

високодисперсному стані, при цьому витрати благородного металу знижуються, а в якості токовідводів можна використовувати підкладки з неблагородних металів або вуглеродних матеріалів.

Список литературы 1. Байрачный Б. И. Электроосаждение полимера – полианилина из водных растворов / Б. И. Байрачный, А. В. Васильченко, Л. В. Ляшок // Электрохимия. – 1994. – № 5. – С. 694 – 696. 2. Андреев В. Н. Структура и свойства композитных электродов нафтион-полианилин-Pd / В. Н. Андреев, В. И. Золотаревский // Электрохимия. – 2005. – № 2. – С. 213 – 218. 3. Смолин А. В. Поведение при потенциалах α -фазы Pd-частиц, включенных в поливинилпиридиновую пленку / А. В. Смолин, Ю. М. Максимов, Б. И. Подловченко // Электрохимия. – 1995. – № 6. – С. 571 – 576.

Поступила в редколлегию 3.06.09

УДК 541.135

А.И. ПИЛИПЕНКО, Е.К. ЛЕБЕДЬ,
А.П. ПОСПЕЛОВ, канд. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ НАНУ, г. Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОЧЕЧНЫХ КОНТАКТОВ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Запропоновано новий спосіб одержання крапкових контактів, які можуть бути використані для вивчення квантових ефектів провідності шляхом аналізу більших масивів резистометричних даних, а також в аналітичній техніці для виготовлення чутливих елементів точечно-контактних газових сенсорів при виявленні й визначенні ряду донорних й акцепторних газів, зокрема H_2S , SO_2 , NH_3 , CO .

The new method of obtaining point contacts, which can be used for investigation of the conductance quantum effects by the analysis of the great files of resistivity data and also in the analytic technique for the producing of the sensing elements of point-contact gas sensors at the detection and definition of some donor and acceptor gases, in particular H_2S , SO_2 , NH_3 , CO is proposed.

В последние годы наноструктурные материалы становятся предметом интереса все большего числа исследователей, благодаря своим особым свойствам [1]. Отдельное место среди наноструктур занимают точечные контакты, которые представляют собой структуры сверхмалого сечения, образующиеся при касании двух проводящих электродов на малой площади [2]. Раз-

меры точечного контакта могут быть сопоставимы с размерами атома и существенно меньше длины свободного пробега электронов для данного материала. Это обеспечивает баллистический режим переноса носителей заряда через контакт, что предотвращает его термическое разрушение при прохождении тока. Ранее точечные контакты использовались в фундаментальных исследованиях колебательных свойств кристаллических решеток металлов путем изучения спектров электрон-фононного взаимодействия. Однако недавно было показано, что точечные контакты могут быть использованы и в качестве высокочувствительных детекторов газов [3]. Возможность практического использования делает актуальной разработку новых способов получения таких структур.

К данному моменту в физике твердого тела разработано несколько способов получения точечных контактов. Например, известен способ «игла – наковальня», основанный на встречном перемещении двух электродов, один из которых представляет собой остро заточенную иглу, а второй – пластину, расположенную перпендикулярно оси перемещения иглы [2]. В общем случае поверхность электродов покрыта слоем продуктов взаимодействия материалов, из которых они изготовлены, с компонентами атмосферы. Для получения точечного контакта необходимо разрушить этот слой в месте касания острия иглы к контрэлектроду. При этом реализуется непосредственный контакт между материалами, из которых изготовлены электроды. К недостаткам такого способа относится большая вероятность механической деформации иглы, что приводит к нежелательному увеличению концентрации дефектов структуры материалов в области контакта, то есть снижает длину свободного пробега носителей заряда. Это в свою очередь обуславливает тепловой режим прохождения зарядов через точечный контакт, что может вызвать его разогрев и термическое разрушение. Кроме того, создание нового точечного контакта требует замены иглы либо выполнения операций ее повторной заточки и отжига. Поэтому процесс получения массивов данных для серий точечных контактов, получаемых этим способом, является довольно трудоемким и требует значительных затрат времени и труда.

