

УДК 621.357.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ НА АНОДИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. И. В. Гасенкова¹, И. М. Андрухович^{1, *}, В. В. Ткачев²

¹ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”,
220072 Минск, Республика Беларусь

²Дальневосточный федеральный университет,
690091 Владивосток, Россия

*E-mail: irini.andrukovich@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2018 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Показана возможность использования упорядоченного анодного оксида алюминия для электролитического осаждения никеля. Описаны условия анодирования алюминия в электролите на основе щавелевой кислоты, утонения барьерного слоя оксида и осаждения никеля из сульфатного электролита. Установлено, что никель имеет кристаллическую решетку с параметром решетки равным 3.51 Å и текстуру, в которой плоскости (100) зерен параллельны поверхности. Приведены результаты электронно-микроскопического исследования морфологии поверхностей никеля с обеих сторон и анодного оксида. Средний размер пор оксида алюминия составляет 50 нм, средний диаметр межпорового расстояния 102 нм, пористость оксида составляет 21.5%. Особенностью морфологии нижней поверхности никеля является наличие наноразмерного рельефа в виде стержней, расположение и размер которых идентичен морфологии пор поверхности оксида. Длина стержней определяется толщиной сформированного на поверхности алюминия анодного оксида. Указанная особенность обусловлена однородным заполнением пор оксида при электролитическом осаждении никеля. Отмечено, что утонение барьерного слоя анодного оксида до толщин менее 10 нм может приводить к нарушению адгезии оксида к алюминию и последующему росту никеля с обеих сторон оксида. Выявлено образование дендритов и обсуждены причины и условия их роста.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, никелирование, анодный оксид алюминия, алюминий, барьерный слой.

DOI: 10.1134/S0207352819080055

ВВЕДЕНИЕ

Известно использование пористого анодного оксида алюминия в качестве темплата для формирования наноматериалов, наноструктур и квантовых точек [1, 2]. Получение элементов микронных размеров с использованием шаблонов-матриц из анодного оксида алюминия в литературе описано не достаточно широко. В работе [3] рассмотрены процессы получения шаблонов-матриц из анодного оксида алюминия с рисунком микрометровых размеров и разработана методика формирования в них прецизионных никелевых структур. Приведенная методика является альтернативной методу изготовления структур, основанному на LIGA-технологии, описанному в [4].

Формирование прецизионных никелевых структур с использованием шаблонов-матриц из анодного оксида алюминия обуславливает необходимость нанесения гальванических покрытий на алюминий. Этот процесс сопряжен рядом

сложностей, причиной которых является большое сродство алюминия к кислороду и различные значения стандартного потенциала для алюминия и никеля, что приводит к выделению контактного металла и как следствие низкой адгезии осаждаемого никеля.

Для решения указанной проблемы используются промежуточные слои металлов (цинк, олово, медь) [5], либо специальные электролиты [6–8]. Известен также метод нанесения гальванических покрытий на оксидированный алюминий [9, 10]. Применение оксида алюминия приводит к необходимости подбора электролитов и режимов анодирования для конкретного применения и в зависимости от состава сплава алюминия [11, 12]. При этом используется упорядоченный анодный оксид алюминия характеризуется неупорядоченным расположением и отличающимися по размерам диаметрами пор, что может сказываться на однородности роста покрытий. Как отмечено в работе [13], применение

упорядоченного анодного оксида повышает степень заполнения пор.

В данной работе рассмотрены особенности электрохимического осаждения никелевых слоев на анодированной поверхности алюминия, которая сформирована в условиях, соответствующих росту упорядоченного анодного оксида.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные образцы формировали следующим образом. Использовали алюминиевую фольгу А99, которую обезжиривали в кипящем бензине, электрохимически полировали в смеси ортофосфорной и уксусной кислот. Подробно процесс подготовки поверхности алюминия рассмотрен в [3]. Получение упорядоченного анодного оксида алюминия возможно в различных режимах [14–16]. В данной работе пористый анодный оксид алюминия получали в растворе 0.3 М щавелевой кислоты двухстадийным анодированием в потенциостатическом режиме при 40 В. На первой стадии был сформирован неупорядоченный пористый оксид толщиной 15 мкм, который затем удалили в растворе ортофосфорной кислоты и оксида хрома(VI). Вторая стадия проводилась при аналогичных условиях, получали оксид толщиной 0.5 и 1 мкм, при этом толщина барьерного слоя составляла порядка 50 нм. Геометрические параметры пор анодного оксида определяли методом статистической обработки РЭМ-изображений.

