

PACSnumbers: 68.35.Rh, 68.55.Nq, 68.60.Dv, 81.15.Fg, 81.15.Pq, 81.16.Mk, 81.40.Ef

Структура и свойства никелевых плёнок, электроосаждённых при лазерно-стимулированном потенциостатическом режиме

В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта им. академика В. Лазаряна,
ул. Акад. Лазаряна, 2,
49010 Днепропетровск, Украина*

Приведены сравнительные результаты исследований структуры и механических свойств плёнок никеля, электроосаждённых при потенциостатическом режиме без действия лазерного излучения и при лазерном стимулировании процесса электроосаждения. Показано, что при потенциостатическом лазерно-стимулированном режиме электроосаждения в плёнках никеля формируется более неравновесная структура.

Наведено порівняльні результати дослідження структури та механічних властивостей плівок нікелю, електроосаджених при потенціостатичному режимі без дії лазерного випромінювання та при лазерному стимулюванні процесу електроосадження. Показано, що при потенціостатичному лазерно-стимульованому режимі електроосадження в плівках нікелю формується більш нерівноважна структура.

Comparative results of an analysis of electrodeposited nickel films obtained using potentiostatic mode with and without laser stimulation are presented. As shown, a more nonequilibrium structure is formed in films obtained using potentiostatic mode with laser stimulation.

Ключевые слова: лазерное излучение, электроосаждение, структура и свойства никелевых плёнок, неравновесная электрокристаллизация.

(Получено 15 июля 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры металлов и сплавов, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении, показало, что на формирование структуры сильное влияние оказывают условия элек-

тролитического осаждения. В частности, применение лазерного излучения в процессе электроосаждения при гальваностатическом режиме, позволило получить более равновесную структуру: увеличить размер блоков мозаики, уменьшить плотность дислокаций [1–4]. Цель данной работы — исследование влияния лазерного излучения на формирование структуры никелевых покрытий электроосажденных при потенциостатическом режиме.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Для получения никелевых пленок использовали лазерно-электрохимическую установку, собранную на базе газоразрядного CO_2 -лазера с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм, мощностью 25 Вт при генерации в непрерывном режиме. Катодом служила механически полированная и обезжиренная медная подложка. В качестве анода использовали пластину чистого никеля, что позволяло поддерживать концентрацию основной соли неизменной. Для электроосаждения пленок никеля применяли электролит (г/л): Ni_2SO_4 — 300, H_3BO_3 — 30, Na_2SO_4 — 50, при pH = 6.

Электроосаждение покрытий выполняли при потенциостатическом режиме (при постоянном, заданном значении катодного потенциала $E = -1,06$ В). Значения электродного потенциала фиксировали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Металлографические исследования структуры осуществляли на оптическом микроскопе «МИМ-8М» при увеличении 600. Микротвердость покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,1 Н. Фазовый состав, период кристаллической решетки и тонкую структуру исследовали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2.0 в Co -излучении.

Период кристаллической решетки a определяли по видимому максимуму дифракционной линии (311) с учетом ее ширины и поправки на геометрию съемки [5]. Среднюю величину блоков мозаики D и величину микроискажений $\Delta a/a$ определяли методом аппроксимации [6]. В качестве эталона применяли отожженный никель. Плотность дислокаций ρ оценивалась по истинному физическому уширению дифракционной линии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным вольтамперных зависимостей (рис. 1) с увеличением катодного потенциала кривая $j(E)$ восстановления никеля при выключенном источнике лазерного излучения (кривая 1) располагается ниже кривой $j(E)$ лазерно-стимулированного процесса электроосаждения (кривая 2).

