

АКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА НИКЕЛЯ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИД НАТРИЯ

© 2014 В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин, О. Ю. Каменщиков

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия
e-mail: ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2014 г.

Аннотация. Изучено анодное поведение NiSi в 0.5 М H₂SO₄ + (0.005—0.05) М NaF в области потенциалов активного растворения. На основании импедансных данных сделан вывод, что при потенциалах от –0.08 до 0.04 В имеет место селективное растворение никеля из силицида никеля. Показано, что с ростом поляризации NiSi-электрода и концентрации NaF в растворе коэффициент диффузии никеля в твердой фазе увеличивается. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о значительном развитии электродной поверхности NiSi в ходе анодного травления.

Ключевые слова: силицид никеля NiSi, анодное растворение, серная кислота, фторид натрия, импеданс.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды металлов триады железа обладают высокой коррозионной и анодной стойкостью в кислых бесфторидных средах [1].

Ранее при исследовании активного анодного растворения моносилцида никеля в растворе 0.5 М H₂SO₄ было показано [2], что при невысоких анодных поляризациях ($\Delta E \approx 0.15$ В) имеет место селективное растворение никеля из силицида, сопровождаемое твердофазной диффузией. При этом было установлено, что с повышением потенциала электрода E коэффициент диффузии D никеля увеличивается, а толщина диффузионной зоны δ проходит через минимум, но в целом величина δ изменяется с потенциалом в довольно узком интервале.

В результате селективной ионизации никеля поверхность NiSi-электрода обогащается кремнием и продуктами его окисления, которые растворимы в HF [1, 3]. Следовательно, можно ожидать, что добавление NaF к раствору серной кислоты будет оказывать значительное влияние на подвижность атомов никеля в диффузионной зоне и на ее толщину. В связи с этим были исследованы закономерности анодного растворения NiSi в сернокислом электролите, содержащем переменное количество NaF.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил моносилцид никеля, который был изготовлен из электролитического никеля Н-0 (99.99 мас. % Ni) и кремния КПЗ-1 (99.99 мас. % Si) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 МОм·см) и реактивы H₂SO₄ марки «х. ч.», NaF марки «ч. д. а.». После погружения в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f — от 20 кГц до 0.005 Гц. Амплитуда переменного сигнала (2—5) мВ. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока.

Электрохимические измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280C (Solartron Analytical) во фторопластовой ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного — платиновый электрод. Потенциалы, для которых описываются результаты, охватывают область от -0.16 до 0.04 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода). При измерениях и обработке данных использовали программы CorWare2, ZPlot2, ZView2.

Исследование топографии, микрошероховатости и состава поверхности электрода до и после электрохимических испытаний (анодное травление в растворах 0.5 М H_2SO_4 ; 0.5 М H_2SO_4 + 0.02 М NaF) осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсионного анализа Bruker Quantax 200 и интерференционного микроскопа — бесконтактного профилометра «New View-5000» фирмы Zygo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые NiSi-электрода в 0.5 М H_2SO_4 + $(0.005—0.05)$ М NaF в области потенциалов активного растворения представлены на рис. 1. Добавление NaF к раство-

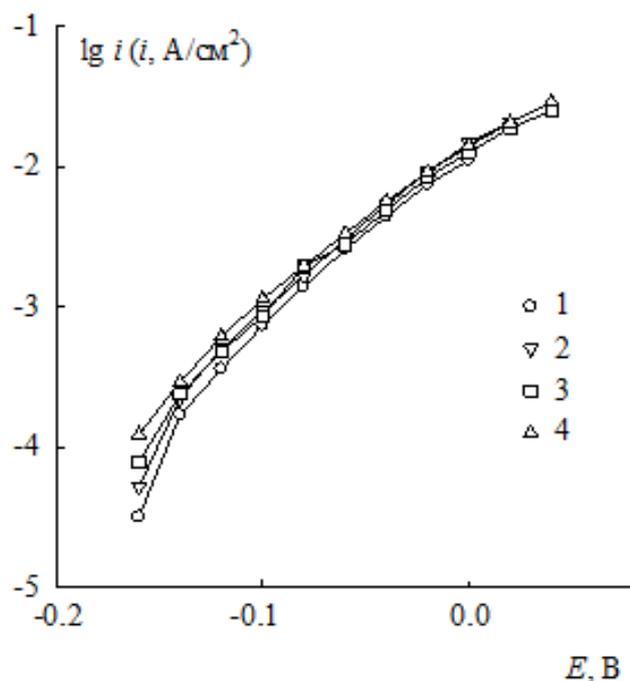


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в 0.5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 — 0.005 ; 2 — 0.01 ; 3 — 0.02 ; 4 — 0.05

