

**ВЫБРАНІЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

1921 – 2001



80 гадоў

**МІНСК
БДУ
2001**

**ВЫБРАННЯЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

**V
ТОМ**

ХІМІЯ

**МІНСК
БДУ
2001**

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)
ББК 72.4(4Бел)я43+24я43
В92

Р е д а к ц и й н ы с а в е т:

- А. У. Казулін* (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;
С. К. Рахманаў (нам. старшыні), доктар хімічных навук;
С. А. Максіменка (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;
В. М. Анішчык, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
В. М. Гадуноў, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;
А. І. Жук, доктар педагагічных навук, прафесар;
І. І. Пірожнік, доктар геаграфічных навук, прафесар;
В. В. Свірыдаў, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;
М. І. Юрчук, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
А. А. Яноўскі, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р е д а к ц и й н а я к а л е г і я:

- доктар хімічных навук, прафесар,
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі*;
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч*;
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхспрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lohis ТП», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта на навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтра фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось целесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

Редакционная коллегия

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, А. А. РИМСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ

Покрyтия из золота широко применяются в электронной и радиопромышленности, приборостроении, поскольку не только обладают декоративным внешним видом, защитными свойствами, но и имеют высокую электропроводность, способность к пайке, сварке, которые не меняются при хранении [1–5]. С учетом дефицитности и дороговизны золота проблема сокращения его расхода при получении покрытий актуальна, однако решить ее только уменьшением толщины пленок без принципиального модифицирования их структуры и свойств невозможно, поскольку уже при толщине менее 2–3 мкм пленки золота, как правило, пористые и не выполняют роль защиты, быстро истираются, имея малую твердость и износостойкость.

Традиционные современные методы получения пленок золота – вакуумные (термическое испарение, катодное напыление) или осаждение из растворов – электрохимическое, химическое или контактное восстановление. Из всего перечисленного лишь восстановление из водных растворов в отсутствие электрического тока растворенным восстановителем (химическое осаждение – ХО) или металлом подложки (контактное восстановление – КВ) обеспечивает получение равномерных покрытий на изделиях любой сложной формы, не требуя сложного оборудования, при наиболее экономных затратах золота. Последнее объясняется тем, что осаждение ведется только на участки, обладающие каталитической активностью (ХО) или восстановительной способностью (КВ), из растворов солей золота в отсутствие золотых электродов. Наиболее существенными недостатками пленок золота, осажденных с использованием реакций ХО и КВ, являются ограниченная толщина покрытий (от десятых долей микрона до нескольких микрон), что особенно сильно сказывается при контактном вытеснении, нередко их пористость и недостаточная адгезия к подложке. Известно, что скорость роста пленок в процессах ХО в существенной мере определяется каталитической активностью (КА) растущей поверхности, но до наших исследований было неясно, проявляет ли золото эту активность, протекает ли восстановление этого металла в автокаталитическом режиме. Непонятен также и тот факт, что в ряде случаев покрытия, осаждаемые по механизму контактного вытеснения, растут до довольно большой толщины (вплоть до нескольких микрон вместо традиционных 0,1–0,3 мкм), хотя скорость роста пленок при протекании КВ лимитируется диффузными затруднениями. Отсутствуют сведения о возможностях увеличения предель-

ной толщины пленок золота, а также о путях регулирования их структуры и свойств. В литературных источниках преобладают сведения рецептурного характера, причем часто при воспроизведении рецептов не удается достичь качества, нужного для практического использования пленок золота. Кроме того, растворы химического осаждения золота часто нестабильны.

В Республике Беларусь до недавнего времени не было своих разработок в данном направлении. Этот пробел отчасти восполнен исследованиями, проводимыми в Белгосуниверситете. Наиболее важными публикациями являются работы [6–13].

