

РАВНОМЕРНОСТЬ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ Cu/(Ni-Cu) ПОКРЫТИЙ ПО ТОЛЩИНЕ

А. А. Майзелис

Аспирант*

Контактный тел.: (057) 707-66-61

E-mail: a.maizelis@gmail.com

Б. И. Байрачный

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (057) 707-63-95

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

Л. В. Трубникова

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник,

Контактный тел.: (057) 707-66-61, 095-794-93-06

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

*Кафедра технической электрохимии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

В. Н. Иващенко

Директор

Научно-производственное предприятие „SINTA”

ул. Мельникова, 4, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 740-37-88

E-mail: mail@sinta.kharkov.ua

В. М. Сорочинский

Член Малой академии наук Украины, ученик 11 класса

Харьковский частный учебно-воспитательный комплекс

«Вересень»

пр. Московский, 230, г. Харьков, Украина, 61000

Контактный тел.: 095-68-94-698

E-mail: victor_96@ukr.net

Наведено результати визначення розсіювальної здатності пірофосфатно-амонійного електроліту для осадження Cu/(Ni-Cu) покриттів. Доведено, що збільшення товщини мідних шарів і поляризації при їх осадженні сприяє більш рівномірному розподілу товщини покриттів по поверхні

Ключові слова: мультишарове покриття, Cu/(Ni-Cu), розсіювальна здатність

Приведены результаты определения рассеивающей способности пирофосфатно-аммонийного электролита для осаждения Cu/(Ni-Cu) покрытий. Показано, что увеличение толщины медных слоев и поляризации при их осаждении способствует более равномерному распределению толщины покрытий по поверхности

Ключевые слова: многослойное покрытие, Cu/(Ni-Cu), рассеивающая способность

The results of determining the macro-throwing power capability of the pyrophosphate-ammonium electrolyte for the Cu/(Ni-Cu) coatings deposition are given. It is shown that increasing of the copper layers thickness and the polarization during electrodeposition leads to the increasing of the thickness uniformity of the coatings

Keywords: multilayer coating, Cu/(Ni-Cu), macro-throwing power capability

1. Введение

Одним из важных свойств гальванических покрытий является их равномерность по толщине, которая во многом определяет расход металла на покрытие. Рассеивающая способность электролита по току и по металлу, т.е. его способность формировать покрытия с определенным распределением толщины по поверхности обрабатываемой детали, зависит от многих факторов [1]. При этом первичное распределение тока по поверхности детали, зависящее от геометрических факторов электролизера, корректируется, в зависимо-

сти от типа электролита, его состава и режима электролиза, вторичным распределением тока в конкретном электролите. Распределение металла по поверхности электрода дополнительно определяется еще и зависимостью катодного выхода по току от плотности тока.

Мультислойные наноразмерные Cu/(Ni-Cu), покрытия, состоящие из чередующихся слоев меди и никель-медного сплава, целесообразно наносить на изделия для антикоррозионной и механической защиты, а также придания их поверхности специальных, например магнитных, свойств. Для их формирования предлагают использовать серноокислые, сульфа-

матные, цитратные и некоторые другие электролиты [2 – 4]. Как и для любых металлических покрытий, толщина мультислойных покрытий на любом участке поверхности не может быть меньше, чем минимальная, необходимая для антикоррозионной и механической защиты изделия. Поэтому при выборе электролита для нанесения покрытий необходимо учитывать и его рассеивающую способность. К сожалению, данных по равномерности мультислойных медно-никелевых покрытий по толщине, получаемых из какого-либо электролита, в литературных источниках не найдено.

Цель работы – оценить равномерность мультислойных медно-никелевых покрытий по толщине в зависимости от условий их формирования в пирофосфатно-аммонийном электролите.

2. Методика исследований

Мультислойные Cu/(Ni-Cu) покрытия, состоящие из чередующихся слоев меди и никель-медного сплава, формировали на образцах из стали 08 КП в пирофосфатно-аммонийном электролите [5] с использованием программируемого тока при помощи потенциостата ПИ-50.1. Лиганды вводили в электролит при отношении к суммарной концентрации ионов металлов $[Me^{2+}]:[NH_3(NH_4^+)]:[P_2O_7^{4-}] = 1:4:1,7$. Рассеивающую способность (РС) электролита определяли с использованием 2-х ячеек Хулла. Угловой разборной катод первой ячейки имел 7 пластин. Вторая ячейка имела разборной катод из 9 секций и анод, отделенный от катода катионообменной мембраной. РС оценивали по изменению отношений привеса каждой из секций к среднему ($\Delta m_i / m_{cp}$) от ближней до дальней. Величины потенциалов электрода приведены по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду и измерены вблизи центральных секций катода.

