тормозить заметным образом каталитическое восстановление ионов металла на поверхности растущей пленки и в объеме фотослоя и поэтому не препятствуют протеканию локального осаждения металла.
- в) Стабильность растворов ХОМ может заметно повышаться, если через их объем во время эксплуатации продувается кислород. Его окислительная активность достаточна для того, чтобы разрушить образующиеся в объеме раствора малые кластеры восстанавливаемого металла, но реакция на поверхности растущей пленки и в фотослое не тормозится заметным образом. Стабилизирующее действие могут оказывать и некоторые неорганические окислители.

Многие добавки, стабилизирующие растворы, которые содержат такие трудноокисляющиеся восстановители, как борогидрид, оказываются не активными по отношению к растворам, содержащим обратимо функционирующие восстановители, в частности восстановители, используемые в составе растворов серебряного фотографического проявления, что создает дополнительные трудности при подборе стабилизаторов растворов ХОМ.

Прогнозирование эффективности действия стабилизирующих добавок в настоящее время не может быть осуществлено на основе теоретических соображений, и при обосновании состава стабильных и активных растворов химического осаждения различных металлов требуется проведение специального обширного экспериментального исследования.

4. Не вызывает сомнения, что многие реакции химического осаждения металлов протекают по электрохимическому механизму.

Анодное окисление восстановителя во многих случаях является лимитирующей стадией, определяющей скорость реакции ХОМ. На большом экспериментальном материале показано, что существует корреляция между влиянием различных факторов на скорость анодного окисления восстановителя и скорость восстановления металла, хотя прямое количественное соответствие между этими двумя параметрами отсутствует. Как правило, добавки, тормозящие процесс выделения металла, тормозят анодное окисление восстановителя.

Однако не вызывает сомнения, что кинетическая заторможенность катодного процесса также может служить фактором, определяющим возможность локального восстановления ионов металла на поверхности уже сформировавшихся частиц этого металла или металла другой химической природы. Снижение перенапряжения при электрохимическом осаждении никеля и серебра на частицы серебра, как показало выполненное исследование, позволяет проводить локальное электрохимическое осаждение металлов на участки поверхности полупроводниковых электродов, содержащих малые частицы серебра.

Рассмотрение особенностей реакций восстановления металлов в рамках электрохимической модели этих процессов усложняется тем, что анодная стадия реакции может заметно влиять на катодную и наоборот. Конкретные данные по этому вопросу приведены в цитированных выше работах.

Следует отметить, что характер взаимного влияния анодной и катодной стадий окислительно-восстановительного процесса в случае сложных реакций, сопровождаемых глубокой деструкцией ионов (молекул) восстановителя (реакции восстановления борогидридом, формальдегидом и др.), может быть гораздо более сложным, чем при реакциях, идущих в условиях незначительного отклонения от равновесия, как это характерно для проявления галоидосеребряных фотослоев. Во-первых, взаимное влияние анодной и катодной стадий носит неединообразный характер для различных реакций. Во-вторых, на электрохимический механизм реакции могут накладываться и неэлектрохимические параллельно идущие процессы, представляющие собой перегруппировки внутри комплексных ионов, адсорбированных на поверхности твердой фазы. Роль последних может быть особенно значительной на начальной стадии процесса фор-

мирования и роста малых частиц металлов в объеме раствора, когда вообще трудно говорить об анодной и катодной стадиях реакции из-за отсутствия возможности для их пространственного разделения. Сложный характер механизма реакций ХОМ, наличие взаимного влияния катодной и анодной стадий реакции при реализации электрохимического механизма, возможное протекание реакции и по неэлектрохимическому механизму обуславливают то, что только в частных случаях можно обнаружить соответствие между скоростью реакции и ее термодинамическими параметрами.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает состав восстанавливаемых комплексов металла. Было обнаружено, что реакция восстановления никеля борогидридом протекает с существенно большей скоростью при введении в раствор других лигандов — ацидного типа и аммиака, чем в тех случаях, когда в растворе находятся только аммиачные или ацидные комплексы. Это обусловлено существенно большей электроактивностью (большей скоростью электрохимического восстановления) смешанных комплексов, содержащих во внутренней сфере несколько молекул NH_3 , по сравнению с комплексами $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и комплексными ионами, содержащими лишь ацидные лиганды. Кинетические факторы существенным образом сказываются и на восстановлении комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ редокс-парой $\text{Ti}(\text{III})/\text{Ti}(\text{IV})$. В растворе, содержащем $\text{Ni}(\text{II})$ или $\text{Co}(\text{II})$ и в качестве лиганда этилендиаминтетрауксусную кислоту, нитрилтриуксусную кислоту и другие комплексоны, восстановления до металла — никеля, кобальта — практически не происходит, в то время как добавление в этот раствор аммиака приводит к существенному увеличению скорости реакции, не влияя при этом на величину ΔE системы. Получен и ряд других результатов, характеризующих роль химического окружения восстанавливаемых ионов в реакциях ХОМ.

Существенно, что некоторые лиганды не только влияют на кинетические особенности восстановительного процесса, приводящего к образованию конечного продукта реакции, но, кроме того, могут повлиять на состав твердого продукта. Восстановление меди формальдегидом из глицератных, тартратных и некоторых других растворов сопровождается пассивацией поверхности растущих пленок меди, что обусловлено образованием параллельно с основным продуктом — металлом и оксида меди (I), в то время как при использовании трилонатных растворов пассивации не происходит. Компоненты растворов ХОМ, выполняющие различные функции либо образующиеся в качестве продуктов реакции, нередко вызывают пассивационные явления, приводящие не только к уменьшению скорости реакции, но и к ее полному прекращению. Эффекты ингибирования вызывают затруднения в получении достаточно толстых — порядка микрон —

пленок металлов, и подбор реакционной среды для получения толстых пленочных слоев металлов хорошего качества иногда представляет собою сложную экспериментальную задачу, для решения которой необходимо изучать ингибирующее действие различных компонентов реакционной среды, включая лиганды, входящие в состав восстанавливаемых комплексов.

При протекании реакций химического осаждения металлов на стадии катализа их инородными металлами — центрами осаждения — могут возникать гальванические пары, которые существенным образом влияют на кинетику реакции, пока реагенты имеют доступ не только к поверхности образующегося в результате реакции металла, но и к поверхности частиц металла-катализатора. Именно такие гальванические пары определяют возможность осаждения золота на поверхности никеля, когда анодное окисление восстановителя — гипофосфита происходит на поверхности никеля, а восстановление Au(I) — на поверхности частиц золота. Заслуживают упоминания в связи с рассматриваемым вопросом и результаты электронномикроскопического исследования, согласно которым висмут равномерно осаждается на поверхности частиц серебра (частицы проявленного серебра в галогенидосеребряном фотослое) при реакции $\text{Bi(III)} + \text{Ti(III)} \rightarrow \text{Bi} + \text{Ti(IV)}$, в то время как медь, продукт аналогичной реакции с участием Ti(III), осаждается в виде единичной частицы на поверхности частицы серебра. Причиной локального осаждения меди на серебре является то, что процесс восстановления Cu(II), протекающий по электрохимическому механизму, в условиях выполнявшегося эксперимента начинается со значительным перенапряжением, в отличие от выше рассмотренного осаждения висмута. В результате образуется гальваническая пара медь-серебро, которая обеспечивает протекание процесса $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}$ на поверхности меди, в то время как окисление восстановителя $\text{Ti(III)} - e \rightarrow \text{Ti(IV)}$, по-видимому, может протекать и на серебре.

5. Можно полагать, что отличие механизма реакции на поверхности очень малых и имеющих больший размер частиц катализатора может быть причиной изменения каталитической активности как частиц-центров осаждения, так и частиц восстанавливаемого металла после достижения ими определенного размера. Наличие минимального размера частиц катализатора, меньше которого они не выполняют роли центров локализации продукта восстановления, кроме сказанного, связано и с неустойчивостью частиц металла малого размера в реакционной среде.