Анодный оксид алюминия состоит из пористого и барьерного слоев [17–19]. Наличие барьерного слоя в составе анодного оксида алюминия определяет необходимость формирования надежного контакта для протекания электрохимической реакции осаждения никеля. Для этого проводили селективное утонение барьерного слоя путем ступенчатого снижения тока анодирования с последующим химическим травлением и без него. Длительность каждой ступени тока анодирования определяли по установлению стабильного значения напряжения анодирования. Как показали исследования, при химическом травлении наблюдается не конформное травление оксида, приводящее к изменению его морфологических характеристик и общей толщины оксида. Лучшим вариантом утонения выбрали ступенчатое уменьшение тока анодирования без дополнительного химического травления. Процесс проводили до тех пор, пока толщина барьерного слоя не достигала значений порядка 10 нм.

Для электрохимического осаждения никеля использовали сульфатный электролит, который позволяет получать пластичные покрытия с малыми внутренними напряжениями [20]. Электролит никелирования содержит: $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ni} \cdot$

$4\text{H}_2\text{O} - 300$ г/л, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$ г/л, $\text{NaF} - 2$ г, лаурилсульфата натрия – 0.1 г (рН 3.1). Процесс проводили при комнатной температуре в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке, в качестве анода выступала никелевая пластина. Значения общей плотности тока никелирования составляли 2.7 и 5.3 мА/см².

Изучение морфологии полученных слоев было проведено на двухлучевом растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss Crossbeam 1540XB с детекторами вторичных электронов SE2 и InLens при низком ускоряющем напряжении 5 кВ. Травление поверхности на большую толщину проводили с помощью фокусированного пучка ионов галлия при токе 2 нА и напряжении 30 кВ. Для удаления артефактов травления использовали полировку при токе 200 пА и напряжении 30 кВ. Травление на малые толщины с минимальными артефактами получали при токе 500 пА и напряжении 30 кВ. Элементный микроанализ проводили с использованием приставки Oxford INCA Energy.

Фазовый анализ слоев осажденного никеля проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре типа PANalytical Empyrean с использованием CuK_α -излучения. Рентгенограммы снимались в интервале углов $2\Theta = 15^\circ - 145^\circ$ с шагом 0.01° . Параметры решетки рассчитаны по уравнению для плоскости (400) по формуле для кубической сингонии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена рентгенограмма образца слоя никеля. Сравнение экспериментально определенных межплоскостных расстояний со справочными данными и наличие селективных рентгеновских максимумов указывает на кристаллическое состояние никеля. Экспериментальные данные подтверждают образование фазы, имеющей кубическую решетку. Значение параметра решетки, рассчитанное из данных дифракционных максимумов равно 3.51 Å, что согласуется с данными картотеки JCPDS, согласно которым параметр решетки равен 3.52 Å. Анализ интенсивностей рентгеновских максимумов указывает на преимущественную ориентацию зерен, при которой плоскости (100) ориентированы параллельно поверхности образца.

РЭМ-изображение поверхности никеля (рис. 2) также выявляет кристаллическую структуру осажденного слоя. Установлено, что размер зерен составляет 0.5–2.5 мкм при плотности тока 5.3 мА/см². Изменение морфологии поверхности наблюдается для слоев, осажденных при меньшей плотности тока (2.7 мА/см²) (рис. 3а). Наряду с уменьшением размеров зерен, максимальный

размер которых не превышает 1.5 мкм, неявно выражена кристаллографическая огранка зерен. Им присуща округлая форма.

