

дикалы $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{HSO}_4$.

В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при потенциале первого максимума (2,4 – 2,5 В) ВТ O_3 возрастает с уменьшением концентрации H_2SO_4 , а максимум ВТ сдвигается в сторону менее положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона возрастает с ростом концентрации H_2SO_4 в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности.

Список літератури: 1. In-Hyeong Yeo, Johnson D.C. // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134. – P. 1973 – 1977. 2. Mohd Y., Pletcher D. // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – P. D97 – D102. 3. Pavlov D., Monahov B. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – P. 3616 – 3629. 4. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 289 – 292. 5. Черник А.А., Жарский И.М. // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 387 – 392.

Поступила в редколлегию 13.10.08.

УДК 621.357

О.В. СИДОРЕНКО, канд. техн. наук, **Н.С. ОПАЛЄВА**, канд. техн. наук,
В.Д. КАЛУГІН, докт. хим. наук, НДІ Хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна,
О.В. ВАСИЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук,
Університет цивільного захисту України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІШАРОВИХ МЕТАЛЕВИХ СТРУКТУР ТИПУ Nb/Ge/Al З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Представлено комплексні результати по кінетиці електролітичного осадження на Nb з неводних розчинів Ge і Al, що утворюють поліслойну структуру для наступного одержання (методом термодифузії) стабільної інтерметалідної фази $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$, що при температурі $\text{H}_2(\text{ж})$ має надпровідність (СП). Установлено можливість електролітичного виділення металів з неводних розчинів германіювання й алюмініювання з додатком води.

In work complex results on kinetic electrlite sedimentation on Nb from not water solutions Ge and Al, forming polylayer structure for the subsequent reception (by a method thermodiffusion) stable intermetal a phase $\text{Nb}_3\text{-Ge}_x\text{-Al}_{1-x}$ are presented, which at temperature $\text{H}_2(\text{l})$ possesses superconductivity (SC). The opportunity electrolite allocation of metals from not water solutions germaning and alumining with additives of water is established.

Постановка проблеми. Субмікросталічні [1] шари Ge и Al, послідовно нанесені електролітично на Nb, що представляють собою полішарову структуру типу Nb/Ge/Al, з використанням методу термодифузії при $T = 1000 - 1100$ К генерують стабільну при 295 К інтерметалідну фазу типу $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$, яка має надпровідність ($R = 0, I \rightarrow \infty$) при температурі рідкого водню ($T_c(H_2)_{ж}$) [2].

В умовах сучасних вимог отримання матеріалів із заданими властивостями враховуються вимоги контролю процесу отримання структур вже на нанорівні, з обов'язковою економією матеріалу і енерговитрат. Цим вимогам повинні відповідати високі технології. Використання ефекту надпровідності призводить до суттєвої економії матеріалів для виготовлення криогенних енергетичних установок. Нами встановлено, наприклад, що інтерметалідна фаза $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ товщиною 500 – 1000 нм характеризується критичною щільністю струму $j_c = 0.6 \cdot 10^6$ А/см² у рідкому водню ($H_2(ж)$).

Інтерметаліди типу Nb_3Ge , $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$, можливо отримувати фізичними методами, однак ці технології потребують коштовного обладнання та високих енерговитрат. Електроліз, як метод формування субмікроструктур металів із розчинів, складає в даному випадку гідну конкуренцію в організації доступних високотехнологічних процесів, тому рішення проблем формування надтонких шарів металів і полішарових структур типу Nb/Ge/Al за допомогою електролітичного осадження є актуальною задачею, навіть за умов, що Ge та Al методом електролізу можуть бути отримані у вигляді полінанокристалічних металічних осадів тільки із неводних сред [2].

Мета роботи. Полягає у розробці фізико-хімічних основ електролітичного нанесення на провідну конструктивну основу (Nb) надтонких ($10^2 - 10^3$ нм) плівок Ge та Al (стабілізатор інтерметалідної фази $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) для послідуного термоотжигу їх у відновлювальному чи нейтральному середовищі (формування стабільної інтерметалідної фази СП). Отримані матеріали володіють функціональними властивостями та використовуються у криогенній техніці, криогенному приборобудівництві (наприклад, криогенні магнітні екрани, елементи захисту РЛС від ПЕМВ(потужне електромагнітне випромінювання та ін.).