В случае реакций, протекающих в условиях, близких к равновесным (к таким реакциям относятся реакции с участием редокс-пар типа Ti(III)/Ti(IV)), нестабильность малых частиц может определяться их химическим взаимодействием (окислением) с окисленной формой реагента, используемого в качестве восстановителя. В случае же реакций восстановле-

ния, протекающего в неравновесных условиях, в системе могут реализоваться равновесия с участием воды, лигандов, присутствующих в растворе, и кислорода. Поэтому вопрос о стабильности малых частиц металла не может быть решен лишь с учетом величины соотношения между редокс-потенциалом частицы малого (кластерного) размера образующейся металлической фазы и редокс-потенциалом системы исходная-окисленная форма восстановителя. Именно поэтому в настоящее время невозможно на основании простых соотношений без выполнения специального эксперимента оценить влияние размера частиц металла на их каталитическую и автокаталитическую активность в конкретных реакциях.

Дополнительным усложняющим фактором является то, что по мере увеличения размера малых частиц металла его активность в реакциях ХОМ может уменьшаться и исчезать как следствие накопления ингибирующих примесей на поверхности растущих частиц. Конкретные примеры влияния размеров частиц серебра и палладия на их активность в рассматриваемых реакциях приведены в цитированных в начале параграфа работах.

6. Основной реакции восстановления ионов металла при протекании рассматриваемых процессов во многих случаях сопутствуют параллельно идущие реакции, которые оказывают влияние как на выход основного продукта, так и на его химический состав и структуру. Прежде всего следует назвать стадии реакции, ведущие к образованию водорода, выделение которого всегда сопутствует восстановлению химически активных металлов, стоящих левее водорода в ряду напряжений (восстановление никеля, кобальта, железа). При восстановлении железа в растворе, содержащем в качестве восстановителя комплексы титана (III), его выход составляет всего лишь несколько процентов от суммарного выхода продуктов реакции восстановления, основным же продуктом в данном случае является водород. Эффективность выделения водорода в результате восстановления воды определяется величиной каталитической активности твердого продукта. При переходе от железа к продукту его соосаждения с никелем соотношение выходов водорода и металла резко уменьшается.

Водород образуется и при восстановлении названных выше металлов борогидридом и гипофосфитом как результат также параллельно протекающей каталитической реакции разложения борогидрид- и гипофосфит-ионов. Образование водорода может неблагоприятным образом сказаться на качестве формируемых металлических покрытий, обуславливая появление в них нанопор, что делает необходимым специальное изучение данного вопроса при разработке технологических процессов получения металлических пленок с использованием реакций ХОМ.

Наряду с образованием водорода, при восстановлении борогидридом и гипофосфитом никеля, кобальта и железа в обязательном порядке

с ними соосаждается то или иное, но всегда ощутимое количество соответственно бора или фосфора. Это вызывает затруднения кристаллизации металла и приводит (при достаточном содержании бора и фосфора) к образованию аморфных металлов (по существу, сплавов металла с бором или фосфором). Протекание рассматриваемых процессов исключает возможность получения никеля и его аналогов в чистом виде при использовании названных восстановителей, но оказывается полезным в том отношении, что аморфные металлы обладают рядом ценных в практическом отношении свойств (см. п. 4).

Сложный многостадийный характер имеет процесс восстановления вольфрамат- и молибдат-ионов, сопровождающий восстановление ионов Ni^{2+} при совместном химическом осаждении Ni-W и Ni-Mo. В этом случае W(VI) и Mo(VI) восстанавливается последовательно, и реакция может остановиться на стадии формирования оксида WO_x и MoO_x , где x — меньше 3. Сходным образом происходит и совместное осаждение никеля и вольфрама и молибдена при электрохимическом их восстановлении [61–64]. По данным, полученным при изучении спектров РФЭС продукта совместного электровосстановления Ni(II) и WO_4^{2-} , в определенных условиях этот продукт может содержать вольфрам в степенях окисления +6, +5, +2, 0. Сказанное свидетельствует о том, что совместное осаждение может позволить получать не только металлы, их сплавы и продукты, содержащие соосажденный бор или фосфор, но и композиты, содержащие наряду с металлическими фазами ультрадисперсный оксид. Такой продукт образуется и при совместном электрохимическом восстановлении никеля и меди с оловом. Во всех случаях содержанием частично восстановленных соединений многовалентных металлов можно управлять, изменяя состав реакционной среды (состав электролита) и условия восстановления.

Заметим, что химического и электрохимического восстановления ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} практически не происходит в растворах, не содержащих способных к восстановлению соединений Ni(II) и некоторых других металлов, хотя термодинамически эти реакции возможны. Можно полагать, что в данном случае имеет значение тот факт, что вольфрам и молибден, а тем более их оксиды, образующиеся в качестве промежуточных или конечных продуктов восстановления, не обладают каталитической активностью в реакции, связанной с окислительным превращением ионов восстановителя. Вовлечение этих ионов в процесс восстановления в значительной мере связано с наличием в зоне реакции катализирующей реакцию никеля. Кроме того, возможно, имеет значение и то, что в процессе реакции образуется активный атомарный водород. Исследование показало, что вовлекаются в реакцию восстановления ионы GeO_3^{2-} при их совместном восстановлении с Ni(II) и при этом образуются твердые растворы Ni-Ge, которые могут содержать до 30 ат.% германия.

7. В заключение проведем сопоставление закономерностей реакции химического осаждения металлов, рассматриваемых в данной статье и протекающих при фотографическом проявлении галогенидосеребряных слоев, которые рассматриваются в статье [10] в данном сборнике. Хотя формально реакция, ответственная за проявление фотографических слоев, может трактоваться как процесс восстановления твердого галогенида серебра, катализируемый фотолитическими центрами — малыми частицами серебра, однако, по существу, основным агентом, участвующим в нем, являются комплексные ионы серебра, переходящие в раствор в зоне реакции, хотя непосредственно твердофазная реакция восстановления ионов Ag^+ также может протекать. Заметим, что, несмотря на большой объем имеющейся в литературе информации о проявлении фотослоев, до настоящего времени нет полной ясности в отношении конкретного вклада в процесс проявления параллельно протекающих реакций с участием компонентов раствора и твердой фазы. Поскольку первый тип реакций, несомненно, протекает, то можно считать, что это не что иное, как реакция химического осаждения в растворе, протекающая с участием малой концентрации восстанавливаемых ионов, причем скорость реакции может даже лимитироваться скоростью поступления в раствор ионов серебра из микрокристаллов галогенида.

В наших исследованиях уделялось определенное внимание установлению закономерностей химического осаждения серебра из растворов физических проявителей для сопоставления их с закономерностями, характеризующими химическое осаждение благородных металлов. Обращает на себя внимание то, что фотографическая чувствительность изучавшихся в нашем коллективе фотослоев, как правило, меньше при несеребряном проявлении (см. выше), хотя в ряде случаев она оказывалась сопоставимой с достигаемой при серебряном физическом проявлении (фотослои на основе пленочных структур $\text{Ag}(\text{Cu})\text{-PbI}_2$, висмутовые слои, проявляемые в медном проявителе, содержащем в качестве восстановителя комплексы титана (III)). В то же время предельная для слоев физического проявления чувствительность сопоставима лишь с этим параметром галогенидосеребряных слоев высокого разрешения, характеризующихся чувствительностью, на три порядка уступающей крупнозернистым галогенидосеребряным слоям с невысоким разрешением — рекордсменам среди всех известных фотографических слоев.