В данной работе подведены основные итоги исследования закономерностей и механизма процесса химического осаждения золота из растворов, результатом которого явилась разработка и внедрение технологического процесса получения золотых покрытий. Цель этих исследований состояла в выяснении сущности различных побочных процессов, сопровождающих химическое осаждение пленок золота из растворов, природы явлений катализа и пассивации пленок золота, которые отвечают за скорость роста пленок и его прекращение, за структуру, состав и свойства покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение золота проводили из стабильных растворов, содержащих дицианоаурат калия – устойчивое растворимое соединение золота, гипофосфит натрия в качестве восстановителя, в нейтральной либо слабокислой среде, обеспечиваемой буферными добавками. Предварительно проведенные испытания осаждения пленок золота гидразином и его производными, борогидридом, формальдегидом показали, что растворы в присутствии этих восстановителей недостаточно стабильны и быстро разлагаются с образованием коллоидного или порошкообразного золота. Неустойчивыми в присутствии восстановителей оказались также растворы на основе хлоридных, тиосульфатных, сульфитных, цитратных комплексов золота. Наряду с этим определено, что гипофосфитные дицианоуратные растворы стабильны по отношению к восстановлению золота в объеме, в то время как рост пленок золота на металлической подложке происходит значительно быстрее и до большей предельной толщины, чем в отсутствие гипофосфит-ионов. По этим причинам именно гипофосфитные растворы были выбраны для дальнейшего исследования. Осаждение золота проводили при температуре 80–95 °С, поскольку при более низкой температуре скорость роста пленок золота слишком мала, а при более высокой – растворы неустойчивы. В качестве подложек использовали никелевую, медную фольгу, гальванически осажденный подслои Ni-B, химически осажденный подслои Ni-P, сталь, ковар, активированную частицами палладия полиимидную пленку. Отметим, что пленки золота с декоративным внешним видом, толщиной не менее 0,1 мкм и с хорошей адгезией к подложке осаждались лишь на подслои Ni-P, состоящем из мелких (30–60 нм в диаметре) плотно упакованных зерен.

Из литературы известно, что осаждение золота из растворов, содержащих восстановитель, во многих случаях начинается с контактного вытеснения золота металлами подложки [4, 14, 15], а процессы КВ нередко сопровождаются рядом

побочных процессов, например выделением водорода в результате растворения металла подложки по коррозионному механизму [16–19], образованием сплава этого металла с металлом, контактно вытесняемым из раствора [19–21], формированием оксидов металлов [16, 20]. Вместе с тем по поводу проявления золотом КА в реакции окисления восстановителя, в том числе гипофосфит-ионов, в литературе имеются крайне противоречивые сведения [4, 14, 22, 23]. По этим причинам исследование было спланировано таким образом, что параллельно изучали процессы ХО и КВ, используя один и тот же раствор с восстановителем и без него соответственно. Информацию о закономерностях изменения массы образцов в процессе осаждения пленок получали методом гравиметрии. Концентрации ионов золота и металла подложки (меди, никеля) в растворе определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Объем выделяющегося газа измеряли методом волюмометрии; прослеживали изменение рН растворов; определяли химический и фазовый составы пленок, характер распределения в них атомов разных элементов методами рентгенографии, электронографии, рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-спектроскопии; изучали микроструктуру и рельеф поверхности пленок, используя методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Определяли ряд важных для практического использования свойств пленок: износостойкость методом истирания; коррозионную устойчивость в камере тепла и влаги; адгезию, измеряя усилие отслаивания; способность к ультразвуковой сварке и т. д. Исследовали также поляризационные кривые катодного восстановления ионов металлов в растворах, анодного окисления металла подложки или растворенного восстановителя, изменение во времени потенциалов погружения.

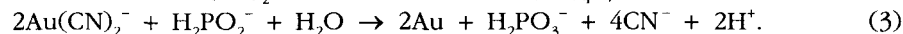
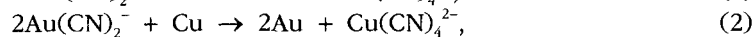
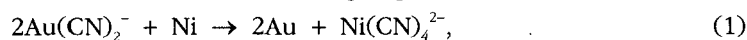
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты гравиметрического исследования образцов на разных стадиях роста пленок золота на подслое Ni-P или на медной фольге в присутствии гипофосфит-ионов (ХО) или в их отсутствие (КВ) свидетельствуют, что даже при достаточно высокой температуре растворов рост пленок постепенно замедляется и уже после 6–8 мин пребывания в растворах прирост массы образцов становится почти незаметным (рис. 1). Более высокая скорость осаждения и больший предельный прирост массы пленок при введении в раствор восстановителя свидетельствуют о протекании процессов, катализируемых растущей поверхностью. Осаждение пленок золота происходит на поверхности никеля, меди, стали, железа, алюминия, но не диэлектрика, даже если на ней имеются частицы палладия, проявляющие, как известно, высокую каталитическую активность в реакциях ХО [1]. Более того, судя по отсутствию изменений массы образцов в растворах ХО, пленки золота не осаждаются на поверхности металлургического золота или на гальванических золотых покрытиях. Все эти факты свидетельствуют, что поверхность ряда металлов, имеющих более отрицательный, чем у золота, электродный потенциал, проявляет активность в окислении гипофосфит-ионов и в восстановлении золота из растворов. Судя по данным гравиметрического исследования пленок на разных стадиях роста и на подложках различной химической