Науковий підхід. Полягає у можливості жорсткого кількісного контролю процесів електролітичного відновлення Me^{n+} -іонів шляхом завдання визначеної кількості електрики для осадження наночарів із заданою кількістю атомів на одиницю поверхні [3].

Невирішені раніше частини загальної проблеми:

- 1) фізико-хімічний аналіз (d , γ , η) розчинів германування з домішками води і встановлення критичної концентрації H_2O , при досягненні якої починається гідроліз $GeCl_4$ ті асоціатів;
- 2) кінетика та механізми наноелектрохімічних процесів розряду Ge (IV) та Al (III), що містять спиртові та ксилольні комплекси відповідно;
- 3) розробка алгоритму технології електролітичного формування металічних субмікрокристалічних структур типу $Nb/Ge/Al$ для отримання СП фаз $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$.

Методики досліджень.

Використовували: фізико-хімічний аналіз (ФХА) розчинних систем для встановлення концентраційної межі (по H_2O) гідролізу $Ge(IV)$ -вмісних розчинів; динамічну вольтамперометрію (ДВАМ) для дослідження кінетики електродних процесів; розрахунковий метод кінетичних параметрів – для опису особливостей електродних стадійних реакцій ($I_{\text{лім}}^i$ – лімітуючий струм розряду, J_i^0 – струм нульового заряду, α_i – коефіцієнт переносу); методи кулонометрії та гравіметрії осадів – для визначення виходу за струмом (ВТ); метод виміру критичних струмів – I_c та розрахунку щільності критичного струму (J_c) для СП – структур; рентген – дифрактографію та електронографію Ge -осадів – для встановлення хімічної структури та складу металевих плівок.

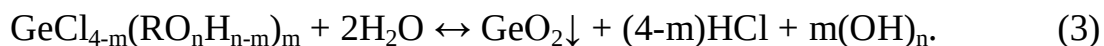
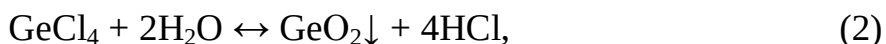
Узагальнений аналіз експериментальних результатів.

З метою з'ясування причин витрати струму на неосновні електрохімічні реакції при електроосажденні Ge зі спиртових розчинів (метанол – Met , етиленглицоль – $ЕГ$, гліцерин – $Гл$) перевірені встановлені раніше факти низьких BC_{Ge} у розчинах спиртів, а також вплив домішок води до розчинів на BC_{Ge} [4, 5]. На основі цих результатів зроблено висновок – спиртові розчини, як з, так і без домішок H_2O не можуть забезпечити достатню технологічну придатність й ефективність процесу германування. Низька ефективність цих розчинів електролітів пов'язана з природою хімічних реакцій, що відбуваються в процесі приготування розчинів германування й результатами дослідження кінетики катодних процесів на ніобії в цих розчинах.

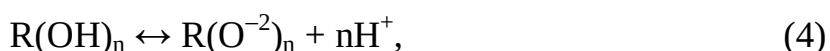
У процесі приготування розчинів германування в чистих спиртах протікає процес комплексоутворення $Ge(IV)$ -вмісних іонів з молекулами спиртів відповідно до рівняння:



а в присутності домішок H_2O в розчині протікає гідроліз як молекул GeCl_4 , так і комплексів Ge(IV) відповідно до рівнянь:



Відомо, що аліфатичні спирти мають кислу реакцію, тобто здатні дисоціювати по Н-атомам OH^- груп відповідно до рівняння:



однак, у кислому розчині ця реакція сильно загальмована.

З урахуванням реакцій (1) – (3) розчини германування мають кисле середовище, тому на Nb-катоді на різних стадіях електродного процесу (зі збільшенням ΔE_k) можуть відновлюватися молекули $\text{O}_2(\text{адс.})$; Nb_2O_5 ; Nb_2O_3 (або NbCl_5 , NbCl_3), молекули HCl , H_2O , комплекси $\text{GeCl}_{4-m}(\text{RO}_n\text{H}_{n-m})_m$ (послідовно: $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Ge(II)} \rightarrow \text{Ge(0)}$), а також протоновані молекули спиртів ($\text{R}(\text{OH})_n\text{H}^+$ або $\text{R}(\text{OH})_n\text{H}_3\text{O}^+$), які входять у сольватну (лигандну) оболонку Ge(IV) -катіонів.