Существует три причины особого места галогенидосеребряных слоев среди слоев с другими носителями светочувствительности. Во-первых, в галогенидосеребряных слоях на стадии их синтеза удается создать очень малые частицы серебра (малоатомные его кластеры) — предцентры скрытого изображения, которые при экспонировании, пре-

вращаясь в центры скрытого изображения (центры проявления), по существу, только увеличивают свой размер за счет перераспределения серебра между центрами, подвергающимися фотохимическому разрушению, и другими центрами, увеличивающими свой размер. В фотослоях физического проявления, не содержащих галогенида серебра, как показало выполненное нами исследование, невозможно известными приемами создать такие предцентры, которые могли бы сохраняться скольконибудь длительное время. Во-вторых, в микрокристаллах галогенида серебра образуется очень малое количество центров проявления (ЦП) — до одного центра на микрокристалл с размерами до нескольких микрометров, что обусловлено существованием в этих микрокристаллах условий для эффективного концентрирования фотолитического серебра, не характерного для других систем, в которых формируются при действии света частицы серебра. Эта особенность образования ЦП определяет возможность существования фотографических высокочувствительных слоев, в которых концентрация ЦП составляет величину порядка 10^8 см^{-2} . В то же время в других серебряных и несеребряных фотографических системах, включая и изучавшиеся в нашем коллективе, концентрация ЦП составляет не менее 10^{10} – 10^{11} см^{-2} . Это явно избыточное количество ЦП для обеспечения эффективного концентрирования поглощенной энергии излучения на относительно малом количестве “площадок сбора”.

В-третьих, ЦП минимального размера в галогенидосеребряных фотослоях содержат всего лишь четыре-пять атомов серебра, причем стабильность ЦП повышается за счет взаимодействия с решеткой галогенида, с кластерами сульфида серебра, формирующимися в фотоэмульсионных микрокристаллах в процессе приготовления фотослоев, и адсорбированной желатиной, существенно тормозящей окисление малых частиц серебра под влиянием компонентов среды и кислорода.

Таким образом, негалогенидосеребряные фотографические системы с физическим серебряным и тем более несеребряным проявлением не могут конкурировать с галогенидосеребряными слоями по предельной величине достигаемой светочувствительности. Однако во многих случаях большая чувствительность не нужна, а при проведении фототехнологических процессов, связанных с селективным осаждением металлов, она может даже создавать определенные технологические трудности. Поэтому негалогенидосеребряные системы вполне конкурентоспособны в ряде технологических областей с галогенидосеребряными и, кроме того, могут обеспечивать несвойственную галогенидосеребряным системам функцию носителей светочувствительности в фототехнологических процессах.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СПОСОБАМИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, ОСАЖДАЕМЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПОДЛОЖКИ. ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Важным результатом выполненных и выполняемых в настоящее время исследований в рассматриваемой в статье области являются разработка физико-химических и препаративных принципов и создание конкретных методов осаждения ряда металлов и сплавов на различные подложки с использованием для этого процессов химического и электрохимического восстановления, а также изучение их структуры и свойств, в основном касающихся оценки возможностей и перспективы практического применения в качестве защитных, функциональных и декоративных покрытий. В то время как электрохимическое осаждение может производиться только на проводящие подложки, химическое осаждение может протекать как на проводящие, так и на непроводящие подложки, причем необходимым условием для осуществления этой операции является способность подложки катализировать реакцию восстановления или химически взаимодействовать с восстанавливаемыми ионами (в том числе и за счет образования частиц восстанавливаемого металла в результате реакции вытеснения его ионами более химически активного металла подложки). В случае диэлектрических подложек необходимо предварительно нанести на поверхность частицы, катализирующие реакцию восстановления, или реагенты, обеспечивающие образование этих частиц при контакте подложки с раствором, из которого проводится осаждение.

В выполнявшихся в нашем коллективе исследованиях электрохимическое осаждение производилось на металлические подложки, химическое же — чаще всего на диэлектрические. В этой связи возникла необходимость в систематическом изучении не только начальной стадии формирования осаждаемых пленок на частицах катализатора, но и особенностей процессов формирования частиц катализатора на различных подложках.

Объектами исследования являлись пленки меди, никеля с соосажденным бором, ряда сплавов меди и никеля, а также пленки золота. Часть этого рода пленок, а также пленки сплавов олова получались и путем электрохимического восстановления.

Исследования в рассматриваемом направлении выполнялись и выполняются под руководством Т.Н. Воробьевой, Т.В. Гаевской, Л.И. Степановой и рассмотрены в [2, 6], в диссертациях Л.С. Цыбульской (1986), И.Н. Новоторцевой (1996), Е.В. Ракович (1996), а также в ряде публикаций последних лет [61–105].

Осаждение на диэлектрические подложки

Хотя основная цель исследований в данном направлении — выявить условия фотоселективного осаждения металлов из растворов на непроводящие подложки, но параллельно также изучались и особенности неселективного осаждения, приводящего к образованию металлических покрытий с толщиной от долей до нескольких десятков микрометров.

Рассмотрим изученные особенности начальных стадий формирования неселективно и селективно осаждаемых пленок меди и никеля. Результаты этого исследования рассмотрены в [65–77].

Первая стадия процесса заключается в обработке поверхности подложки, обеспечивающей ее чистоту, придание гидрофильных свойств и формирование определенного требуемого микрорельефа, что важно для повышения адгезии осаждающейся пленки к подложке. Повышению адгезии способствует также наличие на поверхности последней или появление при обработке ионообменных групп, способствующих связыванию ионов металла, адсорбирующегося из раствора, и образованию в дальнейшем связей $\text{Me}-\text{O}$. Были разработаны методики поверхностной подготовки разнообразных, в основном полимерных подложек к последующему осаждению на них металла из раствора.

Вторая стадия процесса осаждения металла заключается в нанесении на подложку раствора активатора, который обеспечивает образование частиц катализатора на поверхности либо до начала операции восстановления осаждаемого металла, либо на начальной стадии этого процесса. Наиболее подробно изучался процесс формирования центров осаждения за счет последовательного нанесения на поверхность растворов соединений олова (II) и палладия (II), что приводит к образованию малых частиц Pd за счет реакции: $\text{Sn(II)} + \text{Pd(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)} + \text{Pd}$. Возможность фотохимического окисления Sn(II) до Sn(IV) перед нанесением раствора Sn(II) позволяет использовать этот прием для селективного осаждения металлов. Технологические аспекты фотоокисления соединений Sn(II) подробно изучены в наших работах.

Фотоселективное осаждение может быть обеспечено и при использовании для активации смеси, содержащей ионы ферриоксалата и палладия или меди. Разработано и несколько методов активации подложек, обеспечивающей неселективное осаждение меди: посредством осаждения на подложку слоя полисульфида меди, а также посредством формирования частиц меди или соединения Cu(I) за счет реакции восстановления Cu(II) ионами Fe(II).

Исследование показало, что очень существенное значение имеет концентрация образующихся частиц катализатора и равномерность их рас-

пределения по подложке. Активирующий раствор позволяет обеспечить не только неселективное, но и селективное осаждение металлов в том случае, если в нем содержатся продукты частичного гидролиза хлорида Sn(II). Желательно, чтобы в результате гидролиза при хранении растворов могли образовываться золи гидроксохлоридов с размерами частиц 2–3 нм, но не более. Эти частицы, адсорбирующиеся из раствора, а также формирующиеся в результате гидролиза адсорбированных соединений Sn(II) на подложке, создают здесь островковую пленку, состоящую из агрегатов размером около 20 нм. Наличие на поверхности подложки ионообменных групп способствует повышению адгезии продуктов гидролиза к подложке, эти продукты проникают и в нанопоры подложки. Длительный гидролиз в растворе вызывает образование золя, содержащего трехмерные частицы продуктов гидролиза с размером в несколько десятков нанометров. Это неблагоприятно сказывается, с одной стороны, на адгезии осаждаемого металла, с другой — на полноте фотоокисления Sn(II) до Sn(IV) на стадии фотоактивирования подложки (часть Sn(II) оказывается внутри глобул активатора, что при соприкосновении их с раствором Pd(II) приводит к образованию вуали из частиц палладия на тех участках подложки, куда не должен осаждаться металл из раствора). При обработке подложки, содержащей продукты гидролиза Sn(II), в растворе, содержащем ионы Pd(II), наночастицы палладия формируются не только на необлученных участках поверхности подложки, но и в нанопорах полимерной пленки, куда проникли частицы оловосодержащего золя.