природы, золото не проявляет каталитической активности в реакции окисления гипофосфита. Этот факт подтверждается также отсутствием характерных пиков окисления гипофосфита на золотом электроде, что проверялось нами при различных рН фонового раствора, в котором отсутствует дицианоаурат калия, и о нем мы писали ранее [9].

Дальнейшие исследования были направлены на то, чтобы выявить природу катализа и пассивации пленок золота с целью управления этими процессами и создания технологии ХО пленок золота.

В табл. 1 приведены результаты ААС определения убыли концентрации ионов золота и увеличения концентрации ионов никеля или меди в растворах ХО и КВ, полученные при осаждении из растворов достаточно большого количества образцов. Суммарная площадь образцов составляла около 50 дм², чтобы обеспечить надежность определения изменения концентрации ионов в растворах. Длительность осаждения пленок была равной 5 мин – время, достаточное для получения пленок толщиной, близкой к предельно достижимой. Данные свидетельствуют, что ХО пленок золота в присутствии гипофосфита, как и в его отсутствие при протекании процесса КВ, сопровождается растворением металла подложки. В соответствии с уравнениями реакции КВ (1) и (2) количество золота, осажденного в отсутствие гипофосфита, должно вдвое превышать количество растворенных никеля или меди. Эти металлы не должны растворяться при протекании реакции восстановления золота гипофосфитом (3):



Результаты свидетельствуют, что контактное осаждение золота на подслое Ni-P (как и на другие содержащие никель подложки) происходит со сверхстехиометрическим растворением никеля по отношению к уравнению (1).

Отметим, что в процессе осаждения золота наблюдается выделение газа и изменение окраски раствора. Специально проведенные опыты показали, что растворение никеля в фоновом растворе при температуре эксперимента (90±2 °С) протекает с ничтожно малой скоростью и лишь немногим заметнее оно становится при добавлении в раствор цианид-ионов в количестве, даже превышающем вводимое в состав дицианоаурата калия. Отсюда следует, что растворение никеля

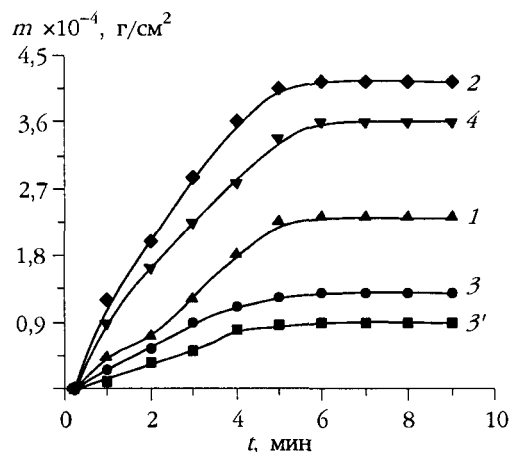


Рис. 1. Изменение массы образцов в зависимости от времени осаждения пленок золота из дицианоауратного раствора на медной фольге (1, 3, 3') и подслое Ni-P (2, 4). Осаждение в присутствии восстановителя – гипофосфит-ионов (1 и 2); контактное вытеснение в отсутствие восстановителя (3, 3', 4). Растворы содержат растворенный кислород (1–4), деаэрированный раствор (3')

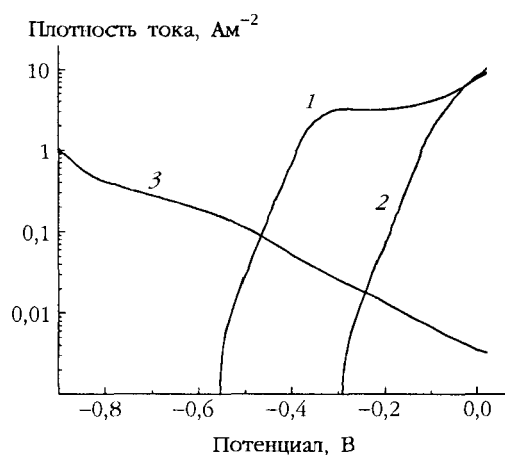


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые окисления Ni-P (1) и Cu (2) электродов в фоновом электролите и катодная поляризационная кривая восстановления $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ионов (3) на Au электроде в фоновом электролите, содержащем 10^{-2} M $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

рения никеля. Так, за 15 мин контакта концентрация ионов никеля достигала $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л, в то время как при отсутствии соединения проводником эта концентрация была в 4 раза меньше.