ру серной кислоты вызывает небольшое увеличение плотности тока (при $E = \text{const}$) и приводит к смещению потенциала пассивации NiSi в анодную область: в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем 0.05 М NaF, область активного растворения силицида никеля простирается до ~ 0.04 В (рис. 1), в то время как в растворе без NaF пассивация достигается при $E > -0.02$ В [2].

Спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + $(0.005—0.05)$ М NaF при невысоких анодных поляризациях (до $E \approx -0.08$ В) состоят из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной индуктивной дуги (на рис. 2а показаны годографы импеданса NiSi в 0.5 М H_2SO_4 + 0.02 М NaF). При дальнейшем повышении анодного потенциала до E начала пассивации на графиках импеданса силицида никеля дополнительно к двум отмеченным полуокружностям появляется третья емкостная полуокружность, расположенная в области наиболее низких частот (рис. 2б).

По данным работы [2] графики импеданса NiSi в растворе серной кислоты в области активного анодного растворения состоят из двух хорошо очерченных полуокружностей емкостного типа в области высоких и низких частот и индуктивной дуги в области промежуточных частот. Высоко-частотная полуокружность и индуктивная дуга связаны с двумя стадиями переноса заряда (растворение двухвалентного металла с адсорбцией промежуточного соединения на поверхности электрода); низкочастотная полуокружность описывает твердофазную диффузию селективно растворяющегося никеля в силициде.

Отсутствие низкочастотной полуокружности емкостного типа на графиках импеданса NiSi в растворах серной кислоты, содержащих NaF, при невысоких анодных поляризациях, вероятно, связано с растворением SiO_2 , являющегося продуктом анодного окисления кремния, при взаимодействии с HF. Послойное стравливание диоксида кремния, снижение затруднений по массопереносу в дефектном слое SiO_2 и неокисленного Si при условии создания сравнительно невысоких потоков диффузии атомов никеля в поверхностном слое силицида (область невысоких анодных поляризаций) приводят к устранению влияния диффузионных ограничений на процесс растворения NiSi-электрода.

Для описания спектров импеданса NiSi в области потенциалов от -0.16 до -0.08 В может быть использована эквивалентная электрическая схема, отражающая протекание на поверхности электро-

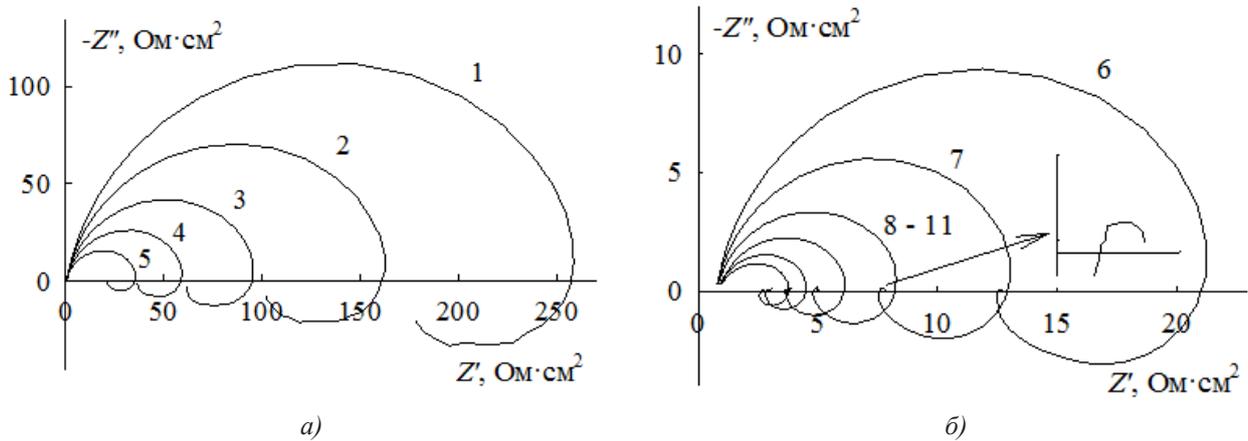


Рис. 2. Спектры импеданса NiSi в 0.5 M H₂SO₄ + 0.02 M NaF при E, В: 1 — -0.16; 2 — -0.14; 3 — -0.12; 4 — -0.10; 5 — -0.08; 6 — -0.06; 7 — -0.04; 8 — -0.02; 9 — 0; 10 — 0.02; 11 — 0.04