Осаждение никеля или меди на завершающей стадии формирования металлической пленочной структуры (исследовался процесс осаждения металла на поверхность полиимида) происходит на участки поверхности с нанесенными частицами палладия, причем наночастицы осаждаемого металла с размером в несколько нанометров обнаруживаются и в подповерхностном слое пленки. При этом образуется слой нанокompозита “полимер — малые частицы палладия, осажденного металла и гидроксосоединения олова”. Толщина этого слоя при осаждении металла на поверхность полиимида — около 30 нм. Первоначально островковая пленка меди и никеля состоит из наночастиц с размерами около 20 нм. Концентрация этих частиц и соответственно расстояние между ними определяется концентрацией осадившихся частиц золя гидроксосоединения олова на поверхность подложки и сформировавшихся здесь частиц палладия, и поэтому при недостаточной концентрации частиц катализатора и больших средних расстояниях между этими частицами расстояние между растущими частицами осаждаемого металла оказывается слишком большим для того, чтобы при химическом осаждении обеспечивалось образование пленок металла хорошего качества.

Важно отметить, что хорошая адгезия между осаждаемой пленкой металла и подложкой обеспечивается образованием описанного пленочного нанокompозита. Его структура существенно сказывается на адгезии, причем большая концентрация неорганических компонентов в полимерной матрице может вызвать ухудшение механических свойств поверхностного слоя полимера и соответственно привести к уменьшению адгезии осаждаемого металла.

Можно полагать, что пленки нанокompозита образуются и при осаждении металла из раствора на активированную поверхность керамик и тонких пленок оксидов, формирующихся при низкой температуре, подобно тому как это происходит в поверхностном слое пленок полиимида, и что их образование определяет в значительной степени величину адгезии металла к подложке.

В тех случаях, когда производится неселективное осаждение металлов, требования к размерам частиц продукта гидролиза могут быть менее жесткими, но количество этих частиц на активируемой поверхности и их размеры в этих случаях заметно влияют на структуру адгезионного слоя и на величину адгезии.

Мы не будем рассматривать особенности формирования адгезионного слоя на различных полимерных и неорганических подложках при использовании беспалладиевых активаторов, лишь подчеркнем, что состояние частиц активатора, концентрация этих частиц и их химическая природа существенно влияют на адгезию к подложке и морфологию осаждающихся пленок.

Пленки никеля и его сплавов

В литературе достаточно подробно рассмотрены сведения о пленках никеля, получаемых из растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит. Наши исследования дополняют литературные данные о никелевых пленках, достаточно полно характеризуя особенности синтеза, структуры и свойств пленок, осаждаемых из растворов, содержащих в качестве восстановителя борогидрид, и проливая свет на особенности формирования некоторых никелевых сплавов в гипофосфитных растворах. Сведения, относящиеся к этим пленкам, рассмотрены в [2, 50, 52, 54, 58, 78–86]. Данные об электрохимически осажденных пленках никель-бор приведены в [84, 87–94].

Электрохимическое осаждение Ni-B производилось из растворов, содержащих стабильное в растворах производное гидрида бора — декагидридоклозодекаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, которое для этих целей ранее практически не использовалось. Было показано, что как при химичес-

ком, так и при электрохимическом осаждении никель соосаждается с бором — продуктом каталитического разложения появляющихся во время реакции промежуточных нестойких гидридных соединений бора. При химическом восстановлении содержание бора в пленках можно регулировать в пределах 12–26 ат.%, причем, в основном, путем изменения состава содержащихся в растворе лигандов и стабилизирующих добавок. Содержание бора в электролитических пленках можно регулировать в пределах 0–30 ат.%. Пленки, содержащие менее 16 ат.% бора при электрохимическом осаждении и менее 20 ат.% при химическом осаждении, — кристаллические. Пленки с большим содержанием бора рентгеноаморфны, и их можно относить к классу так называемых аморфных металлов, изучению которых в последние десятилетия уделяется много внимания. Эти металлы, благодаря своим специфическим свойствам, представляют значительный практический интерес. При рентгенографическом исследовании установлено, что размеры областей когерентного рассеяния для пленок кристаллического никеля уменьшаются при увеличении содержания в них бора от 30 нм (химически осажденные пленки) и 10 нм (электрохимически осажденные) до 3–4 нм и менее. При прокаливании происходят кристаллизационные процессы, приводящие к образованию боридов Ni_3B и Ni_2B в разных соотношениях в зависимости от температуры и условий прогрева. Систематически исследовались механические свойства, контактное электросопротивление и коррозионная устойчивость пленок различного состава, что позволило выявить возможности и условия широкого варьирования этих параметров пленок, определяющих перспективность их практического использования в качестве электроконтактов, твердых покрытий, коррозионностабильных электропроводящих материалов. Обнаруженная высокая коррозионная стойкость сплавов Ni-B, сопоставимая со стойкостью пленок золота в условиях испытаний печатных плат, позволяет использовать пленки Ni-B взамен золотых при производстве этих изделий. Разработанные в нашем коллективе технологические процессы изготовления такого рода печатных плат нашли промышленное применение.

Интерес представляют полученные в нашем коллективе результаты, указывающие на то, что даже малые количества ультрадисперсного алмаза (размеры областей когерентного рассеяния — порядка 3–5 нм) заметно упрочняют никелевые покрытия, повышая их износостойкость, причем это связано, главным образом, с изменением микроструктуры осаждающегося никеля под влиянием соосаждаемых нанокристаллов алмаза.

Дополнительные и весьма значительные возможности регулирования свойств пленок сплавов на основе никеля открывает включение в их состав ряда соосаждаемых с никелем других металлов и их оксидов. Систематичес-

ки исследовались пленки, представляющие собою продукты химического (восстановитель — гипофосфит) и электрохимического соосаждения никеля с вольфрамом и молибденом [58, 61–64, 85, 86], а также продукты электрохимического соосаждения никеля и олова [95], никеля и серебра [96].

Химически осажденные продукты, кроме соответственно вольфрама или молибдена, содержат как обязательный компонент фосфор, но в меньшем количестве, чем в случае осаждения никеля без добавок других металлов. Что касается соосаждающихся вольфрама и молибдена, то в зависимости от условий проведения реакции и состава раствора они входят в состав пленки либо в виде твердого раствора (Ni–W или Ni–Mo), либо, кроме этого, в виде оксидов (WO_x , MoO_x).

Содержание соосаждаемых W и Mo (в виде металлов и оксидов) может достигать соответственно до 27–28 и 33–34 ат.%, причем увеличению их содержания способствует увеличение концентрации ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} в растворе и наличие в нем ионов NH_4^+ . Относительное содержание оксидов в рассматриваемых пленках очень существенно зависит от наличия и концентрации в растворе, из которого проводится осаждение, ионов аммония: пленки системы Ni–W включают оксиды, если они осаждаются из цитратных растворов, не содержащих ионов NH_4^+ , которые способствуют более глубокому восстановлению WO_4^{2-} -ионов. В пленках сплавов Ni–Mo оксиды появляются не только при отсутствии ионов NH_4^+ в растворе, но и при большой концентрации этих ионов, наличие которых в растворе может приводить к такому сильному торможению восстановления ионов Ni^{2+} , что никель вообще перестает осажаться, а образуется тонкая пленка MoO_x . Наличие оксидных компонентов в сплавах тормозит их кристаллизацию и определяет возможность получения рентгеноаморфных систем. Ультрадисперсный неупорядоченный продукт получается и в том случае, если электроосаждение сплавов производится при использовании импульсного тока.