Дослідження кінетики розряду Ge(IV) -вмісних електроактивних частинок зі спиртових розчинів ($n = 1 \div 3$) з домішками H_2O в періодичній літературі відсутні у зв'язку з уявленням, що навіть дуже малі домішки H_2O унеможливають процес електроосадження германію. Тому нами виконані дослідження як методом динамічної вольтамперометрії (ДВАМ), так і методом фізико-хімічного аналізу розчинів (ФХА: щільність – ρ , в'язкість – η і електропровідність – κ розчинів германування від $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$) з метою встановлення природи частинок, що розряджаються [5].

Дослідження властивостей розчинів електролітів германування методом ФХА показали, що при введенні домішок H_2O значення ρ , η зростають, і мають максимум при $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 5 - 7$ мас. %. У такому випадку результати гравіметрії і ФХА однозначно свідчать, що при малих домішках H_2O протікає процес утворення Ge(IV) -вмісних комплексів – молекули спирту й води входять у координаційну сферу Ge(IV) -іонів (при цьому збільшуються ρ , η ; $\kappa \cong \text{const}$), але гідроліз відсутній. При вмісті $\text{H}_2\text{O} > 7 - 8$ мас. % спостерігається спад характеристик ρ , η (κ незначно зростає), що свідчить про протікання гідролізу відповідно до рівнянь (2) і (3), що супроводжується випадін-

ням з розчинів GeO_2aq , що містить до 30 % H_2O .

З викладеного вище ясно, що в основному електричний струм при електролізі спиртових розчинів германування на Nb-катоді може витрачатися на не основну реакцію – розряд протон-утримуючих часток у силу наступних причин:

а) $\Delta E (2\text{H}^+/\text{H}_2) \ll \Delta E (\text{Ge(IV)}/\text{Ge}^0)$ – розряд H^+ (за рахунок автоіонізації молекул спиртів, дисоціації HCl , H_2O), молекул HCl , H_2O ,

б) $\Delta E (2\text{R(OH)}_n \cdot \text{H}^+ / 2\text{R(OH)}_n + \text{H}_2) \ll \Delta E (\text{Ge(IV)}/\text{Ge}^0)$ – за рахунок протонування молекул R(OH)_n H^+ -компонентами середовища й самопротонування.

Це вказує, що спирти можуть відновлюватися при електролізі, як за рахунок протонування їхніх молекул у середовищі HCl , так і за рахунок процесу автоіонізації молекул R(OH)_n або за рахунок їх самопротонування. Природно, що найбільш імовірним процесом, на реалізацію якого може витрачатися практично 96 – 97 % електрики при електролізі, є реакція виділення водню. Однак, наші спеціальні дослідження в спиртових розчинах (і з добавками H_2O) у присутності 1-1-симетричних електролітів (KCl), коли відсутній процес утворення HCl згідно (1), показали, що на Nb за рахунок ефектів сольватації іонів K^+ й Cl^- можливе відновлення водню з протонованих молекул спиртів і збільшення струму на ванні до величин, які реалізуються при електроосажденні Ge з реальних спиртових (наприклад, етиленгліколевих) розчинів.

За умови виділення металу із $\text{BC} = 100\%$ і зниження $[\text{Me}^{n+}]$ -іонів (наприклад, зі збільшенням $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ за рахунок гідролізу) величини ΔE_k (при $j_k = \text{const}$) повинні зростати, а значення i_k (при $\Delta E_k = \text{const}$) – знижуватися. Однак, результати обробки ДВАМ-залежностей свідчать про їхній зворотний характер: зі збільшенням $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ величина ΔE_k знижується для всіх спиртів (при $j_k = \text{const}$); величини j_k (при $\Delta E_k = \text{Const}$) – зростають. Всі ці результати однозначно свідчать про те, що частки, що розряджаються, мають зовсім іншу хімічну природу (не іони Ge(IV) -), збільшення концентрації яких з ростом H_2O приводить до результатів, що не відповідають класичній моделі.

