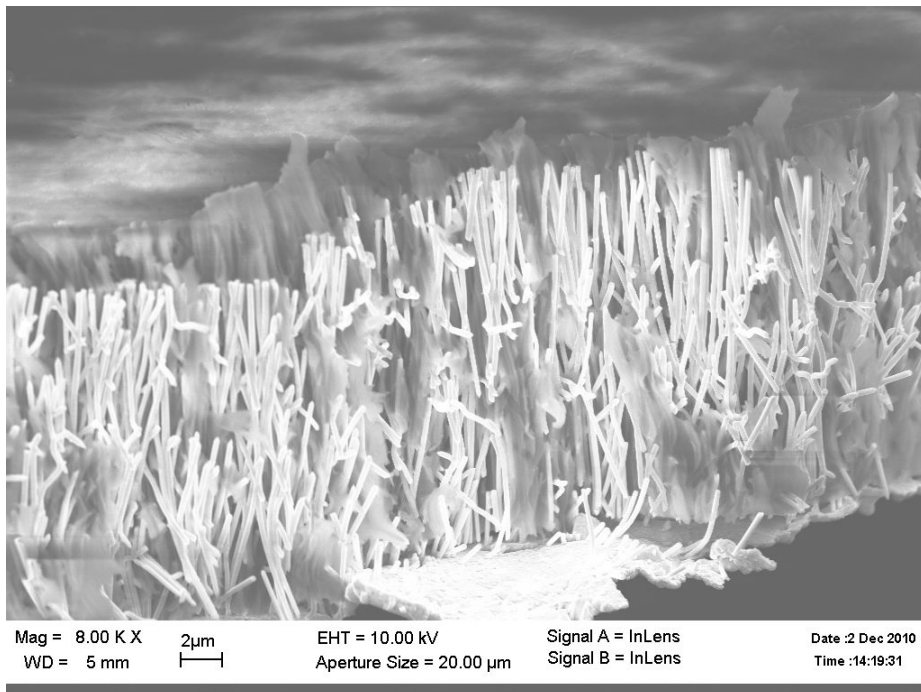


ТЕМПЛАТИРУЕМОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК



**Лабораторная работа для студентов кафедры
ФТН факультета ФОПФ МФТИ**

специализация «Электронные и магнитные наноструктуры»

Задачи работы – получить и охарактеризовать металлические нанопроволоки, создать из них заготовки для наноструктур на подложках

Работа включает:

- (i) пробное электроосаждение на плоскую подложку для подбора потенциала осаждения и определения выхода по току,
- (ii) электроосаждение металла в матрицу,
- (iii) микроскопическую характеристику мембран с металлом,
- (iv) рентгенографическую характеристику образцов,
- (v) извлечение проволок из мембраны и нанесение их на подложку,
- (vi) микроскопическую характеристику проволок на подложке.

Электроосаждение.

Используются

(a) электролит Ваттса – стандартный водный электролит никелирования (г/л):
 $\text{NiSO}_4 - 300, \text{NiCl}_2 - 90, \text{H}_3\text{BO}_3 - 30;$

(b) сернокислый водный электролит меднения (г/л):
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 350, \text{H}_2\text{SO}_4 - 50;$

(c) водно-органический электролит висмутирования:
вода:этиленгликоль 3:7 по объему, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 4.8 \text{ г/100 мл};$

(d) борнокислый водный электролит свинцевания:
 $0.5 \text{ М } \text{H}_3\text{BO}_3 + 0.1 \text{ М } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2;$

(e) <факультативно> солянокислый водный электролит палладирования:
 $1 \text{ мас.}\% \text{ PdCl}_2 + 0.1 \text{ М HCl}.$

Темплатирование производится поликарбонатной мембраной Whatmann со следующими параметрами, заявленными производителем:

диаметр пор – 200 нм,

толщина – 22 мкм,

средняя плотность пор – $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

На одну сторону мембраны термическим напылением нанесены медь (для вариантов (a)-(d)) или золото (для варианта (e)).

Следует иметь в виду, что плотность пор может существенно изменяться вдоль поверхности, и на используемом для осаждения малом участке мембраны может отличаться от номинальной. Это уточняется позднее по данным сканирующей электронной микроскопии.

Осаждение проводят в ячейке с прижимным дном, используя потенциостат Р-8.

Рабочий электрод (working electrode, присоединяются провода Work+Comp) – медная фольга под дном ячейки, с прижатой к ней металлизированной стороной мембраной. Рабочая поверхность – круг диаметром около 5 мм (требует уточнения!). Располагать мембрану следует так, чтобы круглое отверстие находилось над центром полимерного образца. Для пробного осаждения – просто медная фольга.

Электрод сравнения (reference electrode, присоединяется провод Ref):

– (a), (b), (e) - хлорсеребряный электрод (AgCl/Ag) в растворе 1М KCl; потенциал этого электрода в шкале нормального водородного электрода (н.в.э.) составляет 0.197 В, с ячейкой соединяется через **электролитический мостик**, заполненный со стороны основного сосуда рабочим раствором, а со стороны электрода сравнения – насыщенным раствором KCl;

- (c), (d) – массивные электроды (висмутовый и свинцовый соответственно) в том же растворе.