Обращает на себя внимание тот факт, что как вольфрам, так и молибден в условиях их химического и электрохимического соосаждения с никелем образуют с последним твердые растворы неравновесного состава (растворимость в Ni, соответствующая диаграмме состояний, составляет для W — 11–13% и для Mo — 15–17%), причем нагревание сплавов Ni–W вплоть до температуры 900°C не приводит к их распаду с выделением избыточного вольфрама. Система Ni–W представляет собою чрезвычайно термически стабильный твердый раствор неравновесного состава. (Система Ni–Mo под этим углом зрения не изучалась.) Этот факт заслуживает специального внимания с учетом важности получения термически стабильных сплавов, содержащих большое количество вольфрама, поскольку наличие этого металла очень существенно сказывается на свойствах сплавов. Проведенное исследование показало, что сплавы не-

которых составов, получаемые разработанными у нас методами, по микротвердости и износостойкости сопоставимы со свойствами твердого электролитического хрома.

Дополнительные возможности для улучшения механических свойств рассматриваемых пленочных систем появляются, если на поверхность пленок нанести золь гидратированных оксидов, частицы которых проникают в поры, а при прогреве образуют тонкий оксидный слой, покрывающий поверхность сплава. Этот результат ставит на повестку дня дальнейших исследований вопрос о создании композитных пленочных систем, содержащих нанодисперсный оксид, включающийся в металлическую матрицу в процессе ее формирования при электровосстановлении ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} и совместном восстановлении этих ионов с другими ионами.

Пленочные структуры никель-олово, как показало исследование, практически невозможно получать посредством химического восстановления, по-видимому, из-за пассивации поверхности катализатора — частиц никеля образующимися в процессе реакции нерастворимыми соединениями олова. Однако совместное электрохимическое восстановление Ni^{2+} и Sn^{2+} происходит легко, приводя к образованию продуктов сложного фазового состава. В этих продуктах в зависимости от условий получения пленок и содержания в них никеля и олова обнаруживаются фазы этих металлов, интерметаллид Ni_3Sn_2 , а также в меньшем количестве другой интерметаллид Ni_3Sn_4 . Кроме того, в пленках присутствуют аморфные компоненты, содержащие как олово, так и никель и представляющие неполностью восстановленные оксиды, которые соосаждаются с нанокристаллами металлической составляющей пленки, образуя наноструктурированный композит. Существенно, что размер нанокристаллов в пленках сплава гораздо меньше, чем размер кристаллов в индивидуальных металлах, и составляет не более нескольких десятков нанометров. Покрытия Ni-Sn отличаются отсутствием пор даже при малой толщине — около 1 мкм и имеют декоративный внешний вид, а при наличии в них значительного количества олова обладают блеском. При этом существенно то, что эти пленки гораздо тверже, чем пленки отдельных металлов, и гораздо более изнаноустойчивы. Кроме того, они отличаются высокой коррозионной устойчивостью и растворимы лишь в соляной, серной и азотной кислотах, содержащих окислитель (пероксид водорода и др.). Под действием кислот вытравливается наиболее растворимая мелкозернистая составляющая пленок, в то время как каркас из интерметаллида остается неизменным.

Заслуживают внимания результаты выполненного в нашем коллективе исследования (А.В. Семешко), которое позволило разработать метод фотоселективного электрохимического осаждения различных метал-

лов в нанопоры анодных пленок оксида алюминия. Сущность этого метода заключается в том, что на поверхность оксидной пленки наносится тонкая пленка светочувствительного органического вещества, заполняющего поры, что приводит к торможению электрохимического осаждения металла. При экспонировании поры освобождаются и появляется возможность осаждения в них электровосстанавливаемого металла. Особенность структуры анодных пленок Al_2O_3 (поры в зависимости от режима анодирования могут иметь диаметр от 100–200 до 10 нм, а их концентрация — 10^9 – 10^{11} см⁻²) позволяет получать на них при электроосаждении металлов изображения с высоким разрешением. Возможно проводить селективное осаждение в нанопоры ферромагнитных металлов (кобальт и другие) и их композитов. Выдерживание пленок с полученным рисунком в горячих растворах вызывает герметизацию пор, что обеспечивает сохранность рисунка (селективно осажденной металлической структуры) в агрессивных условиях.

Пленки меди и сплавов на ее основе

Результаты исследования формирования и структуры пленок химически осажденной меди рассмотрены в [2, 6, 65–77, 97–100]. Электрохимическое же формирование пленок медных сплавов и свойства этих пленок стали изучаться в нашем коллективе недавно [101, 102]. Одна из основных целей химического осаждения меди заключалась в установлении возможности и условий получения толстых ее пленок (толщиной до нескольких десятков микрометров) на различных поверхностях, что было связано с определенными трудностями: как с сильной пассивацией поверхности этих пленок, так и с необходимостью создания условий для хорошей адгезии к подложкам без появления значительных напряжений на границе пленка — подложка. Дополнительные сложности были вызваны необходимостью того, чтобы раствор оставался стабильным как при хранении, так и во время функционирования, причем при температуре вплоть до кипения. В результате достаточно масштабного исследования для осуществления этой операции был обоснован состав нескольких ванн, которые позволяют получать пленки меди хорошего качества со скоростью 1–7 мкм/ч толщиной от долей микрометра до 30–40 микрометров. Обычно для получения качественных пленок с хорошей адгезией необходимо использовать два раствора осаждения: в первом выращиваются с малой скоростью тонкие пленки, обеспечивающие приемлемую адгезию, а далее во втором растворе производится доращивание пленок до необходимой толщины.

Первично образующиеся при химическом и электрохимическом осаждении частицы меди представляют собою нанокристаллы с размера-

ми 20–30 нм. Эти нанокристаллы в процессе роста пленки начинают соприкасаться с образованием зерен с размерами до 1–3 мкм, которые по форме могут быть сходными с кристаллами, но состоят из отдельных разориентированных на небольшие углы нанокристаллов с размерами областей когерентного рассеяния около 20–50 нм и более.

Можно полагать, что из-за низкой температуры и наличия адсорбированных примесей на поверхности сращивающихся нанокристаллов меди это сращивание не доходит до стадии образования больших сплошных кристаллов и останавливается на стадии формирования мозаичных образований, состоящих из ориентированных по отношению друг к другу нанокристаллов. Вопрос об условиях и механизме такого сращивания требует специального исследования. Характерно, что агрегация наночастиц, образующихся при формировании пленок никеля, не приводит к образованию кристаллоподобных конгломератов.

Разработанные технологические процессы получения химически осажденной меди нашли практическое применение для решения различных задач технологии радиоэлектронных устройств. Применение этих пленок может в дальнейшем существенно возрасти, в частности, при изготовлении металлизированных изделий из полимеров. Представляет интерес разработанная в нашей лаборатории методика металлизации сквозных и глухих отверстий при широком интервале соотношений диаметра отверстия и толщины подложки, в частности, для заполнения медью сквозных отверстий в керамических подложках, в том числе из нитрида кремния, а также в подложках из кварца и при создании вакуумноплотных токопроводов на поверхности кристаллов арсенида галлия. Толстые слои меди могут наноситься (и в том числе избирательно) на часть поверхности практически на любые щелочноустойчивые подложки с гарантией получения слоев с высокой электропроводностью и хорошей паяемостью.