Полученные данные подтверждаются результатами изучения поляризационных кривых анодного окисления никеля в фоновом электролите: имеется тафелевский участок в диапазоне потенциалов от $-0,55$ до $-0,37$ В, предельный ток наблюдается при потенциалах от $-0,36$ до $-0,1$ В (рис. 2). Отметим, что электровосстановление ионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на золотом электроде с заметной скоростью протекает при потенциалах, более отрицательных, чем $-0,15$ В (см. рис. 2). Из этого же рисунка следует, что плотность анодного тока при потенциале сопряжения выше, а потенциал более отрицателен при осаждении золота на Ni-P в сравнении с осаждением этого металла на медь ($-0,45$ и $-0,25$ В соответственно). Эти данные хорошо согласуются с результатами гравиметрического исследования роста пленок золота и свидетельствуют в пользу электрохимического механизма процессов контактного вытеснения золота из растворов.

В связи с приведенными доказательствами сопряженного с реакцией КВ растворения никеля по механизму коррозии (факт, известный для процессов цементации других металлов [16–19], но не отмечавшийся в литературе для случая осаждения золота на никеле) представлялось важным выяснить причину недостаточного количества меди, переходящей в раствор КВ при осаждении золота (см. табл. 1). Для этого методом Оже-спектроскопии изучали профиль распределения атомов разных элементов в полученных пленках (рис. 3). Результаты этого исследования свидетельствуют о включении в пленки значительного количества меди – от 20 до 80 ат.% и более, различающегося в зависимости от глубины пленок золота. Этот факт означает соосаждение меди с золотом с образованием сплава

в используемых растворах происходит только при осаждении золота и, следовательно, при возникновении гальванопары Ni-Au.

С целью проверки этого предположения моделировали образование гальванического элемента, которое происходит при протекании КВ. Для этого никелевую пластину с Ni-P покрытием погружали в фоновый раствор в отсутствие дицианоаурата калия, а пластину из золота опускали в аналогичный раствор, но содержащий указанное соединение. Оба раствора, подогретые до 90°C , приводили в контакт через протон-проводящую мембрану. После соединения обеих металлических пластин внешним проводником на поверхности никеля начиналось газовыделение и резко интенсифицировался процесс раство-

Таблица 1

Данные ААС анализа о содержании в растворах химического осаждения (ХО) и контактного вытеснения (КВ) ионов золота и металла подложки (никеля или меди) после осаждения пленок золота на образцы с суммарной площадью 50 дм² в течение 5 мин

Металл подложки	Концентрация золота в растворе, моль/л × 10 ⁻³		Количество осажденного золота, моль/л × 10 ⁻³		Концентрация никеля или меди, моль/л × 10 ⁻³		Мольное соотношение осажденного золота и растворенного металла подложки	
	ХО	КВ	ХО	КВ	ХО	КВ	ХО	КВ
Никель	6,1	8,4	4,0	1,7	6,1	13,2	1:1,5	1:7,7
Медь	4,8	5,6	5,3	4,5	1,1	1,8	5:1	2,5:1

Cu-Au и объясняет недостаток ионов меди в растворах КВ. Меди в пленках золота оказывается столь много, что вполне вероятным ее источником может быть протекание, как и в случае с никелем, сверхстехиометрического растворения меди из подложки. Возможно, это растворение происходит в результате окисления меди растворенным кислородом и образования комплексных соединений с лигандами, находящимися в растворе КВ. Влияние растворенного кислорода на скорость реакции КВ очевидно из сравнения закономерностей роста пленок золота в обычных условиях и из деаэрированных растворов (см. рис. 1, кривые 3 и 3'). Предположение о протекании побочной реакции растворения меди подтверждается также существованием на поляризационных кривых пика анодного окисления меди в фоновом растворе. Отметим, что на любых стадиях осаждения пленок золота содержание меди в приповерхностных слоях выше, чем в объемной части пленок. Этот факт может указывать на повторное участие в реакции КВ меди, соосаждающейся с золотом.