Результаты исследований скола образца (рис. 3а) показывают, что в начальный момент осаждение никелевых слоев происходит не на поверхности анодного оксида алюминия, а в его порах. Профиль распределения никеля (рис. 3б) подтверждает наличие никеля в порах анодного оксида. Исследования выявляют также трехслойную структуру, состоящую из алюминия, сформированного на нем анодированием оксида алюминия с заполненными никелем порами и слоя никеля на поверхности анодного оксида алюминия. На схеме приведен общий вид структуры (рис. 3в) и слоя никеля, отделенного от оксида и алюминия (рис. 3г). Установлено, что анодный оксид алюминия однороден по толщине и равномерно заполнен никелем. На рис. 4 приведены результаты исследования морфологии поверхности анодного оксида алюминия (рис. 4а) и нижней поверхности (рис. 3г) осажденного слоя никеля со стороны оксида после удаления алюминия и оксида (рис. 4б). Поверхность никеля имеет характерные выступы в виде наностержней, размер которых равен размеру пор анодного оксида и составляет 50 нм, расстояние между стержнями также соответствует расстоянию между порами и равно 102 нм. Наностержни расположены упорядоченно в пределах определенных областей, как и поры в оксиде. При этом размеры упорядоченных областей никелевых стержней согласуются с размерами областей упорядочения в оксиде. Наблюдается соответствие количества наностержней количеству пор, что подтверждает заполнение никелем практически всех пор.

Хроноамперограммы осаждения никеля на алюминий с использованием утоненного пористого анодного оксида алюминия при различных плотностях тока представлены на рис. 5. Общий вид кривых для различных образцов имеют схожий характер. Изменение напряжения соответствует различным этапам процесса осаждения никеля. Начальная стадия осаждения никеля в порах характеризуется резким повышением напряжения (участок хроноамперограммы А–В). Участок соответствует росту никеля внутри пор оксида, протяженность этого участка определяется толщиной анодного оксида. После того как нанопоры заполнены, происходит выход никелевых стержней на поверхность и их разрастание вплоть до образования сплошного слоя (участок В–С). При этом напряжение резко уменьшается вследствие увеличения площади осаждения. Далее происходит равномерный рост металла по всей площади поверхности, значение напряжения стабилизируется (С–D). Полученный результат коррелирует с данными, приведенными в [21], где

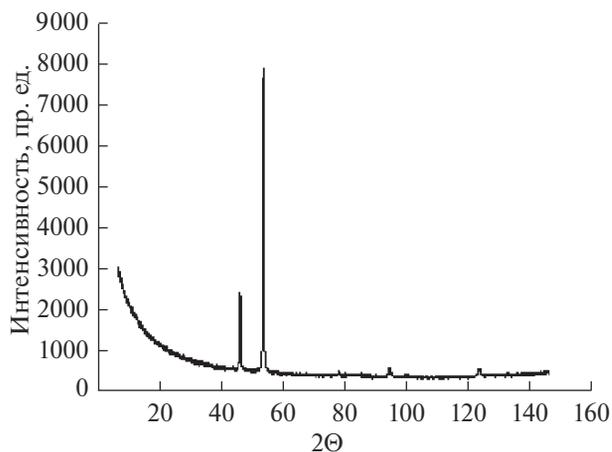


Рис. 1. Рентгенограмма образца слоя никеля, осажденного из сульфатного электролита при плотности тока 5.3 мА/см².

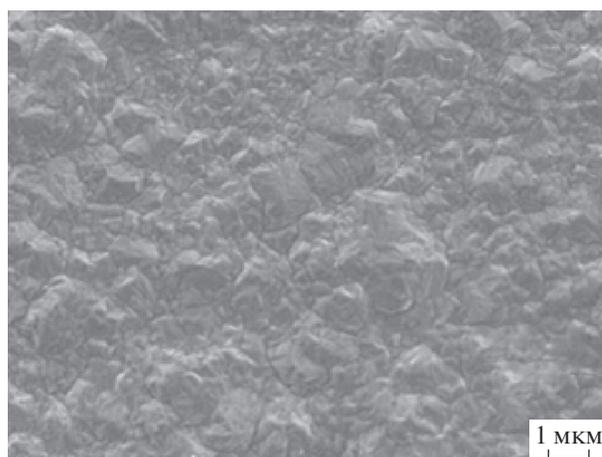


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности никеля, осажденного из сульфатного электролита при плотности тока 5.3 мА/см² на упорядоченный анодный оксид алюминия.

