

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА

О. Л. БЕРСИРОВА, В. С. КУБЛАНОВСКИЙ

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Для поликристаллических серебряных покрытий, электроосажденных из электролитов на основе различных координационных соединений Ag(I): $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ при плотностях тока от 2,5 до $75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, выявлена взаимосвязь между коррозионными параметрами таких осадков, определенными методами импедансной электрохимической спектроскопии и вольтамперометрии, и их кристаллической шероховатостью (равномерностью на наноуровне). Установлено, что с уменьшением шероховатости осадка электролитического серебра ($R_a \sim 40 \dots 80 \text{ nm}$) возрастает сопротивление коррозии. Причем с увеличением шероховатости поверхности на 20 nm в 2 раза уменьшается коррозионное сопротивление, а также заметно снижается устойчивость к агрессивной среде, хотя осадок равномерно распределяется по толщине на микропрофиле. При одинаковой истинной шероховатости поверхности коррозия серебряных покрытий тем интенсивнее, чем больше средняя шероховатость R_a , независимо от текстуры осадка и условий осаждения.

Ключевые слова: серебро, электроосаждение, покрытие, шероховатость, коррозия.

Качество катодных осадков металлов зависит от физико-механических и структурных свойств покрытий. Коррозионная устойчивость – одна из важнейших их характеристик. Например, коррозию в микротехнике считают одной из главных проблем, так как даже в небольшом количестве коррозионная среда или окислитель могут быстро разрушить изделие. Преимущественно выбор материалов основан на свойствах чистого металла (т. е. полученного металлургическим путем). Однако, согласно литературным данным, его коррозионное поведение зависит от метода получения [1–3]. В частности, скорость коррозии металлургического и осажденного серебра может отличаться более чем на порядок.

Свойства гальванических осадков определяют их морфология, структура, кристалличность и степень ее совершенства, которые, в свою очередь, зависят от кинетики электровосстановления комплексных ионов. Неравновесное состояние микроструктуры электроосажденных металлов, вызванное высокой дефектностью кристаллического строения, малыми размерами кристаллитов осадка и т. д., и определяет специфические физико-механические свойства покрытий. Формирование тонкослойных покрытий – сложный процесс, включающий адсорбцию, образование зародышей новой фазы, их рост и т. д., кинетика которых по своему влияет на структуру тонких пленок. Получение гальванических покрытий с заранее заданными свойствами связано с управлением этими процессами.

Ниже исследован микрорельеф покрытий электролитического серебра в зависимости от плотности тока осаждения, сформированных при разряде различных комплексов. Проанализирована кристаллическая шероховатость осадков – одна из количественных характеристик, описывающих морфологию поверхности

на наноуровне. Наиболее часто коррозионные свойства ухудшаются вследствие неравномерного распределения покрытия по толщине на микрорельефе. Кроме этого, на стойкость поверхности также существенно влияет шероховатость, особенно в коррозионных процессах с участием воды [4].

Цель работы – выявить взаимосвязь между коррозионными параметрами электроосажденных поликристаллических серебряных покрытий и их кристаллической шероховатостью (равномерностью на наноуровне).

Методика эксперимента. Морфология – наиболее важное свойство электроосажденных металлов, от которого зависит применение каждого из покрытий. Чтобы детально ее охарактеризовать, использовали метод сканирующей туннельной микроскопии [5, 6]. Исследовали с помощью микроскопа “NanoScope IIIa”. Полученные данные STM обрабатывали на компьютере, применяли программное обеспечение для создания 3D изображения и анализа шероховатости.

Структуру зерен на поверхности покрытий и объемное изображение ее морфологии изучали с помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения (REM) [7, 8]. Образцы покрытий электролитического серебра, полученных при различных плотностях поляризующего тока, исследовали на растровом микроскопе “S-4800” с использованием программы “3D-Реконструкция” для построения трехмерных изображений. На медную подложку наносили серебряные покрытия толщиной 7; 8; 10 и 25 μm из электролитов (табл. 1), содержащих комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, при плотностях тока от 2,5 до 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Таблица 1. Составы комплексных электролитов для исследования морфологии, структуры и свойств серебряных осадков

