

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

С.Ю. Киреев, С.Н. Киреева

Сергей Юрьевич Киреев *, Светлана Николаевна Киреева

Кафедра химии, Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, Пенза, 440026,
Российская Федерация,

E-mail: Sergey58_79@mail.ru*, Svetlana58_75@mail.ru

Проведено исследование влияния галогенид-анионов (фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов) на процесс электрохимической кристаллизации индия из кислого сульфатно-галогенидного электролита с использованием стационарного и гальваностатического униполярного импульсного электролиза. Экспериментально установлено, что при содержании сульфата индия (III) 0,087 моль/л, серной кислоты 0,185 моль/л и блескообразующей добавки Лимеда БК-10А 2 мл/л введение фторидов до 1,00 моль/л не приводит к формированию покрытий индием на поверхности катода. Добавление хлоридов, бромидов и иодидов резко увеличивает скорость процесса формирования покрытий индием и увеличивает катодный выход индия по току. Определен диапазон концентраций хлорид-анионов (0,34...0,42 моль/л), при котором наблюдается электроосаждение покрытий наилучшего качества с высоким выходом по току. С увеличением порядкового номера галогена в Периодической системе Д.И. Менделеева возрастает степень его влияния на катодный процесс формирования покрытий индием. Галогенид-анионы в электролите образуют комплексные соединения индия, что доказывается смещением катодных потенциодинамических кривых в область более отрицательных значений потенциалов. Однако, при наличии в электролите бромидов и иодидов при пропускании электрического тока обнаружено образование малорастворимых моногалогенидов индия, нарушающих стабильность электролита и препятствующих его промышленному использованию. Определено влияние добавки Лимеда БК-10А на выход индия по току. Исследован процесс электроосаждения индия из сульфатно-хлоридного электролита с использованием гальваностатических импульсов прямоугольной формы, исследованы зависимости выхода по току индия от длительности импульсов, их скважности и амплитуды. Доказана возможность использования на практике комбинированных индиевых и инертных анодов. Изучены свойства индиевых покрытий из сульфатно-хлоридного электролита.

Ключевые слова: индий, гальванические покрытия, импульсный электролиз, поляризационные кривые, галогенид-анионы

ELECTRODEPOSITION OF INDIUM FROM A SULFATE ELECTROLYTE WITH HALIDE ANIONS

S.Yu. Kireev, S.N. Kireeva

Sergey Yu. Kireev *, Svetlana N. Kireeva

Department of Chemistry, Penza State University, Krasnaya st., 40, Penza, 440026, Russia

E-mail: Sergey58_79@mail.ru *, Svetlana58_75@mail.ru

The effect of halide anions (fluorides, chlorides, bromides, and iodides) on the electrochemical crystallization of indium from an acidic sulfate-halide electrolyte using stationary and galvanostatic unipolar pulsed electrolysis was studied. It was experimentally established that at a content of indium (III) sulfate of 0.087 mol/l, sulfuric acid of 0.185 mol/l, and the gloss-forming additive Limeda BK-10A of 2 ml/l, the introduction of fluorides up to 1.00 mol/l does not lead to the

formation of indium coatings on the cathode surface. The addition of chlorides, bromides, and iodides dramatically increases the rate of indium coating formation and increases the cathodic current yield of indium. The range of concentrations of chloride anions (0.34–0.42 mol/l), at which the electrodeposition of coatings of the best quality with a high current yield is observed. With an increase in the order number of the halogen in the Periodic table of D.I. Mendeleev, the degree of its influence on the cathode process of indium coating formation increases. Halide anions in the electrolyte form complex indium compounds, which are proved by the shift of the cathodic potentials and curves to the region of more negative potential values. However, in the presence of bromides and iodides in the electrolyte, the formation of poorly soluble indium monohalides, which violate the stability of the electrolyte and prevent its industrial use, was found during the transmission of an electric current. The effect of the addition of Limed BK-10A on the current output of indium was determined. The process of indium electrodeposition from a sulfate-chloride electrolyte using square-shaped galvanostatic pulses is investigated, and the dependences of the indium current yield on the pulse duration, duty cycle, and amplitude are investigated. The possibility of using combined indium and inert anodes in practice is proved. The properties of indium coatings made of sulfate-chloride electrolyte are studied.

Key words: indium, electroplating, pulsed electrolysis, polarization curves, halide anions

Для цитирования:

Киреев С.Ю., Киреева С.Н. Электроосаждение индия из сульфатного электролита с галогенид-анионами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 65–71

For citation:

Kireev S.Yu., Kireeva S.N. Electrodeposition of indium from a sulfate electrolyte with halide anions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 65–71

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня активно развиваются технологии гальванического формирования металлических и композиционных покрытий для придания поверхности необходимого комплекса химических и физико-механических свойств [1-4].