да реакции ионизации металлической составляющей сплава с адсорбцией интермедиата на поверхности электрода (рис. 3а). В схеме на рис. 3а: R_s — сопротивление электролита, R_1 — сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и индуктивность L_1 описывают адсорбцию промежуточного соединения, C_{dl} — емкость двойного электрического слоя. Несмотря на то, что растворение диоксида кремния при взаимодействии с плавиковой кислотой является химическим процессом, для образования стационарного соответствующего данному значению E количества SiO₂ одновременно с растворением Ni из подрешетки в силициде происходит окисление Si. Следовательно, для полного отражения природы процессов, протека-

ющих при ионизации никеля из NiSi, необходимо включить в схему (рис. 3а) дополнительную (R-C)-цепочку, отвечающую за реакцию окисления кремния (рис. 3б). Учитывая неоднородность электродной поверхности и депрессивный характер индуктивной петли, двойнослойная емкость и индуктивность были заменены элементами постоянной фазы CPE (рис. 3в), импеданс которых равен [4]:

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^{-p}$$

При $p = 1$ — γ элемент постоянной фазы представляет собой неидеальную емкость, при $p = -(1 - \gamma)$ — неидеальную индуктивность; γ — величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0.2$).

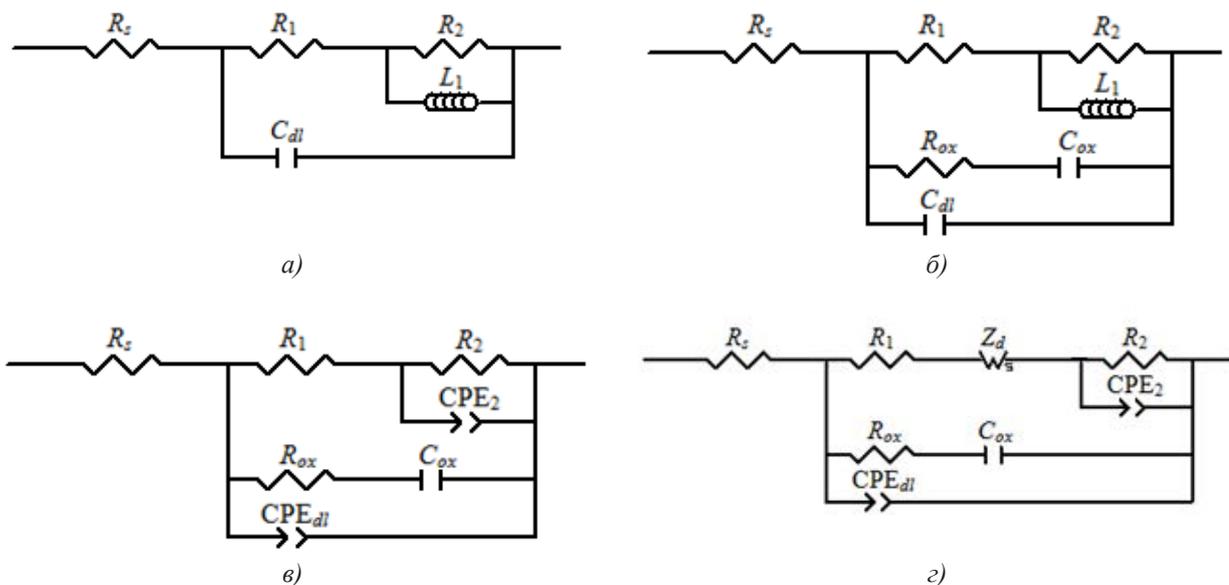


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0.5 M H₂SO₄ + (0.005—0.05) M NaF в области потенциалов от -0.16 до 0.04 В

Повышение потенциала NiSi-электрода приводит к увеличению скорости ионизации металлической составляющей сплава. Одновременно с ростом E усиливается окисление кремния. Следовательно, с некоторого значения потенциала процесс растворения никеля из силицида никеля может лимитироваться диффузией его атомов из объема силицида к межфазной границе. Тогда естественно допустить, что появление низкочастотной полуокружности на графиках импеданса NiSi в области активного растворения при $E \geq -0.06$ В связано с твердофазной диффузией селективно растворяющегося никеля в силициде. Закономерно, что с ростом поляризации электрода с $E \approx -0.06$ В годографы импеданса силицида никеля в растворе серной кислоты характеризуются увеличением диаметра низкочастотной полуокружности, в то время как характеристическая частота данного элемента графика импеданса продолжает непрерывно смещаться в высокочастотную область [2].