Координационный ион	Электролит	Состав
$[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ (где $n = 3$)	Цианидный (с избытком KCN)	0,75M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + + 1,5M KCN + 0,2M KOH
$[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ (где $n = 2$)	Дицианоаргентатно- боратно-фосфатно- карбонатный (БФК)	0,75M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + + 0,82M KH_2PO_4 + + 0,41M H_3BO_3 + 0,15M K_2CO_3
$[\text{Ag}(\text{CN})_n(\text{SCN})_m]^{1-(n+m)}$ (где $n = 0\div 3$, $m = 0\div 4$)	Тиоцианатно-дициано- аргентатный (ТДЦАР)	0,75M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + + 6M KCNS + 1M K_2CO_3
$[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{1-n}$ (где $n = 0\div 4$)	Тиоцианатный	0,75M AgNO_3 + 6M KCNS
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}$ (где $n = 0\div 3$)	Сульфитный	0,75M Ag_2SO_4 + + 2,5M Na_2SO_3 + 1M NaNO_3

Электрохимические измерения скорости коррозии серебряных гальванопокрытий, сформированных при различных плотностях тока, проводили в 0,5M растворе H_2SO_4 , а также в сульфатно-хлоридной смеси 7 g/l Na_2SO_4 + 3 g/l NaCl при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Исследовали методами электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии с использованием системы AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) с программным обеспечением GPES 4.9 and FRA 4.9 [2, 9].

Результаты и обсуждение. Для оценки электроосажденных полидисперсных и неоднородных микроструктур использовали метод компьютерного анализа структуры электролитического покрытия по изображениям с растрового электронного микроскопа. Приведены (рис. 1) объемные REM снимки поверхности серебряных образцов, полученных при плотности тока осаждения 0,5 и 1,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, на которых четко видно, как меняется структура поверхности осадка с изменением условий осаждения – отличны и вид, и размер кристаллитов.

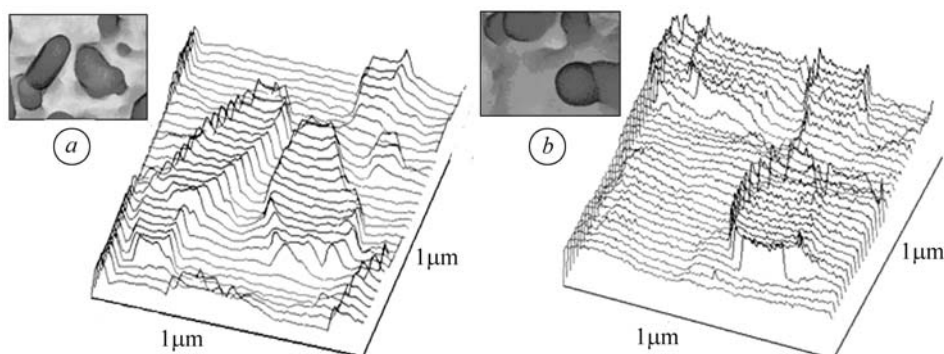


Рис. 1. Трехмерная реконструкция микрорельефа поверхности электролитических серебряных покрытий. Плотности тока осаждения: $a - 0,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$; $b - 1,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

Fig. 1. Three-dimensional reconstruction of the surface microrelief of electrolytic silver coatings. Deposition current densities: $a - 0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$; $b - 1.0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

Получены данные о высоте микрорельефа поверхности образцов, а также другие объемные характеристики микроструктуры (рис. 1). Помимо планиметрических параметров микроструктуры покрытий, в результате количественного анализа найдены показатели формы зерен осадка, коэффициент извилистости рельефа, размер удельной поверхности и др.

Информацию (метод REM) о дислокациях, дефектах упаковки и границах зерен дополнили данными сканирующей туннельной микроскопии и рентгенографического анализа образцов. Поверхность электролитических осадков серебра из растворов различных комплексов, за исключением осадков из буферных БФК электролитов, относительно однородна и состоит из равномерно распределенных блоков.

Приведены (рис. 2) 3D характеристические STM снимки электролитических серебряных осадков толщиной $7 \mu\text{m}$, полученных из БФК растворов на основе комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, при плотности тока $0,3$; $0,5$ и $1,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, и соответствующие профили их поверхностей. Область сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Поверхность осадков состоит из конгломератов кристаллов размером $3 \dots 10 \text{ nm}$ в длину.