Гальванические покрытия индием нельзя отнести к очень распространенным и массовым покрытиям, таким как цинк, хром, никель. Однако, благодаря высокой стойкости к атмосферной коррозии, в среде минеральных масел и продуктов их окисления, низкому коэффициенту трения, высокой пластичности и низкой твердости, высокой светоотражающей способности и хорошей адгезии к различным металлам [5-6] интерес к покрытиям индием и его сплавам не угасает.

Индий и сплавы на его основе применяются в качестве антифрикционных покрытий, в том числе для подшипников авиационных двигателей, в качестве низкотемпературных припоев, для формирования тонких пленок на стекле, керамических материалах, обеспечивая надежный, низкошумовой и стабильный во времени электрический контакт. Индий как самостоятельно, так и в составе композиционных материалов применяется в созда-

нии полупроводниковой техники, электродных материалов для малогабаритных источников тока и аккумуляторов [7-22]. Исследование свойств данного металла и сплавов на его основе позволяет расширять области их применения [23, 24].

Электроосаждение покрытий индием осуществляют из сульфатных, борфтористоводородных, тартратных, сульфаматных, ацетатных электролитов [5, 25-31]. Разрабатываются также неводные электролиты [32-33]. Основными недостатками используемых в настоящее время растворов для электроосаждения покрытий индием являются:

- токсичность и высокая экологическая опасность применяемых лигандов и добавок;
- низкая рабочая плотность тока и, как следствие, малая скорость электроосаждения;
- высокая стойкость комплексов используемых лигандов с ионами металлов, что затрудняет утилизацию сточных вод и отработанных растворов;
- сравнительно высокая цена применяемых добавок.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка малокомпонентных электролитов и определение оптимальных режимов электролиза для электрохимического формирования качественных гальванических покрытий индием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление растворов осуществляли из реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды, используя мерную посуду 2 класса точности. Компоненты электролита взвешивали с точностью до 0,01 г на весах AND GF-2002A. Массу гальванического покрытия определяли, как разность масс образца до и после электролиза с точностью 0,0001 г на весах AND HR-200. pH растворов контролировали ионометром И-160МИ.

Электроосаждение проводили в термостатированной лабораторной гальванической ванне прямоугольной формы объемом 400 мл. В качестве катодов использовали медную фольгу М00, аноды – графит или индий (ИН-0, ГОСТ 10297-94). Для поляризации электродов применяли источник постоянного тока стабилизированный Б5-50. Плотность тока контролировалась с помощью миллиамперметра М-2038. Импульсный режим электролиза реализовывали с помощью генератора импульсов Г5-60, подключенного к гальванической ванне через резистор сопротивлением 50 Ом. Потенциодинамические и парциальные поляризационные кривые получали с помощью потенциостата-гальваностата ИРС-Pro MF, подключенного к компьютеру для управления процессом, регистрации экспериментальных данных и их обработки.

Физико-механические свойства покрытий исследовали по методикам, рассмотренным нами ранее в работах [34-38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния галогенид-анионов на процесс электроосаждения индия был приготовлен электролит следующего состава: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (ТУ 6-09-3756-80) – 0,087 моль/л, H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77) – 0,185 моль/л, Лимеда БК-10А (РСТ Лит ССР 981) – 2 мл/л. Из указанного электролита в стационарном режиме электролиза в диапазоне катодных плотностей тока (i_k) от 0,05 до 20,0 А/дм² не наблюдается катодное выделение индия. Это подтверждает полученные ранее данные о влиянии анионов на процесс катодной кристаллизации индия [39-40].

Введение в электролит фторида натрия до 1,00 моль/л при 20 °С и $i_k = 1$ А/дм² также не приводит к формированию покрытий индием на поверхности катода. Введение хлоридов и бромидов в электролит приводит к резкому увеличению катодного выхода по току индия. Так увеличение концентрации хлорид-анионов с 0 до 0,7 моль/л приводит к увеличению выхода по току (ВТ) индия

с 0 до 78%. Увеличение концентрации бромид-анионов с 0 до 0,2 моль/л приводит к увеличению ВТ индия с 0 до 80%. Наилучшее качество индиевых пленок наблюдается при концентрации хлоридов 0,34...0,42 моль/л и 0,17...0,21 моль/л бромид-анионов. При введении в электролит иодид-анионов до 0,1 моль/л наблюдается образование на поверхности анода устойчивой твердой фазы желтого цвета. Анализ химического состава указанной фазы позволяет утверждать, что это моноиодид индия (InI). Аналогичная ситуация наблюдается в растворе с бромид-анионами, однако бледно-желтая твердая фаза монобромида индия (InBr) легко разрушается при контакте с кислородом воздуха.