Расчеты показывают [2], что с данного значения потенциала происходит увеличение толщины диффузионной зоны. Таким образом, для моделирования поведения NiSi-электрода в данной области E необходимо включить в схему (рис. 3в) импеданс диффузии Z_d , описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi к границе раздела электрод/раствор (рис. 3з).

Схемы на рис. 3в, з удовлетворительно описывают спектры импеданса NiSi в изученном интервале потенциалов. Значения переменной χ^2 (при оценке χ^2 использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса) составляют $(1-8) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальные и рассчитанные графики импеданса силицида никеля (в соответствии со схемами на рис. 3в при $-0.16 < E < -0.08$ В и на рис. 3з при $-0.06 < E < 0.04$ В) представлены на рис. 4. Значения параметров эквивалентных схем приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров эквивалентных схем на рис. 3 в, з для NiSi в 0.5 М H₂SO₄ + 0.02 М NaF

$E, \text{ В}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{ Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p+1)}$	p_2	$R_{d^*}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_{d^*}, \text{ с}$	$R_{ox}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_{ox} \cdot 10^5, \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$
-0.16	152	1.29	0.818	135	0.0047	-0.612	—	—	1.04	2.09
-0.14	91.2	1.43	0.792	92.6	0.0112	-0.609	—	—	0.94	2.59
-0.12	56.6	1.62	0.775	52.2	0.0328	-0.638	—	—	0.86	3.24
-0.1	34.8	1.62	0.794	31.5	0.0855	-0.680	—	—	0.82	3.27
-0.08	20.2	1.73	0.800	19.7	0.2297	-0.688	—	—	0.83	3.21
-0.06	10.9	2.13	0.785	13.5	0.5223	-0.657	1.12	11.5	0.81	3.36
-0.04	6.53	2.39	0.794	8.02	1.549	-0.708	0.65	10.2	0.92	3.11
-0.02	3.97	2.73	0.796	4.79	4.431	-0.768	0.43	7.50	1.05	2.68
0	2.79	2.92	0.790	3.19	10.86	-0.828	0.24	6.69	1.51	1.96
0.02	2.12	3.34	0.756	2.13	29.84	-0.898	0.16	3.47	1.79	1.61
0.04	1.35	4.85	0.708	2.13	20.65	-0.815	0.65	0.19	2.14	1.28

Из табл. 1 следует, что с повышением потенциала NiSi-электрода сопротивления R_1 и R_2 уменьшаются, соответственно величины Q_1 и Q_2 увеличиваются. Параметр p_1 элемента постоянной фазы CPE₁, характеризующий однородность границы раздела электрод/электролит [4], значительно

снижается с ростом E , что может быть объяснено растрогом поверхности NiSi-электрода в результате селективной ионизации никеля и растворения SiO₂ при взаимодействии с HF. В начале области активного растворения сопротивление R_{ox} с повышением E уменьшается, соответственно емкость