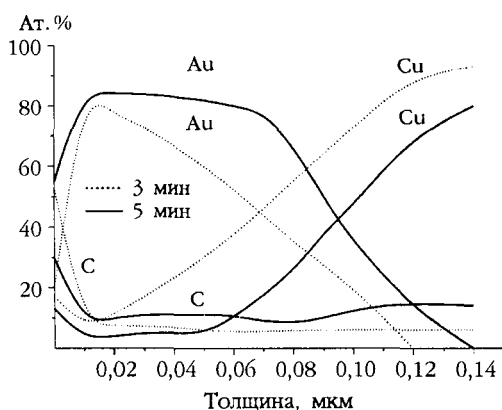


Рис. 3. Распределение элементов в пленках золота, осажденных на медную фольгу из растворов контактного вытеснения

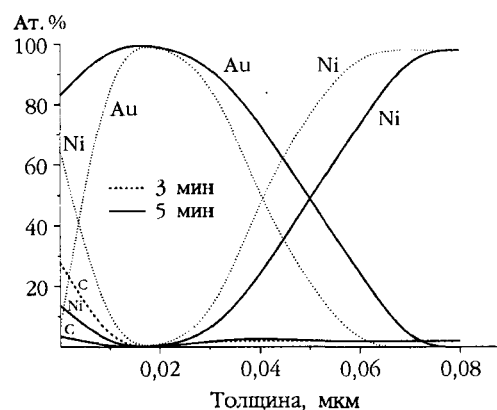


Рис. 4. Распределение атомов в пленках золота, осажденных на Ni-P из растворов контактного вытеснения

В отличие от пленок золота, полученных в процессе КВ на медной фольге, пленки золота на подслое Ni-P в объемной части состоят из чистого золота, что также подтверждается данными Оже-спектроскопии (рис. 4). Вместе с тем профиль распределения атомов по глубине пленок золота свидетельствует о включении небольшого количества атомов никеля в приповерхностную зону пленок. Отсутствие атомов никеля внутри пленок может объясняться быстрым растворением по механизму КВ с осаждением новых порций золота.

Подчеркнем, что в пленках золота, полученных при контактном вытеснении на подложках меди и никеля, практически отсутствует кислород (менее 1 ат. %). Этот факт свидетельствует о том, что включение атомов меди и никеля в пленки золота не является результатом реакции гидролиза, маловероятного в присутствии введенных в раствор лигандов.

По-видимому, в обоих случаях КВ золота на Ni-P и Cu-подслое растворяющийся металл подложки способен соосаждаться вместе с золотом по той причине, что в растворе вблизи поверхности растущей пленки создается зона повышенной концентрации ионов растворяющегося металла и пониженной концентрации ионов золота. Более того, ионы растворяющегося металла могут не успевать связываться в комплексные соединения. В результате электродный потенциал Au^+/Au становится более отрицательным, чем электродные потенциалы Ni^{2+}/Ni или Cu^{2+}/Cu , и создаются благоприятные условия восстановления никеля или меди с последующим включением этих металлов в пленки золота. Соосажденный никель вновь участвует в реакции вытеснения золота из раствора и не сохраняется в объемной части пленок. Соосажденная с золотом медь остается включенной в пленки, поскольку не успевает полностью реагировать с ионами золота в растворе, о чем свидетельствует меньшая, чем в случае КВ на никелевой подложке, плотность тока при потенциале сопряжения (см. рис. 2).

Таким образом, детальное изучение процесса КВ золота на подложках из никеля и меди свидетельствует о протекании процессов сверхстехиометрического растворения металла подложки по механизму электрохимической коррозии, стимулируемой образованием гальванопар, и соосаждения вместе с золотом растворяющегося металла. Более того, процессы контактного вытеснения и сверхстехиометрического растворения металла подложки сопровождают химическое восстановление золота из растворов в присутствии гипофосфит-ионов, что объясняет наличие ионов никеля или меди в растворах ХО (см. табл. 1). Отметим, что содержание ионов никеля в этих растворах превышает то, которое могло быть при протекании только реакции КВ. В таком случае становится понятным механизм катализа окисления гипофосфит-ионов, которое не может происходить на поверхности золота (отсутствует пик анодного окисления $H_2PO_2^-$ на золотом электроде), но протекает благодаря включению меди и никеля в приповерхностную зону пленок золота, осаждаемых в процессе ХО (рис. 5). Факт катализа окисления гипофосфит-ионов медью и никелем хорошо известен из литературы [1] и используется при химическом осаждении гипофосфитом покрытий из никеля и реже – из меди. Отсюда следует новый и важный вывод относительно механизма катализа реакции ХО пленок золота гипофосфитом, согласно которому каталитическую активность в окислении $H_2PO_2^-$ проявляет не только металл, находя-

