

© Мансуров Г.Н., Петрий О.А., 2011

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

*Аннотация.* В статье изложены представления об основных факторах, определяющих электронный транспорт в металлических пленках, толщина которых сравнима с длиной свободного пробега электронов проводимости. Дан анализ методов измерения электрического сопротивления тонких пленок в растворах электролитов. Особый акцент сделан на использовании метода поверхностной проводимости для изучения адсорбции атомов водорода, кислорода, ионов раствора, в том числе с полным переносом заряда, органических соединений, пленок проводящих полимеров. Рассмотрена специфика резистивных электродов как систем с распределенными параметрами. Приведены примеры использования тонких металлических пленок в электрохимических устройствах.

*Ключевые слова:* тонкие металлические пленки, метод поверхностной проводимости, монослойные пленки, электрохимическое и адсорбционное поведение тонких пленок.

© G. Mansurov, O. Petrii, 2011

## ELECTROCHEMISTRY OF THIN METAL FILMS: CONDITION AND PROSPECTS

*Abstract.* The study presents the major factors defining electronic transport in metal films whose thickness is comparable with the length of free run electron conductivity. The analysis of methods of measuring electric resistance of thin films in solutions of electrolytes is given. A special accent is made on the use of superficial conductivity method for studying adsorption of hydrogen and oxygen atoms, solution ions, including those with full carrying of a charge, as well as organic connections and films of spending polymers. The specificity of resistive electrodes as systems with the distributed parameters is considered. Corrosion properties of thin films are discussed. Examples of the use of thin metal films in electrochemical devices are given.

*Key words:* thin metal films, method of superficial conductivity, monolayer films, electrochemical and adsorption behavior of thin films.

Под названием «тонкие пленки» обычно понимают слои материала толщиной от долей нанометра (монослой) до нескольких микрон. Естественно, что этот довольно широкий диапазон нуждается в некоторой более детальной классификации. В дальнейшем акцент сделан на анализе результатов изучения тонких пленок методом поверхностной проводимости. Надежное, достаточно простое и информативное измерение поверхностной проводимости металлических пленок возможно в том случае, если толщина пленки сравнима с длиной свободного пробега электрона в материале. Для металлов при обычных температурах это соответствует толщинам до нескольких десятков нанометров. Поведение столь тонких пленок характеризуется целым рядом специфических особенностей, отличающих их свойства от свойств объемных фаз.

Наиболее яркой новой иллюстрацией этого положения и примером любопытнейших перспективных монослойных пленок может служить графен – монослой атомов углерода (двумерный кристалл). Уникальные свойства такого материала были впервые описаны в работах К.С. Новоселова, А.К. Гейма и их коллег [1]. За открытие и исследование графена А.К. Гейм и К.С. Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике за 2010 г.

Первые работы по изучению тонких пленок методом поверхностной проводимости в электрохимических условиях появились в 60-х гг. XX в. В настоящее время можно говорить о возрождении интереса к поверхностной проводимости тонких пленок, что вызвано разными причинами. Во-первых, тонкие пленки вообще стали объектом повышенного и возрастающего внимания вследствие появления новых направлений практического использования этих материалов, особенно в электронике, при разработке источников тока, сенсоров, электрохромных устройств, суперконденсаторов, фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, а также для придания определенных эксплуатационных и декоративных свойств тем или иным изделиям. С другой стороны, тонкие пленки привлекают внимание как нанообъекты, и их изучение органично вписывается в общую тенденцию развития нанонауки и нанотехнологии. Новый аспект резистометрии связан с изучением сопротивления атомных проволок, нанотрубных материалов, молекулярных контактов и проводников. Наряду с этим разработка и внедрение новых материалов, стремительно прогрессирующие в современной химии и электрохимии, стимулируют интерес к поведению этих материалов и в виде тонких пленок. Наконец, тонкие пленки позволяют разрабатывать новые экспериментальные методы электрохимии, электроанализа и сенсорики. Весьма важным и перспективным представляется использование хорошо охарактеризованных тонких пленок, что возможно благодаря развитию адекватных физических методов.

