

Московский государственный технический университет  
им. Н. Э. Баумана

Калужский филиал

А. Ю. Логинова, Н.С. Герасимова

Электролиз.

Лабораторный практикум по физической химии.

III курс. № 35

Калуга 2005

УДК 541.131.135.138.

ББК 24.57

Л 69

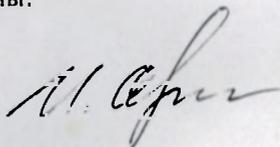
Данные методические указания издаются в соответствии с учебным планом специальностей 210104.

Указания рассмотрены и одобрены:

кафедрой «Химии» (Ф116-КФ)

2004 протокол № 9

зав. кафедрой И.В. Федосеев



методической комиссией Калужского филиала

2005 протокол № 3 от 1 марта 2005г

председатель метод. комиссии А. В. Максимов



Рецензент

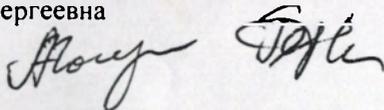
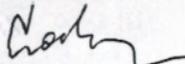
к.х.н., доцент кафедры «Химии» КГПУ им. К.Э.Циолковского

Н. И. Савиткин

Авторы

к.х.н., доцент Логинова Алла Юрьевна, Герасимова Наталия

Сергеевна



Содержатся необходимые теоретические сведения, описания лабораторных работ и контрольные вопросы по разделу «Электролиз» курса «Физическая химия». Методические указания предназначены для студентов III курса специальности ФТМ.

© Филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана в г. Калуге, 2005г.

© Логинова А.Ю., Герасимова Н.С., 2005г.

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические процессы широко используются в микроэлектронике на различных операциях технологического цикла изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. С помощью электрохимических методов можно производить обработку поверхности различных материалов: полупроводников, диэлектриков, металлов, сплавов.

В электрохимическом процессе обрабатываемый материал выполняет роль твердотельного электрода, на который от внешнего источника тока подается соответствующее напряжение. Состав электролита и режимы электрохимической обработки подбираются в каждом отдельном случае в зависимости от материала электрода и назначения процесса обработки.

Электрохимические методы позволяют выполнять следующие виды обработки материала:

- анодное растворение металлов и полупроводников (удаление части материала, полирование полупроводников и металлов);
- анодное окисление металлов и полупроводников - анодное оксидирование;
- катодное осаждение пленок (полупроводников, диэлектриков, металлов и сплавов);
- электрохимическое легирование (внедрение примесей из электролита в массу электрода).

Рассмотрим более подробно процессы катодного осаждения металлов и сплавов.

*Катодные процессы* широко применяются в технологии изготовления печатных плат ГИС, а также ИС. При этом используется как катодное осаждение, так и катодное легирование.

*Катодное осаждение.* Электрохимическим методом можно наносить пленки металлов и сплавов на различные материалы. Так из водных растворов наносят пленки металлов: золота, серебра, меди, никеля, хрома, а также сплавов Au - Ge, Au - Si, магнитных сплавов Fe - Ni с различными добавками.

Металлические пленки выполняют в микросхемах роль проводников, резисторов, а также, служат для защиты чистой схемы от внешних воздействий, обеспечивая стабильность работы микроприборов.

Процесс нанесения металлов и сплавов электроосаждением на поверхность других металлов называется *гальваностегией*.

*Электролиз* - это процесс, в котором химические реакции проходят под действием электрического тока. Для того чтобы осуществить этот процесс, необходим электролит, т.е. среда, проводящая электрический ток. *Электролитами* являются растворы солей, щелочей (проводники второго рода). Электролиз проводят в устройствах, которые называют *электролизерами* (электролитической ячейкой или электролитической ванной). В электролиты помещают два электрода, которые соединены металлическими проводниками с полюсами внешнего источника тока. Электрод, соединенный с положительным полюсом источника тока, называется *анодом*, с отрицательным *катодом*. Под влиянием внешнего источника тока положительные ионы электролита (катионы) перемещаются к катоду, а отрицательные (анионы) - к аноду. На катоде катионы восстанавливаются, а на аноде анионы окисляются.

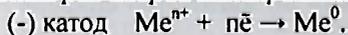
*На характер и течение электродных реакций при электролизе оказывают влияние различные факторы: материал электродов, растворитель, режим электролиза (электродный потенциал, плотности тока, температура, состав электролита и др.).*

*Электроды* - проводники, обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с электролитом. Электроды изготавливаются из материалов, не реагирующих с компонентами электролита.

Электроды различают *инертные* (нерастворимые) и *активные* (растворимые). Нерастворимые электроды (платина, графит, прессованный уголь и некоторые Me) служат для передачи электронов, т.е. на их поверхности идут электродные реакции и выделяются вещества. Растворимые электроды (аноды) сами участвуют в электродной реакции, поэтому масса их убывает.

В гальваностегии катодом является металлическая деталь, на которую необходимо нанести покрытие из другого металла.

*Основной катодной реакцией является осаждение металла из водных растворов электролитов:*



Если раствор содержит несколько различных положительных ионов, по при постепенном увеличении ЭДС на катоде в первую очередь будет выделяться металл имеющий наиболее положительное значение электродного потенциала. Например, если электролизу подвергают раствор, содержащий ионы  $\text{Ag}^+$  ( $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80\text{В}$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$

( $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34B$ ), то на катоде сначала выделяется серебро и лишь после того, как ионы  $Ag^+$  практически полностью исчезнут из раствора, катодный потенциал возрастает, и начинает выделяться медь.

В большинстве случаев реакция восстановления катионов металла может, сопровождаться выделением водорода:

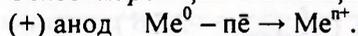


$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$  (в нейтральной и щелочной среде,  $pH > 7$ ).

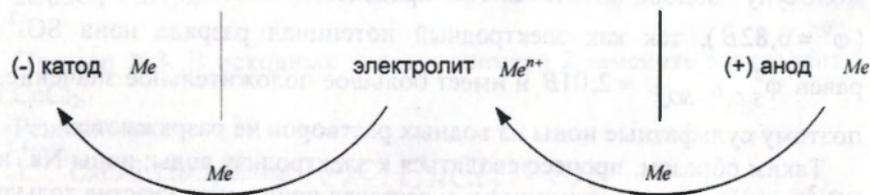
Могут идти также другие побочные реакции. Например, ионы активных металлов (щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия) в водных растворах имеют малое сродство к электрону, и поэтому не принимают электроны. Вместо этих ионов разряжаются ионы водорода или молекулы воды.

