

ЭВОЛЮЦИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРОЙ

Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
E-mail: gryzunova-natalja@yandex.ru

Области применения тонких металлических пленок, слоев и покрытий во многих случаях обуславливаются их морфологией поверхности. Например, известно [1-3], что именно геометрические и структурные особенности каталитических никелевых слоев и покрытий (толщина слоя, средний размер зерна, величина площади его поверхности и т. д.) определяют размерные и структурные характеристики синтезируемых на них углеродных наноматериалов — нанотрубок и графенов. В других исследованиях [4], показано, что получение никелевых волокон с развитой поверхностью позволяет их использовать в качестве электродной основы для химических источников тока. А в работах [5-7] описаны возможности получения никелевых покрытий состоящих одинаково ориентированных наноконусов без использования шаблона, которые обладают супергидрофобной поверхностью.

Такие микро- и наноструктурированные металлические поверхности могут использоваться в различных областях науки и техники, в частности в микроэлектронике, для создания солнечных элементов или в качестве катализаторов [8-10]. В ряде работ, было описано большое разнообразие применяемых технологий для производства металлических микро- или наноструктур, включая гальванопластику, лазерную обработку, химическое травление с использованием барьера для травления и др [11]. Однако эти технологии требуют продолжительного времени и значительных затрат на изготовление металлических микро- или наноструктур определенным образом ориентированных. Ранее в работе [12] мы уже обсуждали морфологические особенности строения нано- и микрокристаллов никеля с пентагональной симметрией, которые формируются в процессе электроосаждения при варьировании технологических параметров.

Настоящая же работа посвящена описанию основных условий, влияющих на анизотропию роста кристаллов никеля и формирование нано- и микроконусов в электролитическом покрытии во время электроосаждения на микросетки из нержавеющей стали.

В работе электроосаждение никеля проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке, а в качестве источника тока использовался потенциостат Р150J фирмы Elins (Россия). Как правило, для нанесения никеля на поверхность стальных изделий, для улучшения адгезии осаждаемого металла на изделие, предварительно наносится тонкий слой меди, который в свою очередь играет роль подложки. В данной работе в качестве катода-подложки использовалась микросетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 без предварительно нанесенного слоя меди, размером 1х1 см, диаметром проволоки 30 мкм и ячейками в плетении 40 мкм. Микросетка была предварительно очищена в ультразвуке, затем промыта в дистиллированной воде в течение 2 минут и высушена в струе горячего воздуха. В качестве анода использовалась никелевая пластина марки НПА-1 с размерами 3х4 см. Электролит для осаждения никеля состоял из 1.5 М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ЗАО «НПО Экрос», Россия) и 1,5 М CaCl_2 (ЗАО «Химреактив», Россия), рН электролита составлял $4,0 \pm 0,2$.

Электроосаждение проводилось при плотности тока 30 mA/cm^2 и температуре электролита 60°C, которая поддерживалась термостатом. Время электроосаждения увеличивали с шагом в 60с.

Исследование морфологии поверхности никелевых покрытий проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Sigma (Германия).

Эксперименты показали, что уже через 10 секунд после начала электроосаждения поверхность микросетки примерно на 80% покрылась монослоем кристаллов никеля, размеры которых в среднем составляли 50-70 нм. А через 60 с от начала электроосаждения, вся поверхность микросетки была покрыта монослоем кристаллов никеля, причем их размер в покрытии имел разброс примерно от 45 нм до 180 нм. Опытным путем установлено, что только через 120 с после начала электроосаждения формируется сплошное никелевое покрытие из кристаллов в виде конусов. Размеры основания конусов, при этом варьировались от 80 нм, до 500 нм. Высота таких конусов (за это время электрокристаллизации), достигала 300-500 нм. Причем четко выраженной огранки у них не наблюдалось.

На рисунке 1 показаны СЭМ изображения морфологии поверхности электролитического никеля через 600 с после начала электроосаждения, на которых можно наблюдать анизотропную структуру поверхности никеля.

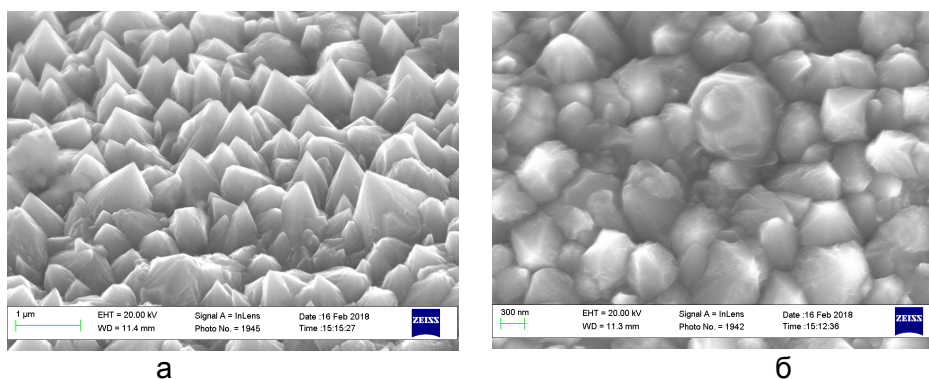


Рисунок 1- Морфология поверхности электролитического никеля через 600 с после начала электроосаждения