В кругу исследователей также широко известен способ создания точечно-контактных структур в виде разломных контактов [4 – 6]. Этот способ заключается в разрыве контакта в месте сужения и последующем возвратном перемещении электродов до восстановления прямой проводимости между ними. В месте разлома каждый из двух электродов имеет достаточно малые

размеры, которые могут достигать нескольких атомных диаметров. Такой способ характеризуется незначительным временем изготовления точечной структуры, особенно при использовании пьезодрайвера. Частота микроперемещений, которую задает пьезодрайвер, отвечает в этом случае количеству точечных контактов, получаемых в единицу времени. Основным недостатком разломного способа является появление структурных деформаций в зоне контакта при механическом сведении электродов, которое приводит к росту концентрации дефектов и снижению длины свободного пробега носителей заряда в получаемых контактах. В результате основное количество точечных контактов, получаемых в одном цикле, не отвечает чистому пределу и не может быть использовано как инструмент для изучения баллистического протекания тока в атомноразмерных объектах даже при температуре жидкого гелия.

Перспективным направлением для получения точечных контактов является использование электрохимических приемов синтеза. Плотность тока и напряжение, определяющие природу и ход электрохимической реакции на границе «электрод – электролит», являются параметрами, которые легко поддаются контролю и регистрации. Использование электрохимии дает возможность управлять скоростью осаждения и структурой осаждаемого материала, а также размером получаемых структур. Одним из наиболее простых и надежных электрохимических способов получения металлических точечных контактов является способ, основанный на использовании автоколебательного эффекта электрохимической коммутации [7 – 11]. В качестве базового способа в данном случае используют способ «игла – наковальня». Полученные таким образом точечные контакты имеют низкую концентрацию дефектов структуры и большие значения длины свободного пробега носителей заряда. При этом перенос носителей заряда в баллистическом режиме происходит уже при комнатной температуре, что свидетельствует о высоком качестве таких структур. Результат достигается за счет того, что сближение электродов производится не механическим перемещением, а осуществляется перемещением вершины дендрита в процессе его электрохимического роста. При этом в зоне «мягкого» контакта вершины дендрита с контрэлектродом образуется минимальное количество структурных деформаций.

Исследования показали, что применение электрохимии существенно ускоряет процесс синтеза соответствующих наноструктур благодаря автоколебательному эффекту электрохимической коммутации [7 – 11]. Основным не-

достатком такого способа является использование жидких электролитов, которые испаряются в процессе синтеза, не обеспечивая постоянства концентрации ионов металла и других физико-химических свойств раствора и, вследствие этого, стационарности условий протекания электрохимических реакций, что необходимо при многократном получении точечных контактов в данной электродной системе. Это вызывает необходимость в дополнительных мерах по герметизации рабочего объема ячейки, что усложняет процесс синтеза и снижает уровень его технологичности. Кроме того, жидкие электролиты не обеспечивают в достаточной мере механическую устойчивость полученной точечно-контактной структуры.

Указанные трудности могут быть преодолены, если для синтеза точечных контактов использовать иммобилизованные электролиты. В растворах с добавкой иммобилизирующего агента, в частности, желатина, ионы образуют комплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице [12]. Такие системы имеют вид студней и в контакте с атмосферой способны долго поддерживать постоянство своего состава, что обеспечивает стационарность условий протекания электрохимических реакций.

В настоящей работе исследовались процессы создания точечных контактов в системах, состоящих из медных электродов и желатин-иммобилизованных растворов сульфата меди. Для сравнения устойчивости жидкого и желатин-иммобилизованного растворов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был проведен эксперимент по определению убыли массы электролита во времени. Равные объемы растворов электролитов заливали в одинаковые ячейки, чтобы обеспечить идентичные условия испарения в параллельных экспериментах. Ежесуточные гравиметрические измерения производили на аналитических весах с точностью взвешивания 10^{-4} г. Как показал эксперимент, желатин-иммобилизованный электролит демонстрирует большую устойчивость к испарению, чем жидкий (рис. 1.).

Подготовка электродов включала предварительную обработку поверхности медных заготовок в стандартных растворах обезжиривания и травления. Для получения необходимой геометрии острия иглы использовалась размерная обработка концевой части медной заготовки в 85 %-м растворе H_3PO_4 [13]. Качество полученного острия контролировалось с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 при увеличении в 500 раз. Изготовленные электроды закреплялись в специальном устройстве, которое обеспечивало тонкое регулирование расстояния между иглой и поверхностью нако-

вальни. Электроды приводили в электрический контакт, который затем разрывали и в полученный промежуток вносили каплю электролита меднения следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/дм³, желатин – 50 г/дм³.