В гальваностегии работают с растворимым анодом, изготовленным из наносимого металла.

*Основная реакция - ионизация (растворение) анода:*

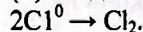
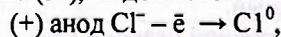


Переход ионов металла в электролит восполняет убыль этих ионов за счет катодной реакции.

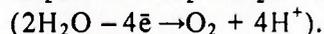
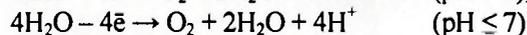
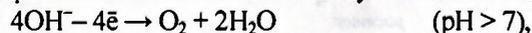


При работе с нерастворимыми анодами, на них также идут процессы окисления.

Если в электролите, содержатся анионы галогенов, кроме фторид иона ( $F^-$ ), выделяются галогены, например:

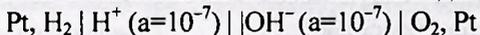


Если в электролите имеются сложные кислородсодержащие анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.), то в зависимости от  $pH$ , окисляются гидроксильные ионы или молекулы воды с выделением кислорода:



Рассмотрим некоторые примеры:

Например, если электроды платиновые, то возникает гальваническая цепь, состоящая из водородного и кислородного электродов с активностью ионов  $H^+$  и  $OH^-$  чистой воды  $a = 10^{-7}$  моль/л;



Потенциал водородного электрода в соответствии с уравнением Нернста равен ( $T=298 K$ )

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH$$

Следовательно, разряд водорода на катоде из воды должен происходить при потенциале

$$\varphi = (-0,059) \cdot 7 = -0,418 B,$$

а разряд кислорода на аноде из воды – при потенциале

$$\varphi = 1,23 - 0,059 pH ; \varphi = 1,23 - 0,41 = 0,82 B.$$

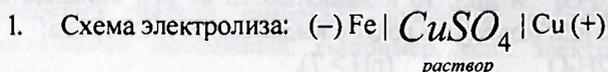
Очевидно, что при электролизе водного раствора соли, например  $Na_2SO_4$  на катоде разряжаются не ионы  $Na^+$ , имеющие очень низкий отрицательный электродный потенциал ( $\varphi_{Na^+/Na}^0 = -2,7 B$ ), а ионы водорода ( $\varphi_{H^+/H}^0 = -0,42 B$ ) образуя во вторичной реакции молекулу водорода. На аноде происходит выделение кислорода ( $\varphi^0 = 0,82 B$ ), так как электродный потенциал разряда иона  $SO_4^{2-}$  равен  $\varphi_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = 2,01 B$  и имеет большое положительное значение, поэтому сульфатные ионы из водных растворов не разряжаются.

Таким образом, процесс сводится к электролизу воды; ионы  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$  наряду с остальными ионами раствора принимают участие только в переносе электрического тока в растворе.

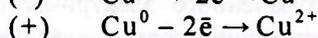
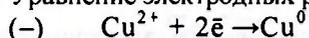
**Пример №1.** Дать условную запись электролиза и написать уравнения электродных реакций, проходящих при электролизе водного раствора  $CuSO_4$ , если катод стальной, а анод медный.

Найти число электронов участвующих в электродной реакции на катоде.

Решение:



2. Уравнение электродных реакций:



Идет перенос меди с анода на катод.

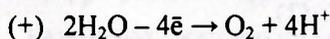
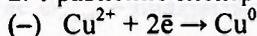
3. Число электронов участвующих в электродной реакции на катоде равно двум ( $n=2$ ).

**Пример №2.** В исходных данных примера 1 заменить электроды на инертные (графит).

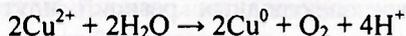
Решение:

1. Схема электролиза:  $(-) \text{C} | \text{CuSO}_4 | \text{C} (+)$   
*раствор*

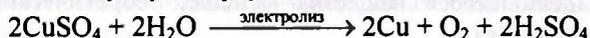
2. Уравнение электродных реакций:



2		2
	4	
4		1



В молекулярной форме:

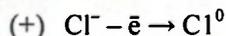
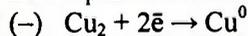


**Пример №3.** В исходных данных примера 2 заменить электролит на  $\text{CuCl}_2$ .

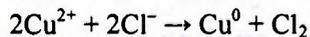
Решение:

1. Схема электролиза:  $(-) \text{C} | \text{CuCl}_2 | \text{C} (+)$   
*раствор*

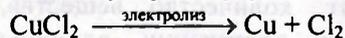
2. Уравнение электродных реакций:



2		1
	2	
1		2



В молекулярной форме:



## ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Соотношение между количеством затраченного электричества и количеством выделившегося (растворившегося) вещества устанавливается законами Фарадея.

*Первый закон Фарадея:* масса выделившегося вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad (1)$$

*Второй закон Фарадея:* при прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты, массы выделившихся веществ на электродах пропорциональны их химическим эквивалентам.

Для выделения одного эквивалента любого вещества необходимо затратить 96500 Кл электричества.

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad (2)$$

При электролизе, кроме основных электродных реакций идут побочные, на которые также расходуется электричество. Поэтому масса практически выделившегося вещества меньше, теоретически рассчитанной по закону Фарадея.

Выход по току определяется следующим соотношением

$$\frac{m_{np}}{m_{теор}} = B_T \quad (3)$$

Выход по току характеризует эффективность процесса электролиза.

В формулы (1), (2) и (3) входят следующие величины:

$m$  – масса выделившегося вещества, кг;

$Q$  – количество электричества, Кл;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с;

$\mathcal{E}$  – эквивалентная масса,  $\mathcal{E} = \frac{M}{n}$ , кг/моль;

$F$  – постоянная Фарадея;  $F = 96500$  Кл/моль,  $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$ ;

$K$  – электрохимический эквивалент, количество вещества, прореагировавшего на электроде при протекании единицы электричества;

$B_T$  – выход по току,  $0 < B_T < 1$ . Из формул (1), (2) и (3) следует:

$$m_{пр} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t \cdot B_T}{F} = \frac{M}{n} \cdot \frac{I \cdot t \cdot B_T}{F} \quad (4),$$

где  $M$  – молярная масса выделившегося вещества, кг/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в катодной реакции.

### КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Равновесные электродные потенциалы определяются в условиях отсутствия в цепи тока. Если через электролит проходит электрический ток, потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется *поляризацией*, величина которой определяется как

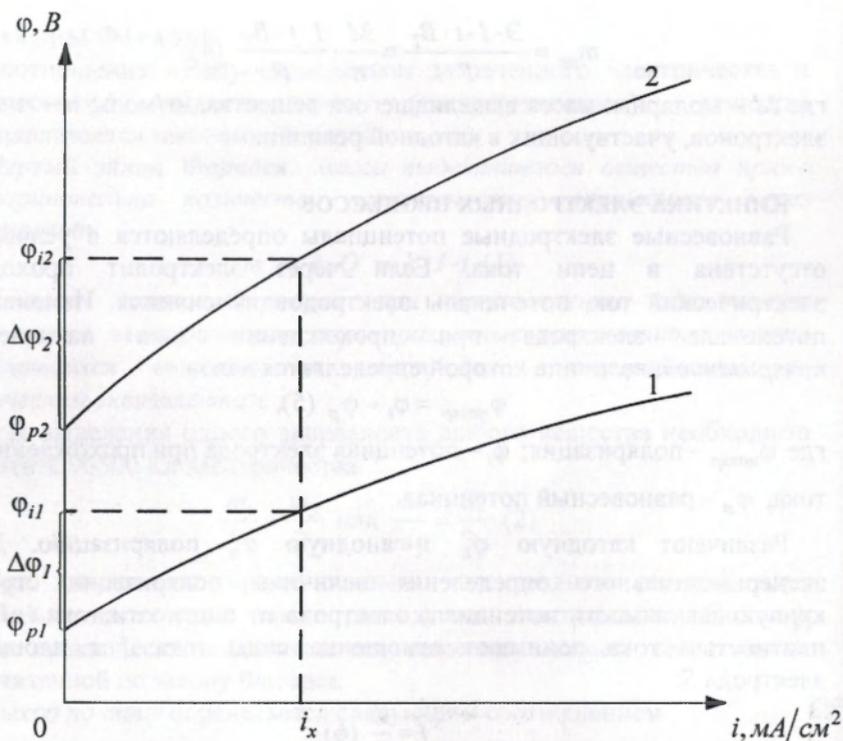
$$\Phi_{поляр} = \Phi_i - \Phi_p \quad (5),$$

где  $\Phi_{поляр}$  – поляризация;  $\Phi_i$  – потенциал электрода при прохождении тока;  $\Phi_p$  – равновесный потенциал.

Различают катодную  $\Phi_k$  и анодную  $\Phi_a$  поляризацию. Для экспериментального определения величины поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности тока  $i$ . Под плотностью тока понимают отношение силы тока  $J$  к площади электрода  $S$ :

$$i = \frac{J}{S} \quad (6).$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. На рис.1 представлены поляризационные кривые двух электродов. При некоторой плотности тока  $i_x$ , т.е. при одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого.



**Рис. 1.** Поляризационные кривые двух электродов

Любая электрохимическая реакция протекает, по крайней мере, в три стадии:

- 1) подвод реагентов к электроду;
- 2) собственно электрохимическая реакция, которая может включать и химические реакции;
- 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Все три стадии, как правило, протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию, и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода. Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от характера замедленной стадии на электродах возникает концентрационная или электрохимическая поляризация.

*Концентрационная поляризация* – изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока. В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов или отвода продуктов реакции от электрода. Согласно уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму концентрации ионов. Следовательно, концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов концентраций ионов в приэлектродном слое  $C_s$  и в объеме раствора  $C_v$

$$\Delta\varphi_{конц} \approx \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_s}{C_v} \quad (7),$$

С увеличением плотности тока растет разность между концентрациями в приэлектродном слое и в объеме раствора и соответственно возрастает концентрационная поляризация.

Зависимость между концентрационной поляризацией и плотностью тока выражается уравнением

$$\Delta\varphi_{конц} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{np}} \right) \quad (8),$$

где  $i_{np}$  – предельная плотность тока.

Для уменьшения концентрационной поляризации применяют перемешивание электролита. На рис.2, приведены кривые зависимости потенциал – плотность тока для концентрационной поляризации при перемешивании и без перемешивания электролита.

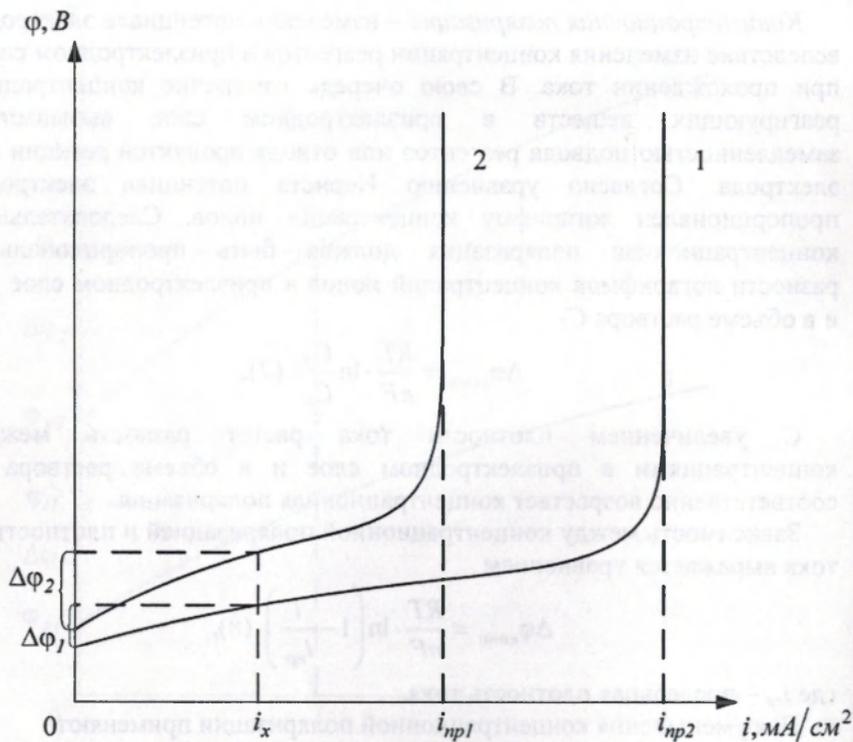


Рис. 2. График зависимости потенциал-плотность тока для концентрационной поляризации при перемешивании (1) и без перемешивания (2) электролита.