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что в течение первых секунд электроосаждения (при данной температуре электролита) происходит интенсивное образование трехмерных зародышей на поверхности микросетки, т.е. реализуется механизм зародышевого роста (Фольмера-Вебера), который характерен для слабой адгезии осаждаемого металла с подложкой. Однако сформировавшиеся зародыши и кристаллы из них имеют ограничения в росте, обусловленные ингибирующим действием CaCl_2 на поверхность никеля. Ингибирующее действие CaCl_2 связано с его адсорбционным взаимодействием с осаждаемым металлом. При этом хлорид кальция практически не адсорбируется на поверхности нержавеющей стали и поэтому становится энергетически выгодным образование новых трехмерных зародышей на поверхности микросетки, а не существенное разрастание уже сформировавшихся кристаллов никеля. По нашему мнению, именно по этой причине уже через 10-30 секунд мы наблюдаем на поверхности микросетки монослой кристаллов никеля, отсутствие конусов на их поверхности и не существенный разброс по размерам. Затем, когда поверхность микросетки полностью покрылась кристаллами никеля, происходит ингибирование роста определенных кристаллографических граней кристаллов никеля за счет молекул адсорбата. Авторы работ [5,6] называют этот процесс укупоркой. CaCl_2 адсорбируясь на поверхности грани (200) ограничивает рост кристаллов вдоль нее. Это явление способствует анизотропному росту электроосажденной структуры никеля вдоль кристаллографического направления [111] и приводит к образованию конусов на поверхности электроосажденного никеля.

Таким образом, в работе проанализированы результаты экспериментов эволюции формирования никелевых покрытий с анизотропной структурой. Показано, что при определенных режимах электроосаждения на микросетках из нержавеющей стали, без создания на ее поверхности подслоя из меди, можно получить никелевые покрытия, состоящие из конусов ориентированных вдоль направления [111].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517а

Список литературы

1. В.С. Протопопова, С.Е. Александров, А.П. Шаганов, С.В. Лесин Исследование морфологии никелевых слоев, полученных из бис-(этилциклопентадиенил) никеля // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование 4' 2012. С. 116-121.
2. M. Chowalla, B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, and etc. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // J. Appl. Phys.,— 2001.— Vol. 90, № 10.— P. 5308–5317.
3. A.J. Pollard, R.R. Nair, S.N. Sabki, C.R. Staddon, and etc. Formation of Monolayer Graphene by Annealing Sacrificial Nickel Thin Films // J. Phys. Chem. C Letters.— 2009.— № 113(38).— P. 16565–16567.
4. Патент RU № 2475896 «Способ получения никелевой волоконной электродной основы с развитой поверхностью волокон для химических источников тока и полученная этим способом никелевая волоконная основа электрода» / Морозов М.В., Гильмутдинов А.Х., № 2011118218/07. Заявл. 05.05.2011, опублик. 20.02.2013.
5. Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Sung Ho Lee, Jong Soo Koa, One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as capping reagent // Applied Surface Science 369 (2016) 163–169.
6. Tao Hang, Ming Li, Qin Fei and Dali Mao Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // Nanotechnology 19 (2008) 035201 (5pp).
7. Tao Hang, Huiqin Ling, Anmin Hu, z and Ming Li Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society, 157 _12_ D624-D627 _2010.
8. N. Bozorgan, M. Shafahi, Performance evaluation of nanofluids in solar energy: a review of the recent literature, Micro Nano Syst. Lett. 3 (2015) 1–15.
9. J.M. Lee, S.H. Lee, J.S. Ko, Influence of open area ratio on microstructure shape in Cu–Ni alloy electrodeposition, Appl. Phys. A 118 (2015) 579–585.
10. X.G. Wen, Y.T. Xie, C.L. Choi, K.C. Wan, X.Y. Li, S.H. Yang, Copper-based nanowire materials: templated syntheses, characterizations, and applications, Langmuir 21 (2005) 4729–4737.
11. S.M. Lee, I.D. Jung, J.S. Ko, The effect of the surface wettability of nanoprotuberances formed on network-type microstructures, J. Micromech. Microeng. 18 (2008) 125007.
12. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Shafeev M.R., Turkov M.N. Disclination nature of nano- and microcrystals with pentagonal symmetry formed during nickel electrodeposition // Russian Physics Journal. Vol. 59. No. 10. 2017. Pp. 1528-1531.