В литературе имеется небольшое число обзоров, посвященных отдельным аспектам проводимости тонких пленок и специфики их электрохимического поведения [2–6]. Нами подготовлена к печати монография «Электрохимия тонких металлических пленок», в которой дан наиболее полный анализ достижений и перспектив развития этого научного направления.

Проводимость тонких металлических пленок меньше, чем проводимость металлов в массивной форме, что было обнаружено еще Фарадеем в середине XIX в. Это явление было описано теоретически Фуком [7] и Зондхеймером [8] в рамках представления о рассеянии электронов проводимости поверхностью металла. Теория Фука-Зондхеймера развивалась в многочисленных работах с целью более адекватного учета разнообразных факторов, приводящих к диффузному рассеянию электронов, и реального состояния электронного газа в металлах и структуры пленок [9].

В последнее время появились новые теоретические подходы к описанию проводимости тонких пленок, которые пока еще мало использованы электрохимиками. Более глубокому анализу подвергнуты модель диффузного рассеяния электронов проводимости с учетом электронного строения адсорбата и металла, взаимосвязь между поведением электронов проводимости и трением на атомном уровне, с электромиграционными явлениями, с вибрационной спектроскопией. Предпринимаются попытки описания проводимости тонких пленок квантовохимическими методами *ab initio* (см., например, [10–12]).

Тонкие металлические пленки отличаются широким разнообразием структурных характеристик [13, 14]. В зависимости от условий осаждения и последующей обработки структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного аморфного конденсата до монокристаллического состояния. Методы осаждения тонких пленок обычно подразделяются на две группы: физические и химичес-

кие. Физические методы основаны на использовании испарения и распыления, тогда как химические – на использовании химических реакций, которые претерпевают прекурсоры при осаждении на поверхности носителя. Часто трудно провести четкое разделение физических и химических методов, в частности при использовании плазменных методов.

Вместе с тем целесообразно выделить электрохимические методы получения тонких пленок в самостоятельную группу методов со специфическими возможностями. В последнее время электрохимические методы получения тонких пленок интенсивно развиваются и привлекают все более широкое внимание не только со стороны исследователей, но и технологов [15–18].

При использовании метода поверхностной проводимости в электрохимических условиях в контакте тонкопленочного электрода с электролитом необходимо учитывать, прежде всего, шунтирующее действие раствора электролита и взаимодействие измерительного и поляризующего токов. Это потребовало разработки специальной аппаратуры и методических приемов для измерения сопротивления, особенно для условий, когда через электрохимическую ячейку протекает ток электродного процесса, зависящий от величины электродного потенциала пленки. При этом в случае резистивных электродов возникают специальные проблемы распределения тока и электрического потенциала вдоль электрода.

В настоящее время развиты надежные экспериментальные методы определения электрического сопротивления тонких пленок, которые позволяют проводить измерения с высокой точностью в потенциостатическом, потенциодинамическом, гальваностатическом, гальванодинамическом и других режимах. При этом можно исключить взаимное влияние поляризующего и измерительного токов и шунтирующее влияние раствора электролита. Новые возможности в этом плане предоставляют современная электронная и вычислительная техника.

Все это позволило накопить значительный экспериментальный материал по электрохимическому и адсорбционному поведению тонких пленок. Наиболее детально были изучены свойства пленок золота и серебра, которые в широком интервале потенциалов ведут себя как идеально поляризуемые электроды. Эти пленки относительно просто могут быть получены в монокристаллическом виде, что дает возможность наблюдать роль кристаллографической ориентации в поведении материалов. Важными в плане электрокаталитических приложений являются пленки платиновых металлов. На указанных объектах проверялись теоретические представления о проводимости тонких пленок: природа диффузного рассеяния, эффект поля (роль наличия двойного электрического слоя на границе пленка–электролит), роль адсорбции атомов водорода и кислорода, адсорбции молекул воды и, особенно, роль адсорбции ионов раствора, в том числе адсорбции ионов с переносом заряда (явление *underpotential deposition*). При этом было найдено для ряда систем количественное выполнение поверхностного правила Линде для зависимости сопротивления пленки от природы адатома металла. Отметим, что в электрохимических условиях, в отличие от газофазных или вакуумных, можно в широком интервале изменять разность потенциалов на границе фаз. Тем самым возникают уникальные возможности для изучения эффекта поля. Было изучено влияние адсорбции органических соединений различных классов на сопротивление тонкопленочных электродов, в том числе влияние адсорбции тиолов, позволяющих моделировать поведение молекулярных проволок. Метод резистометрии регистрирует редокс-переходы в слое проводящих полимеров, наносимых на тонкие пленки, а также фазовые переходы в адсорбционных слоях. Использование резистометрии совместно с просвечивающей и рамановской микроскопией позволяет дискриминировать микроскопическую и атомную шероховатость и их эволюцию в ходе изменения потенциала тонкой пленки.