осаждение никеля происходит в потенциостатическом режиме.

Следует отметить, что толщина барьерного слоя существенно влияет на качество осаждаемых покрытий. Сильное утонение, когда толщина барьерного слоя составляет менее 10 нм, приводит к отслоению анодного оксида от алюминия с последующим прорастанием никеля под слой анодного оксида. На рис. 6 приведен излом образца с дефектом и выявлена четырехслойная структура, состоящая из следующих слоев: алюминий, никель, анодный оксид алюминия, никель.

Наблюдаются локальные области с неоднородным заполнением пор (рис. 7). При использовании упорядоченного анодного оксида алюминия толщиной 0.5 мкм таких областей значитель-

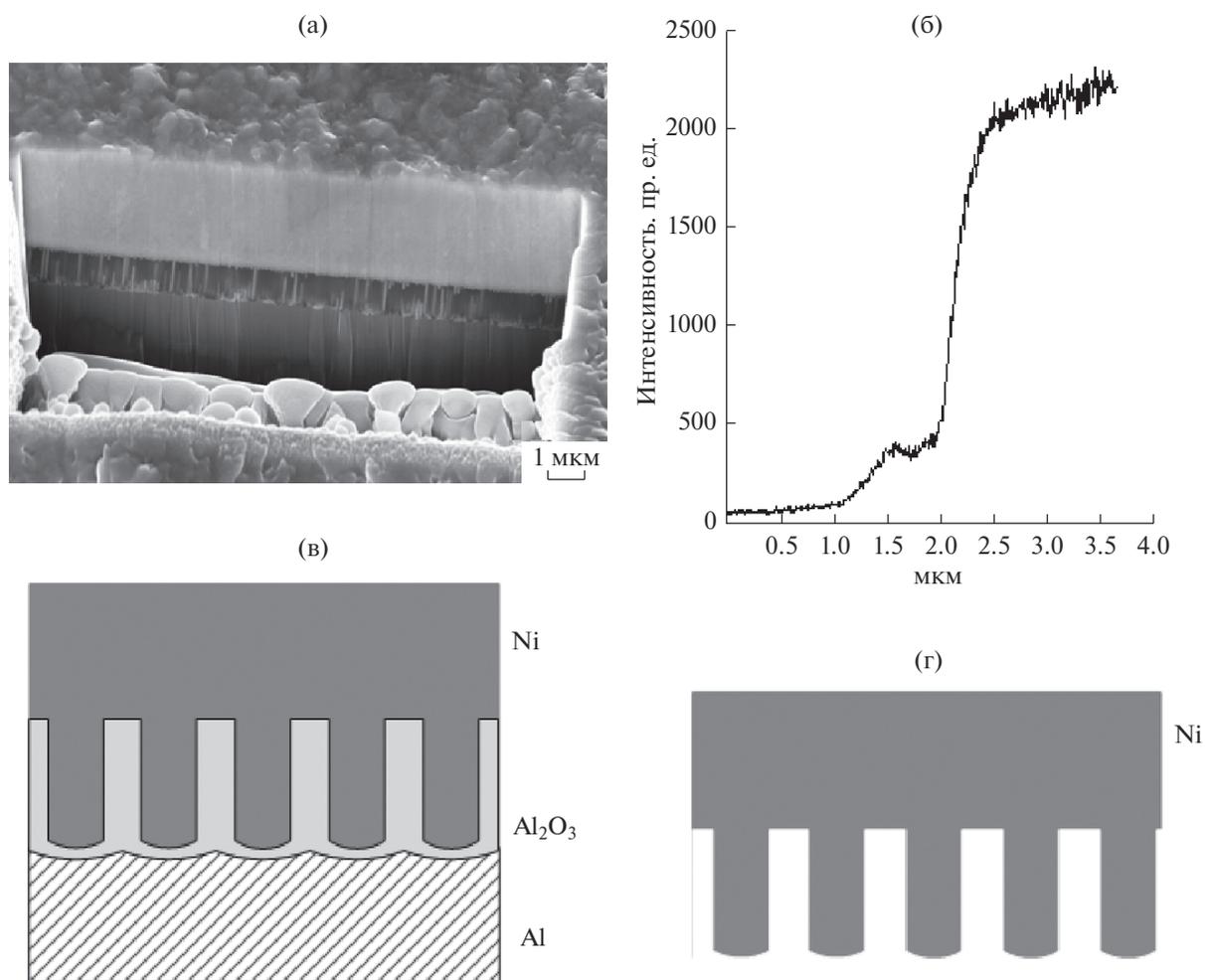


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения структуры: алюминий, упорядоченный анодный оксид и никель, осажденный при плотности тока 2.7 mA/cm^2 (а), результаты энергодисперсионного анализа никеля (б), схематическое изображение структуры (в) и осажденного слоя никеля (г).

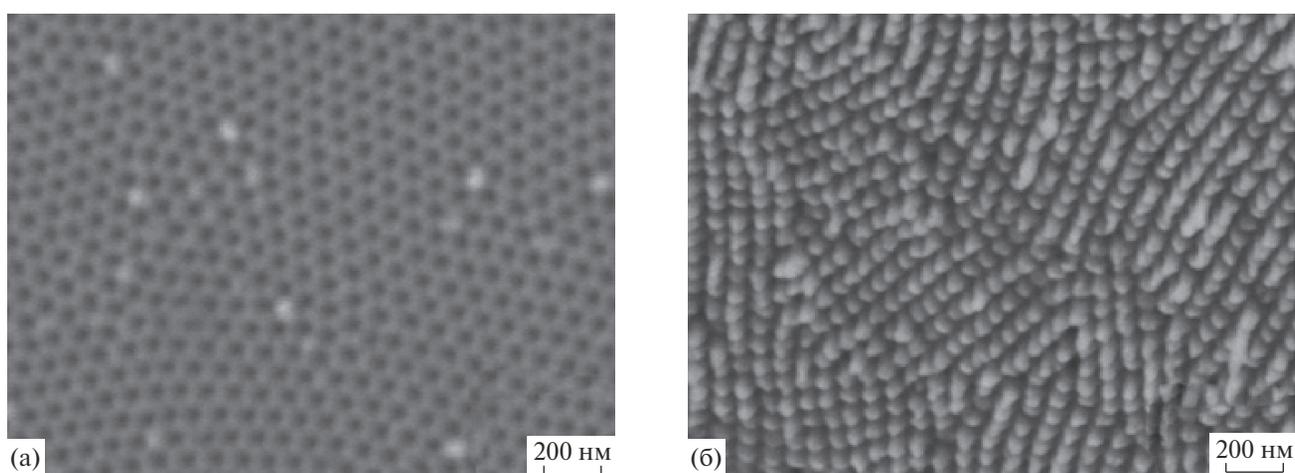


Рис. 4. Изображение морфологии поверхности: (а) утоненного анодного оксида алюминия и (б) никеля со стороны оксида.

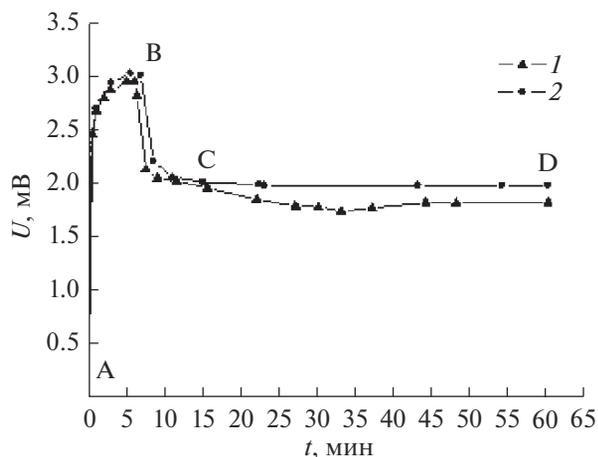


Рис. 5. Хроноамперограмма никелирования при плотности тока 2.7 мА/см² (1) и 5.3 мА/см² (2).