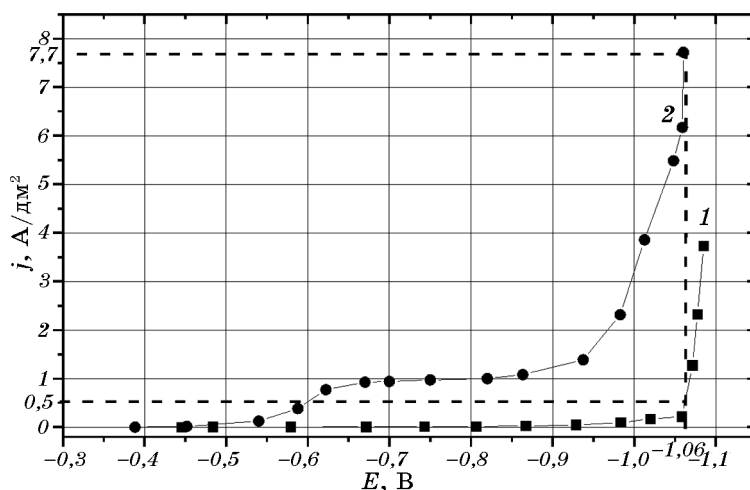


Рис. 1. Вольтамперные зависимости, полученные в простом сульфатном электролите никелирования: 1 — на постоянном токе, 2 — при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения ($\lambda = 10,6$ мкм; $\omega = 318,5$ кВт/м²).

Известно [7], что скорость осаждения определяется допустимой плотностью тока, выше которой происходит резкое ухудшение качества покрытия: подгар, появление дендритов, питтинга и т.п. Из вольтамперных зависимостей следует, что для сульфатного раствора никеля значение допустимой плотности тока равно 50 A/m^2 . Никелевые покрытия, осажденные на постоянном токе при плотности выше 50 A/m^2 , характеризуются очень плохим качеством — сильным подгаром. Исходя из экспериментальных данных исследования вольтамперных зависимостей, применение лазерного облучения прикатодной области в процессе электроосаждения способствует увеличению плотности тока без ухудшения качества покрытия, т.е. повышению значения допустимой плотности тока.

Эффективность влияния лазерного излучения оценивалась с помощью коэффициента лазерного ускорения, являющегося мерой селективности процесса: $K = j/j_0$, где j_0 — плотность постоянного тока, j — плотность тока лазерно-стимулированного режима электроосаждения. Из рисунка 2 видно, что кривая $K_y(E)$ имеет ярко выраженный максимум. Максимальное ускорение процесса электроосаждения никеля ($K_y = 166$) наблюдается при потенциале $E = -0,63 \text{ В}$.

Из анализа экспериментальных вольтамперных зависимостей следует, что при фиксированных значениях катодного потенциала плотность тока при лазерном облучении увеличивается по сравнению с плотностью тока без лазерного облучения. Так, при переходе от режима осаждения без действия лазерного излучения к лазерно-

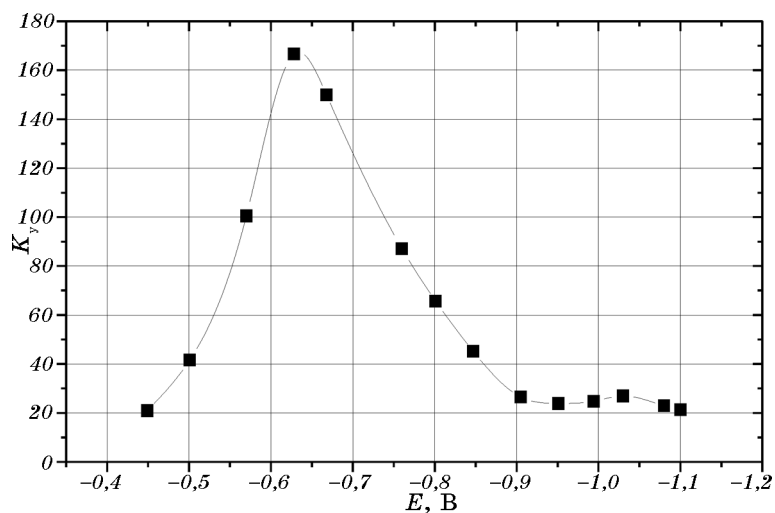


Рис. 2. Зависимость коэффициента лазерного ускорения электроосаждения никеля от катодного потенциала.

