

Technische Universität Ilmenau

# Charakterisierung von Abscheidungsprozessen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage

Die gravimetrische Bestimmung der Parameter Stromausbeute und Abscheiderate stellt im Bereich dekorativer Schichten aufgrund der geringen Dicken eine Herausforderung dar. Mittels einer Quarzmikrowaage lassen sich nicht nur Massedifferenzen genau detektieren, sondern auch elektrochemische Prozesse während der Abscheidung nachvollziehen. Am Beispiel eines Chrom (III)-Elektrolyten wurde dies verdeutlicht.

Zur Ermittlung von Stromausbeute und Abscheiderate galvanischer Bäder ist die Gravimetrie eine etablierte und hinreichend genaue Methode. Dazu wird die Masse eines Probekörpers, vorzugsweise von Blechen, vor und nach der Schichtabscheidung mit einer Analysenwaage gemessen. Diese Methode gelangt allerdings im Falle einiger Anwendungen beispielsweise bei Chrom für dekorative Anwendungen an ihre Grenzen. Hier werden Schichten mit Dicken von nur etwa 200 bis 500 nm elektrochemisch hergestellt. Die elektrochemische Quarzmikrowaage (electrochemical quartz crystal microbalance; EQCM) ist für die Charakterisierung galvanischer Abscheidungen in diesem Schichtdickenbereich weitaus besser geeignet. Die Methode beruht auf dem inversen Piezoeffekt, das heißt, ein Quarzkristall mit zwei planparallelen Elektroden wird durch das Anlegen einer Wechselspannung gezielt in Oszillation versetzt. Durch eine Masseän-

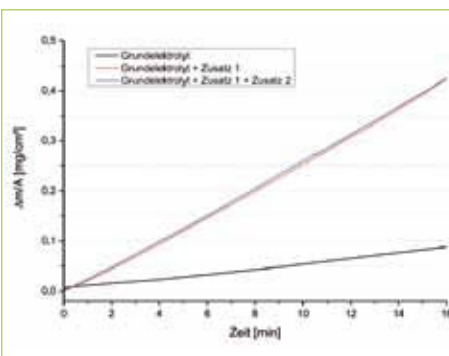


Für Elektrolytsysteme ist eine Quarzmikrowaage in Form einer Sonde von Vorteil.

derung, beispielsweise die elektrochemische Abscheidung eines Metalls auf einer der Elektroden, ändert sich proportional Frequenz der Schwingung [1]. Die Messung erfolgte dabei in-situ, unmittelbar während der elektrochemischen Reaktion, sodass der Verlauf von Stromausbeute und Abscheiderate in Abhängigkeit von der Zeit beziehungsweise von der Schichtdicke charakterisiert werden kann. Somit lassen sich Vorgänge während der Reduktion, zum Beispiel zeitliche Verzögerungen der Metallabscheidung durch Bildung intermediärer Spezies, die Entstehung einer Passivschicht, Einbau von Hydroxiden oder der Grad der Wasserstoffentwicklung zeitlich verorten. Wird die Dämpfung des Signals mit in die Betrachtungen einbezogen, lassen sich sogar Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Schicht (pulvrig, porös, kompakt) und die Anwesenheit von Adsorbaten ziehen. Diese Größe ist abhängig von den visko-elastischen Eigenschaften der Materialien und der Flüssigkeit vor der Elektrode.

## Quarzmikrowaagen mit hohem Nutzfaktor

Für viele Elektrolytsysteme ist eine Quarzmikrowaage in Form einer Sonde von Vorteil. Auf diese Weise können die Messungen in einem Becherglas bei definierter Temperatur und Hydrodynamik stattfinden. In einem solchen Aufbau wurden Versuche mit einem Chrom (III)-Elektrolyten auf Sulfat-Basis



EQCM-Messungen in einem Chromsulfat-Elektrolyten unter Zugabe organischer Zusätze



Martin Leimbach untersuchte den Abscheidemechanismus von Chrom aus Lösungen dreiwertiger Ionen.

durchgeführt. Verwendet wurden Quarze mit einer Resonanzfrequenz von 5 Megahertz und Elektroden aus Gold. Auf die elektrochemisch aktive Fläche wurde eine zwei  $\mu\text{m}$  dicke Glanznickel-Schicht aufgebracht, auf welcher schließlich das Chrom abgeschieden wurde. Die Stromdichte wurde auf  $2,5 \text{ A/dm}^2$  festgelegt. Neben dem Grundelektrolyten Chromsulfat, Puffer und Leitsalz wurden zwei Lösungen untersucht, die kommerziell erhältliche organische Zusätze enthielten. Alle Kurven zeigten einen nahezu konstanten Anstieg über die gesamte Dauer der Abscheidung. Die Zugabe von Zusatz 1 führte zu einem deutlich höheren Anstieg und damit einer höheren Abscheiderate (38 nm/min statt 8 nm/min). In Folge dessen konnte auch die Stromausbeute von zwei Prozent auf zehn Prozent erhöht werden. Zusatz 2 bewirkte dagegen keine weitere Verbesserung der Abscheiderate. Dieses Beispiel zeigt, dass Quarzmikrowaagen auch für die Elektrolytentwicklung einen großen Nutzen aufweisen. ■

Martin Leimbach

Weitere Informationen:

Prof. Andreas Bund  
Tel.: +49 (0)3677/69-3107  
andreas.bund@tu-ilmenau.de  
www.tu-ilmenau.de/wt-ecg  
Martin Leimbach  
Tel.: +49 (0)3677/69-3108  
martin.leimbach@tu-ilmenau.de

Literaturquelle:

[1] Sauerbrey, G.: „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung.“ Zeitschrift für Physik 155 (1959) 2, 206-222.