Наличие галогенид-анионов в электролите способствует образованию комплексных соединений индия, что доказывается смещением катодных потенциодинамических кривых в область более отрицательных значений потенциалов (рис. 1).

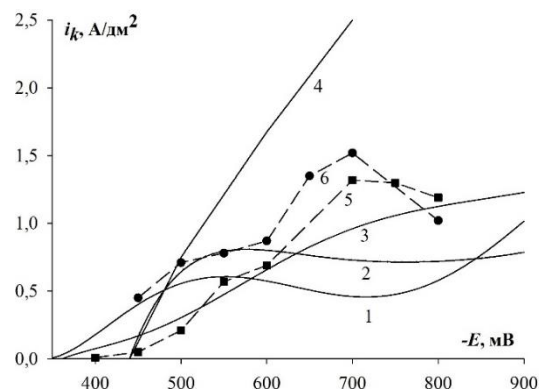


Рис. 1. Катодные потенциодинамические (4 мВ/с) (кривые 1-4) и парциальные (кривые 5-6) кривые, полученные из сульфатного электролита индирования: 1 – электролит без введения галогенид-анионов; 2 – 0,34 моль/л хлорида натрия; 3 – 0,19 моль/л бромид натрия; 4 – 0,34 моль/л хлорида натрия при перемешивании магнитной мешалкой; 5 – парциальная кривая выделения индия из бромидсодержащего электролита (0,19 моль/л); 6 – парциальная кривая выделения индия из хлоридсодержащего электролита (0,34 моль/л)

Fig. 1. Cathodic potentiodynamic (4 mV/s) (curves 1-4) and partial (curves 5-6) curves obtained from a sulfate electrolyte for electrodeposition of indium coatings: 1 – electrolyte without the introduction of halide anions; 2-0.34 mol/l of sodium chloride; 3 – 0.19 mol/l of sodium bromide; 4 – 0.34 mol/l of sodium chloride when mixed with a magnetic stirrer; 5 – partial curve of indium separation from a bromide – containing electrolyte (0.19 mol/l); 6 – partial curve of indium release from the chloride-containing electrolyte (0.34 mol/l)

Перемешивание электролита приводит к исчезновению площадки предельного тока на поляризационной кривой и ее смещению в область менее отрицательных значений электродного потенциала. Анализ парциальных кривых (рис. 1, кр. 5 и 6),

полученных в перемешиваемом электролите (магнитная мешалка, скорость 60 мин⁻¹) показывает, что в диапазоне рабочих плотностей тока кристаллизация индия из бромидсодержащего раствора протекает при более отрицательных значениях потенциала катода. Эту зависимость можно объяснить не только образованием галогенидных комплексов индия, но и адсорбцией твердой фазы моногалогенидов индия на поверхности электрода.

Анализируя вышесказанное, наиболее стабильным в работе является сульфатный хлоридсодержащий электролит состава: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,087$ моль/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,185$ моль/л, хлорид натрия 0,34 моль/л. В этом электролите при плотности тока 0,5 А/дм² повышение концентрации Лимеды БК-10А от 2 до 10 мл/л приводит к линейному снижению ВТ индия с 95 до 80%. Качество покрытий при этом незначительно повышается.

Преимуществами предлагаемого электролита являются: малокомпонентность, отсутствие токсичных и экологически опасных лигандов, высокая стабильность, простота анализа и корректировки. Одним из наиболее существенных выявленных недостатков является значительная зависимость катодного ВТ индия от i_k , описываемая в диапазоне i_k от 0,5 до 1,0 А/дм² уравнением (1):

$$BT(\text{In})_{\text{стац}} = 134 - 78 \cdot i_k \quad (1)$$

С одной стороны, такая зависимость способствует повышению рассеивающей способности электролита по металлу, с другой стороны не позволяет работать при высоких значениях катодной плотности тока.

Для устранения выявленного недостатка было исследовано электроосаждение индия с использованием униполярных гальваностатических импульсов прямоугольной формы. В данном режиме электролиза при длительности импульса 10 мс и скважности 2 зависимость катодного ВТ индия от плотности тока в импульсе (рис. 2) описывается уравнением (2):

$$BT(\text{In})_{\text{имп}} = 103,4 - 11,7 \cdot i_k \quad (2)$$

Зависимость выхода по току индия от длительности импульса при скважности 2 имеет четко выраженный максимум (93...96%), соответствующий значению 20 мс. Снижение длительности импульса до 5 мс и повышение до 50 мс приводит к снижению ВТ индия на 7...10%. Характер этой зависимости объясняется тем, что снижение длительности импульса приводит к увеличению доли тока, затраченной на протекание параллельных процессов, не связанных с выделением металла, и увеличением доли тока, затраченной на неферрадеевские процессы. При длительностях импульса менее

0,001 мс выделение индия на поверхности катода не наблюдается. Повышение длительности импульса приводит к увеличению роли диффузионных ограничений процесса.