Подобно электрохимически осажденным пленкам различных сплавов на основе никеля, рассмотренных выше, значительный как научный, так и практический интерес представляют пленки электрохимически осажденных сплавов на основе меди. Систематически исследовался в нашем коллективе процесс получения и структура пленок, относящихся к системе медь–олово. Эти пленки, подобно пленкам Ni–Sn, имеют сложный фазовый состав и относятся к разряду наноструктурированных гетерогенных систем, состоящих из отдельных зерен с размером 10–50 нм. При преобладании в пленках меди основным кристаллическим продуктом оказывается пересыщенный твердый раствор олова в меди, который может содержать до 9 ат.% Sn против 1%, соответствующего диаграмме состояний для этих сплавов. При преобладании в продукте осаждения олова система оказывается многофазной и в ней обнаруживается, как правило,

несколько фаз интерметаллических соединений — CuSn , Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn и др. В зависимости от условий электрохимического процесса олово восстанавливается либо полностью, либо только частично. В последнем случае в состав сплава входит в том или ином количестве нанопфаза SnO , что сказывается на свойствах пленок.

Интересной особенностью рассматриваемых сплавов, как и сплавов Ni-Sn , является то, что в них легко протекают диффузионные процессы, причем даже при комнатной температуре, что, в частности, обуславливает выравнивание концентрации осаждаемых металлов по толщине пленки, несмотря на то, что относительная скорость электроосаждения олова падает по мере увеличения толщины пленки. Легкость протекания диффузионных процессов в пленках обеспечивает возможность получения пленок сплавов, однородных по толщине, посредством послойного осаждения тонких слоев отдельных металлов.

В настоящее время проводится исследование особенностей электрохимического осаждения сплавов медь–цинк. Данные сплавы, как это установлено, по особенностям формирования, составу и размерам зерен образующейся наногетерогенной системы сходны с рассмотренными выше сплавами Ni-Sn и Cu-Sn .

Важный вывод из выполненного исследования заключается в том, что при совместном осаждении двух металлов образуются системы, состоящие из зерен меньшего размера по сравнению с зёрнами монометаллических пленок, причем этому способствует возможность неполного восстановления одного из компонентов.

В процессе выполнения исследования свойств тонких пленок меди, а также никеля были изучены особенности их химического оксидирования [103, 104], приводящего к образованию покрытий с высокой степенью черноты, поглощающих падающее излучение в широком спектральном диапазоне, причем эти покрытия могут сохранять электропроводность. Оптические свойства покрытий определяются их структурой: они состоят из наночастиц металла, покрытого слоем оксида. Специфические свойства этих пленочных слоев определяют перспективность их использования в солнечных батареях и коллекторах солнечной энергии, а также в качестве декоративных покрытий.

Пленки золота

В настоящее время в нашем научном коллективе проводится исследование (первые его результаты рассмотрены в [105]) процесса химического осаждения золота на никелевые и медные подложки из цианоaurатных растворов, широко используемых в технологии изготовления

электронных устройств. Как указывалось ранее, реакция восстановления дицианоаурата гипофосфитом практически не катализируется образующимся золотом и, по существу, представляет собою сочетание процесса вытеснения никеля золотом в раствор восстановления ионов дицианоаурата на поверхности никеля благодаря каталитическому действию последнего и образованию восстановленных нанокристаллов никеля в порах золотой пленки. Конечный продукт восстановления представляет собою наноструктурированную тонкую пленку золота толщиной до 0,5 мкм с поверхностным слоем AuCN, содержащую поры, заполненные наночастицами оксида никеля и AuCN. Особенности структуры пленок определяют их ценные функциональные свойства: хорошие защитные свойства и износостойкость при высокой адгезии золота к подложке.

5. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОНГЛОМЕРАТЫ

Условия формирования и свойства высокодисперсных продуктов реакций ХОМ изучаются в нашем коллективе с начала девяностых годов (Г.П. Шевченко, А.Л. Рогач, А.С. Суша, Е.В. Ракович и др.). Эти и более ранние работы [2, 34, 43–46, 50, 60, 106–112] позволили выявить общие возможности регулирования состава и дисперсности продуктов реакций ХОМ.

Не останавливаясь на содержании отдельных работ, приведем лишь основные выводы из выполненного исследования.

1. Имея в виду автокаталитический характер большинства реакций ХОМ, можно полагать, что при использовании этих реакций для получения дисперсного продукта реакции (порошков, золь) должны создаваться возможности регулирования размера частиц (нанокристаллов, частиц некристаллического продукта, например сплава никель-бор) в очень широких пределах. Однако существует два ограничения, обуславливающих трудности получения как очень малых частиц с размерами менее нескольких нанометров, так и нанокристаллов и единичных некристаллических частиц с размерами более 50 нм. Ограничения со стороны малых размеров связаны, во-первых, с нестабильностью очень малых частиц металла в водной среде из-за более отрицательного их редокс-потенциала и, во-вторых, с ярко выраженной склонностью очень малых частиц к коалесценции с образованием более крупных единичных частиц. Что же касается ограничений со стороны больших размеров, то они связаны, прежде всего, с существенным торможением роста частиц металла при увеличении их размера из-за ингибирования их поверхности, что существенно снижает возможности катализировать реакции ХОМ.

2. Эффекты ингибирования не препятствуют получению частиц серебра с размерами до нескольких сот нанометров при использовании в качестве восстановителей обычных компонентов проявляющих растворов типа метола, которые не подвергаются в процессе окислительно-восстановительных превращений глубокой деструкции, подобно ионам борогидрида, когда эффект катализа твердой поверхностью окислительно-восстановителя играет существенную роль.

3. В определенных условиях, выбор которых без предварительного экспериментального исследования оказывается довольно затруднительным, реакция восстановления ионов металла может приводить к образованию металлических нитей и дендритных структур. В литературе можно найти сведения только об одном таком процессе, который протекает при проявлении фотографических слоев и механизм которого до настоящего времени не изучен в достаточной степени. Наш научный коллектив смог наблюдать процесс формирования нитей серебра при фотохимическом восстановлении ионов Ag^+ в растворе, содержащем муравьиную кислоту. Кроме того, в настоящее время Г.А. Браницкий изучает процесс формирования макроскопических нитей и дендритов с длиной до нескольких сантиметров и диаметром от нескольких долей до нескольких миллиметров при восстановлении ионов Ag^+ металлической ртутью (результаты исследования пока не опубликованы).

Причины формирования металлических нитей пока могут быть рассмотрены только в предположительном плане. Можно полагать, что в данном случае играет роль, с одной стороны, существенное различие в эффективности ингибирования реакции восстановления ионов Ag^+ на поверхности различных граней кристаллов металла, с другой же стороны, снижение перенапряжения восстановления этих ионов на конце нити из-за локального повышения здесь концентрации электронов, переходящих в кристалл в процессе реакции.

Препаративные методики получения серебра в виде нитей с заданной структурой пока не разработаны. Более того, не всегда ясно, что собою представляет нить — монокристаллическое образование или же наноструктурированную систему ориентированных малых частиц металла.

4. При получении высокодисперсного металла существенное значение имеет агрегация первичных нанокристаллов или единичных некристаллических частиц, что затрудняет выполнение операции синтеза высокодисперсного продукта. Если не вводить в реакционную систему специальные стабилизаторы первоначально образующихся зольей (обычно полимеров), то продукт реакции представляет собою конгломераты иногда большого количества наночастиц, которые в одних случаях легко разрушаются до отдельных наночастиц, в других же случаях достаточно прочно связаны между собою. Хотя обычно агрегация наночастиц играет отрицательную роль при синтезе высокодисперсного продукта, однако в

отдельных случаях она может обеспечивать формирование определенным образом организованных надкристаллических структур. Наши исследования позволили разработать методики получения путем агрегации отдельных нанокристаллов наноструктурированных нитей ферромагнитных никеля и кобальта, а также сплавов никель-кобальт, никель-железо и кобальт-железо. Эти нити формируются из нанокристаллов с размерами 20–30 нм, если реакция протекает в магнитном поле, причем размеры нитей могут регулироваться в широких пределах, их длина может достигать нескольких микрометров, диаметр — до 200–250 нм. Протекание реакции ХОМ на границе между агрегируемыми наночастицами обуславливает возможность формирования прочных волокнистых систем.