щийся на поверхности подложки, как это отмечается в литературе, но и продукт его растворения и последующего восстановления из раствора. При учете возможности катализа реакции ХО никелем и медью, соосаждающимися с золотом, становится понятным, почему пленки золота в присутствии восстановителя растут до большей предельной толщины (~0,3–0,4 мкм), чем это возможно при контактном вытеснении.

Так, при отсутствии гипофосфит-ионов в растворах предельная толщина пленок не превышает ~0,1 мкм, а рост пленок прекращается в результате замедления анодного окисления металла подложки вследствие резкого уменьшения площади микроанодов и нарастания диффузионных затруднений реакции.

Не менее важным, чем выяснение механизма катализа, является определение причин прекращения роста пленок золота в процессе ХО после достижения ими толщины ~0,3–0,4 мкм (обнаруженного как по данным гравиметрии с поправками на растворение металла подложки, так и при изучении профиля распределения атомов по толщине пленок золота).

Изучение химически осажденных пленок золота методом электронографии, более чувствительным и пригодным для исследования тонких пленок, чем рентгенография, позволило установить, что на поверхности пленок золота, достигших толщины, близкой к предельной, имеются следовые количества AuCN и NiO (табл. 2). Важно, что эти примеси практически отсутствуют на поверхности более тонких пленок толщиной ~0,1–0,2 мкм.

Данные РФЭС исследования пленок золота, осажденных из гипофосфитных растворов до толщины, близкой к предельной ~0,3 мкм, также указывают на наличие атомов никеля, кислорода, углерода и азота на поверхности пленок золота (табл. 3). Атомы трех последних элементов не принадлежат адсорбированным газам и парам, поскольку поверхность перед снятием спектра очищали

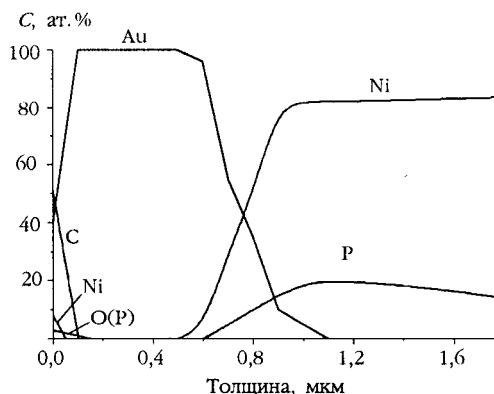


Рис. 5. Распределение атомов золота, никеля, фосфора, углерода и кислорода в пленках золота толщиной 0,3 мкм, полученных в процессе химического осаждения, на Ni-P подложке по данным Оже-спектроскопии

Данные электронографического анализа пленок золота толщиной 0,3 мкм

Таблица 2

Эксперимент <i>d</i> , Å	Справочные данные о межплоскостных расстояниях, Å [24]			
	Au	AuCN	Ni	NiO
2,50	—	2,54	—	2,40
2,03	2,03	—	2,03	2,08
1,47	1,439	1,467	—	1,474
1,23	1,227	1,244	—	1,258
0,94	0,935	—	—	0,933
0,85	0,832	—	—	0,852
0,78	0,784	—	0,788	—

Таблица 3

Экспериментальные значения энергии связи (E , эВ), соответствующие литературным данным [25]

Спектр	Экспериментальная, E , эВ	Литературная, E , эВ	Соответствующие соединения
Au $4f_{7/2}$	84,2	83,7–84,0	Au
Au $4f_{5/2}$	87,9	87,5–87,7	Au
C 1s	284,6	284,3	C, графит
	286,5	289,0–291,0	$-\text{CO}_3^{2-}$
		289,5	$-\text{COOR}$
N 1s	398,7	398,2–399,0	CN^-
O 1s	532,0	531,5	NiO
Ni 2p	854,1	854,0	Ni
	854,8	854,6	NiO

методом кратковременного ионного травления до глубины ~ 1 нм. Кроме того, в спектрах Au $4f_{5/2}$ и Au $4f_{7/2}$ наблюдается характерное смещение максимумов пиков, подтверждающее присутствие наряду с металлическим золотом цианида одновалентного золота.