3. Результаты исследований

На рис. 1 а приведены данные по распределению покрытия на пластинах ячейки Хулла в электролите для осаждения мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий с соотношением концентраций ионов металлов $[Ni^{2+}]:[Cu^{+}]=40:1$ и в электролите без ионов меди при одинаковой хроноамперограмме процессов, включающей участки с высоким значением тока и низким, при наложении перемешивания. Некоторое ухудшение рассеивающей способности электролита при введении ионов меди обусловлено, по-видимому тем, что при низких токах хроноамперограммы в электролите никелирования осаждается никель при потенциалах, соответствующих начальному участку катодной вольтамперограммы, т.е., с более высокой поляризуемостью (степень изменения потенциала катода с плотностью тока), чем медь, которая при формировании мультислойного покрытия осаждается при этих же значениях тока уже в области потенциалов, предшествующей ее предельному току.

Снижение привеса дальних секций катода при pH 10 (рис. 1 б), по-видимому, обусловлено увеличением вклада в баланс реакций при более низких значениях плотности тока химического растворения

медных слоев при увеличении содержания свободного аммиака в электролите.

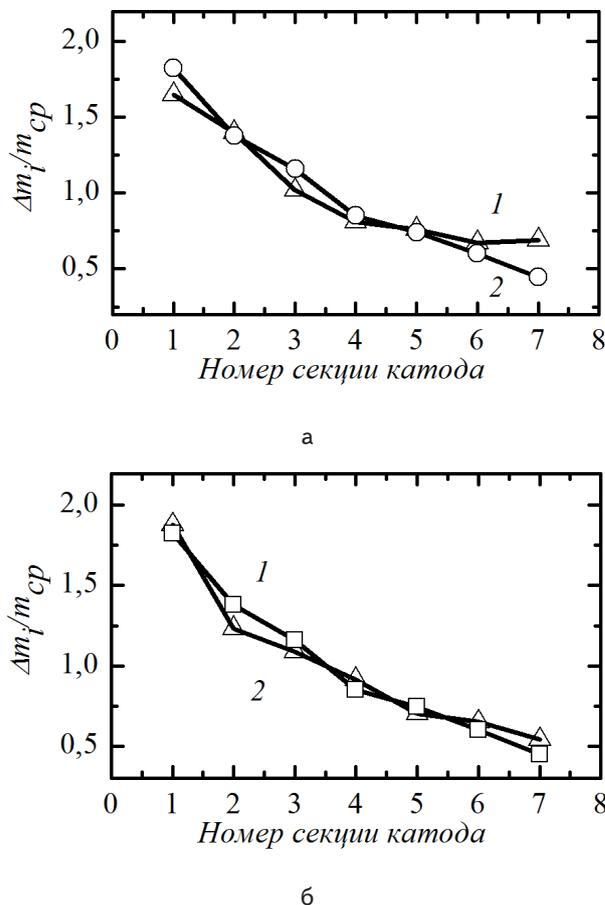
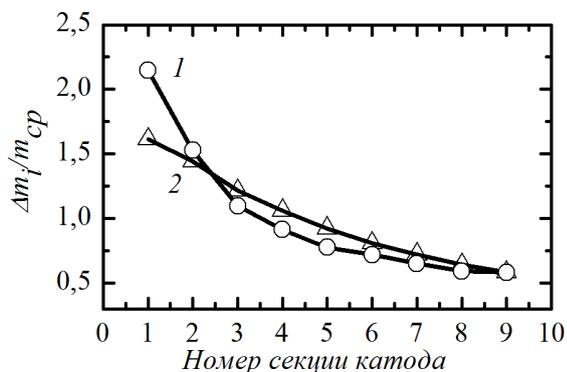


Рис. 1. РС пирофосфатно-аммонийных электролитов для осаждения Ni (1а) и Cu/(Ni-Cu) (2 а, б) покрытий при различных pH: 2 б – 8,8; а, 1 б – 10.