*Электрохимическая поляризация, или перенапряжение.* Изменение потенциала электрода, обусловленное замедленностью электрохимических стадии, т.е. процесса разрядки и образования ионов, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением). Замедленность электрохимических стадий объясняется перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Скорость электрохимических реакций, как и химических реакций, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. При повышении температуры возрастает доля активных молекул, а катализатор снижает энергию активации. В электродных процессах энергия активации может быть снижена путем поляризации электродов.

Таким образом, увеличение поляризации электродов приводит к ускорению электрохимической реакции, а следовательно, к повышению плотности тока.

Связь между перенапряжением  $\Delta\varphi_{эл}$  и плотностью тока при достаточно больших значениях  $i$  (в  $A/cm^2$ ) выражается уравнением Тафеля:  $\varphi_{эл} = \pm(a + b \ln i)$ .

Знак «+» относится к анодному перенапряжению, а знак «-» к катодному. Константа  $b$  зависит от природы реакции и температуры и при 298 К имеет значение 0,03 - 0,15 В (обычно 0,1 - 0,12 В). Константа  $a$  зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры.

Из уравнения Тафеля следует, что  $a = \varphi_{эл}$  при  $i = 1 A/cm^2$ . Значения  $a$  и  $b$  при различных плотностях тока определяются путем построения графика зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис. 3.) Прямая  $\varphi_{эл} = f(\lg i)$  отсекает на оси ординат ( $\lg i = 0$ ) значение  $a$ , тангенс угла наклона прямой дает значение  $b$ .

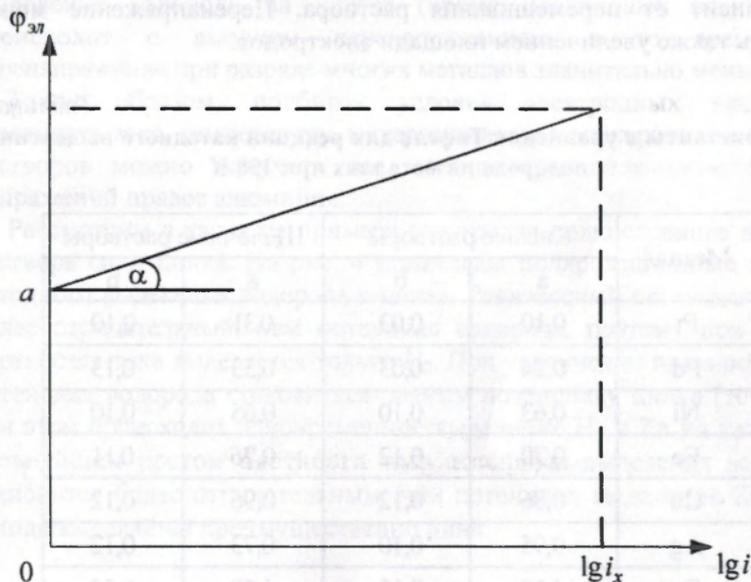


Рис. 3. График зависимости электрохимической поляризации электродов от  $\lg i$ .

При разряде ионов металлов перенапряжение, как правило, невелико, за исключением катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Очень больших величин достигает перенапряжение при разряде газов. При этом наибольшее практическое значение имеет перенапряжение для разряда водорода на катоде и кислорода на аноде, так как образование  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  сопровождается процессами электролиза растворов многих солей, кислот и оснований.

В таблице 1 приведены значения  $a$  и  $b$  для реакций катодного выделения водорода на различных металлах.

Максимальное перенапряжение водорода в кислых растворах наблюдается на свинце, ртути и кадмии. Минимальное перенапряжение - на платине и паллади. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные.

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением соответствующих электродов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Перенапряжение уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Перенапряжение можно снизить также увеличением площади электродов.

Таблица 1.

Константы в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода на металлах при 298 К

Металл	Кислые растворы		Щелочные растворы	
	a	b	a	b
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Перенапряжение - явление отрицательное, так как вследствие поляризации электродов при электрохимических процессах затрачивается дополнительная энергия. Однако в некоторых случаях оно может играть положительную роль. Действительно, при сравнении стандартного потенциала водорода и стандартных потенциалов многих металлов (Sn, Pb, Zn, Cd, Ni и др.), находящихся в ряду напряжений между алюминием и водородом, можно сделать вывод о не возможности выделения этих металлов на катоде и из водных растворов. Однако следует учесть, что стандартный потенциал водородного электрода зависит от pH и с увеличением pH становится все более отрицательным ( $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$ ), например:

pH	0	5	7	14
$\varphi_{2H^+/H_2}, V$	0	-0,29	-0,41	-0,82

В то же время потенциал многих металлов от pH не зависит. Выделение водорода на катоде (кроме платиновых электродов) происходит с высоким перенапряжением, в то время как перенапряжение при разряде многих металлов значительно меньше.

Таким образом, подбирая условия электродных процессов (плотность тока, температуру, материал катода), электролизом водных растворов можно получить все металлы, расположенные в ряду напряжений правее алюминия.

Рассмотрим в качестве примера электролиз подкисленного водного раствора соли цинка. На рис. 4 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка. Равновесный потенциал цинка более отрицательный, чем потенциал водорода, поэтому при малых плотностях тока выделяется только  $H_2$ . При увеличении плотности тока потенциал водорода становится равным потенциалу цинка (точка O), при этом происходит одновременное выделение  $H_2$  и Zn на катоде. С дальнейшим ростом плотности тока потенциал выделения водорода становится более отрицательным, чем потенциал выделения Zn, и на катоде выделяется преимущественно цинк.

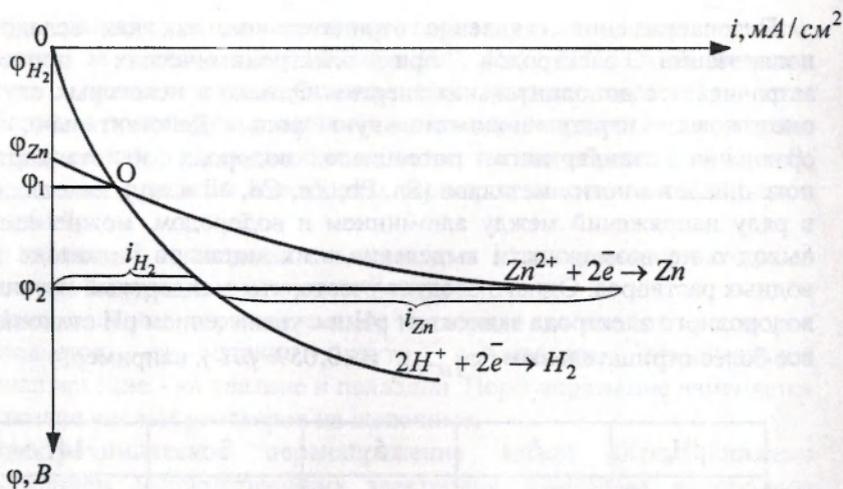
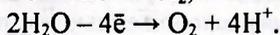
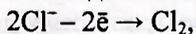


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка.