Спектр N 1s также имеет сложную форму и его максимум соответствует наличию цианид-ионов (энергия связи 398,7 эВ). О присутствии оксида никеля в приповерхностном слое пленок золота свидетельствует максимум в спектре Ni 2p при энергии связи 854,8 эВ, в то время как пик, характерный для металлического никеля в спектре поверхностных слоев пленок золота, имеющих толщину, близкую к предельной, практически отсутствует.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что возможной причиной прекращения роста пленок золота является пассивация их поверхности цианидом золота (I) и оксидом никеля, которые могут образовываться при протекании реакций распада комплексных соединений и гидролиза. Скорость их формирования становится сопоставимой или даже превышающей скорость обновления растущей поверхности пленок золота по мере замедления контактного вытеснения из-за диффузионных затруднений. Наличие указанных соединений характерно именно для приповерхностных слоев пленок, поскольку атомы кислорода, азота внутри пленок золота практически отсутствуют (см. рис. 5).

Следует, по-видимому, принимать во внимание и такую причину резкого замедления скорости роста пленок после достижения ими определенной толщины, как возникновение омических затруднений при передаче электронов от участков, выполняющих роль микроанодов к участкам, функционирующим в качестве микрокатодов. Рост электросопротивления может быть следствием как увеличения длины проводящей цепи по мере осаждения золота на микроэлектродах и растворения металла подложки в порах – микроанодах, так и следствием накопления примесей в приповерхностных слоях пленок.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что именно в случае химического осаждения на подложку Ni-P пленки золота состоят из мелких зерен, размеры которых определяются толщиной пленок, увеличиваясь с ее возрастанием от 15–60 нм при толщине 0,1 мкм до 130–160 нм при толщине 0,3 мкм. Пленки характеризуются очень узким распределением частиц по размерам. Зерна

пленок плотно упакованы, однако имеется большое количество пор, сопоставимых по величине с размерами частиц золота. Необходимо подчеркнуть, что пленки золота, полученные методом ХО, значительно более плотные, содержат меньшее количество пор, чем пленки, осажденные при КВ. Микроструктура пленок золота сильно зависит от морфологии поверхности подложки. Монодисперсность зерен, из которых формируются пленки, однородность и мелкозернистость последних отвечают за создание равномерно распределенных, близко расположенных микрокатодов и микроанодов, на которых протекают процессы КВ и ХО.

Установлено, что именно благодаря специфической микроструктуре и составу пленок золота, которые, по сути, являются композиционным ультрамелкозернистым материалом, эти пленки обладают достаточно высокой износостойкостью, защитными свойствами и способностью к ультразвуковой сварке. Вростание ультрадисперсных зерен золота между зернами никеля в зоне раздела пленка–подложка обеспечивает прочное адгезионное взаимодействие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования реакций химического осаждения золота из растворов при восстановлении этого металла гипофосфитом натрия, а также реакций контактного вытеснения золота из растворов позволили установить ряд новых, не описанных в литературе применительно к указанным реакциям, особенностей и закономерностей, к которым относятся следующие:

1. Осаждение пленки золота на подложке из никеля по реакции контактного вытеснения золота из раствора сопровождается параллельной и интенсифицируемой вследствие образования гальванопар реакцией вытеснения водорода растворяющимся никелем. Самостоятельно растворение никеля в аналогичном растворе, но в отсутствие соли золота происходит медленно и малозаметно. Аналогичное сверхстехиометрическое растворение металла подложки по коррозионному механизму наблюдается при осаждении пленок золота на подложки из меди, медь окисляется растворенным кислородом.

2. Химическое восстановление Au(I) гипофосфитом сопровождается реакциями контактного вытеснения и сверхстехиометрического растворения металла подложки, что установлено на примерах осаждения пленок золота на подложки из никеля и меди.

3. Осаждение пленок золота сопровождается частичным восстановлением растворившегося никеля, который, осаждаясь на поверхность растущих пленок, участвует в реакции контактного вытеснения золота. Аналогичные процессы протекают при осаждении золота на подложке из меди. В результате, в объеме пленок никель отсутствует, а в приповерхностной зоне толщиной до 40–50 нм его содержание достигает 2–4 ат.%. Содержание меди в пленках золота значительно выше (до 10–20 ат.%), медь присутствует не только на поверхности, но и в объеме пленок золота.