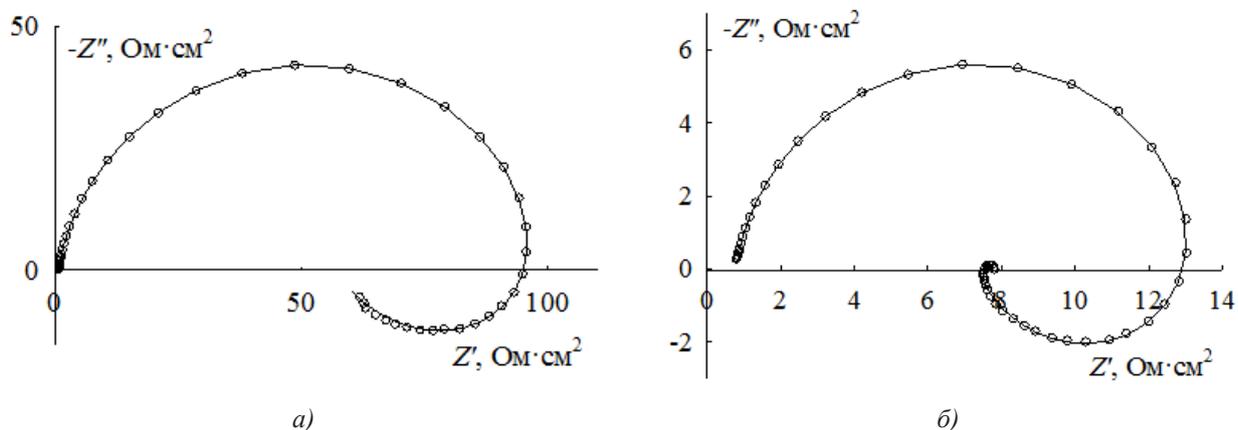


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентным схемам на рис. 3 в, г (линия) спектры импеданса NiSi при $E = -0.12$ В (а) и $E = -0.04$ В (б) в 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF

C_{ox} увеличивается (табл. 1). Начиная с $E \approx -0.08$ В, данная зависимость изменяется на обратную: повышение E сопровождается ростом R_{ox} и уменьшением C_{ox} . Такое изменение параметров R_{ox} и C_{ox} с потенциалом NiSi может быть связано с накоплением на поверхности электрода продуктов анодного окисления кремния, что, вероятно, и приводит к появлению диффузионных ограничений при ионизации никеля из подрешетки в силициде.

По способу, который описан в работах [2, 5], были определены значения коэффициента твердофазной диффузии никеля и толщины диффузионной зоны в зависимости от потенциала NiSi-электрода и концентрации NaF в растворе. Полученные результаты представлены в табл. 2—3. Из данных таблиц следует, что во всех исследованных растворах при повышении потенциала электрода коэффициент диффузии никеля и толщина диффузионной зоны увеличиваются. Данные закономерности изменения величин D и δ с ростом потенциала были также получены для NiSi в растворе серной кислоты, не содержащем NaF, при $E \geq -0.06$ В [2]. С ростом концентрации NaF коэффициент диффузии увеличивается, толщина диффузионной зоны уменьшается (при $E = const$). Повышение D с увеличением содержания плавиковой кислоты в растворе можно объяснить ростом подвижности атомов никеля в диффузионной зоне, обогащенной неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления, которые растворимы в HF [6]. Уменьшение δ с ростом концентрации NaF, вероятно, связано с растворением SiO_2 (стравливание диффузионной зоны со стороны электролита).

Таблица 2. Значения D для NiSi в 0.5 М $H_2SO_4 + (0.005—0.05)$ М NaF

E, V	$D \times 10^{11}, \text{cm}^2/\text{с}$ при концентрации NaF, М			
	0.005	0.01	0.02	0.05
-0.04	3.32	3.38	3.59	1.48
-0.02	1.38	4.86	6.37	4.40

Таблица 3. Значения δ для NiSi в 0.5 М $H_2SO_4 + (0.005—0.05)$ М NaF

E, V	δ, nm при концентрации NaF, М			
	0.005	0.01	0.02	0.05
-0.04	187.1	173.7	191.4	82.1
-0.02	90.8	203.9	218.6	137.4

Микроскопическое исследование NiSi до и после электрохимических испытаний показывает, что анодное травление силицида при E области активного растворения в 0.5 М H_2SO_4 и 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF приводит к значительному развитию электродной поверхности (рис. 5).

В растворе серной кислоты увеличение шероховатости поверхности, вероятно, связано с селективной ионизацией никеля из подрешетки в силициде. Об обогащении поверхностного слоя NiSi неметаллическим компонентом сплава и продуктами его окисления (преимущественно SiO_2) также свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа (табл. 4). В растворе, содержащем NaF,