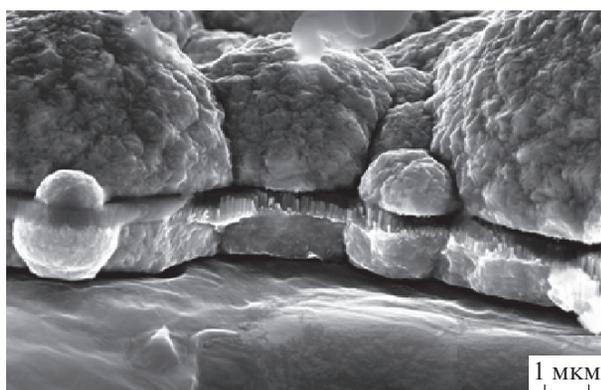


Рис. 6. РЭМ-изображение излома с отставанием оксида от алюминия.

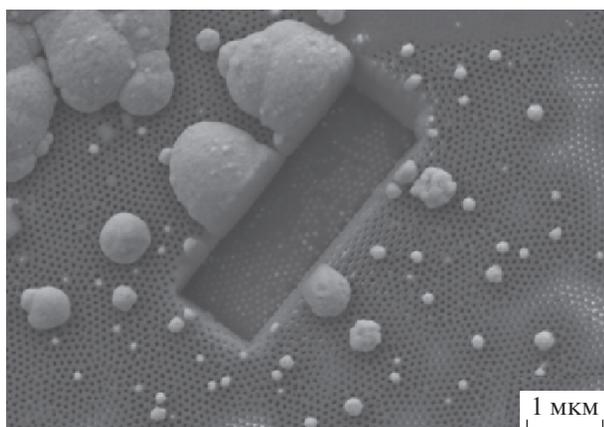


Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности оксида с частично осажденным никелем.

но больше, чем для оксида толщиной 1 мкм. Согласно [21, 22] возникновение диффузионных ограничений скорости реакции в локальных областях, вследствие дефектности самого анодного оксида, приводит к восстановлению водорода и,

следовательно, подщелачиванию раствора. Изменение кислотности раствора приводит к неравномерному заполнению пор и росту дендритов. На рис. 7 на участке травления видно, что происходит заполнение пор без образования сплошного слоя на поверхности, при этом присутствуют отдельные вышедшие на поверхность дендриты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано использование подслоя из упорядоченного анодного оксида алюминия, утоненного с использованием гальваностатического режима для осаждения никелевых покрытий на алюминии. Применение предложенного процесса осаждения никеля позволяет формировать сплошные металлические покрытия на алюминии. Этот способ может быть использован для получения металлических структур различной топологии, определяемой предварительно сформированным методом фотолитографии шаблоном – матрицей из анодного оксида. При этом оксидирование алюминия является альтернативным процессу цинкования.

Данный метод можно также использовать и для получения нанопроволок, длина которых будет определяться толщиной предварительно сформированного пористого анодного оксида алюминия и временем осаждения при выбранных технологических режимах, а диаметр – размером пор. Сохранение исходной алюминиевой основы (подложки) в данном процессе позволяет обеспечить механическую прочность структуры, что недостижимо при других методах осаждения в поры.

В отличие от наиболее распространенного варианта получения нанопроволок с использованием анодного оксида алюминия [23–25], метод осаждения никеля в поры утоненного анодного оксида алюминия не требует напыления благородных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V. et al. // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 226. P. 60.
2. Яшина Е.Г., Григорьева Н.А., Дубицкий И.С. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 7. С. 3.
3. Мухуров Н.И., Гасенкова И.В., Андрухович И.М. // *Нано- и микросистемная техника*. 2015. Т. 17(1). С. 48.
4. Кузнецов С.А., Гольденберг Б.Г., Калинин П.В. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2009. № 9. С. 38.
5. Лукомский Ю.Я., Прияткин Г.М., Мулина Т.В. и др. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60(5). С. 1077.
6. Патент RU 22589429 С2. Электролит и способ никелирования изделий из алюминия и его сплавов / Симунова С.С., Еришова Т.В. // 2005. № 24.