Большие величины перенапряжения при разряде кислорода на аноде объясняют возможность получения из водных растворов хлора при электролизе, например, NaCl.

На аноде возможны две реакции:



При  $C_{\text{Cl}^-} = 1,0$  моль/л потенциал разряда хлора равен

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,356 \text{ В}.$$

В нейтральном растворе равновесный потенциал кислородного электрода равен

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 0,82 \text{ В},$$

т.е. он более низкий, чем потенциал разряда хлора. Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора. Поэтому кислород разряжается только при малых плотностях тока, при больших - почти исключительно происходит выделение хлора. На рис. 5, приведены поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора при электролизе NaCl.

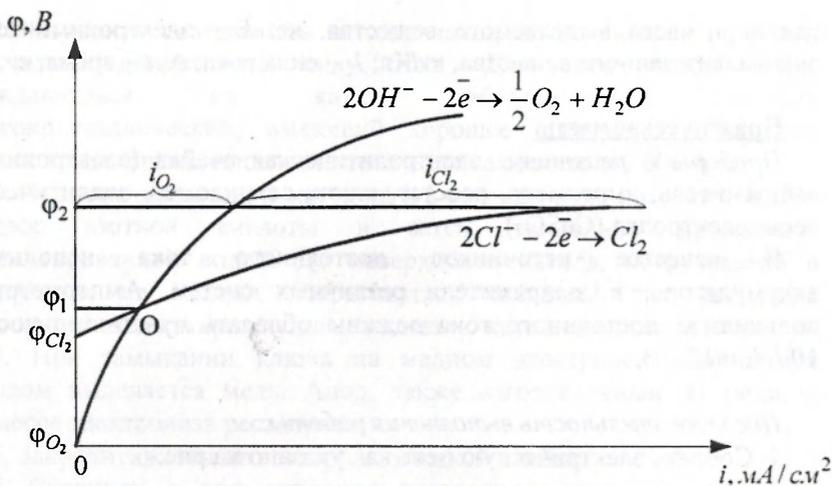


Рис. 5. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Опыт №1. Определение электрохимического эквивалента меди электрогравиметрическим методом.

*Цель работы:* Определение электрохимического эквивалента меди электрогравиметрическим методом и изучение процесса нанесения металлических покрытий на металлы.

#### Теоретическая часть.

Электрогравиметрический метод основан на выделении металлов электролизом из водных растворов. Массу выделившегося на электродах осадка определяют взвешиванием. Данный метод применяется для определения главным образом металлов (0,1 - 99%) в рядах и сплавах цветных металлов – меди, никеля, цинка, кадмия, свинца. Основными преимуществами электрогравиметрического метода являются высокая точность и простота аппаратуры.

При прохождении через электролит определенного количества электричества масса вещества выделяемого на электроде равна:

$$m = l \cdot I \cdot t \text{ или } k = \frac{m}{I \cdot t} \quad (5)$$

где  $m$  – масса выделяемого вещества, кг;  $k$  – электрохимический эквивалент данного вещества, кг/Кл;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, с.

### Практическая часть.

*Приборы и реактивы:* электролитическая ячейка (электролизер), выпрямитель, амперметр, реостат, ключ, секундомер, аналитические весы, электролит ( $\text{CuSO}_4$ ).

В качестве источников постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители различных систем. Амперметры и вольтметры постоянного тока должны обладать чувствительностью  $10^{-1}$  А и  $10^{-1}$  В.

### *Последовательность выполнения работы.*

1. Собрать электрическую цепь как указано на рис. 6.

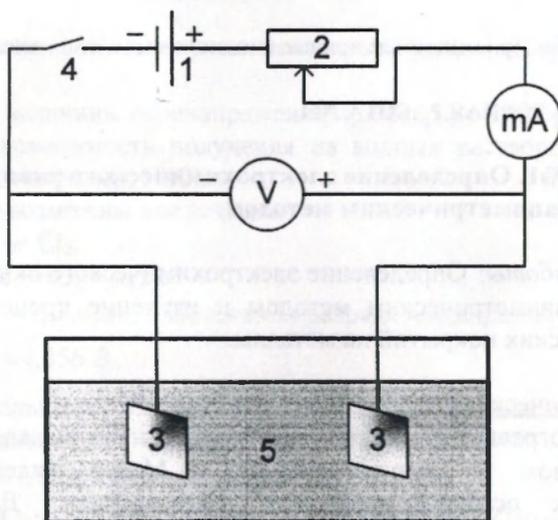


Рис. 6. Схема установки для электрохимических определений:

- 1 - источник постоянного тока;
- 2 - реостат;
- 3 - электроды;
- 4 - переключатель;
- 5 - электролитическая ячейка.

2. Измерить поверхность катода, находящуюся в электролите и рассчитать допустимую силу тока. Для того чтобы медь, осаждающаяся на катод, образовывала плотный, мелкокристаллический, имеющий хорошее сцепление с катодом осадок в ходе опыта, плотность тока должна составлять  $200 \text{ А/м}^2$ .

3. Перед началом опыта катод на 1-2 секунды надо погрузить в 30% раствор азотной кислоты и затем тщательно промывают дистиллированной водой. До поверхности катода, погружаемой в электролит, не следует дотрагиваться пальцами, так как даже ничтожные следы жира ухудшают адгезию катодного осадка меди.

4. При замыкании ключа на медном электроде, являющимся катодом выделяется медь. Анод, также изготовленный из меди, в процессе электролиза растворяется.

5. Закрепить катод на электролитической ячейке.

6. Включить в сеть источник постоянного тока и с помощью реостата, установив необходимую силу тока, несколько меньшую, чем полученная при расчете. Катод вынимается из электролизера, промывается дистиллированной водой, просушивается и взвешивается на аналитических весах.