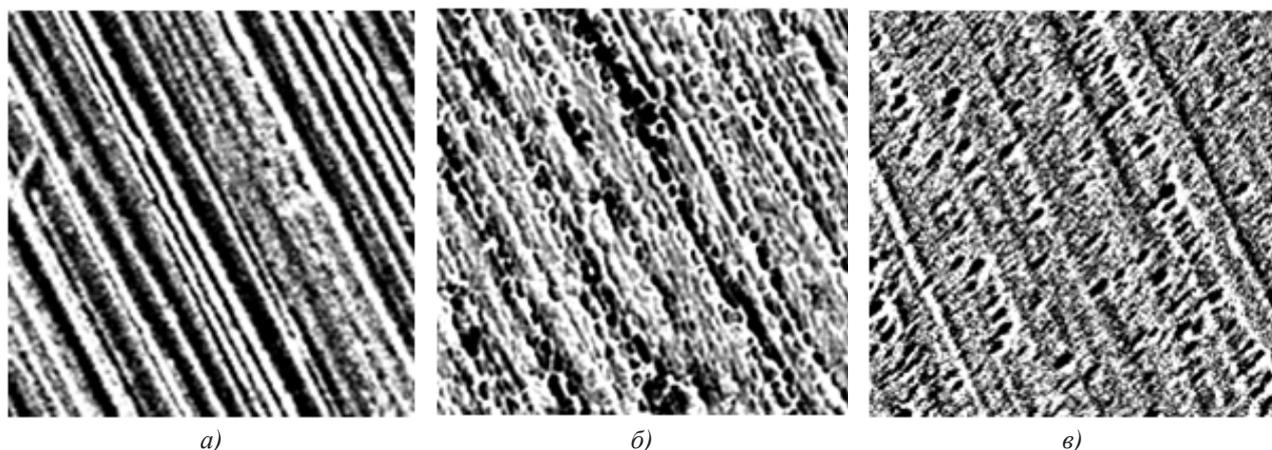


Рис. 5. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 1500$) до (а) и после анодного травления в 0.5 М H_2SO_4 (б) и 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF (в) при $E = -0.05$ В

происходит травление диоксида кремния: поверхностный слой NiSi сильно разъеден и в его составе не обнаруживается значительных количеств кислородсодержащих соединений кремния (табл. 4).

Таблица 4. Элементный состав поверхности NiSi

Элемент	Атомный %		
	Исходный образец	Анодное травление в 0.5 М H_2SO_4 при $E = -0.05$ В	Анодное травление в 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF при $E = -0.05$ В
Ni	48.3	2.9	49.1
Si	47.6	30.2	45.9
O	4.1	66.9	5.0

Результаты измерения параметров микрошероховатости поверхности NiSi-электрода (табл. 5) подтверждают данные микроскопических исследований. Значения R_a (среднее арифметическое отклонение профиля) и rms (среднее квадратичное

отклонение от центральной линии) после анодной обработки в растворе 0.5 М H_2SO_4 увеличиваются в ~ 4 раза по сравнению с исходным образцом, а после травления в растворе 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF — в ~ 1.5 раза.

Таблица 5. Параметры микрошероховатости поверхности NiSi

Параметр	Исходный образец	Анодное травление при $E = -0.05$ В в 0.5 М H_2SO_4	Анодное травление при $E = -0.05$ В в 0.5 М $H_2SO_4 + 0.02$ М NaF
R_a , нм	25.5	110.8	41.2
rms , нм	34.3	148.4	56.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование анодного поведения NiSi-электрода в растворах 0.5 М $H_2SO_4 + (0.005—0.05)$ М NaF в области потенциалов активного растворения. Повышение в растворе содержания NaF приводит к небольшому увеличению скорости

анодного процесса по сравнению с раствором серной кислоты, однако оказывает заметное влияние на твердофазную диффузию никеля в поверхностном слое NiSi: при концентрации NaF, равной 0.02 М, коэффициент диффузии никеля (при $E = const$) возрастает примерно на 2 порядка величины. С ростом

поляризации NiSi-электрода величины D и δ увеличиваются. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о значительном развитии поверхности NiSi-электрода при анодном травлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14–03–31016 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шеин А. Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь. Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.

2. *Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Кичигин В. И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 533.

3. *Батенков В. А.* Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е. допол. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.

4. *Orazem M. E., Tribollet V.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Wiley and Sons. Hoboken. N. J., 2008. 533 p.

5. *Кичигин В. И., Шеин А. Б.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 251.

6. *Кичигин В. И., Шеин А. Б.* // Вестник Пермского университета. Химия. 2012. Вып. 3 (7). С. 24.

Шеин Анатолий Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Shein Anatoliy B. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна — аспирантка 3-го года обучения кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Panteleeva Viktoria V. — postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Каменищikov Олег Юрьевич — инженер кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (342) 2396514, e-mail: Anatoly173@yandex.ru

Kamenschikov Oleg Yu. — Service Technician of the Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (342) 2396514, e-mail: Anatoly173@yandex.ru