стимулированному режиму электроосаждения плотность тока увеличилась от 50 А/м^2 до 770 А/м^2 при постоянном значении катодного потенциала $E = -1,06 \text{ В}$.

Увеличение плотности тока, а, следовательно, и скорости нанесения никелевых покрытий при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения оказывает влияние на формирование рельефа

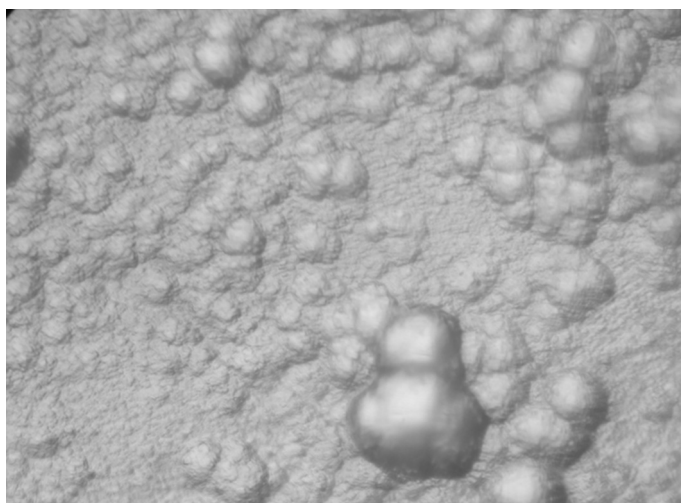


Рис. 3. Морфология поверхности никелевого покрытия, осажденного на постоянном токе, $j = 50 \text{ А/м}^2$, $E = -1,06 \text{ В}$ ($\times 600$).

поверхности и структуры никелевых покрытий.

Исследования морфологии поверхности показали что, лазерное излучение оказывает существенное влияние на внешний вид и рельеф поверхности никелевых покрытий. Никелевые покрытия, полученные на постоянном токе, матовые с довольно неоднородной и развитой поверхностью, значительной шероховатостью, со следами поверхностных дефектов (питтингов) (рис. 3).

При лазерно-стимулированном режиме осаждения никеля происходит измельчение зерен покрытия, в области облучения покрытие имеет сглаженную поверхность (рис. 4, *а*). При переходе от зоны облучения к необлучаемой области образца шероховатость поверхности увеличивается (рис. 4, *б*).

Рентгеноструктурные исследования фазового состава свидетельствуют о том, что в никелевых покрытиях, полученных как на постоянном токе, так и в условиях внешнего воздействия лазерным излучением, образуются однофазные покрытия с ГЦК-решеткой. Гидриды и гидроксиды никеля в полученных покрытиях не обнаружены.

Исследования показали, что период кристаллической решетки никеля для обоих режимов имеет значения меньшие, чем его эталонное значение ($a_0 = 3,5238 \text{ \AA}$). В таблице 1 представлены результаты исследований тонкой структуры никелевых покрытий, полученных на постоянном токе и при лазерно-электролитическом осаждении.

Причиной отмеченного уменьшения величины параметра решетки, а также увеличение плотности дислокаций является образование дефектной структуры. Увеличение степени дефектности кристаллической решетки никеля приводит к уменьшению размеров

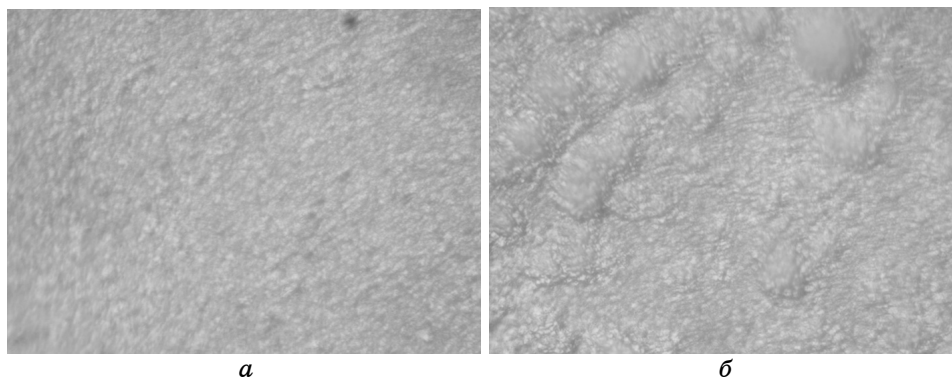


Рис. 4. Морфология поверхности никелевого покрытия, электроосажденного при лазерно-стимулированном режиме, $E = -1,06 \text{ В}$ ($\times 600$): в зоне облучения (*а*); вне зоны облучения (*б*).