5. Выполненные у нас исследования показали, что, наряду с известными приемами регулирования спектральных характеристик золей некоторых металлов, и в первую очередь серебра, за счет регулирования размеров и формы их частиц, существует возможность управления спектром поглощения золя благодаря возможности локализации на наночастицах металла избыточных электронов. В результате этого наблюдалось смещение максимума спектра поглощения монодисперсного золя серебра с 425 до 385 нм без изменения размеров и формы частиц. Длительное сохранение локализованного заряда на частице обеспечивается адсорбцией компонентов полимерной среды золя. Данный факт свидетельствует о существовании потенциальных возможностей управления спектральными характеристиками золя металла без изменения размера и формы наночастиц.

6. Широкие возможности для получения сплавов и некоторых химических соединений открывает проведение совместного химического осаждения двух или нескольких металлов или металла с некоторыми неметаллами (бор, германий). Таким образом, были получены твердые растворы никель–германий различного состава, из которых, в частности, можно при прогреве получать ультрадисперсный германид Ni_3Ge . При совместном осаждении двух металлов в зависимости от условий проведения реакции происходит образование либо твердых растворов, либо наногетерогенной системы. Несмотря на то, что никель и медь изоморфны, дисперсный продукт их совместного восстановления раствором борогидрида получался двухфазным (твердый раствор никель–медь и медь). В то же время на примере системы никель–вольфрам показано, что можно получать продукт в виде пересыщенного твердого раствора Ni–W (см. 4).

Реакции ХОМ открывают перспективу получения двух- и многофазных ультрадисперсных образцов сплавов одного и того же химического состава, но отличающихся по фазовому составу. Исследования в этом направлении вместе с рассмотренными выше исследованиями состава и структуры химически осажденных пленок могут внести заметный вклад в важную и быстро развивающуюся область химии неметаллургических сплавов.

Заклучение

Рассматриваемые в статье результаты исследований внесли определенный вклад в препаративную химию твердых веществ с регулируемой структурой, в химию низкотемпературных покрытий и пленочных систем, химию неметаллургических сплавов металлов, получаемых из растворов, в технологию селективного осаждения металлов с использованием приемов фотохимического активирования поверхности подложек, наконец, в фотохимию и химию фотографических процессов.

Проблема химического и электрохимического осаждения металлов заслуживает дальнейшего развития в исследованиях, которые будут выполняться в БГУ. Основной акцент в этих исследованиях целесообразно сосредоточить на установлении путей и условий тонкого регулирования состава — химического и фазового, а также структуры и морфологии образующихся тонкопленочных наноструктурированных систем и высокодисперсных продуктов. При этом особого внимания заслуживает исследование процессов формирования, структуры и свойств систем сложного состава — порошков и пленок, содержащих два и большее количество металлов, металл-оксидных композитов, композитов, содержащих полимерную составляющую. Полученные до настоящего времени результаты указывают на большие возможности создания наноструктурированных материалов на основе металлов, содержащих фазы неравновесного состава, которые не образуются при обычных способах получения металлических сплавов. Возникает важный и интересный вопрос относительно возможности прогнозирования состава неравновесных фаз, которые обладали бы заметной кинетической устойчивостью. Заслуживает внимания изучение структуры и свойств аморфных металлических систем и протекающих в них структурнофазовых превращений при различных воздействиях.

До настоящего времени мало изучены закономерности электрохимического и химического восстановления соединений многовалентных металлов, возможности и условия образования при этом промежуточных оксидных фаз с низкой степенью окисления металла, что позволяет получать наноструктурированные металлоксидные композиты.

В исследованиях процессов образования малых частиц металлов и сплавов целесообразно акцентировать внимание на специфику структуры биметаллических малых частиц, представляющих собою твердые растворы, в том числе неравновесного состава, интерметаллические соединения и структуры типа “ядро-оболочка”. Такого рода системы представляют интерес не только сами по себе, но и как компоненты и прекурсоры различного рода композитов.

Заслуживают продолжения и некоторые фотохимические исследования, выполнявшиеся в рамках работ по фотоселективному осаждению металлов и фотографическим процессам с несеребряным проявлением. Прежде всего, имеет смысл сосредоточить внимание на фотохимии гетерогенных наноструктурированных систем на основе наночастиц металлов, галогенидов металлов и оксидов, для которых характерны процессы переноса электронов от одних компонентов к другим и регулируемая скорость релаксационных процессов. Высокая дисперсность компонентов этих систем может обеспечить образование продуктов фотохимических превращений в высоких концентрациях. Такого рода системы могут представить интерес для решения задач лазерной фотохимии. Целесообразно их исследовать и методами фотоэлектрохимии. Направления исследований в этой области в БГУ рассмотрены в [113].

Параллельно с решением фундаментальных задач при изучении процессов и продуктов химического и электрохимического осаждения будет получен ряд важных результатов, которые явятся вкладом в технологию изготовления пленочных структур и покрытий различного типа — защитных, функциональных и декоративных, а также в технологию ультрадисперсных металлических систем. Научный коллектив, ведущий исследования по проблеме электрохимического осаждения металлов, сможет постоянно оказывать действенную помощь промышленным предприятиям Беларуси в совершенствовании используемых ими технологий изготовления гальванических покрытий и в освоении новых технологий.

Литература

1. Свиридов В.В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С.242–305.
2. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
3. Свиридов В.В., Кошратьев В.А. // Успехи научной фотографии. 1978. Т. 19. С.43.
4. Свиридов В.В. // Известия Сибирского отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 5. С. 43.
5. Свиридов В.В. // Успехи научной фотографии. 1982. Т.21. С.167.
6. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 1. С. 81.
7. Нечпуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 6. С. 61.
8. Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Данный сборник. С. 293.
9. Рахманов С.К. // Данный сборник. С. 389.
10. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Рахманов С.К. // Данный сборник. С. 367.
11. Белозерский Г.Н., Луцкина Т.В., Свиридов В.В. и др. // Кинет. и катал. 1972. Т.13. С.73.
12. Белозерский Г.Н., Богданов О.И., Свиридов В.В. и др. // Ж. физ. химии. 1973. Т. 47, № 1. С. 83.
13. Медвинский А.А., Белозерский Г.Н., Свиридов В.В. и др. // Теор. и эксперим. химия. 1974. Т. 10, № 3. С. 411.

14. Белозерский Г.Н., Богданов О.И., Свиридов В.В. и др. // Ж. физ. химии. 1974. Т. 48. № 11. С. 2785.
15. Savelyev G.G., Medvinskii A.A., Stepanova L.I. et al. // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 12, № 1. P. 92.
16. Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // J. Signalaufz. Mater. 1984. Vol. 12. № 4. S. 211.
17. Рагойша Г.А. Фотографическая регистрация информации. Мн., 1988. 126 с.
18. Кунцевич Н.И., Уточкина С.П., Соколик Г.А., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1980. № 6. С. 49.
19. Уточкина С.П., Кунцевич Н.И., Свиридов Д.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1990. Т. 35, № 3. С. 189.
20. Свиридов Д.В., Кулак А.И. // Химия высок. энергий. 1990. Т. 24, № 3. С. 226.
21. Кунцевич Н.И., Порошков В.П., Василевская Е.И. // Ж. физ. химии. 1993. Т. 67, № 8. С. 1665.
22. Гурин В.С., Порошков В.П., Каспаров К.Н. и др. // Ж. физ. химии. 1993. Т. 67, № 12. С. 2442.
23. Свиридов В.В., Василенко Н.Н., Каратаева Т.П. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 36.
24. Sviridov V.V., Loginova N.V., Shevchenko G.P. // Proc. Internat. Congr. Photographic Sci. Köln., 1986. Preprint. P. 563.
25. Логинава Н.В., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 26.
26. Sviridov V.V., Loginova N.V., Shevchenko G.P. // J. Inf. Rec. Mater. 1988. Vol. 16. P. 285.
27. Воробьева Т.Н., Данильченко Е.М., Свиридов В.В. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1982. Т. 27, № 2. С. 83.
28. Левчук Г.К., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 1. С. 91.
29. Левчук Г.К., Свиридов В.В. // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 1. С. 196.
30. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 998.
31. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В. // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 1000.
32. Свиридов В.В., Егорова Г.В., Гаевская Т.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 38.
33. Нечепуренко Ю.В., Свиридов В.В., Гаевская Т.В. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1984. Т. 29, № 2. С. 126.
34. Gaevskaya T.V., Bobrovskaya V.P., Sviridov V.V. // J. Inf. Rec. Mater. 1985. Vol. 13, № 4. P. 257.
35. Мычко Д.И., Стрельцов Е.А., Свиридов В.В. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 42.
36. Шевченко О.А., Свиридов В.В., Кулак А.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 43.
37. Шичкова Т.А., Свиридов В.В., Степанова Л.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 35.
38. Шичкова Т.А., Свиридов В.В., Степанова Л.И., Кулак А.И. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1988. Т. 33, № 4. С. 276.
39. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Афанасьева З.М. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 116.
40. Шевченко Г.П., Потапенко Л.Т., Свиридов В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1988. № 2. С. 3.
41. Афанасьева З.М., Шевченко Г.П., Свиридов В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1988. № 1. С. 3.
42. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Афанасьева З.М. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 116.