Аналогію електродних реакцій у розчинах $\text{R(OH)}_n\text{--H}_2\text{O--GeCl}_4$ й $\text{R(OH)}_n\text{--H}_2\text{O--KCl}$ можна встановити шляхом співставлення результатів ДВАМ на Nb-катоді. Виявилось, що в обох системах зростаючі до 3 В ділянки залежностей $j_k - \Delta E_k$ співпадаються по величині перенапруги розкладу ($\Delta E_k \approx 1\text{ В}$), що свідчить про подібність електрохімічної природи електроактивних частинок, що розряджаються (протонованих сольватних

оболонки Ge(IV) - або K(I) -іонів), і тільки при більш високих значеннях ΔE_k ($\Delta E_k > 3 - 6 \text{ В}$) можуть розряджатися комплекси Ge(IV)^- .

Встановлення можливості електрохімічного відновлення спиртів при електроосадженні Ge підтверджено дослідженнями на Nb -катоді у спиртах ($n = 1 \div 3$) та у спиртово-водних сумішах [5]. Обробка результатів ДВАМ-вимірювань у полулогарифмічних координатах показала, що у всіх випадках катодні процеси мають стадійну природу; у спиртово-водних розчинах електроліз відбувається у дві стадії, у розчинах германування на основі спиртів з домішками води – у три стадії. Усі стадійні реакції (в різних середовищах) мають класифікацію по кінетичним параметрам j_i та α_i .

У зв'язку із встановленням (у системах $\text{R(OH)}_n - \text{H}_2\text{O}$) впливу ефекту сольватації катионів (K^+ , H^+) на швидкість розряду пропонувані молекул розчинника (в області $\Delta E_k = 0,3 - 0,5 \text{ В}$), цей процес буде домінувати й у розчинах германування. Тому не можна не враховувати (особливо в діапазоні ΔE_k до $0,5 - 1,0 \text{ В}$) процеси переважного розряду молекул спирту із сольватованих оболонок іонів Ge(IV) при електролізі як неводних, так і неводно-водних розчинів.

Результати рентгендіфрактографічних та електронографічних досліджень структури та складу електролітичних шарів Ge показали, що Ge -осади, електроосаджені з ЭГ -розчинів з домішками 5 мас. % H_2O на Cu - і Nb -основах, мають комплекс рентгенометричних реплік (I/I_0), практично адекватний таким для осадів Ge , отриманих з ЭГ -розчинів електролітів без домішок H_2O . Таким чином нами встановлена можливість електроосадження Ge зі спиртових розчинів з невеликими (до $5 - 7$ мас. %) домішками H_2O , що радикально міняє можливості технології електролітичного осадження металів з неводних середовищ, істотно здешевлює технологію електроосадження за рахунок спрощення – відсутності ізоляції розчинів від атмосфери, робить її доступною для широкого технічного використання.

Для процесу алюмінування обрано ксилільні розчини з AlBr_3 [6]. Результати катодної вольтамперометрії у підкислених і непідкислених розчинах свідчать про наявність на напівлогарифмічних залежностях двох прямолінійних ділянок (I, II), природа яких, по наших поданнях, пов'язана з відновленням молекул HBr (або протонованих молекул ксилолу) – (I)-стадія і розрядом Al(III) -вмісних ксилільних комплексів – (II)-стадія.

На основі аналізу результатів попередніх досліджень і наших експериментальних даних (ДВАМ-вимірів) зроблено висновок, що підкислення

ксилольних розчинів алюмініювання приводить до переважного виділення на катоді газоподібного H_2 як внаслідок розряду HBr , так і протонованих HBr молекул ксилолів. Тому вивчення впливу попередньої електрохімічної проробки розчинів алюмініювання, з метою утворення електрохімічно активних комплексів, які розряджаються при істотно менших значеннях ΔE_k , ми проводили тільки в невідкислених розчинах.

Для з'ясування природи стадійних процесів і стабільності розчинів у часі (електрохімічної міцності електроактивних частинок) у роботі використали три фактори впливу на структуру електроактивних частинок:

- 1) електроліз о-ксилолів (зняття ДВАМ-залежностей у чистому розчиннику та з домішкою електроліту (0,05 моль/л KBr або 2 моль/л $AlBr_3$));
- 2) попередню електролітичну проробку розчинів алюмініювання;
- 3) зняття ДВАМ-залежностей у розчинах через певний час при різних Q й при $Q = \text{const}$ ("старіння" розчинів оцінювали по зміні величин ΔE_k (при $j_k = \text{const}$) у часі).