Значительный объем исследований посвящен различным аспектам коррозионного и анодного поведения тонких пленок. Эти работы выполнены, прежде всего, с использованием пленок хрома и железа. Интересные выводы о коррозионной устойчивости вытекают из резистометрических исследований на платиновых металлах, золоте и серебре в ходе циклирования их потенциала.

Использование пленок висмута, который относится к полуметаллам, позволяет пролить свет на некоторые необычные аспекты поверхностной проводимости (эффект поля и квантовый размерный эффект проводимости).

В некоторых случаях метод поверхностной проводимости дает информацию о свойствах поверхности, которую невозможно или чрезвычайно сложно получить другими методами.

Найдены условия и системы, в которых удается наблюдать различия в поведении массивных и тонкопленочных электродов. Вероятно, эти различия могут быть следствием размерных эффектов. Однако, учитывая возможность загрязнения пленок всевозможными примесями и сегрегации этих примесей на поверхности пленок, вопрос о роли и природе размерных эффектов требует дополнительного изучения. Для выявления квантовых размерных эффектов целесообразно провести более детальные электрохимические исследования на пленках висмута, а также на пленках олова, для которых квантовые размерные эффекты наблюдались в газовой фазе или вакууме.

Для характеристики пленок во все большем масштабе начинают применять комплекс современных физических методов *in situ*, которые в полной мере позволяют выявлять и структуру поверхностного слоя материала, и валентное состояние компонентов. Результаты таких исследований чрезвычайно важны, хотя еще и не использованы в полном масштабе.

Проведен анализ влияния омического сопротивления тонкопленочных электродов на поляризационные характеристики фарадеевских процессов, протекающих на их поверхности как без выделения, так и с выделением металлов. Предложены электрические эквивалентные схемы тонкопленочных электродов и выполнен анализ их импеданса. Выводы этих работ стимулируют новые направления экспериментальных и теоретических исследований.

Вместе с тем необходимы также дальнейшие исследования для выявления и количественной характеристики факторов, определяющих сопротивление тонких пленок в растворах электролитов. В этом плане целесообразно более глубокое изучение влияния структурных параметров пленок на их свойства и, особенно, более детальное выяснение роли индекса грани. Целесообразно направить дальнейшие усилия на получение тонких пленок с хорошо охарактеризованной поверхностью. Уже достигнуты определенные успехи в получении и изучении тонких пленок серебра и золота с хорошо охарактеризованными свойствами. Видимо, в дальнейшем усилия будут направлены на получение хорошо охарактеризованных пленок платиновых металлов, которые интересны для электрокаталитических приложений. Уже предприняты успешные попытки осаждения тонких пленок одного из интереснейших объектов – Pt(111) – и изучения их электрохимического поведения [19]. Также большой интерес вызывает изучение островковых пленок. Исследование электрокаталитических процессов на пленках может оказаться принципиальным для выяснения роли структурных и размерных эффектов в электрокатализе.

Представляет интерес детальное сопоставление результатов метода поверхностной проводимости и современных оптических методов. Пока такое сопоставление было выполнено лишь для небольшого числа систем и на качественном уровне. Новые перспективы в этом плане открываются на базе достижений физики поверхностей и твердого тела. В дальнейшем можно ожидать появления обоснованных количественных подходов к анали-

зу химических связей адсорбатов с поверхностью, поверхностных состояний, генерируемых адсорбирующимися частицами, туннелированию через границы зерен и т. д.