После компьютерной обработки данных определили параметры шероховатости поверхности осадков серебра. Средние ее значения R_a в области сканирования $10 \mu\text{m}^2$ для подложки (полированная латунь) равны $4,5 \text{ nm}$, для серебряных осадков из электролитов: $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ (цианидный) – $39,5$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})]^{2-}$ (ТДЦАР) – $34,3$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (буферный БФК) – $60,8$; $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$ (тиоцианатный) – $44,6$; $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ (сульфитный) – $56,4$.

Установлено, что минимальной шероховатостью обладают осадки, полученные при разряде ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ из раствора с избытком лиганда (цианидного) и при электровосстановлении разнолигандного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$ из тиоциано-дицианоаргентатного (ТДЦАР) раствора, а наибольшей – в БФК электролитах при разряде комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Отметим, что значения шероховатости хорошо коррелируют с параметром решетки осадков (a_0) [10, 11]: чем меньше a_0 , тем меньше шероховатость.

Важно найти закономерности развития микрорельефа гальванических осадков, поскольку тогда можно не только методически упростить оценку степени шероховатости, но и получить некоторые количественные соотношения, связывающие ее с условиями осаждения.

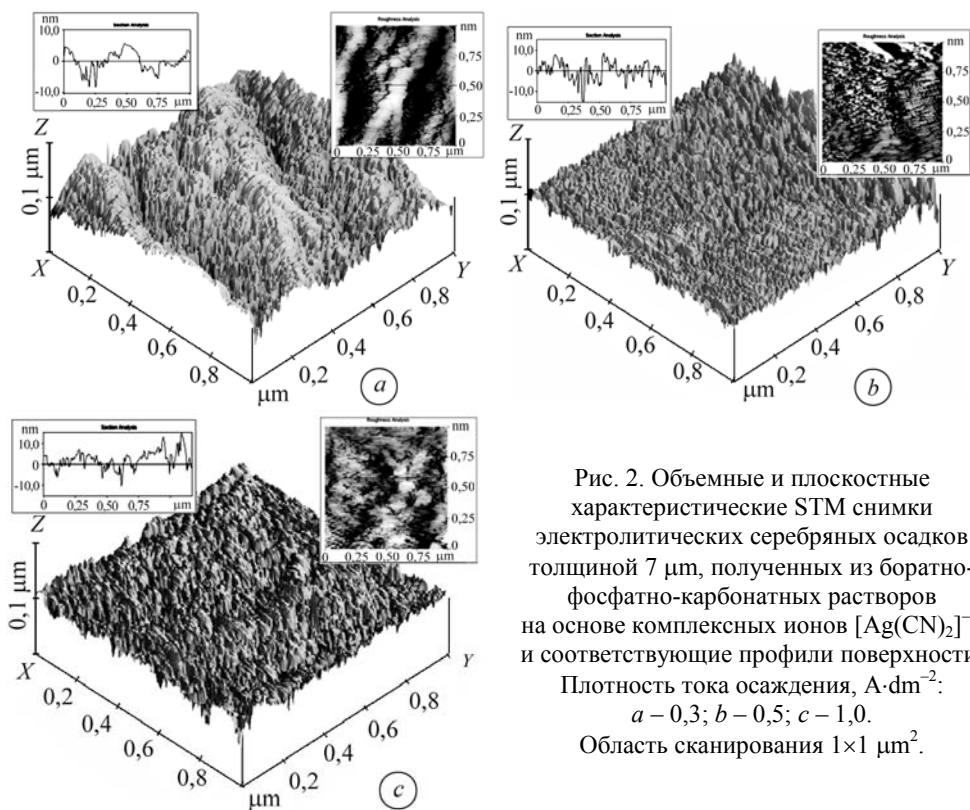


Рис. 2. Объемные и плоскостные характеристические STM снимки электролитических серебряных осадков толщиной 7 μm , полученных из боратно-фосфатно-карбонатных растворов на основе комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, и соответствующие профили поверхности. Плотность тока осаждения, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$: $a - 0,3$; $b - 0,5$; $c - 1,0$. Область сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Fig. 2. Three-dimensional and surface characteristic STM images of electrolytic silver deposits (7 μm thickness), obtained from borate-phosphate-carbonate (BPC) solutions based on complex ions $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, and the corresponding surface profiles. Deposition current density, $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$: $a - 0.3$; $b - 0.5$; $c - 1.0$. The scanning area $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