7. Установить катод в системе. Включить ток и проводить электролиз 10- 15 минут.

8. Катод извлечь из электролитической ячейки, промыть дистиллированной водой, просушить и взвесить на аналитических весах.

#### Отчет о выполнении работы.

Результаты, полученные в ходе эксперимента, и значения, вычисленные в процессе обработки данных записать в таблицу 2.

Таблица 2.

№ п/п	Данные опыта	Результат
1.	Сила тока, А	
2.	Время эксперимента, с	
3.	Масса катода до опыта, кг	
4.	Масса катода после опыта, кг	
5.	Масса осадка, кг	
6.	Электрохимический эквивалент (эксп.)	
7.	Электрохимический эквивалент (теор.)	
8.	Относительная ошибка, %	

## Опыт №2. Получение никелевого покрытия на меди.

### Практическая часть.

*Приборы и реактивы:* электролитическая ячейка, выпрямитель, амперметр, реостат, ключ, секундомер, электролит (водный раствор  $\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiCl}_2$ ).

### *Последовательность выполнения работы.*

1. Собрать электрическую цепь по схеме (рис. 7.):

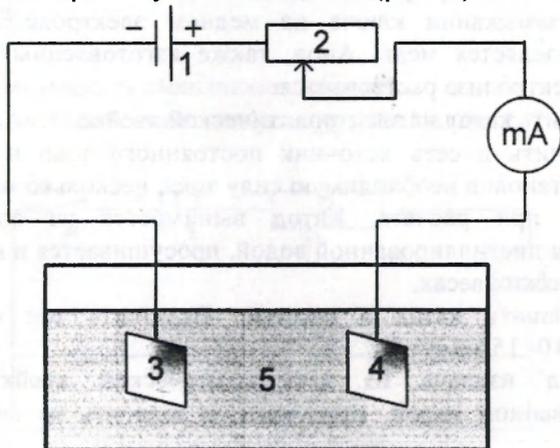


Рис. 7. Схема установки для электрохимических определений:

Установка для процессов гальваностегии.

- 1 - источник постоянного тока;
- 2 - реостат;
- 3 - катод (медная пластинка).
- 4 - анод (никелевая пластинка);
- 5 - электролитическая ячейка;

Электролитическая ячейка - стеклянный стакан с закрепленным никелевым плюс - электродом, электролитом и пластмассовой панелью с клеммой для подсоединения минус-полюса ИПТ и медной пластинки.

2. Закрепить медную пластинку с подготовленной поверхностью на минус-полюсе электролизера.

3. Включить в сеть ИПТ с напряжением  $\sim 6$  В. С помощью реостата установить силу тока 0,2-0,3 А. Вести электролиз 10-15 минут.

4. Отключить прибор от сети постоянного тока. Отсоединить медную пластинку.

5. Измерить линейные размеры площади покрытия в миллиметрах. Учесть, что покрытие образуется с двух сторон пластинки. Вычислить площадь покрытия в  $\text{м}^2$ .

#### Отчет о выполнении работы.

1. Дать условную запись электролиза и написать уравнение электродных реакций.

2. Вычислить практическую массу нанесенного никеля по уравнению:

$$m_{np} = \frac{M}{n} \cdot \frac{I \cdot t \cdot \eta}{F},$$

где  $M$  – молярная масса никеля равная  $58,7 \cdot 10^{-3}$  кг/моль;  $\eta$  – выход по току принять равным 0,85.

3. По формуле:  $m_{np} = h \cdot s \cdot \rho$ ,

где  $h$  – толщина покрытия, м;  $s$  – поверхность покрытия,  $\text{м}^2$ ;  $\rho$  – плотность никеля  $8,9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  
вычислить толщину покрытия никеля в метрах и перевести в микрометры ( $1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ).

4. Дать условную запись электролиза и написать электродные реакции, если поменять полярность электродов. Объяснить недопустимость перемены полярности электродов.

5. В условии пункта 1 заменить никелевый анод на графитовый. Написать уравнение электродных реакций. Сделать вывод, как будет изменяться концентрация ионов никеля (II) в ходе электролиза.

6. Основываясь на выводе по пункту 5, объяснить с какой целью анод изготовлен из металлического никеля.

#### Контрольные вопросы.

1. В чем сущность процесса электролиза?

2. В чем различие катодных процессов при электролизе растворов и расплавов? От каких факторов зависит последовательность протекания катодных процессов?

3. Какие типы анодов используются на практике?

4. Какие процессы протекают на электродах (анод инертный) при электролизе водных растворов: а)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{MgI}_2$ ; в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; г)  $\text{NaNO}_3$ ?

5. Деталь хромируют в растворе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  при силе тока 3А. Определите продолжительность электролиза, если на поверхность детали необходимо нанести 1,3 г хрома и если выход по току равен 40%.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

#### *Цель работы:*

- 1) ознакомиться с процессами, протекающими при электрохимической обработке кремния (анодированием, травлением, получением пористого кремния);
- 2) теоретически изучить электрохимические процессы на поверхности кремния в водных фторсодержащих электролитах;
- 3) получить практические навыки по электрохимической обработке кремния.

#### Теоретическая часть.

Электрохимическая обработка полупроводников находит широкое применение в технологии электронной техники и микроэлектроники, в частности:

- для электрохимического анодирования полупроводника с целью создания на его поверхности оксидной пленки; нанесение пленки пористого кремния на кремневую основу;
- неполирующего и полирующего травления полупроводника;
- электрохимического легирования;
- контроля качества полупроводниковых структур и приборов.

*Электрохимическое окисление* (анодирование) является весьма перспективным, так как позволяет получать оксидные слои при низких температурах (близких к комнатной), регулировать толщину оксидного слоя с высокой степенью точности, управлять процессами

формирования слоя, свойствами межфазной границы оксид - полупроводник путем подбора режимов анодирования и состава электролитов.

Оксидные слои, полученные электрохимическим анодированием, выполняют в микросхемах следующие функции:

- маскирования;
- поверхностной пассивации;
- элемента МДП-структур (металл - диэлектрик - полупроводник);
- межкомпонентной изоляции.

*Электрохимическое нанесение пористого кремния* используется в основном для создания межкомпонентной и межуровневой изоляции в интегральных схемах на основе кремния.

*Неполирующее травление* применяют для быстрого удаления большого объема полупроводникового материала с целью создания требуемого рельефа, например, при изготовлении тонких мембран для электронной микроскопии. Полирующее травление применяют для снятия поверхностного нарушенного слоя полупроводника, содержащего после механической шлифовки и полировки большое количество дефектов (точечных, линейных и др.), а также для очистки поверхности и создания заданного рельефа.