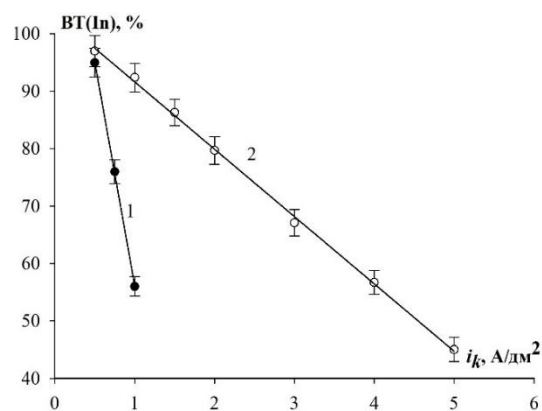


Рис. 2. Зависимость катодного выхода по току индия от плотности тока в стационарном режиме (1) и гальваностатическом импульсном режиме (2)

Fig. 2. Dependence of the cathode current yield of indium on the current density in the stationary mode (1) and galvanostatic pulse mode (2)

При длительности импульса 10 мс изменение скважности от 1,1 до 2,0 приводит к повышению катодного выхода по току индия от 76 до 90%, дальнейшее изменение скважности до 4 практически не влияет на ВТ индия.

Исследование процессов, протекающих на индиевых анодах, показали, что как в стационарном, так и в импульсном режимах значения анодного выхода по току индия в пересчете на трехвалентное состояние при рабочих плотностях тока находятся в диапазоне значений от 120 до 104%. Значения анодного выхода индия по току превышают 100%, что объясняется частичным переходом индия в раствор в промежуточных степенях окисления, преимущественно +1, и подтверждается химическим анализом твердых продуктов, образующихся на индиевом аноде при работе сульфатно-бромидного и сульфатно-иодидного электролитов. Это обстоятельство позволяет использовать комбинированные индиевые и инертные аноды без опасения пассивации индия, с другой стороны, обосновывает нецелесообразность применения реверсированного режима импульсного электролиза.

Таким образом, для осаждения качественных покрытий индием можно рекомендовать электролит следующего состава: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,087$ моль/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,185$ моль/л, $\text{NaCl} - 0,34$ моль/л, Лимеда БК-10А – 2 мл/л. Из этого электролита при температуре 20...25 °С, плотности тока в импульсе

1,0...2,0 А/дм², скважности тока 2 осаждаются блестящие мелкокристаллические покрытия индием с выходом по току 80...90%. Скорость электроосаждения при этом режиме составляет 9...18 мкм/ч.

Покрывания, сформированные из этого электролита, отличаются высокой адгезионной прочностью, низкой микротвердостью (15...20 МПа при нагрузке на индентор 0,49 Н), малыми значениями внутренних напряжений (0,15...0,30 МПа), высокой износостойкостью, малым значением коэффициента трения (0,05) и временем прирабатывания (35 с), низким и стабильным во времени значением переходного электрического сопротивления.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований:

– определено влияние галогенид-анионов на процесс электрокристаллизации индия из кислого сульфатного электролита. Экспериментально установлено, что наиболее подходящими для практического использования являются хлорид-анионы. Введение фторидов не инициирует процесс электроосаждения индия. В электролитах, содержащих бромид и иодид-анионы во время работы наблюда-

ется образование твердой фазы моногалогенидов индия, что нарушает стабильность электролита;

– Разработан малокомпонентный сульфатно-хлоридный электролит индирования, а также определены режимы стационарного и гальваностатического униполярного импульсного электролиза, позволяющие формировать качественные блестящие покрытия с заданным комплексом физико-механических свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта № 0748-2020-0013 «Научные принципы формирования гетерогенных структур методами физико-химического диспергирования» (государственное задание вузу в сфере научной деятельности. Заказчик: Министерство науки и высшего образования РФ).