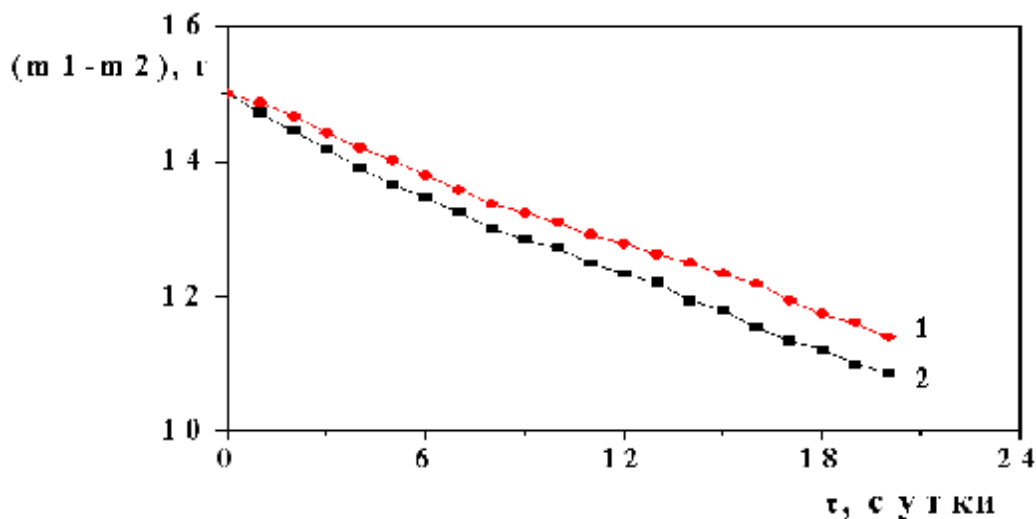


Рис. 1. Изменение массы $(m_1 - m_2)$ образцов желатин-иммобилизованного и жидкого растворов сульфата меди в процессе экспозиции:

- 1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/дм³, желатин – 50 г/дм³, вода; 2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/дм³, вода.

Время достижения стационарного состояния студня, определяли исходя из изменения электропроводности желатин-иммобилизованного раствора во времени (рис. 2.).

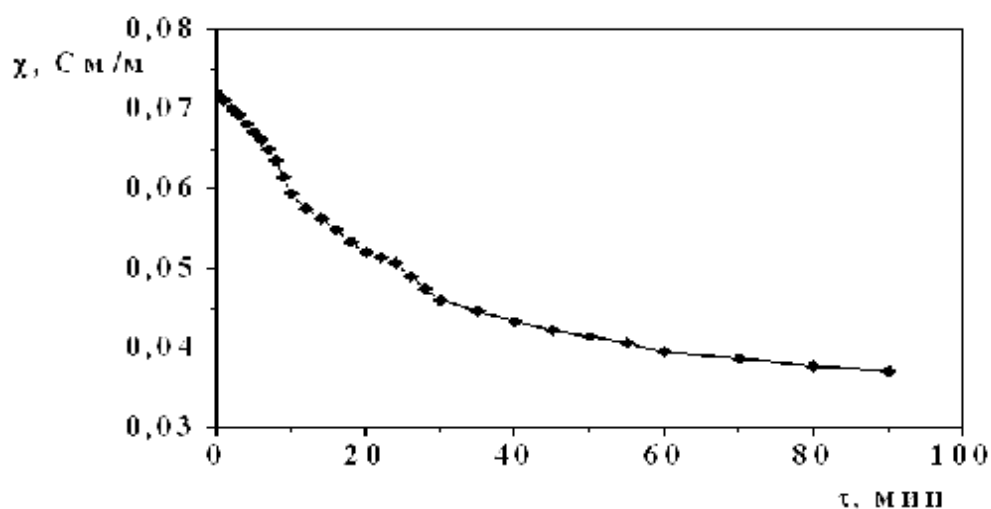


Рис. 2. Динамика изменения электропроводности желатин-иммобилизованного раствора сульфата меди в процессе образования студня.

Состав раствора: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/дм³, желатин – 50 г/дм³.

Электропроводность измеряли прибором CLR E7-13 при протекании через раствор переменного тока с частотой 1 кГц. После стабилизации электролита полученную систему подключали к схеме питания и измерения. В качестве источника стабилизированного напряжения использовался программатор ПР-8. Регистрацию тока и сопротивления системы в процессе синтеза производили при помощи мультиметров (Keithley2000 и 2100). Измерение сопротивления точечных контактов производили на переменном токе частотой 77 кГц с помощью селективного усилителя (lock-in amplifier SR830 фирмы Stanford Research). Все данные автоматически записывали на персональный компьютер.