ТАБЛИЦА 1. Влияние режимов электроосаждения на тонкую структуру и микротвердость никелевых пленок.

Режим электроосаждения	Период решетки a , Å	Размер блоков мозаики D , нм	Плотность дислокаций ρ , $\times 10^{13} \text{ м}^{-2}$	Микроискажения $\Delta a/a$, $\times 10^{-3}$	Микротвердость $H\mu$, МПа	Выход по току ВТ, %
Постоянный ток	3,5154	104	15,3	2,7	3800 ± 40	63
Лазерно-стимулированный	3,5126	82	18,1	2,9	4300 ± 30	90

области когерентного рассеяния, что наблюдается в пленках, облучаемых лазерным излучением в процессе электроосаждения (см. табл. 1).

Структурные изменения сказываются на механических свойствах осаждаемых покрытий. При лазерно-стимулированном электроосаждении микротвердость увеличивается за счет уменьшения блоков мозаики и увеличения плотности дислокаций (см. табл. 1). Измерения выхода металла по току показали, что при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения газовыделение на катоде в области облучения уменьшается, а выход металла по току увеличивается (см. табл. 1).

Рентгеноструктурные исследования никелевых покрытий, осажденных при потенциостатическом режиме, показали, что в покрытиях, осажденных на постоянном токе, реализуется аксиальная текстура с кристаллографическими индексами [111] (рис. 5, а). Лазерное облучение прикатодной области в процессе электроосаждения при потенциостатических условиях способствует формированию двойной аксиальной текстуры [110] + [111] (рис. 5, б).

Известно, что формирование текстуры покрытий определяется величиной работы образования двумерных зародышей. При лазерно-стимулированном электроосаждении никеля увеличивается плотность тока, значение которого при нормировании на режим осаждения на постоянном токе без лазерного облучения соответствует более отрицательному значению катодного потенциала ($E = -1,12 \text{ В}$), что объясняет возрастание вероятности формирования аксиальной текстуры с большими индексами.

Из микрофотографии торцевого шлифа видно, что на постоянном токе в поперечном сечении формируется столбчатая структура никеля (рис. 6, а). Это связано с начальными стадиями электрокристаллизации, при которых образовавшиеся в момент включения тока зародыши начинают расти посредством взаимного «выклинивания», которое предопределяет большую скорость роста в направ-