7. Патент RU 2061104 С2. Электролит для непосредственного никелирования алюминия и его сплавов / Николаев В.В., Пелле И.А. // 1997.
8. Патент RU 2543584 С2. Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов / Петрова Н.В., Тутова В.Н., Мазин В.А., Казаков В.А. // 1992. Бюл. № 7.
9. Девяткина Т.И., Маркова Т.В., Рогожин В.В. и др. // Труды НГТУ им. П.Е. Алексеева. 2013. Т. 2(5). С. 237.
10. Патент RU 2186159 С1. Способ нанесения покрытия на деталь из алюминия и алюминиевых сплавов / Павловская Т.Г., Каримова С.А., Жирнов А.Д. и др. // 2002.
11. Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н. и др. // Вестник ННГУ. 2013. Т. 4(1). С. 109.
12. Патент RU 2543584 С2. Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов / Красиков А.В., Ежов А.А. // 2015. № 7.
13. Ahmed M. Awad, Maha F. Shaffei, Omnia S. Shehata et al. // Surf. Interfaces. 2016. V. 1–3. P. 1.
14. Mukhurov N.I., Gasenkova I.V., Andrukhovich I.M. // J. Mater. Sci. Technol. 2014. V. 1(1). P. 101.
15. Xiufang Qin, Jinqiong Zhang, Xiaojuan Meng et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 328. P. 459.
16. Jia Liu, Shu Liu, Haihui Zho et al. // Thin solid films. 2014. V. 552. P. 75.
17. Shinsuke Ide, Ömer Özgür Capraz, Pranav Shrotriya, Kurt R. Hebert // Electrochimica Acta. 2017. V. 232. P. 303.
18. Stepniowski W.J., Florkiewicz W., Michalska-Domańska M. et al. // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 741. P. 80.
19. Noormohammadi M., Moradi M. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 135. P. 1089.
20. Звягинцева А.В., Болдырева О.Н., Федянин В.И. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2009. Т. 5(12). С. 16.
21. Frantz Cédric, Vichery Charlotte, Zechner Johannes et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 330. P. 39.
22. Глоба П.Г., Засавицкий Е.А., Канцер В.Г. и др. // Электрическая размерная обработка материалов. 2006. № 3. С. 92.
23. Guowen Meng, Anyuan Cao, Ju-Yin Cheng et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 064303.
24. Yuming Liu, Kai Zhang, Man Li, Chunqing Zhao et al. // Vacuum. 2016. V. 131. P. 209.
25. Grzegorz D. Sulka, Agnieszka Brzózka, Lifeng Liu // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. P. 4972.

Electrochemical Deposition of Nickel on the Anodized Surface of Aluminum

I. V. Gasenkova, I. M. Andrukhovich, V. V. Tkachev

The possibility of using ordered anodic aluminum oxide for the electrolytic deposition of nickel is shown. The conditions for anodizing aluminum in an electrolyte based on oxalic acid, thinning the oxide barrier layer and depositing nickel from the sulfamate electrolyte are described. The authors has defined that nickel has a crystalline lattice, with a lattice parameter equal to 3.51 Å and a texture in which the grain planes (100) are parallel to the surface. The article shows the results of the electronic and microscopic study of the nickel surfaces morphology on both sides and anodic oxide. The average pore size of the aluminum oxide is 50 nm, the average diameter of the interpore distance is 102 nm, the porosity of the oxide is 21.5%. The peculiarity of the nickel lower surface morphology is the presence of nanoscale topography in the form of rods, the location and size of which is identical to the morphology of the oxide surface pores. The length of the rods is determined by the thickness of the anodic oxide formed on the aluminum surface. This peculiarity is due to the uniform filling of the oxide pores in the electrolytic deposition of nickel. The authors attracts attention to the fact that thinning the barrier layer of the anodic oxide to the thickness of less than 10 nm can lead to a violation of the adhesion of the oxide to aluminum and the subsequent growth of nickel on both sides of the oxide. The article reveals the formation of dendrites and discusses the reasons and conditions for their growth.

Keywords: electrochemical deposition, nickel plating, anodic alumina, aluminum, barrier layer.