Исследование проводимости тонких пленок очень важно в связи с изучением вклада металлической составляющей в емкость двойного электрического слоя тем более, что тонкие пленки в контакте с электролитом фактически представляют собой «всю поверхность». Впервые предположение о вкладе металлической составляющей в емкость двойного слоя было высказано еще в 1928 г. Однако эта работа привлекла внимание лишь в 80-х гг. XX в., особенно после международного симпозиума в Логане в 1982 г., на котором рассматривались новые, нетрадиционные подходы к изучению электронной и молекулярной структуры границы металл-раствор электролита [20]. К сожалению, в ходе последующих обсуждений данные по проводимости тонких пленок практически не принимались во внимание и соответствующие теоретические представления с их учетом не пересматривались. Эта задача актуальна, а измерения поверхностной проводимости могут оказаться полезными для дальнейшего развития теории строения межфазных электрохимических границ.

Практическое значение исследований тонкопленочных электродов уже отмечалось выше на ряде примеров. Особую роль такие исследования будут играть в дальнейшей разработке электрохимических устройств, конструируемых по принципу устройств микроэлектроники [32]. Среди интересных новых приложений отметим использование резистометрии для анализа растворов на содержание ультрамалых количеств катионов тяжелых металлов [22].

Рассматривая электрохимию тонких пленок как крупный самостоятельный раздел физики и химии тонких пленок вообще, следует особо подчеркнуть уникальные возможности электрохимических методов получения тонких пленок и изучения их свойств в контакте с электролитами *in situ*.

Бурное развитие и использование тонких пленок в настоящее время позволяют предвидеть усиление интереса к электрохимии этих материалов и интереса к резистометрии как информативному методу изучения тонких пленок. Можно наблюдать возрождение интереса к методу поверхностной проводимости и при изучении процессов газофазного катализа (см. например, [23]). Как ни странно, но метод поверхностной проводимости пока не был применен для изучения адсорбции монооксида углерода CO в электрохимических условиях, хотя этот модельный процесс широко исследован в газофазном катализе, а также в электрокатализе. Мало исследованы этим методом явления соадсорбции различных адсорбатов в электрохимических условиях.

Новые перспективы для резистометрии открывают появление принципиально новых материалов, развитие молекулярной электроники и зондовых методов исследования.

Среди относительно новых материалов можно выделить алмазные пленки, обладающие высокой химической и электрохимической устойчивостью и приобретающие при допировании высокую электропроводность [24].

Другая перспективная разновидность углеродных материалов – углеродные нанотрубки (одностенные и мультистенные). Недавно нанотрубки вызвали взрывной интерес специалистов в различных областях. Нанотрубки характеризуются очень большим отношением длины к диаметру и фактически могут рассматриваться как одномерные образования, что при их малом диаметре приводит к интересным свойствам, в частности к необычным особенностям электронной структуры. Резистометрия может найти применение при изучении и оптимизации этих материалов.

В молекулярной электронике наряду с нанотрубками широко востребованы и нанопроволоки. Последние представляют собой, например, линейную цепь металлических атомов.

Простейший способ создать проводник с помощью углеродной нанотрубки – расположить ее на непроводящей основе (например, на оксиде кремния) и соединить с помощью субмикронных проводников с макроскопическими металлическими электродами непосредственно в камере электронного микроскопа или камере атомно-силового микроскопа. Такие конструкции были реализованы впервые еще в 1996–1997 гг. (см. например, [25-27]).

Однако углеродные нанотрубки – уникальный материал в плане подобных манипуляций. Более универсальными нанопроводниками могут служить индивидуальные органические молекулы. Было развито несколько различных подходов для реализации своеобразных проводников из молекул между двумя электрическими контактами. Один из них состоит в том, что органическая молекула с определенными функциональными группами «пришивается» к металлическому проводнику с одной стороны, и к металлическому зонду – с другой. Для этого используются молекулы, которые имеют концевые группы, образующие связи с атомом субстрата и с атомом зонда. Очень удобными для этого оказываются, например, молекулы алкандитиолов с достаточно длинной углеродной цепью и золото в качестве материала субстрата и зонда.