При вивченні впливу цих факторів встановлено, що ксилол не відновлюється в діапазоні ΔE_k до 6 В, струм електровідновлення о- C_8H_{10} дорівнює нулю – спостерігається ефект ідеальної поляризації електроду. При введенні симетричного 1-1-електроліту – KBr (на рівні максимальної розчинності) спостерігається та ж залежність ($j_k = 0$); за звичай, концентрація KBr виявляється недостатньою для реалізації процесу сольватації 1–1 електроліту.

При введенні в ксилол несиметричного 3-1-електроліту ($AlBr_3$) у кількості 2 моль/л реєструються ($j_k - \Delta E_k$)-залежності, які при витримці розчинів протягом декількох доб в умовах контакту з атмосферою зберігають подобу, але розряд $Al(III)$ -вмісних частинок (з виділенням Al) з розчину без попередньої електрохімічної проробки здійснюється при значних ΔE_k ($\geq 2 - 3$ В) з малим BT_{Al} (приблизно 20 – 30 %).

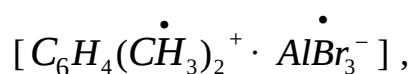
У випадку використання попереднього електролізу ($Q \gg 0$) для генерації $Al(III)$ -вмісних комплексів, які розряджаються до Al при істотно менших значеннях ΔE_k , характер поляризаційних кривих міняється, поляризуємість електроду зменшується. Розряд на катоді відбувається при малих величинах ΔE_k , при цьому підвищується BT_{Al} і якість Al -покривів. В умовах зберігання розчинів без попередньої проробки ($Q = 0$) поляризуємість електроду збільшується.

Встановлено особливості в поведженні розчинів алюмініювання: при $Q = 38,52 \cdot 10^3$ Кл/л $Al(III)$ -вмістні комплекси розряджаються при

$\Delta E_k \leq 1,0$ В, тобто це комплекси з малою енергією активації (E_a), наявність яких у розчині приводить у процесі зберігання (без наступного електрохімічної проробки) до переходу їх у форми, які розряджаються при високих значеннях ΔE_k , і до наростаючого розшаровування розчинів. Зворотню характеру зміни ΔE_k від Q змінюється величина ВС металу, що осаджується. Експериментально встановлено, що добавки парафіну дійсно збільшують ΔE_k розряду Al(III)-вмісних електроактивних комплексів, отже, вони адсорбуються на катоді й поліпшують мікроструктуру Al-осаду. Струми обміну I й II стадій залежно від Q й τ мають максимум при $Q = \text{const}$, а зі збільшенням часу "старіння", тобто контакту розчинів з атмосферою (без додаткової електрохімічної проробки) – знижуються до величин, характерних для свіжоприготовлених розчинів. Практично така ж тенденція зміни залежно від Q й τ повинна бути й в $j_{\text{гран.}}^I$, що також підтверджується даними розрахунків. Характер зміни величин α_I й α_{II} свідчить про те, що симетрія I стадійного катодного процесу поліпшується зі збільшенням Q (α_I росте з 0,03 до 0,17), при "старінні" розчинів ($Q = \text{Const}$) α_I знову знижується до 0,05; симетрія II стадійного процесу – практично не змінюється (0,003 – 0,005).

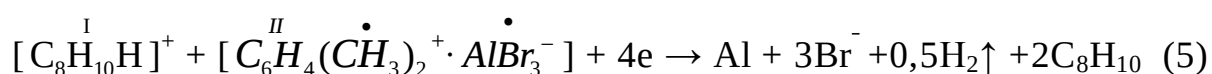
Розглядаючи різні уявлення про характер комплексоутворення в системі $C_8H_{10} - AlBr_3$, ми маємо на увазі те, що при додаванні $AlBr_3$ у ксилол фактично формується структура часток з переносом заряду [6], яка є проміжним продуктом реакції Фриделя-Крафтца при алкілуванні ароматичних сполук під час відсутності розчинника.