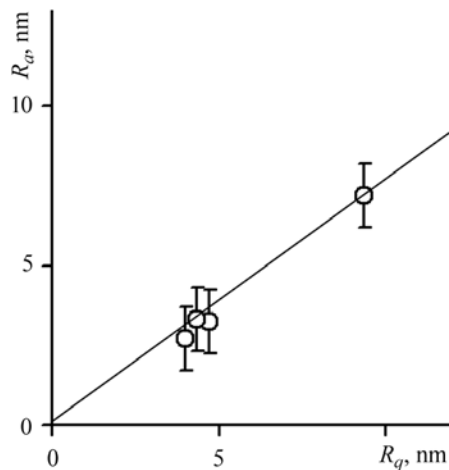


Рис. 3. Корреляция между среднеарифметической шероховатостью поверхности R_a и среднеквадратичным отклонением ее профиля R_q .

Fig. 3. The correlation between the average arithmetical surface roughness R_a and the standard deviation of the profile R_q .

Экспериментально проверяли связь между среднеквадратичным отклонением профиля поверхности R_q и среднеарифметической шероховатостью R_a , определенными по данным сканирующей туннельной микроскопии для осадков электролитического серебра толщиной 7 μm , осажденного при различных условиях электролиза в буферном растворе 0,75M $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (рис. 3). Тангенс наклона зависимости $R_a - R_q$ составил 0,78, что близко к теоретическим расчетам [12]. Это может свидетельствовать о нормальном распределении серебра на поверхности гальванических осадков.

В условиях импульсного и реверсивного электролиза также изменяются структурные параметры. При реверсивном вследствие более высоких рабочих плотностей тока, наличия анодного импульса и отсутствия паузы тока существенно изменился механизм кристаллизации. Серебряные покрытия, сформированные на периодическом (импульсном) токе из растворов, содержащих комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, обуславливали более выраженную равномерную мелкокристаллическую плотноупакованную микроструктуру. При средней плотности тока $0,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ в импульсном режиме средние размеры кристаллитов и внутренних напряжений составили порядка $20 \dots 40 \text{ nm}$ и $(0,05 \dots 0,15) \cdot 10^8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, соответственно (табл. 2).

Таблица 2. Шероховатость поверхности (R_a) и коррозионное сопротивление (R_{ct}) осадков электроосажденного серебра в зависимости от плотности поляризующего тока и режима электролиза

Режим электролиза	Средняя плотность тока $j, \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	$R_a, \text{ nm}$	$R_{ct}, \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (7 g/l Na_2SO_4 + 3 g/l NaCl)
Постоянно-токовый	0,30	63	6,7
	0,50	51	11,0
	0,75	44	12,1
	1,00	46	12,0
Импульсный, 1 Hz	0,30	53	10,0
	0,50	40	13,3
	0,75	33	14,1
	1,00	38	13,9
Импульсный, 25 Hz	0,30	37	13,7
	0,50	20	15,2
	0,75	17	17,0
	1,00	28	15,4

С целью установления взаимосвязи между коррозионной стойкостью электролитического серебра и шероховатостью (равномерностью) осадков исследовали коррозию серебряных гальванопокрытий, полученных в растворах различных координационных соединений Ag(I) . Установили, что с уменьшением шероховатости осадка электролитического серебра ($40 \dots 80 \text{ nm}$) возрастает сопротивление коррозии. Причем, казалось бы незначительное, примерно на 20 nm увеличение шероховатости поверхности, приводит к уменьшению коррозионного сопротивления в 2 раза (табл. 2).