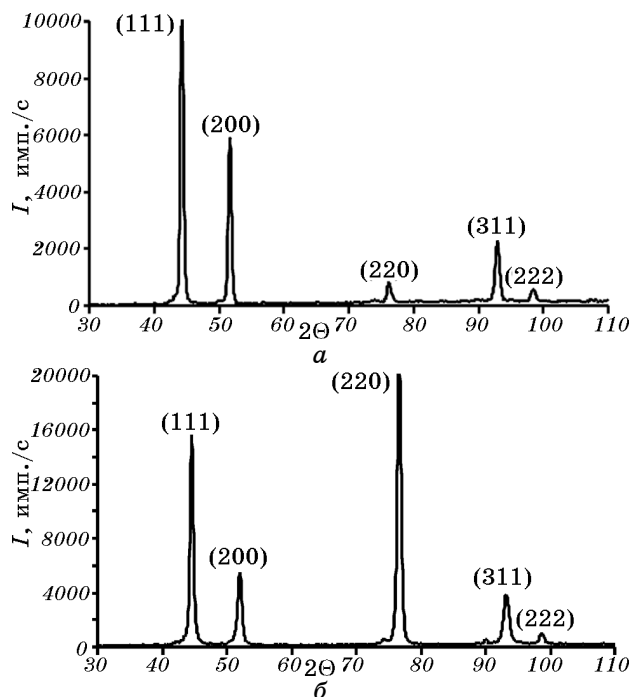


Рис. 5. Рентгеновский фазовый анализ никелевых покрытий, электроосажденных при потенциостатическом режиме ($E = -1,06$ В): постоянный ток, $j = 50$ А/м², $E = -1,06$ В (а); лазерно-стимулированный режим, $\lambda = 10,6$ мкм, $P = 25$ Вт (б).

лении, перпендикулярном к подложке и малую — в параллельном.

При лазерно-стимулированном потенциостатическом режиме электроосаждения структура никелевых покрытий в поперечном сечении также столбчатая (рис. 6, б), но сечение столбиков уменьшается, что говорит о более неравновесных условиях роста.

Кинетику кристаллизации можно описать с помощью двух параллельно протекающих процессов: появление новых центров кристаллизации и рост ранее образовавшихся кристаллических зародышей. На основании классической теории Зельдовича получено выражение для стационарной скорости зародышеобразования [8]:

$$J_{st} = A \exp \left[\frac{xzF\eta_{кр}}{RT} - \frac{ax^{2/3}}{kT} \right], \quad (1)$$

где A — постоянная ($A = 10^{20}$ м⁻²·с⁻¹), x — число атомов в критическом зародыше, F — постоянная Фарадея, $\eta_{кр}$ — перенапряжение кристаллизации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $ax^{2/3}$ — общая поверхностная энергия зародыша.

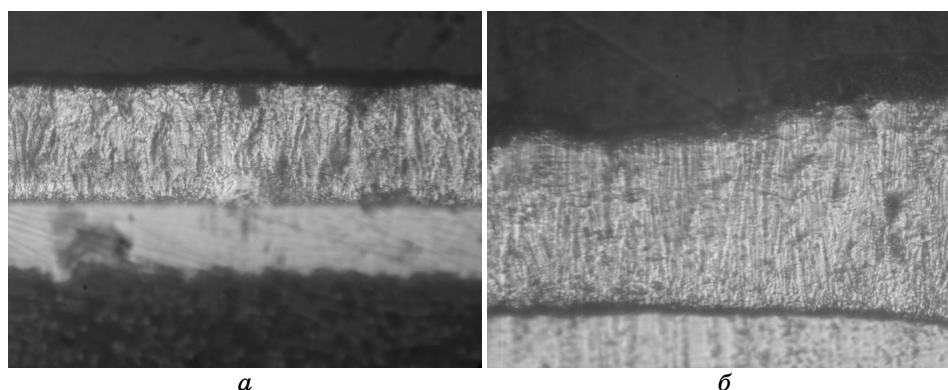


Рис. 6. Структура никелевого покрытия в поперечном сечении, осаждённого: на постоянном токе (а), при лазерно-стимулированном режиме ($\times 600$) (б).

дыша, содержащего x атомов, k — постоянная Больцмана.

При определении доли кристаллизационного перенапряжения из полного было использовано следующее соотношение [9]:

$$\eta_{\text{кр}} = 0,1\eta. \quad (2)$$

Величину катодного перенапряжения определяли по вольт-амперным зависимостям (рис. 1), как разность значений текущего (E) и равновесного (E_0) потенциалов (для Ni $E_0 = -0,45$ В относительно хлорсеребряного электрода):

$$\eta = E - E_0. \quad (3)$$

В вычислениях в качестве текущего значения потенциала использовали нормированное значение потенциала на вольт-амперную зависимость для постоянного тока ($E \rightarrow E^*$), следовательно, $\eta \rightarrow \eta^*$ и $\eta_{\text{кр}} \rightarrow \eta_{\text{кр}}^*$.