При прохождении тока через систему наблюдается автоколебательный эффект, который заключается в периодическом образовании и разрушении точечных контактов. Эффект связан с реализацией в коммутированной системе протяженного элемента с распределенным потенциалом [8]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Так как катод изготовлен в виде иглы и расположен перпендикулярно к поверхности анода, который представляет собой пластину, то при погружении острия иглы в электролит и подключения данной системы к источнику тока на острие имеет место повышенная концентрация силовых линий электрического поля и, вследствие этого, повышенная катодная плотность тока. Это создает условия для появления и роста особых иглообразных кристаллических образований – дендритов [14]. Через определенное время вершина одного из растущих дендритов замыкает межэлектродное пространство, и в месте касания вершины дендрита и контрэлектрода образуется точечный контакт.

В общем случае в электрохимии соединение электродов проводником, имеющим электронную проводимость, называется коротким замыканием и не рассматривается из-за неэффективности проведения дальнейших реакций. Однако ситуация резко меняется, если таким электронным проводником является точечный контакт.

После появления контакта между вершиной дендрита и анодом участок поверхности дендрита, расположенный непосредственно в области касания, попадает под действие анодной поляризации по отношению к своей основе. Анодная поляризация приводит к электрохимическому растворению точечного контакта и его последующему разрушению, которое вследствие малого размера точечного контакта происходит довольно быстро. В образовавшемся таким способом межэлектродном промежутке вновь наблюдается рост денд-

рита и образование нового точечного контакта.

Процесс периодической коммутации-раскоммутации межэлектродного промежутка дендритами в желатин-иммобилизованных электролитах фиксировался в виде колебаний сопротивления электрохимической ячейки (рис. 3.). Использование комбинированного электрода, включающего контрольный электрод и электрод сравнения, позволило регистрировать изменения потенциалов иглы и наковальни в течение автоколебательного процесса роста и разрушения медных дендритных точечных контактов.

Хронопотенциограмма медной иглы, соединенной с отрицательной клеммой источника напряжения показывает, что при коммутации межэлектродного промежутка дендритом она становится анодно поляризованной (рис. 4, а). Пики поляризации на хронопотенциограмме медной наковальни позволяют заключить, что в процессе роста дендрита ее активная поверхность уменьшается и в момент коммутации становится одного порядка с размерами вершины дендрита (рис. 4, б).

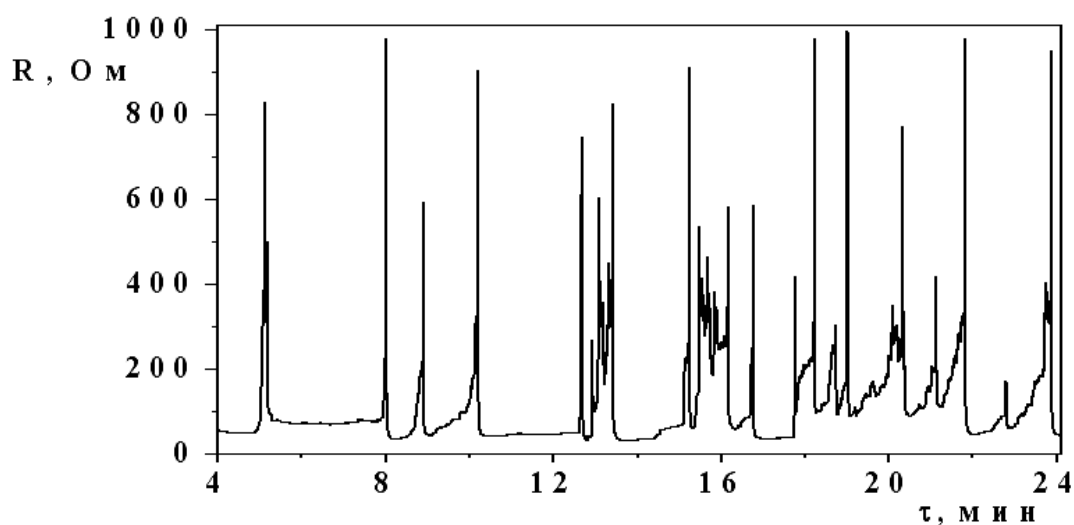
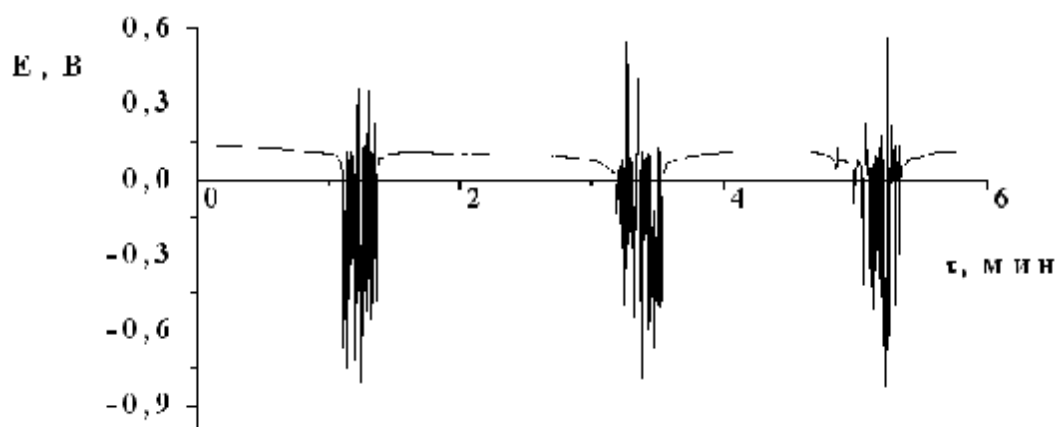