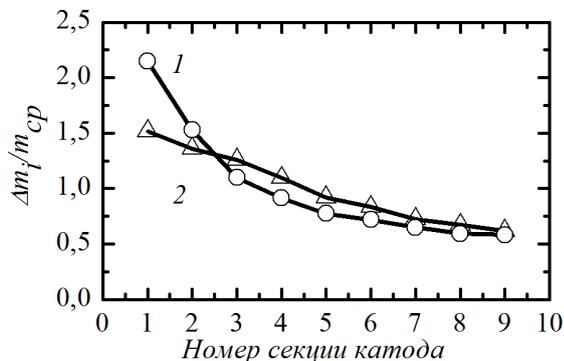
При потенциале $E_{Cu} = -0,95$ В медь в условиях отсутствия перемешивания электролита с соотношением концентраций ионов металлов $[Ni^{2+}]:[Cu^{+}]=20:1$ при pH 9,2 осаждается в области потенциалов начала предельного тока, т.е., в условиях наибольшей поляризуемости процесса (поскольку величина предельного тока не зависит от потенциала), что, по сравнению с вариантом осаждения меди при потенциале -0,72 В определяет более высокую равномерность по толщине медных слоев мультислойного покрытия, улучшая распределение по толщине всего мультислойного покрытия (рис. 2 а).

Несмотря на снижение поляризуемости выделения меди при наложении перемешивания, что должно было бы привести к ухудшению РС, перемешивание смещает потенциал начала предельного тока в область более положительных значений, благодаря чему оно благоприятно сказывается на равномерности получаемых покрытий, например, при потенциале осаждения медных слоев -0,72 В (рис. 2 б).

Без использования перемешивания не изменяется рассеивающая способность электролита при получении композиционного покрытия с введением в него наноразмерного алмазного порошка.



a



б

Рис. 2. Влияние E_{Cu} (а) и перемешивания (б) на РС. E_{Cu} : 1 а, б – (-0,72) В; 2 а – (-0,95) В. а, 1 б – без перемешивания; 2 б – при наложении перемешивания.

Увеличение толщины медных слоев d_{Cu} положительно сказывается на равномерности осаждаемых мультислойных покрытий, поскольку при их формировании в области выделения меди поляризуемость процесса выше, чем в области выделения никеля (рис. 3).

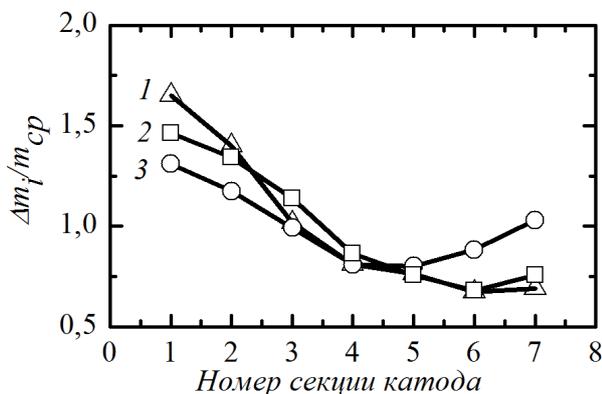


Рис. 3. Влияние толщины медных слоев на РС: d_{Cu} , нм: 1 – 9; 2 – 16; 3 – 42.

Поскольку мультислойным покрытием целесообразно заменять никелевое ввиду его более низкой стоимости (за счет замены 10-50 % никеля более дешевой медью) при более высокой коррозионной и механической защитной способности [6], проведено сравнение

и равномерности распределения толщины мультислойного Cu/(Ni-Cu) покрытия по поверхности по сравнению с никелевыми покрытиями, получаемыми из наиболее широко используемых электролитов. Рис. 4 иллюстрирует более высокую рассеивающую способность сульфатного электролита никелирования по сравнению с сульфатным, а также более высокую равномерность по толщине мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий, полученных из пирофосфатно-аммонийного электролита, по сравнению с никелевыми.

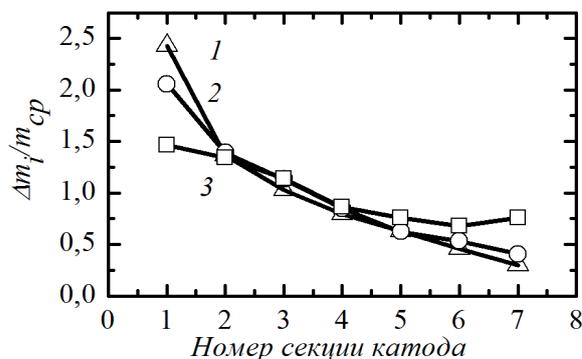


Рис. 4. РС электролитов для осаждения покрытий Ni (1, 2) и Cu/(Ni-Cu) (3): 1 – сульфатного; 2 – сульфатного; 3 – пирофосфатно-аммонийного.