При високій концентрації каталізатора ($AlBr_3$) до маси ксилолу (у нашому випадку це відношення: 2моль $AlBr_3$ /10моль C_8H_{10}) у розчині при електролітичній проробці можливо як нагромадження часток типу



так і перетворення їх у сесквілброміди алюмінію.

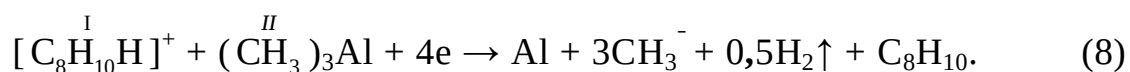
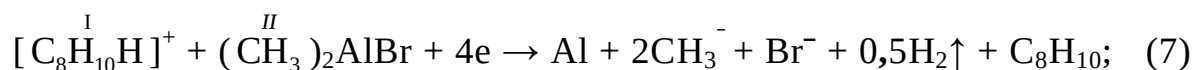
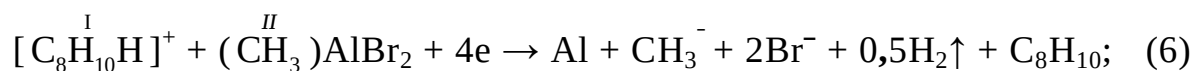
З урахуванням традиційних уявлень про комплексоутворення як у підкислених, так й у невідкислених розчинах [6] загальне рівняння катодного відновлення має вигляд:



Утворення продуктів електролізу розчинів (5), не підданих попередній проробці, підтверджується результатами мікроскопічних спостережень за поверхнею катоду при електролізі.

Разом з тим, природа двох площадок струму на $\lg j - \Delta E_k$ – кривих може мати трохи інше пояснення. В наших дослідженнях встановлено, що у випадку додаткової електрохімічної проробки виділення алюмінію супроводжується різким зниженням величини ΔE_k , при якій розряджаються сесквіброміди алюмінію CH_3AlBr_2 , $(CH_3)_2AlBr$, $(CH_3)_3Al$ (що утворюються при попередній проробці). У зв'язку із цим можна припустити, що ці найпростіші комплекси й відновлюються до Al на II ділянці струму при малих ΔE_k . Електрохімічна природа I-ї ділянки залишається колишньою.

Таким чином розряд на I й II ділянках поляризаційної кривої відбувається відповідно до рівнянь:



З використанням результатів досліджень механізму електродного процесу в розчинах, підданих попередньому електролізу, отримані якісні зразки Al-покриттів на Nb й Ge.

На основі лабораторних досліджень розроблено алгоритм технологічного процесу проведення послідовного електроосадження на Nb (металічний мікродріт) шарів Ge та Al з неводних розчинів в умовах контакту розчинів електролітів з атмосферою (рисунок).

Із отриманих за запропонованою технологією полішарових металевих структур методом відпалу при визначених умовах одержують тонкі шари інтерметаліду $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$, що мають надпровідні властивості при температурі рідкого водню ($T_c = 20,3$ К) [7]. Вплив умов електролітичного формування полішарової основи та процесу термообробки її на величину струмопровідності надпровідної фази $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ представлено таблицею.

Таким чином, експериментально встановлені закономірності зміни величин j_c НП-фази $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ залежно від виду багатошарової металевої структури дозволяють зробити висновок, що електролітичний спосіб форму-