43. Руткевич Д.Л., Шевченко Г.П., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 22.
44. Руткевич Д.Л., Свиридов В.В., Шевченко Г.П. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 29.
45. Свиридов В.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Ж. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 1. С. 79.
46. Гаевская Т.В., Амелина Н.В., Свиридов В.В., Тен П.Г. // Коллоид. ж. 1990. Т. 52, № 6. С. 1167.
47. Гаевская Т.В., Карагасва Т.П., Амелина Н.В. // Ж. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 1. С. 112.
48. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Афанасьева З.М. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 1. С. 19.
49. Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л., Свиридов В.В. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1992. № 3–4. С. 18.
50. Гаевская Т.В., Ракович Е.В., Рагойша Г.А. // Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 12. С. 2700.
51. Рагойша Г.А., Свиридов В.В., Кунцевич Н.И. // Докл. АН Беларуси. 1992. Т. 36, № 5. С. 437.
52. Шичкова Т.А., Степанова Л.И., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1993. № 1. С. 31.; там же. 1993. № 2. С. 30.
53. Rutkevich D.L., Shevchenko G. P., Sviridov V.V. et al. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140, № 12. P. 3473.
54. Ракович Е. В., Рагойша Г.А., Гаевская Т.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1993. № 3. С. 62.
55. Порошков В.П., Гурин В.С., Кунцевич А.И., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1993. № 1. С. 21.
56. Порошков В.П., Гурин В.С., Свиридов В.В. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38, № 2. С. 48.
57. Порошков В.П., Гурин В.С., Кунцевич А.И. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 10. С. 1275.
58. Степанова Л.И., Барковская Л.В., Пуровская О.Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 15.
59. Стрельцов Е.А., Мычко Д.И. // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38. С. 58.
60. Sviridov V.V., Shevchenko G.P., Susha A.S. et al. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 50. P. 19632.
61. Степанова Л.И., Пуровская О.Г., Куликова О.Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 19.
62. Степанова Л.И., Пуровская О.Г., Свиридов В.В. и др. // Гальванотехн. и обраб. поверхн. 1997. Т. 5, № 1. С. 24.
63. Степанова Л.И., Пуровская О.Г., Свиридов В.В. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1997. № 1. С. 38.
64. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Пуровская О.Г., Бодрых Т.И. // Гальванотехника и обработка поверхности-96: Тез. докл. конф. М., 1996. С. 111.
65. Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Свиридов В.В. и др. // Ж. прикл. химии. 1986. Т. 59, № 3. С. 551.
66. Рухля В.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. // Ж. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 3. С. 653.
67. Воробьева Т.Н., Барковская Л.В., Степанова Л.И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1991. № 5. С. 106.
68. Воробьева Т.Н., Барковская Л.В., Степанова Л.И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1991. № 6. С. 49.
69. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Рухля В.А. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1992. Т. 37, № 6. С. 447.
70. Воробьева Т.Н., Каспаров К.Н., Свиридов В.В. и др. // Ж. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 8. С. 1339.
71. Воробьева Т.Н. // Высокомолекул. соед.: Б. 1994. Т. 36, № 9. С. 1.
72. Воробьева Т.Н., Рева О.В., Степанова Л.И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1994. № 2. С. 94.

73. Рева О.В., Воробьева Т.Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1995. № 3. С. 110.
74. Бодрых Т.И., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси Сер. хим. 1995. № 1. С. 41.
75. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 1. С. 23.
76. VoroByova T. N. // J. Adhes. Sci. Technol., 1997. Vol. 11, № 2. P. 167.
77. Степанова Л.И., Азарко В.Н., Собаль Н.С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 14.
78. Ракович Е.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1991. № 6. С. 65.
79. Ракович Е.В., Гаевская Т.В., Свиридов В.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1992. № 2. С. 27.
80. Гаевская Т.В., Воробьева Т.Н., Амеллина Н.В. // Ж. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 2. С. 156.
81. Ракович Е.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1993. № 2. С. 100.
82. Ракович Е.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 6. С. 165.
83. Ракович Е.В., Гаевская Т.В. // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 6. С. 575.
84. Свиридов В.В., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. и др. // Гальванотехн. и обраб. поверхн. 1994. Т. 2, № 1. С. 24.
85. Stepanova L.I., Barkovskaya L.V., Purovskaya O.G. // Metal Finish. 1995. Vol. 93, № 1. P. 26.
86. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Свиридов В.В., Иващенко Л.С. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 12. С. 1951.
87. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 2. С. 16.
88. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1995. № 2. С. 50.
89. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. // Неорг. материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053.
90. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 1. С. 11.
91. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 23.
92. Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. // Ж. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 4. С. 581.
93. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100.
94. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г. и др. // Гальванотехн. и обраб. поверхн. 1996. Т. 4, № 1. С. 14.
95. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1997. № 3. С. 38.
96. Бодрых Т.И., Степанова Л.И., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1998. № 1. С. 139.
97. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. и др. // Приборостроение. Мн., 1988. № 10. С. 16.
98. Бодрых Т.И., Свиридов В.В., Степанова Л.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1989. № 4. С. 86.
99. Степанова Л.И., Бодрых Т.И. // Гальванотехн. и обраб. поверхн. 1992. Т. 1, № 5–6. С. 73.
100. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Дешникова Л.И. и др. // Метрология. 1992. № 3. С. 55.
101. Воробьева Т.Н., Бобровская В.П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 19.
102. VoroByova T.N., Bobrovskaya V.P., Sviridov V.V. // Metal Finish. 1997. Vol. 95, № 11. P. 14.
103. Воробьева Т.Н., Степанова Л.И., Пуровская О.Г. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1993. № 4. С. 91.
104. Воробьева Т.Н., Пуровская О.Г., Рухля В.А. и др. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1994. № 1. С. 101.
105. Лось А.А., Воробьева Т.Н. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1998. № 2. С. 5.
106. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Дяб Н. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.

107. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Суша А.С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 3.
108. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Суша А.С. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. 1996. № 4. С. 62.
109. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Федутник Н.А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 2. С. 17.
110. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. // Коллоид. ж. 1994. Т. 56, № 2. С. 276.
111. Sviridov V.V., Shevchenko G.P., Rogach A.L. et al. In «Physics, Chemistry and Application of Nanostructures». Minsk. 1995. P. 180.
112. Rogach A.L., Shevchenko G.P., Sviridov V.V. et al. // J. Phys. Chem.: B 1996. Vol. 101, № 41. P. 8129.
113. Кулак А.И. // Данный сборник. С. 415.