The work was carried out within the framework of the project No. 0748-2020-0013 "Scientific principles of the formation of heterogeneous structures by methods of physical and chemical dispersion" (state assignment to the university in the field of scientific activity. Customer: Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елинек Т.В.** Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2015-2016 гг. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 2017. Т. 25. № 2. С. 20-28. DOI: 10.47188/0869-5326_2017_25_2_20.
2. **Елинек Т.В.** Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2016-2017 гг. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 2018. Т. 26. № 1. С. 4-10. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_1_4.
3. **Елинек Т.В.** Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2017-2018 гг. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 2019. Т. 27. № 2. С. 4-8. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_4.
4. **Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В.** Электроосаждение композиционных покрытий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
5. **Meinshausen L., Bhassyvasantha S., Majumdar B.S.** Influence of Indium Addition on Whisker Mitigation in Electroplated Tin Coatings on Copper Substrates. *J. Electron. Mater.* 2016. N 45. P. 791–801. DOI: 10.1007/s11664-015-4204-8.
6. **Habashi F.** Indium, Physical and Chemical Properties. In: Encyclopedia of Metalloproteins. Ed. by R.H. Kretsinger, V.N. Uversky, E.A. Permyakov. NY: Springer. 2013. P. 879–880. DOI: 10.1007/978-1-4614-1533-6_416.
7. **Vinogradov S.N., Pereligin Yu.P.** Electrodeposition of Palladium-Indium Alloy. *Zashch. Met.* 1980. V. 16. N 4. P. 507-509.
8. **Saji V.S., Jung C.Y., Lee C.W.** Electrodeposition of copper, selenium, indium, and gallium on molybdenum/surface oxides: unary, binary, ternary and quaternary compositions. *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 9. P. D465. DOI: 10.1149/2.0451509jes.

REFERENCES

1. **Elinek T.V.** Advances in electroplating. Review of world specialized literature for 2015-2016. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 2017. V. 25. N 2. P. 20-28 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2017_25_2_20.
2. **Elinek T.V.** Advances in electroplating. Review of world specialized literature for 2016-2017. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 2018. V. 26. N 1. P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_1_4.
3. **Elinek T.V.** Advances in electroplating. Review of world specialized literature for 2017-2018. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 2019. V. 27. N 2. P. 4-8 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_4.
4. **Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V.** Electrodeposition of composite coatings. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 8. P. 4-38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
5. **Meinshausen L., Bhassyvasantha S., Majumdar B.S.** Influence of Indium Addition on Whisker Mitigation in Electroplated Tin Coatings on Copper Substrates. *J. Electron. Mater.* 2016. N 45. P. 791–801. DOI: 10.1007/s11664-015-4204-8.
6. **Habashi F.** Indium, Physical and Chemical Properties. In: Encyclopedia of Metalloproteins. Ed. by R.H. Kretsinger, V.N. Uversky, E.A. Permyakov. NY: Springer. 2013. P. 879–880. DOI: 10.1007/978-1-4614-1533-6_416.
7. **Vinogradov S.N., Pereligin Yu.P.** Electrodeposition of Palladium-Indium Alloy. *Zashch. Met.* 1980. V. 16. N 4. P. 507-509.
8. **Saji V.S., Jung C.Y., Lee C.W.** Electrodeposition of copper, selenium, indium, and gallium on molybdenum/surface oxides: unary, binary, ternary and quaternary compositions. *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 9. P. D465. DOI: 10.1149/2.0451509jes.