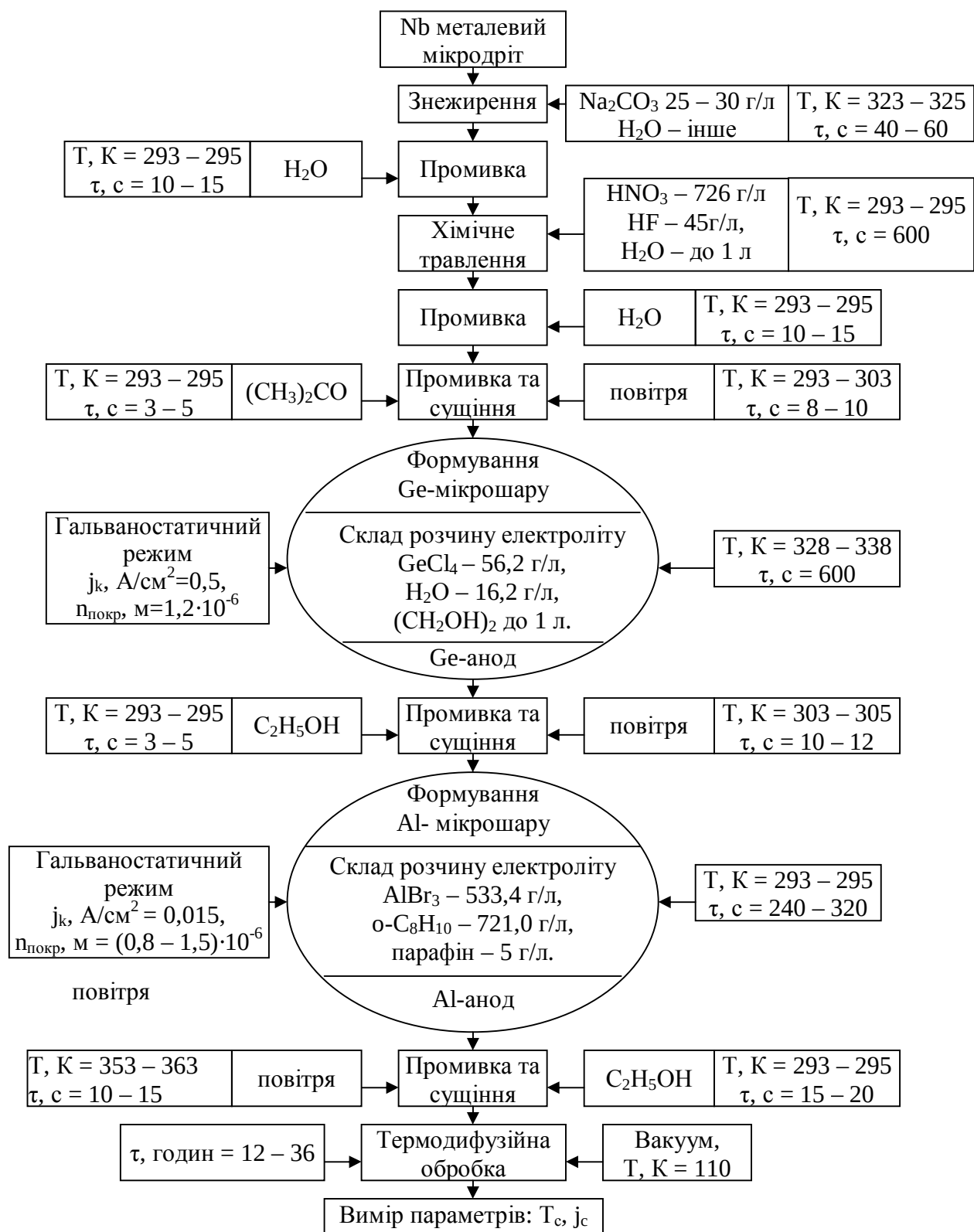


Рисунок – Алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікрокристалічних полішарових металічних структур типу Nb/Ge/Al.

вання вихідної структури (послідовне осадження Ge й Al з неводних середовищ) придатний до практичної реалізації у виробництві виробів і при-

строїв, що експлуатуються у режимах суперпровідності при температурах рідкого водню (20,3 K) і рідкого гелію (4,2 K) або в інтервалах циклювання 4,2 (20,3) – 298 K. Відомо, що реалізувати надпровідні структури інтерметаліду $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ завтовшки $1 \cdot 10^{-6}$ м на зразках криогенної техніки металургійним методом технологічно не є можливим.

Таблиця

Вплив часу відпалу на величину критичної густини струму ($j_c \cdot 10^{-6}$, А/см²) різних полішарових металевих структур в магнітних полях різної напруженості (Н)

№	Вихідна полішарова структура	Час відпалу ($\tau_{\text{відп.}}$), годин								
		$12 \pm 0,1$			$24 \pm 0,2$			$36 \pm 0,2$		
		Н, Тл			Н, Тл			Н, Тл		
		1	4	7	1	4	7	1	4	7
1	Nb–Ge–Al (Cu-Sn)	0,85	0,24	0,08	0,87	0,24	0,07	0,86	0,18	0,07
2	Nb–Al–Ge (Cu-Sn)	0,18	0,05	0,03	0,19	0,08	0,06	0,18	0,08	0,06
3	Nb–Ge (Cu-Sn)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	Nb (Cu-Sn)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Висновки.