Особенности этого подхода выяснялись в ряде работ (см., например, [28; 29]). Обычно зонд приближается к поверхности субстрата, вводится в слой адсорбата, а затем отводится от поверхности, и при этом фиксируются зависимости тока от расстояния. На этих зависимостях наблюдаются характерные плато тока, которые относятся к образованию контакта субстрат–адсорбированная молекула–зонд. Такая техника (*stretching experiments*) может быть с успехом использована и для изучения атомных проводников, возникающих, например, вследствие того, что часть атомов металла-субстрата извлекается из поверхностного слоя и выстраивается в цепочку вслед за зондом туннельного микроскопа. Таким образом, развиваются подходы к непосредственному определению проводимости атомных металлических проволок и единичных органических молекул некоторых классов. В литературе можно найти примеры оценок омического сопротивления отдельных молекул. Развиваются подходы и к измерению поверхностной проводимости полимерных молекул [30].

Проводимость системы металл-молекула-зонд изучается в различных средах и на различных объектах, а результаты анализируются с целью установления общих корреляций между структурой молекул, свойствами возникающего контакта и характеристиками переноса электрона через молекулярный мостик. Эти работы, имеющие большое фундаментальное значение для понимания электронного транспорта, вместе с тем являются необходимым этапом для разработки новых электронных и электрохимических устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, B. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature*, 439 (2005) 197; A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nat.Mater.* 6 (2007)183; A.K. Geim, *Science*, 324 (2009) 4530.
2. D.L. Rath, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 521.
3. Г.Н. Мансуров, О.А. Петрий, В.П. Недошивин, А.С. Блувштейн. *Итоги науки и техники. Сер. электрохимия.* М.: ВИНТИ, 1988. 27. 62.
4. O.A. Petrii. *Wiadomosci Chemiczne*, 44 (1990) 567.
5. R.I. Tucceri, D. Posadas. *Curr. Topics Electrochemistry*, 3 (1994) 423.
6. R. Tucceri. *Surface Sci. Reports*, 56 (2004) 85-157.
7. K. Fuchs. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34 (1938) 100.
8. E.H. Sondheimer. *Adv. Phys.* 1 (1952) 1.

9. K.L. Chopra. Thin Film Phenomena. N-Y: McGraw-Hill, 1969. 844 p. К.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972.
10. B.N.J. Persson, A.J. Volokitin. Surface Sci. 310 (1994). 314.
11. A.J. Volokitin, B.N.J. Persson. Phys. Rev. B 52 (1995). 2899.
12. R.G. Tobin. Surface Sci. 502-503 (2002). 374.
13. M. Ohring. Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure. 2nd Edition. 2002. Elsevier.
14. D. Schumacher. In: Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons. Springer Tracts in Modern Physics, Ed. G.Hohler. V. 128. N-Y: Springer, 1993.
15. М. Шалкаускас, А. Вашкялис. Химическая металлизация пластмасс. Ленинград: Химия, 1985.
16. G.O. Mallory, J.B. Hajdu (Eds). Electroless Plating. Fundamentals and Applications. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1990.
17. Ю.Д. Гамбург. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
18. Electrochimica Acta, 50(2005) 4523-4626 (специальный выпуск).
19. В. Braunshweig, A. Mitin, W. Daum. Surface Sci. 605 (2011) 1082.
20. J. Electroanal. Chem. 150 (1983). (специальный выпуск).
21. W. Ehrfeld Electrochim. Acta, 48 (2003) 2857-2868.
22. O. Gluck, M.J. Schoning, H. Luth, A. Otto, H. Emons, Electrochim. Acta. 44 (1999). 3761.
23. J. Dvorak, H.L. Dai, J. Chem. Phys. 112 (2000) 923.
24. Ю.В. Плесков. Электрохимия алмаза. Едиториал УРСС, 2003.
25. H. Dai, E.W. Wong, C.M. Lieber. Science, 272 (1996) 523.
26. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennet, H.F. Ghaemi, T. Thio. Nature, 382 (1996) 54.
27. В. Xu, N. Tao. Science, 301 (2003) 1221.
28. W. Haiss, R.J. Nichols, H. van Zalinge, S.J. Higgins, D. Bethell, D.J. Schiffrin. Phys. Chem.Chem.Phys. 6 (2004) 4330.
29. C. Li, I. Pobelov, Th. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers. J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 318.
30. G. Leonidopoulos. Polym. Test. 8(1989) 19, 77; 10(1991)69; 14(1995)3, 121; 15(1996)491; Mater. Struct. 24 (1991) 362.