Рис. 3. Участок хронорезистограммы системы Cu/CuSO₄, желатин/Cu.

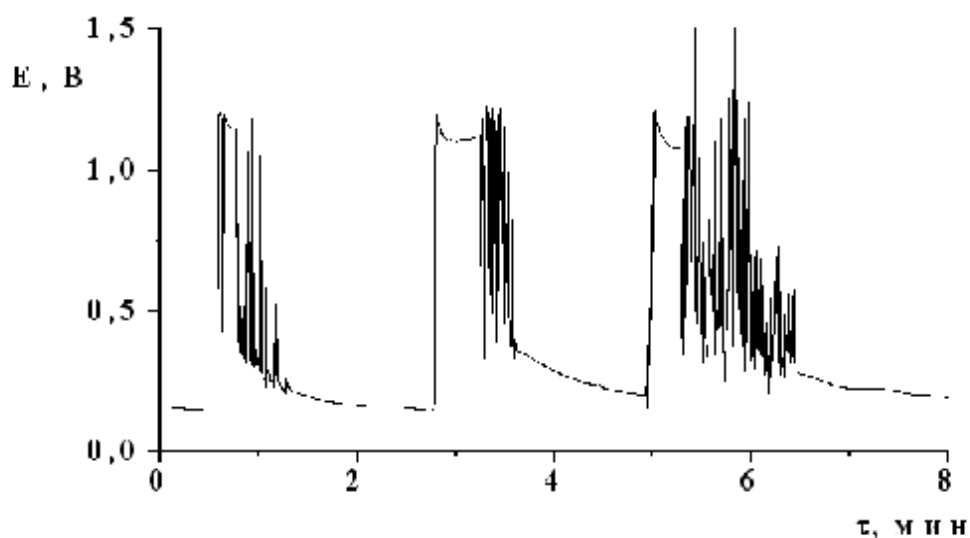
Ток между электродами 100 мкА.

Остается неизвестной причина, вызывающая появление положительных выбросов потенциала, которые фиксируются на хронопотенциограмме медной иглы. Вероятно, это связано с переходными процессами, протекающими в электронной измерительной аппаратуре. Полученные зависимости потенциалов подтверждают то, что в коммутированной системе действительно реализуется протяженный электрод с распределенным потенциалом, который

обуславливает появление автоколебательного эффекта электрохимической коммутации.



а)



б)

Рис. 4. Хронопотенциограммы медных иглы (а) и наковальни (б) в течение автоколебательного процесса роста и разрушения дендритных точечных контактов в желатин-иммобилизованном растворе сульфата меди.

Ток между электродами 100 мкА.

Автоколебательный эффект наблюдался в широком диапазоне токов – от 5 до 1000 мкА. Полученные точечные контакты имели электрическое сопротивление в пределах от 0,1 до 300 Ом. Было замечено, что увеличение силы проходящего через систему тока приводит к формированию точечных контактов с низкими сопротивлениями порядка 0,1–5,0 Ом, разрушение которых

требует большего количества электричества и ведет к снижению интенсивности автоколебаний.

Таким образом, в системе реализуется автоматический режим образования – разрушения точечных структур с широким диапазоном сопротивлений. Наличие автоколебательного эффекта электрохимической коммутации позволяет создавать большое количество точечных контактов в течение короткого промежутка времени.