При одинаковой истинной поверхности серебряных покрытий коррозия их тем интенсивнее, чем больше средняя шероховатость R_a , независимо от преимущественной текстуры осадка и условий его получения. С увеличением шероховатости поверхности заметно снижается устойчивость к агрессивной среде, хотя осадок равномерно распределяется по толщине на микропрофиле. Максимально коррозионно-стойкие серебряные покрытия с сопротивлением порядка $15 \dots 17 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ и минимальной шероховатостью $\sim 20 \text{ nm}$ получены при плотности тока $0,5 \dots 0,75 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ в импульсном режиме электролиза с частотой 25 Hz. Они обладают наименьшими внутренними напряжениями $((0,04 \dots 0,06) \cdot 10^8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$.

РЕЗЮМЕ. Для полікристалічних срібних покриттів, електроосаджених з електролітів на основі різних координаційних сполук Ag(I): $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ за густин струму від 2,5 до 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ виявлено взаємозв'язок між корозійними параметрами таких осадів, визначеними методами імпедансної електрохімічної спектроскопії і вольтамперометрії, і їх кристалічною шорсткістю (рівномірністю на нанорівні). Встановлено, що зі зменшенням шорсткості осаду електролітичного срібла ($R_a \sim 40\text{...}80 \text{ nm}$) зростає опір корозії. Причому зі збільшенням шорсткості поверхні на 20 nm корозійний опір зменшується вдвічі, а також помітно знижується стійкість до агресивного середовища, хоча осад рівномірно розподіляється по товщині на мікропрофілі. За однакової істинної поверхні срібних покриттів корозія їх тим інтенсивніша, що більша середня шорсткість R_a , незалежно від текстури осаду і умов осадження.

SUMMARY. The relationship between the corrosion parameters of polycrystalline silver coatings, electrodeposited from solutions based on the variety of Ag(I) coordination compounds: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ under current densities from 2.5 to 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and crystal surface roughness (uniformity at the nanoscale) is revealed. Corrosion parameters of deposits are examined by electrochemical impedance spectroscopy and voltammetry methods. It is established that the decrease deposit roughness of the electrolytic silver ($R_a \sim 40\text{...}80 \text{ nm}$) increases the corrosion resistance. Moreover, the increase of surface roughness for 20 nm leads to the decrease of corrosion resistance by half, and significantly reduces the resistance to aggressive media, even though the deposit is equally distributed over the thickness at the microprofile. For the same real silver coatings surfaces the corrosion is the greater the higher the average roughness R_a independently of the deposit texture and the deposition conditions.

1. Kublanovsky V. and Bersirova O. Nanomaterials on the basis of silver and gold in electronics // J. d'Electrochimie 2009: Int. Conf (6–10 July 2009). – Sinaia, Romania, 2009.
2. Bersirova O., Krolkowski A., and Kublanovsky V. Deposition Conditions and Corrosion Behaviour of Silver Coatings from Dicyanoargentate Complexes // Corrosion and Materials: 3rd Baltic Conf. on Electrochemistry. – Poland; Gdansk, 2003. – P. 45.
3. Modern Electroplating // Eds. M. Schlesinger and M. Paunovic. – New York, Wiley Interscience, 2000.
4. Гнусин Н. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 48 с.
5. Бахтизин З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел // Соросовс. образовательный журн. – 2000. – № 11. – С. 1227–1241.
6. Binnig G. and Rohrer H. Scanning Tunneling Microscopy – From Birth to Adolescence // Rev. Mod. Phys. – 1987. – 59. – P. 615–625.
7. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – Кн. 2. – 348 с.
8. Гимельфарб Ф. А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.
9. Bersirova O., Krolkowski A., and Kublanovsky V. Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics // Ochrona przed korozja. – 2002. – № 11A. – P. 149–152.
10. Cesiulis H., Bersirova O., Prosyčevs I. Nanostructural peculiarities and electrochemical behavior of silver // Vestn. Khark. Nac. Univ. – 2005. – 35, № 12. – P. 230–233.
11. Cesiulis H., Bersirova O., Prosyčevs I. Structural peculiarities and corrosion behaviour of electrodeposited thin silver films // Surf. Engng. – 2005. – № 12. – P. 139–145.
12. Хусу А. П., Витенберг Ю. Р., Пальмов В. А. Шероховатость поверхностей: теоретико-вероятностный подход. – М.: Наука, 1975. – 344 с.

Получено 17.03.2012