*Электрохимическое легирование полупроводников* используется для получения мелких p-n переходов.

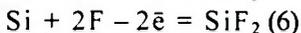
Поведение полупроводника при электрохимической обработке зависит от типа и концентрации основных носителей. В полупроводнике *n-типа*, легированном донорной примесью (для кремния это элементы VA группы - фосфор, мышьяк, сурьма), основными носителями тока являются электроны, причем концентрация свободных электронов тем выше, чем выше содержание легирующей примеси.

В полупроводнике *p-типа*, легированном акцепторной примесью (для кремния это элементы IIIA группы - бор, алюминий, галлий, индий), основными носителями тока являются положительно заряженные частицы, так называемые «дырки», а неосновными носителями – электроны. Концентрация основных носителей всегда во много раз больше концентрации неосновных.

Тип проводимости полупроводника и концентрация носителей определяют интенсивность и характер электрохимических реакций на поверхности в электролите. Так, если поместить кремний в водный электролит, содержащий ионы  $F^-$  (раствор плавиковой кислоты,

фторидов аммония или щелочных металлов), характер вольтамперной характеристики (ВАХ) будет определяться типом легирования полупроводника (рис. 8). При этом электрохимическая реакция сопровождается большим количеством сопряженных химических реакций.

Электрохимическая реакция:



Последующие химические реакции:

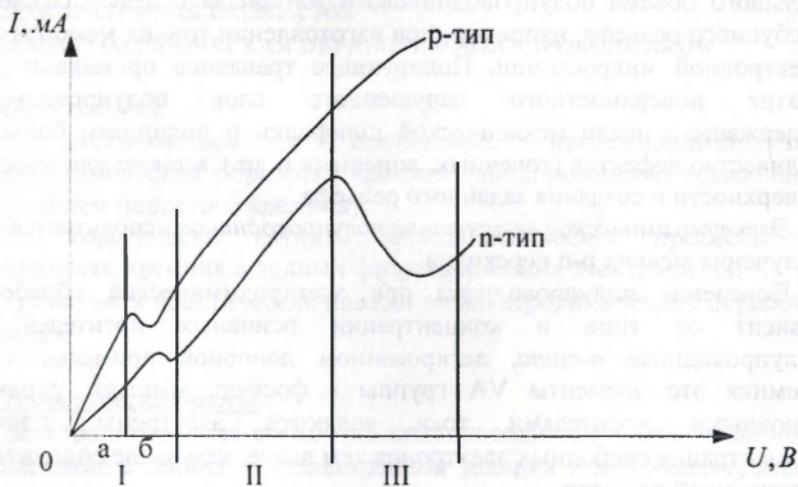
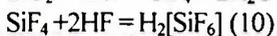
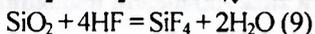
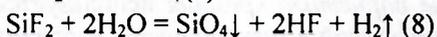
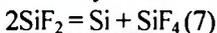


Рис. 8. Вольтамперная характеристика для кремния во фторсодержащих водных электролитах: Ia — электрохимическое анодирование; Ib — образование пористого кремния; II — неполирующее травление; III — полирующее травление кремния (только для кремния n-типа).

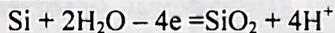
Вольтамперную характеристику условно можно разделить на три характерных участка (рис. 8). Для первого участка (Ia) интенсивность электрохимической реакции невелика и весь образующийся дифторид кремния быстро гидролизуетсся с образованием на поверхности кремния пленки оксида кремния. Идет окисление поверхности, причем

преобладает химическая реакция (8). При повышении напряжения (участок Iб) количество дифторида кремния увеличивается. одновременно идут реакции (7) – (9), при этом оксид кремния удаляется с поверхности подложки, а на поверхности растет слой пористого кремния. При дальнейшем повышении напряжения (участок II) скорость реакции (7) намного меньше скорости реакции (8) – (10). Этот участок характеризуется неполирующим травлением поверхности кремния.

Электрохимическая реакция для кремния сопровождается отдачей двух электронов, или, что то же самое, присоединением к атому кремния двух дырок (6), концентрация которых в кремнии п-типа мала. Поэтому при повышении напряжения свыше определенного порогового значения для кремния п-типа лимитирующей становится электрохимическая реакция вследствие недостаточной концентрации неосновных носителей (участок III). При этом процесс травления сосредоточен на микровыступах, где концентрация дырок выше. Характер травления кремния меняется на полирующий. Полирующее травление возможно только для кремния п-типа, так как в кремнии р-типа ограничения по скорости электрохимической реакции не наступает (концентрация дырок в полупроводнике велика).

Таким образом, при использовании фторсодержащих электролитов можно, меняя напряжение на электродах, проводить несколько операций: анодное окисление, осаждение пористого кремния и травление (полирующее и неполирующее) полупроводника. К недостаткам такого типа электролитов относятся неравномерность получаемой пленки оксида по толщине на всей площади пластины и невысокие электрофизические характеристики.

Электрохимическое окисление кремния обычно проводят в специально разработанных для этих целей электролитах, состоящих из следующих компонентов: органического растворителя (этиленгликоль, пропиленгликоль, N,N-диметилформамид и др.) и добавок, повышающих электропроводность электролита ( $KNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и др.). В этом случае на аноде имеет место следующая реакция:



Использование таких электролитов позволяет получать однородные по толщине высококачественные диэлектрические пленки оксида кремния толщиной до 0,3 мкм.

### Практическая часть.

*Приборы и реактивы:* электрохимическая ячейка, регулируемый источник постоянного тока ИЭПП-2 или аналогичный ему, вольтметр, пластина из нержавеющей стали (катод), пластины кремния p- и n-типа, фильтровальная бумага, электролит для анодирования: 10 масс. %  $H_3PO_4$  в растворителе (этиленгликоль и вода (1:1)), электролит для травления и нанесения пористого кремния: 5 масс.%  $Na_2F$  в воде.

#### **Опыт №1. Электрохимическое окисление кремния.**

##### *Последовательность выполнения опыта.*

1. Для выполнения опыта собрать установку (рис. 9). Присоединить пластину кремния n-типа к положительному полюсу источника питания, а пластину нержавеющей стали – к отрицательному. Налить в электрохимическую ячейку соответствующий электролит таким образом, чтобы уровень раствора был ниже контакта к кремниевой пластине.