9. **Bakanov V.I., Nesterova N.V.** Formation of Nanocrystalline Structures under Germanium and Indium Electrodeposition. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. N 3. P. 365-372. DOI: 10.1134/S2070205118030036.
10. **Tian Y., Liu C., Hutt D.** Electrodeposition of Indium Bumps for Ultrafine Pitch Interconnection. *J. Electron. Mater.* 2014. N 43. P. 594-603. DOI: 10.1007/s11664-013-2891-6.
11. **Sheikhi R., Huo Y., Tsai C.H.** Prior-to-bond annealing effects on the diamond-to-copper heterogeneous integration using silver-indium multilayer structure. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 8059-8071. DOI: 10.1007/s10854-020-03346-2.
12. **Ларина Н.В., Баканов В.И., Телегина Э.Т.** Электроосаждение тонких пленок индия и серебра с нанокристаллической структурой. *Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Экология и природопользование.* 2010. № 3. С. 243-249.
13. **Котов В.Л., Ковкова Н.Ю., Кривцов А.К.** Электроосаждение мягких припоев из кислых электролитов на основе пентагидрата хлорида олова (IV). Сообщение 1. Сплав олово-индий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 35-38.
14. **Dobrovol'ska T.S., Georgiev M., Krastev I.** Electrodeposition of gold-indium alloys. *Transact. IMF.* 2015. V. 93. N 6. P. 321-325. DOI: 10.1080/00202967.2015.1117260.
15. **Dobrovol'ska T.S., Georgiev M., Krastev I.** Self-organisation phenomena during electrodeposition of palladium-indium alloys. *Transact. IMF.* 2015. V. 93. N 6. P. 326-331. DOI: 10.1080/00202967.2015.1117259.
16. **Zhubing He, Jiansheng Jie, Wenjun Zhang, Wenfeng Zhang, Linbao Luo, Xia Fan, Guodong Yuan, Igor Bello, Shuit-Tong Lee** Tuning electrical and photoelectrical properties of CdSe nanowires via indium doping. *Small.* 2009. V. 5. N 3. P. 345-350. DOI: 10.1002/sml.200801006.
17. **Thian-Khok Yong, Sek-Sean Tan, Chen-Hon Nee, Seong-Shan Yap, Yeh-Yee Kee, György Sáfrán, Zsolt Endre-Horváth, Jason Moscatello, Yoke-Khin Yap, Teck-Yong Tou** Pulsed laser deposition of indium tin oxide nanowires in argon and helium. *Mater. Lett.* 2012. V. 66. N 1. P. 280-281. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.085.
18. **Shen S., Zhang X., Mubeen S., Soriaga M.P., Stickney J.L.** Optimization of the nucleation-site density for the electrodeposition of cadmium sulfide on indium-tin-oxide. *Electrochim. Acta.* 2019. V. 316. P. 105-112. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.120.
19. **Genduso G., Inguanta R., Sunseri C., Piazza S., Kelch C., Sáez-Araoz R., Zykov A., Fischer C.H.** Deposition of very thin uniform indium sulfide layers over metallic nano-rods by the Spray-Ion Layer Gas Reaction method. *Thin Solid Films.* 2013. V. 548. P. 91-97. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.09.009.
20. **Veleva L.** Cobalt-indium alloys electrodeposition from citrate electrolyte and spatio-temporal patterns formation. *Revista mexicana de ingeniería química.* 2013. V. 12. N 2. P. 345-350.
21. **Dimitrova N., Dobrovol'ska T., Krastev I.** Electrodeposition of silver-indium alloys from non-cyanide electrolytes. *Arch. Metall. Mater.* 2013. V. 58. P. 255-260. DOI: 10.2478/v10172-012-0182-5.
22. **Krastev I., Dobrovol'ska Ts., Lačnjevac U., Nineva S.** Pattern formation during electrodeposition of indium-cobalt alloys. *J. Solid State Electrochem.* 2012. V. 16. N 11. P. 3449-3456. DOI: 10.1007/s10008-012-1766-8.
23. **El-Sayed A., El-Shikh E.M.I., Mohran H.S., Esmail M., Shelkamy H.A.** Effect of indium alloying with lead on the mechanical properties and corrosion resistance of lead-indium alloys in sulfuric acid solution. *Mett. Mat. Trans.* 2015. V. A 46. P. 1995-2006. DOI: 10.1007/s11661-015-2827-2.
24. **Chung Y., Lee C.W.** Electrochemical behaviors of Indium. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2012. V. 3. N 1. P. 1-13. DOI: 10.5229/JECST.2012.3.1.1.