Для сравнения полученных теоретических значений (табл. 1) экспериментально была оценена скорость зародышеобразования. Предполагая, что при электрокристаллизации из каждого критического зародыша вырастает зерно, с помощью фотографий торцевых шлифов (рис. 6) по размеру кристаллитов L была оценена скорость зародышеобразования. Расчет скорости зародышеобразования построен на определении количества кристаллитов N , выросших за единицу времени τ на единичной поверхности S :

$$J_{\text{эк}} = \frac{N}{S\tau} = \frac{8jk}{\pi L^3 \rho}, \quad (4)$$

где k — электрохимический эквивалент; ρ — плотность осаждаемо-

ТАБЛИЦА 2. Зависимость скорости образования и роста поверхностных зародышей от условий электроосаждения.

Режим электроосаждения	T, K	$\eta_{кр}^*, mB$	L, nm	$J_{теор.}, m^{-2} \cdot c^{-1}$	$J_{эк.}, m^{-2} \cdot c^{-1}$	$v_{эк.}, \times 10^{-8} m/c$
Постоянный ток	293	61	6900	$0,68 \cdot 10^{12}$	$0,32 \cdot 10^{12}$	0,11
Лазерно-стимулированный	351	67	3100	$1,43 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{12}$	2,36

го металла.

Для скорости электролитического осаждения, помимо частоты образования поверхностных зародышей, существенное значение имеет разрастание образовавшихся зародышей по всей поверхности. Считаем, что в момент времени $t = 0$ имеется совершенно плоская поверхность без ступеней и полукристаллических положений. На этой поверхности один за другим образуются поверхностные зародыши критической величины, которые затем разрастаются в радиальном направлении так, что через определенное время образуется целый моноатомный слой. Полагаем, что сферический зародыш разрастается с постоянной радиальной скоростью, при этом реализуется островковый (или Фольмера–Вебера) механизм роста кристаллитов на подложке [10].

В таблице 2 приведены расчетные и экспериментальные значения скоростей образования и роста поверхностных зародышей.

Известно, что увеличение плотности тока достигается при больших значениях величины электродной поляризации, то есть для катодного процесса потенциал электрода становится более отрицательным, что приводит к выделению водорода и ухудшению структуры осаждаемой пленки. Установлено, что увеличить скорость движения ионов металла в прикатодной области без увеличения поляризации на электродах можно посредством применения лазерного облучения границы раздела фаз металл/электролит. При поглощении ионом фотона, иону с гидратной оболочкой сообщается как энергия, так и импульс фотона [11]. При этом ион получает приращение скорости в направлении падающего излучения.

4. ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований установлено, что отличительной особенностью механизма кристаллизации при потенциостатическом лазерно-стимулированном режиме электроосаждения является большая неравновесность в стадии кристаллизации и в процессе роста, обуславливающая большую скорость образования кристаллических зародышей, меньший размер блоков мозаики,

большую плотность дислокаций по сравнению с режимом осаждения на постоянном токе без внешнего действия лазерного излучения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 3: 317 (2007).
2. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 8: 1113 (2007).
3. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна та ін., *Спосіб лазерно-стимульованого електролітичного осадження багаточарових сплавів нікель-фосфор*, Патент України 8471, 7 (МКІ С25D 5/18) (Заявл. 15.08.2005).
4. В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 6: 757 (2010).
5. И. А. Бразгин, В. Ф. Данилов, Л. Ф. Зезюлина, *Завод. лаб.*, **37**, № 9: 1097 (1971).
6. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
7. В. В. Скорчеллетти, *Теоретическая электрохимия* (Ленинград: Госхимиздат: 1963).
8. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, *ФиХОМ*, № 2: 59 (2001).
9. В. А. Заблудовский, Н. А. Костин, В. И. Каптановский, *Электрохимия*, **26**, вып. 7: 861 (1990).
10. А. М. Овруцький, О. С. Прохода, М. С. Расцупкіна, *Комп'ютерне моделювання фазових перетворень та поверхневих явищ* (Дніпропетровськ: Інновація: 2011).
11. А. Эшкин, *УФН*, **110**, № 5: 101 (1973).