Внимание! Включать установку можно только после разрешения преподавателя.

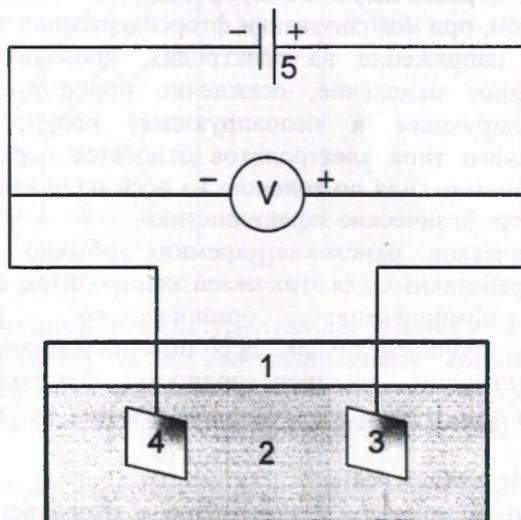


Рис. 9. Установка для электрохимической обработки полупроводников:

1 - электролитическая ячейка;

2 - электролит;

- 3 - анод (пластина кремния);
- 4 - катод (нержавеющая сталь);
- 5 - регулируемый источник тока.

2. Установить напряжение на электродах. Провести анодирование в нескольких режимах (по указанию преподавателя). Выключить установку, извлечь пластину кремния из электрохимической ячейки, промыть дистиллированной водой, высушить на фильтровальной бумаге. Определить окраску анодной пленки и по таблице приложения 1 – толщину оксида. Аналогичный опыт провести с образцом кремния р-типа.

#### Отчет о выполнении опыта.

Результаты опыта оформить в виде следующей таблицы:

*Таблица 3.*

Тип кремния	Состав электролита	Напряжение U, В	Время τ, мин	Характеристики оксида	
				Цвет	Толщина, мкм

3. Сделать вывод о скорости анодирования кремния п- и р-типа. Написать уравнения образования  $\text{SiO}_2$  на поверхности кремния. По указанию преподавателя построить зависимость толщины оксида от напряжения или времени анодирования.

#### **Опыт №2, Получение пленки пористого кремния.**

##### *Последовательность выполнения опыта.*

Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте 1 (рис. 9). Налить в ячейку фторсодержащий электролит. Подать на электроды напряжение и провести процесс (величина напряжения и время проведения процесса в опыте указывается преподавателем перед началом работы). Выключить установку, извлечь образец кремния, промыть его водой, высушить на фильтровальной бумаге. Визуально определить образование на поверхности пленки пористого

кремния. Образцы сохранить для проведения опытов 3 и 4. Опыт выполняется с кремнием п- и р-типа.

Отчет о выполнении опыта.

Написать уравнения реакций, приводящих к образованию пленки пористого кремния. Отметить цвет пленки. Записать условия проведения опыта (напряжение на электродах, время).

**Опыт №3. Неполирующее травление кремния.**

*Последовательность выполнения опыта.*

Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте 1 (рис. 9). Подать на электроды напряжение и провести процесс. Выключить установку, извлечь образцы, промыть водой и высушить на фильтровальной бумаге. Визуально оценить изменение характера поверхности кремневой пластины. Образцы сохранить для опыта 4. Опыт выполнить с кремнием п- и р-типа.

Отчет о выполнении опыта.

Записать режим обработки кремния: тип проводимости, напряжение на электродах, время обработки. Объяснить характер изменения поверхности кремния.

**Опыт №4. Полирующее травление кремния.**

*Последовательность выполнения опыта.*

Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте 1 (рис. 9). Подать на электроды напряжение и провести процесс. Выключить установку, извлечь образцы, промыть водой и высушить на фильтровальной бумаге. Визуально оценить поверхность кремния после травления. Отметить различие в характере поверхности кремния п- и р-типа.

Отчет о выполнении опыта.

Записать режим обработки кремния: тип проводимости, напряжение на электродах, время обработки. Объяснить различие в характере поверхности кремния п- и р-типа.

Контрольные вопросы.

1. Указать, в каких технологических операциях могут быть использованы электрохимические способы обработки полупроводников.

2. Привести вольтамперную характеристику для кремния в водных растворах фторидов. Объяснить ее характер.

3. Написать уравнения реакций получения оксидной пленки на поверхности кремния.

4. Написать уравнения реакций получения пленки пористого кремния.

5. Для чего могут быть использованы анодные оксидные пленки?

6. Объяснить механизм полирующего травления кремния п-типа.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Определение толщины пленок диоксида кремния методом цветowych оттенков Ньютона.

Толщина, мкм	Порядок интерференции	Оттенок
0,0500	1	Бежевый
0,0700	1	Коричневый
0,0960	1	Темно-коричнево-красный
0,1020	1	Индиго
0,1433	1	Голубовато-серый
0,1500	1	Светло-голубой
0,1688	1	Зелено-голубой
0,1700	1	Металлический
0,1836	1	Желто-зеленый
0,1883	1	Светло-зеленый
0,1916	1	Зелено-желтый

0,1953	1	Золотисто-желтый
0,2000	1	Светло-золотистый
0,2200	1	Золотистый
0,2216	1	Оранжевый
0,2490	1	Светло-красный
0,2500	1	Красный
0,2700	1	Красно-фиолетовый
0,2753	2	Пурпурный
0,2810	2	Пурпурно-фиолетовый
0,2886	2	Фиолетовый
0,3000	2	Фиолетово-голубой
0,3033	2	Индиго
0,3100	2	Голубой
0,3160	2	Темно-голубой
0,3200	2	Зелено-голубой
0,3400	2	Светло-зеленый
0,3500	2	Зеленый
0,3760	2	Желто-зеленый
0,3830	2	Грязно-зеленый
0,3900	2	Желтый
0,4100	2	Светло-оранжевый
0,4193	2	Телесный
0,4200	2	Темно-розовый
0,4400	2	Красный
0,4476	2	Фиолетово-красный
0,4586	2	Фиолетовый
0,4600	2	Красно-фиолетовый

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
2. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.
3. *Антропов А.И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
4. *Корыта Н., Двержак Н., Богачкова В.* Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 427 с.
5. Методы исследования состава материалов электронной техники: Лабораторный практикум / Под ред. Н.Г. Никитиной. – М.: МИЭТ, 2003. – 88 с.: ил.