4. Наличие никеля (или меди) на поверхности растущих из гипофосфитных растворов пленок золота может обуславливать каталитическую активность этих пленок в реакции окисления гипофосфита, а также способствовать продолжению

реакции контактного вытеснения. Эта реакция продолжается при осаждении пленок золота в присутствии восстановителя с участием соосаждаемого металла (никеля или меди).

5. Причиной прекращения роста пленок золота при химическом осаждении из дицианоауратных растворов является образование на их поверхности следовых количеств AuCN, а также окисление металла подложки.

6. Параллельное протекание ряда физических и химических процессов при химическом осаждении пленок золота гипофосфитом из дицианоауратных растворов приводит к формированию тонкопленочного композиционного наноструктурированного материала с пассивированной поверхностью, что обуславливает необычные для тонких пленок свойства – износостойкость, стабильную при хранении способность к ультразвуковой сварке, хорошую адгезию к подложке, защитные свойства и декоративный внешний вид.

Полученная информация послужила основой создания технологического процесса химического осаждения золотых покрытий, внедренного в электронной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.
2. Мелашенко Н. Ф. Гальванические покрытия благородными металлами: Справ. М., 1993.
3. Yoshiki H., Kanazawa K., Hashimoto K., Fujishima A. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V. 1, № 4. P. 162–164.
4. Iacovangelo C. D., Zaroch K. P. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138, № 4. P. 983–988.
5. Okinaka J. // *AIFM Galvanotec. Nuove Finiture.* 1992. V. 2, № 2. P. 72–91.
6. Лось А. А., Воробьева Т. Н. // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* 1998. № 2. С. 5–9.
7. Воробьева Т. Н. // *Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Автореф. докл. 2-й Междунар. конф., С.-Петербург, Петергоф, 21–25 июня 1998 г. / РАН, С.-Петербург. гос. ун-т, Учебно-науч. центр химии. СПб., 1998. С. 44–45.*
8. Лось А. А., Воробьева Т. Н. // *Материалы, технологии, инструменты.* 1998. Т. 3, № 2. С. 135.
9. Воробьева Т. Н., Римская А. А., Свиридов В. В. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1999. № 3. С. 3–10.
10. Римская А. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. // *Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф., Москва, 1–3 июня 1999 г. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 1999. С. 101–102.*
11. Римская А. А., Воробьева Т. Н. // *Благородные и редкие металлы: Сб. информационных материалов 3-й междунар. конф., 19–22 сент. 2000 г., Донецк–Святогорск. С. 226.*
12. Rimskaya A. A., Vorobyova T. N., Sviridov V. V., Kasparov K. N. // *VII Intern. Conf. of Physics and Technology of Thin Films.* 4–8 Oct. 1999., Ivano-Frankivsk. P. 173.
13. Vorobyova T. N., Rimskaya A. A., Poznyak S. K. *The Side Processes Accompanying Gold Cementation on Nickel and Copper // Metal Finish.* (в печати).
14. Walton F. R. // *J. Electrochem. Soc.* 1961. V. 108, № 8. P. 763–767.
15. Bindra P., Tweedie J. // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130, № 5. P. 1112–1114.
16. Khudenko B. M. // *J. Environ. Eng.* 1987. V. 113, № 4. P. 681–702.
17. Polcaro A. M., Palmas S., Dernini S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 3090–3095.
18. Zaghbi R., Chainet E., Nguyen B. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144, № 11. P. 3774–3776.
19. Струков Г. В., Кедров В. В., Струкова Т. К., Классен Н. В. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1999. № 2. С. 27–31.

20. *Power G. P., Ritchie I. M.* // *Aust. J. Chem.* 1976. V. 29. P. 699–709.
21. *Санчес Ф. Э., Виноградова-Волжинская Е. Г., Карбасов Б. Г., Ротинян А. Л.* // *Журн. прикл. химии.* 1988. Т. 61, № 10. С. 2347–2350.
22. *Iacovangelo C. D.* // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138, № 4. P. 976–982.
23. *Ohno I., Haruyama S.* // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132, № 10. P. 2323–2330.
24. *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ: Справ. руководство. М., 1981. Т. 1–2.
25. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. М., 1987.