На основі комплексних електрохімічних і фізико-хімічних досліджень процесів електрохімічного формування полішарових структур Nb/Ge і Nb/Ge/Al вирішено важливу науково-прикладну задачу одержання напівпровідникових (Ge) і надпровідних шарів фази $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$. На основі результатів дослідження катодної поляризації (ΔE_k) у спиртах з добавками H_2O і кислотах, що містять Ge(IV)- і Al(III)-частинки відповідно, встановлено комплексоутворення в цих середовищах і природу електродних процесів.

Вперше встановлено пряму залежність між поляризацією катода і атомністю (n) спиртів – у розчинах германування, і зворотну – між ΔE_k і кількістю електрики при попередньому проробленні – у розчинах алюмінування. Вперше встановлені зворотна залежність між швидкістю процесу і концентрацією Ge(IV)-вмісних частинок у розчинах спиртів з добавками H_2O та незалежність кінетичних параметрів катодного процесу від вмісту води ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}$).

Установлено вплив гідролізу GeCl_4 і комплексоутворення Ge(IV) на характер поляризаційних ($j_k - \Delta E_k$), концентраційних ($j_k - \omega_{\text{H}_2\text{O}}$) залежностей і кінетичні (j_i^0 , $\alpha_i - \omega_{\text{H}_2\text{O}}$) параметри катодного процесу. Доведено відсутність гідролітичного розпаду Ge(IV)-вмісних комплексів при вмісті H_2O до 7 – 8 мас. %; що дозволяє використати спиртові розчини в технологічному

процесі електрохімічного осадження германія в умовах контакту електроліту з атмосферою. У ксилільних розчинах алюмінування виявлено два стадійних процеси, природа яких пов'язана з відновленням протонованих молекул ксилолу (I стадія) і розряду Al(III)-вмісних ксилільних комплексів з переносом заряду й сесквілбромидів Al (II стадія).

Показано, що в процесі попередньої електрохімічної генерації сесквілбромидів Al останні розряджаються при малих ΔE_k , а в процесі «старіння» розчину (у відсутності електрохімічного пророблення) відбувається збільшення ΔE_k , що свідчить про перехід структури частинок, які розряджаються, до первісних форм координаційних сполук і помітному розшаровуванню розчину. Встановлені явища підтверджені наявністю максимумів на залежності граничних струмів і струмів обміну від часу «старіння» розчинів електролітів алюмінування. Розроблено алгоритм проведення технологічного процесу електрохімічного формування полішарових структур типу Nb/Ge/Al в умовах контакту електролітів германування й алюмінування з атмосферою, термодифузійна обробка яких приводить до формування надпровідної фази інтерметаліду $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$.

Розраховано критичні густини струму (j_c) шарів надпровідної фази (при $H = 4$ Тл $j_c = 0,24 \cdot 10^6$ А/см²), які збігаються зі значеннями j_c для металургійних зразків.

Список літератури: 1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / 2 изд., испр., – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с. 2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б., Сидоренко О.В. Некоторые итоги исследований в области электролитических процессов формирования тонкослойных сверхпроводящих материалов на основе интерметаллидов со структурой A-15 // Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 2. – М. – 1998. – С. 84 – 85. 3. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. Пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с. 4. Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Калугин В.Д. Электрохимические процессы на ниобиевом катоде в спиртово-водных растворах германирования // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1999. – Вып. № 1. – С. 259 – 261. 5. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Электролитическое осаждение германия из спиртовых растворов с добавками воды // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 13. – С. 160 – 167. 6. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Особенности кинетики и представления о механизме процесса электролитического алюминирования в кислотных растворах // Системи обробки інформації. – Харків: ХВУ, 2006. – Вип. 2 (51). – С. 116 – 127. 7. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б. Влияние условий электролитического формирования полислоистой основы и процесса термообработки её на величину токонесущей способности сверхпроводящей фазы $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ // Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил. – Харків: 2006. – Вип. 3(9). – С. 176 – 180.

Надійшла до редколегії 13.10.08.