Вспомогательный электрод (counter или auxiliary electrode, присоединяется провод Counter) – платиновая проволока в форме кольца, параллельного дну ячейки.

Режим осаждения – потенциостатический.

Осаждение металлов возможно при потенциалах отрицательнее равновесного потенциала систем (a) Ni^{2+}/Ni и (b) Cu^{2+}/Cu , (c) Bi^{3+}/Bi , (d) Pb^{2+}/Pb , (e) $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}$. Рассчитайте равновесные потенциал по уравнению Нернста, стандартные потенциалы найдите в справочной литературе. Сравните их с наблюдаемым потенциалом при разомкнутой цепи (open circuit potential, OCP).

Для выбора потенциалов осаждения предварительно нужно измерить вольтамперограмму (линейная развертка потенциала) в интервале потенциалов шириной ~ 0.5 В, сначала от OCP в сторону меньших значений, затем в обратном направлении так, чтобы анодный предел развертки оказался на ~ 0.1 В положительнее OCP. Если во всем этом интервале катодные токи не превышают 0.1 мА, нужно сместить катодную границу потенциала на 0.1-0.2 В в сторону более отрицательных значений.

Провести определение выхода по току при нескольких потенциалах, отвечающих плотностям катодного тока на вольтамперограмме 0.1 – 0.5 мА.

До начала работы необходимо оценить по закону Фарадея, в предположении о 100% выходе металла по току,

- какой заряд должен быть пропущен для получения достаточного для точного взвешивания количества металла;
- какой заряд требуется для заполнения пор;
- какой заряд требуется для наращивания на наружной стороне мембраны слоя металла толщиной 10-20 мкм.

Порядок работы.

1. Подготовка подложки – обезжиривание спиртом или ацетоном.
2. Взвешивание подложки и мембраны на аналитических весах. Результат записать в рабочий журнал.
3. Сборка и подключение ячейки: промыть дистиллированной водой ячейку, расположить на подставке ячейки и поджечь подложку, закрыть крышку. В вариантах (a), (b) и (e) – заполнить стеклянный мостик растворами и присоединить через него к ячейке хлорсеребряный электрод сравнения. Подключить ко всем трем электродам провода потенциостата, имеющие маркировку: рабочий – work+comp, сравнения – ref, вспомогательный – counter.
4. Установка управляющих параметров в измерительной программе:
 - для регистрации вольтамперограммы – границы интервала потенциалов (В) и скорость развертки потенциала (мВ/с);
 - для проведения осаждения - потенциал осаждения (В), временной интервал (с),
 - в обоих случаях - диапазон тока (А), скорость регистрации (число точек в минуту).Зафиксировать все параметры в лабораторном журнале. Для регистрации вольтамперограммы вывести диаграмму $i(E)$, для потенциостатического осаждения – диаграмму $i(t)$.
5. По окончании экспериментов записать файлы с зависимостями тока от времени и потенциала.
6. Разобрать ячейку, промыть и высушить подложку с осадком, взвесить, рассчитать выход по току.

7. После взвешивания исследовать образцы мембраны с металлом методом сканирующей электронной микроскопии (по возможности с микроанализом), образцы металла на подложке - методом рентгеновской дифракции.
8. Растворить мембрану в дихлорэтаноле. Дождаться когда проволоки в полученной суспензии осядут, слить раствор полимера, добавить новую порцию растворителя, перемешать в ультразвуковой ванне. Повторить эту операцию 2-3 раза, чтобы существенно снизить остаточную концентрацию полимера в суспензии.
9. Нанести каплю размешанной суспензии (записать объем капли!) на подложку. После высушивания – визуализировать образец на атомно-силовом микроскопе. Если нанесенных проволок много и они пересекаются на подложке – разбавить суспензию (записать степень разбавления!) и нанести снова.

При передаче образцов для структурных исследований, необходимо присвоить ID (в произвольной форме) и зафиксировать это в рабочем журнале и на упаковке образца.

Обработка данных и подготовка итогового файла

Из полученных на растровом микроскопе изображений донной (покрытой медью или золотом) части мембраны нужно оценить реальную плотность пор и уточнить, если требуется, предварительную оценку заполнения мембраны металлом и отвечающего ему заряда осаждения. Сопоставить последний с экспериментальными величинами пропущенного заряда.

Из полученных изображений скола независимо оценить заполнение.

Определить реальный диаметр проволок и оценить отклонения от среднего диаметра.

Охарактеризовать геометрию в местах соединения проволок со слоем напыленного металла.

Из полученных дифрактограмм определить фазовый состав образца. Для этого провести сопоставление с данными из базы PDF. Рассчитать параметр кристаллической решетки электроосажденного металла, используя отражения золота как эталонные.

Сопоставить данные атомно-силовой и электронной микроскопии, если между ними есть различия – проанализировать причины.

Все данные и результаты их обработки в графической или табулированной форме разместить в едином файле. Эксперименты и обсуждение результатов написать в формате научной статьи.