Путем отключения тока можно прервать процесс автоколебаний и выбрать контакт с необходимыми характеристиками. Техническая реализация способа не требует сложного и дорогого оборудования. Ток и напряжение, являющиеся параметрами, которые определяют течение процесса, допускают легкий контроль и управление.

Предложенный способ синтеза точечных контактов обеспечивает максимально достижимую при комнатной температуре длину свободного пробега носителей заряда в сформированных точечных контактах при одновременном повышении механической стабильности полученных структур за счет использования желатин-иммобилизированных электролитов. Полученные точечные контакты могут быть использованы в фундаментальной физике для исследования квантовых эффектов проводимости в металлах, а также в аналитической технике при изготовлении чувствительных элементов сенсоров для анализа газовых сред.

Список литературы: 1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / Гусев А. И. – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 178 с. 2. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. Kluwer Academic Publishers / A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, Boston/Dordrecht/London: 1995 – 237 p. 3. Kamarchuk G. V. Point-Contact Sensors: New Prospects for a nanoscale Sensitive Technique / [G. V. Kamarchuk, O. P. Pospelov, A. V. Yeremenko et al] // Europhys. Lett., 2006. – Vol. 76. – № 4(4). – P. 575 – 581. 4. Naidyuk Yu. G. Point-Contact Spectroscopy / Yu. G. Naidyuk, I. K. Yanson. Springer Verlag : New York, 2004. – 114 p. 5. Krans J. M. The signature of conductance in metallic point contacts / [J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson et al] // Nature. – 1995. – Vol. 375. – P. 767 – 769. 6. Enomoto A. Quantized conductance in Au-Pd and Au-Ag alloy nanocontacts / A. Enomoto, S. Kurokava, A. Sakai. // Phys. Rev. Lett. B. – 2002. – Vol. 65. P. 125410 – 125416. 7. Карташова Ю. О. Електрохімічний синтез та функціональні властивості срібних нано структур / [Ю. О. Карташова, О. І. Пилипенко, О. П. Поспелов та інші] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2008. – № 10. – С.135 – 142. 8. Деклараційний патент на винахід 61417. Спосіб електролізу. / Поспелов О. П., Казачков О. Р., Камарчук Г. В.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 17.11.03, Бюл. № 11. 9. Патент на корисну модель 32638. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О. П., Камарчук Г. В., Фісун В. В., Александров Ю. Л., Пилипенко О. І.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 26.05.2008. Бюл. № 10. 10. Патент на корисну модель 35732. Спосіб одержання провідних наност-

руктур / *Поспелов О. П., Камарчук Г. В., Фісун В. В., Александров Ю. Л., Пилипенко О. І.*; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19. **11.** Рішення про видачу патенту на корисну модель по заявці № и 2008 14007. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О. П., Пилипенко О. І., Александров Ю. Л., Камарчук Г. В.* – від 06.04.2009. **12.** *Михайлов О. В.* Желатин – иммобилизованные металлокомплексы / *Михайлов О. В.* – М. : Научный мир, 2004. – 236 с. **13.** *Гриликес С. Я.* Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов / *Гриликес С. Я.* – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 236 с. **14.** *Вокрис J.O'M.* Modern electrochemistry / *J.O'M Вокрис, А.К.N. Reddy, М. Gamboa-Aldeco.* – New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 887 p.

Поступила в редколлегию 08.06.09

УДК 621.357

В.О. САВЧЕНКО, М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ “ХП”
С.А. КОРНИЙ, канд. хим. наук, ФМИ НАНУ, г. Львов

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Fe – Co ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Наведено результати досліджень щодо електрохімічного одержання сплаву залізо-кобальт з цитратного розчину. Обґрунтовано використання кожного з компонентів електроліту. Показана залежність вихода за струмом від густини струму. Проаналізована морфологія поверхні біметалевих катодних осадів у присутності іонів Zn^{2+} . Наведено властивості та сфери застосування таких покриттів.

In this paper we presented the research results of iron-cobalt alloy electrochemical production from citrate electrolyte. Justified usage of each electrolyte component; showed current yield dependenc from current density; analyzed the bimetallic cathode deposits surface morphology in the presence of Zn^{2+} ions; showed the field of such coatings' usage

Одной из актуальных задач современной технологии электрохимических производств является создание высокоэкономичных электролизеров для получения водорода. Такие электролизеры широко распространены, например, а металлургической и пищевой промышленности, а также на электростанциях. Подавляющее количество водорода получают в настоящее время из природного газа путем реакции конверсии или реформинга [1], причем