Выводы

Полилигандный пирофосфатно-аммонийный электролит позволяет получать мультислойные Cu/(Ni-Cu) покрытия, более равномерные по толщине, чем, например, никелевые из сульфатного и сульфатного электролитов. Равномерность мультислойных покрытий повышается при увеличении толщины слоев меди, а также при значениях плотности тока, соответствующих более отрицательным потенциалам их осаждения. Подщелачивание электролита снижает его рассеивающую способность.

Литература

1. Якименко, Г.Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник /Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко. За ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 272 с.
2. Electrodeposition of metallic multilayers with modulated electric regimes / [N. Lebbad, J. Voiron, B. Nguyen, E. Chainet] // Thin Solid Films. – 1996. – V. 275. – P. 216–219.
3. Nabiyouni, G. Growth, characterization and magnetoresistive study of electrodeposited Ni/Cu and Co–Ni/Cu multilayers / G. Nabiyouni, W. Schwarzacher // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. 1259–1262.
4. Roy, S. Electrodeposition of compositionally modulated alloys by an electrodeposition–displacement reaction method / S. Roy // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 105. – P. 202–205.

5. Майзелис, А.А. Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 42–44.
6. Maizelis, A.A. The influence of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their corrosion and mechanical properties / A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, L.V. Trubnikova // Sviridov Readings 2012: 6th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 9-13 April, 2012: Book of Abstr. – Minsk: Publ. Center of BSU, 2012. – P.108.

Експериментально встановлено, що в процесі вирощування бездислокаційних монокристалів кремнію за методом Чохральського внаслідок зміни співвідношення концентрацій домішок відбувається активізація участі атомів вуглецю в утворенні домішкових комплексів

Ключові слова: кремній, монокристал, вуглець, домішкові комплекси

Експериментально встановлено, что во время роста бездислокационных монокристаллов кремния по методу Чохральского вследствие изменения соотношения концентраций примесей происходит активизация участия атомов углерода в образовании примесных комплексов

Ключевые слова: кремний, монокристалл, углерод, примесные комплексы

It is experimentally established, that during growth of dislocation-free silicon single crystals on method Czochralski owing to change of a ratio of impurity concentration there is an activation of participation of carbon atoms in impurity complexes formation

Keywords: silicon, single crystal, carbon, impurity complex

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Ю. В. Реков

Аспирант
Генеральный директор
ЧАО «Завод полупроводников»
ул. Тепличная, 16, г. Запорожье, Украина, 69600

И. Ф. Червоний

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра металлургии цветных металлов*
Контактный тел.: (061) 223 82 61, 050-637-01-21
E-mail: rot44@yandex.ru

Е. Я. Швец

Кандидат технических наук, профессор, первый проректор*
Контактный тел. (061) 223-82-33
E-mail: fbme@zdia.zp.ua

Ю. В. Голово

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра физической и биомедицинской электроники
Контактный тел. (0612) 521469, 067-584-47-02
E-mail: derek-50@bk.ru
*Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина 226, г. Запорожье, Украина, 69006

1. Введение

Мировая микроэлектронная промышленность изготавливает монокристаллы кремния выращиванием из расплава по методу Чохральского. Метод Чохральского относится к методам направленной кристаллизации из расплава и заключается в непрерывном вытягивании из расплава затравки вместе с растущим на ней монокристаллом. Расплав кремния находится в кварцевом тигле. Выращивание монокристалла осуществляют в протоке инертного газа аргона. Для создания необходимых тепловых условий используют

резистивный источник нагревания - графитовый нагреватель. На основе графита изготавливается также и соответствующее экранирование теплового узла, в котором осуществляется выращивание монокристаллов.

Монокристаллический кремний – один из самых чистых современных материалов. Концентрация неконтролируемых примесей в нем менее 10^{-9} %, однако монокристаллы кремния загрязняются в процессе выращивания по методу Чохральского двумя фоновыми примесями – кислородом и углеродом. Основным источником поступления этих примесей в монокристалл является исходное сырьё (поликристаллический