9. **Bakanov V.I., Nesterova N.V.** Formation of Nanocrystalline Structures under Germanium and Indium Electrodeposition. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. N 3. P. 365-372. DOI: 10.1134/S2070205118030036.
10. **Tian Y., Liu C., Hutt D.** Electrodeposition of Indium Bumps for Ultrafine Pitch Interconnection. *J. Electron. Mater.* 2014. N 43. P. 594-603. DOI: 10.1007/s11664-013-2891-6.
11. **Sheikhi R., Huo Y., Tsai C.H.** Prior-to-bond annealing effects on the diamond-to-copper heterogeneous integration using silver-indium multilayer structure. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 8059-8071. DOI: 10.1007/s10854-020-03346-2.
12. **Larina N.V., Bakanov V.I., Telegina E.T.** Electrodeposition of thin films of indium and silver with nanocrystalline structure. *Vestn. Tyumen. Gos. Un-ta. Ekologiya Prirodopol'zovanie.* 2010. N 3. P. 243-249 (in Russian).
13. **Kotov V.L., Kovshova N.Yu., Krivtsov A.K.** Electrodeposition of soft solders from acidic electrolytes based on tin (IV) chloride pentahydrate. Message 1. Tin-indium alloy. *ChemChenTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2015. V. 58. N 12. P. 35-38 (in Russian).
14. **Dobrovol'ska T.S., Georgiev M., Krastev I.** Electrodeposition of gold-indium alloys. *Transact. IMF.* 2015. V. 93. N 6. P. 321-325. DOI: 10.1080/00202967.2015.1117260.
15. **Dobrovol'ska T.S., Georgiev M., Krastev I.** Self-organisation phenomena during electrodeposition of palladium-indium alloys. *Transact. IMF.* 2015. V. 93. N 6. P. 326-331. DOI: 10.1080/00202967.2015.1117259.
16. **Zhubing He, Jiansheng Jie, Wenjun Zhang, Wenfeng Zhang, Linbao Luo, Xia Fan, Guodong Yuan, Igor Bello, Shuit-Tong Lee** Tuning electrical and photoelectrical properties of CdSe nanowires via indium doping. *Small.* 2009. V. 5. N 3. P. 345-350. DOI: 10.1002/sml.200801006.
17. **Thian-Khok Yong, Sek-Sean Tan, Chen-Hon Nee, Seong-Shan Yap, Yeh-Yee Kee, György Sáfrán, Zsolt Endre-Horváth, Jason Moscatello, Yoke-Khin Yap, Teck-Yong Tou** Pulsed laser deposition of indium tin oxide nanowires in argon and helium. *Mater. Lett.* 2012. V. 66. N 1. P. 280-281. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.085.
18. **Shen S., Zhang X., Mubeen S., Soriaga M.P., Stickney J.L.** Optimization of the nucleation-site density for the electrodeposition of cadmium sulfide on indium-tin-oxide. *Electrochim. Acta.* 2019. V. 316. P. 105-112. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.120.
19. **Genduso G., Inguanta R., Sunseri C., Piazza S., Kelch C., Sáez-Araoz R., Zykov A., Fischer C.H.** Deposition of very thin uniform indium sulfide layers over metallic nano-rods by the Spray-Ion Layer Gas Reaction method. *Thin Solid Films.* 2013. V. 548. P. 91-97. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.09.009.
20. **Veleva L.** Cobalt-indium alloys electrodeposition from citrate electrolyte and spatio-temporal patterns formation. *Revista mexicana de ingeniería química.* 2013. V. 12. N 2. P. 345-350.
21. **Dimitrova N., Dobrovol'ska T., Krastev I.** Electrodeposition of silver-indium alloys from non-cyanide electrolytes. *Arch. Metall. Mater.* 2013. V. 58. P. 255-260. DOI: 10.2478/v10172-012-0182-5.
22. **Krastev I., Dobrovol'ska Ts., Lačnjevac U., Nineva S.** Pattern formation during electrodeposition of indium-cobalt alloys. *J. Solid State Electrochem.* 2012. V. 16. N 11. P. 3449-3456. DOI: 10.1007/s10008-012-1766-8.
23. **El-Sayed A., El-Shikh E.M.I., Mohran H.S., Esmail M., Shelkamy H.A.** Effect of indium alloying with lead on the mechanical properties and corrosion resistance of lead-indium alloys in sulfuric acid solution. *Mett. Mat. Trans.* 2015. V. A 46. P. 1995-2006. DOI: 10.1007/s11661-015-2827-2.
24. **Chung Y., Lee C.W.** Electrochemical behaviors of Indium. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2012. V. 3. N 1. P. 1-13. DOI: 10.5229/JECST.2012.3.1.1.

25. **Перельгин Ю.П.** Электроосаждение, свойства и области применения индия и его двойных сплавов. Пенза: Изд-во Пенз. политех. ин-та. 1993. 84 с.
26. **Lincot D.** Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*. 2005. V. 487. N 1-2. P. 40-48. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.01.032.
27. **Bhattacharya R.N.** CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2013. V. 113. P. 96-99. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.01.028.
28. **Valderrama R.C., Miranda-Hernández M., Sebastian P.J., Ocampo A.L.** Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu (In, Ga) Se₂ thin films. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. N 10. P. 3714-3721. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.069.
29. **Huang Q., Reuter K., Amhed S., Deligianni L., Romankiw L.T., Jaime S., Grand P.-P., Charrier V.** Electrodeposition of indium on copper for CIS and CIGS solar cell applications. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 158. N 2. P. D57. DOI: 10.1149/1.3518440.
30. **Berman E., Brezovec P., Klingenberg M.** Indium Alloy as Cadmium Brush Plating Replacement. *MRS Online Proceed. Lib.* 2011. N 1295. P. 285-290. DOI: 10.1557/opl.2011.248.
31. **Kireev S.Yu., Peristaya G.A., Perelygin Yu.P.** Electrodeposition of indium from acid electrolytes with the use of asymmetric alternating current. *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 9. P. 1641-1642.
32. **Monnens W., Deferm C., Sniekers J., Fransaeer J., Binne-mans K.** Electrodeposition of indium from non-aqueous electrolytes. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 33. P. 4789-4792. DOI: 10.1039/C8CC10254F.
33. **Alcanfor A.A.C., dos Santos L.P.M., Dias D.F., Correia A.N., Lima-Neto P.** Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 235. P. 553-560. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.082.
34. **Kireev S.Y.** Formation and study of the properties of finishing coatings of a circuit board with tin-zinc alloy instead of tin-lead alloy coatings. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 7. P. 1134-1139. DOI: 10.1134/S2070205116070091.
35. **Киреев С.Ю., Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П.** Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения. *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2012. Т. 19. № 3. С. 53-56.
36. **Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П.** Теория, методы измерения и область применения переходного сопротивления гальванических покрытий. *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2010. № 4. С. 19-26.
37. **Kireev S.Y., Perelygin Y.P., Kireeva S.N.** Influence of the electrolysis mode on corrosion resistance of metallic coatings. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.* 2018. V. 450. N 3. P. 032030. DOI: 10.1088/1757-899X/450/3/032030.
38. **Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П.** Методы определения паяемости покрытий. *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2011. Т. 19. № 2. С. 52-57.
39. **Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Матвеева О.С., Шапник А.М.** Влияние тиокарбамида и тиоцианат-ионов на электровосстановление комплексов индия (III) из кислых сульфатных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 84-88.
40. **Schoeller H., Cho J.** Oxidation and reduction behavior of pure indium. *J. Mater. Res.* 2009. N 24. P. 386-393. DOI: 10.1557/JMR.2009.0040.
25. **Perelygin Yu.P.** Electrodeposition, properties and applications of indium and its double alloys. Пенза: Izd-vo Penz. polit. in-ta. 1993. 84 p. (in Russian).
26. **Lincot D.** Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*. 2005. V. 487. N 1-2. P. 40-48. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.01.032.
27. **Bhattacharya R.N.** CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2013. V. 113. P. 96-99. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.01.028.
28. **Valderrama R.C., Miranda-Hernández M., Sebastian P.J., Ocampo A.L.** Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu (In, Ga) Se₂ thin films. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. N 10. P. 3714-3721. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.069.
29. **Huang Q., Reuter K., Amhed S., Deligianni L., Romankiw L.T., Jaime S., Grand P.-P., Charrier V.** Electrodeposition of indium on copper for CIS and CIGS solar cell applications. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 158. N 2. P. D57. DOI: 10.1149/1.3518440.
30. **Berman E., Brezovec P., Klingenberg M.** Indium Alloy as Cadmium Brush Plating Replacement. *MRS Online Proceed. Lib.* 2011. N 1295. P. 285-290. DOI: 10.1557/opl.2011.248.
31. **Kireev S.Yu., Peristaya G.A., Perelygin Yu.P.** Electrodeposition of indium from acid electrolytes with the use of asymmetric alternating current. *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 9. P. 1641-1642.
32. **Monnens W., Deferm C., Sniekers J., Fransaeer J., Binne-mans K.** Electrodeposition of indium from non-aqueous electrolytes. *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 33. P. 4789-4792. DOI: 10.1039/C8CC10254F.
33. **Alcanfor A.A.C., dos Santos L.P.M., Dias D.F., Correia A.N., Lima-Neto P.** Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 235. P. 553-560. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.082.
34. **Kireev S.Y.** Formation and study of the properties of finishing coatings of a circuit board with tin-zinc alloy instead of tin-lead alloy coatings. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 7. P. 1134-1139. DOI: 10.1134/S2070205116070091.
35. **Kireev S.Yu., Vinogradov S.N., Perelygin Yu.P.** Wear resistance and antifriction properties of electroplating coatings. Methods of determination. *Gal'vanotekhn. Obrabotka Pov-ti*. 2012. V. 19. N 3. P. 53-56 (in Russian).
36. **Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.** Theory, measurement methods and application of the transient resistance of electroplating coatings. *Gal'vanotekhn. Obrabotka Pov-ti*. 2010. N 4. P. 19-26 (in Russian).
37. **Kireev S.Y., Perelygin Y.P., Kireeva S.N.** Influence of the electrolysis mode on corrosion resistance of metallic coatings. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.* 2018. V. 450. N 3. P. 032030. DOI: 10.1088/1757-899X/450/3/032030.
38. **Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.** Methods for determining the solderability of coatings. *Gal'vanotekhn. Obrabotka Pov-ti*. 2011. V. 19. N 2. P. 52-57 (in Russian).
39. **Petrova T.P., Starodubets E.E., Matveeva O.S., Shapnik A.M.** Effect of thiocarbamide and thiocyanate ions on the electrical recovery of indium (III) complexes from acidic sulfate solutions. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2010. V. 53. N 2. P. 84-88 (in Russian).
40. **Schoeller H., Cho J.** Oxidation and reduction behavior of pure indium. *J. Mater. Res.* 2009. N 24, P. 386-393. DOI: 10.1557/JMR.2009.0040.

Поступила в редакцию (Received) 11.05.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 04.08.2021