

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ

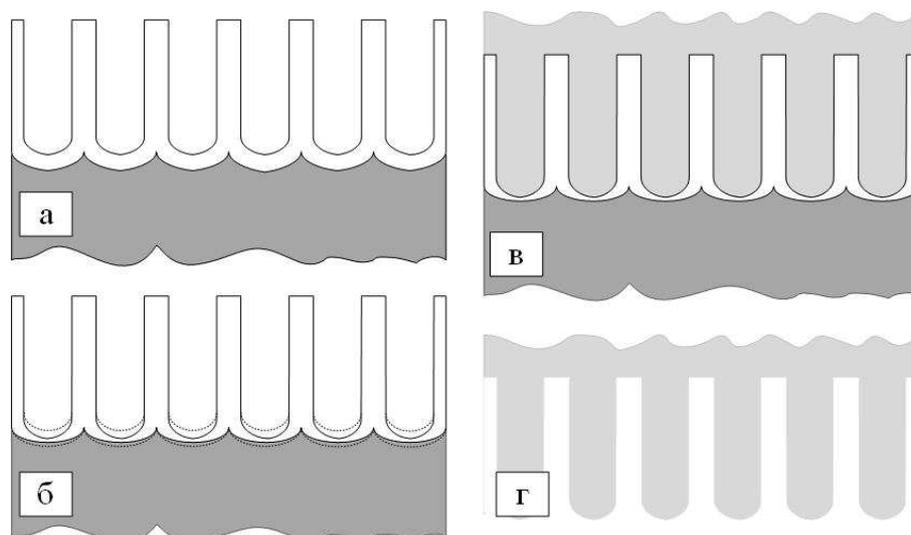
Анодный оксид алюминия используется как темплат для формирования наноструктур (наноточек, нанопроволок и т.д.) и квантовых точек, как мембрана, как чувствительный слой в химических сенсорах, защитный слой от коррозии алюминия и его сплавов, так же как подслой для улучшения сцепления гальванического покрытия на алюминии.

Предварительно сформированная пленка анодного оксида на алюминии и его сплавах позволяет получать надежное сцепление металлического покрытия. Недостатком данного метода является необходимость корректировки состава раствора анодирования и режимов формирования при использовании сплавов различного состава. Для анодирования применяют электролиты, содержащие ортофосфорную кислоту, смесь серной и ортофосфорной кислот (15 об%  $H_2SO_4$ , 15 об%  $H_3PO_4$ ). При этом формируется слой анодного оксида с неупорядоченно расположенными порами разного диаметра. Однако задача получения металлических покрытий через подслой анодного оксида алюминия окончательно не решена.

В работе использовался упорядоченный анодный оксид алюминия, как для получения никелевых покрытий, так и для получения никелевых наноструктурированных поверхностей и наноразмерных материалов. Выбор обусловлен тем, что такой оксид способствует повышению степени заполнения пор, и тем самым росту однородного покрытия в отличие от неупорядоченного оксида, сформированного в электролитах на основе ортофосфорной кислоты.

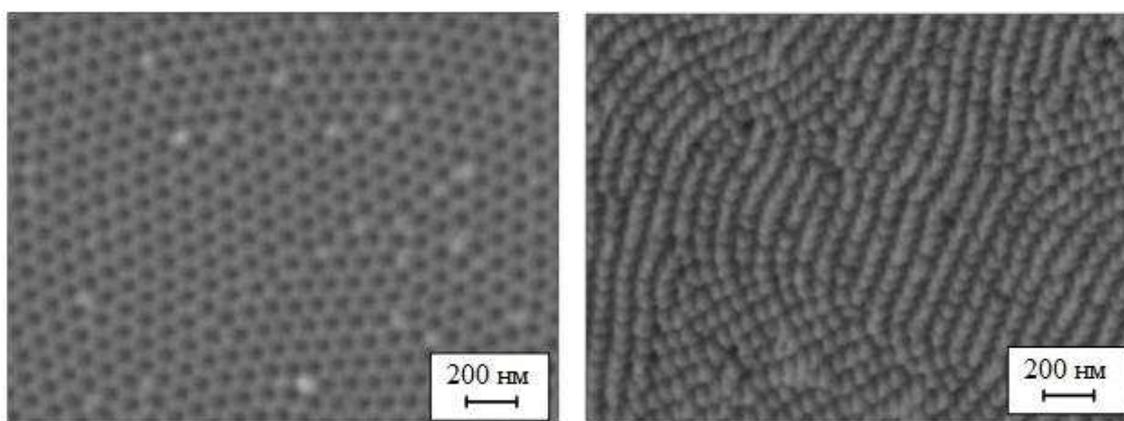
Слой упорядоченного анодного оксида алюминия формировался на алюминиевой пластине А99 методом двухстадийного анодирования в растворе 0,3М щавелевой кислоты. Толщина слоя оксида составляла порядка 0,5 мкм и 1 мкм. Далее, для обеспечения контакта, проводилось утонение барьерного слоя ступенчатым снижением плотности тока. Электрохимическое осаждение никеля осуществлялось из сульфатного электролита, при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке при плотности тока 2,7  $mA/cm^2$  и 5,3  $mA/cm^2$ . Схема процесса представлена на рис.1, а РЭМ-изображение анодного оксида алюминия и полученного никелевого слоя со стороны оксида на рис. 2. Как следует из рисунков, в

описанных выше условиях, формируется слой никеля с наноструктурированной поверхностью, что обусловлено морфологическими особенностями анодного оксида алюминия.



**Рисунок 1 – Схема процесса формирования слоя никеля:**  
**а) выращивание упорядоченного анодного оксида алюминия,**  
**б) утонение барьерного слоя, в) электрохимическое осаждение**  
**никеля, г) отделение слоя никеля**

Сравнение морфологии поверхности анодного оксида алюминия и наноструктурированной поверхности слоя никеля показывает соответствие размеров и количества наноструктур диаметру и количеству пор анодного оксида.



**Рисунок 2 – РЭМ-изображение морфологии поверхности**  
**а) упорядоченного анодного оксида алюминия;**  
**б) наноструктурированной поверхности слоя никеля**

Высокая степень заполнения пор подтверждается следующими расчетами. Степень заполнения пор металлом рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{V_{Ni}}{V_{пор}}, \quad (1)$$

где  $V_{Ni}$  – объем никеля, осажденного в поры анодного оксида алюминия;

$V_{пор}$  – объем пор анодного оксида алюминия.

$$V_{Ni} = n_{Ni} \cdot M / \rho, \quad (2)$$

где  $n_{Ni}$  – количество осажденного никеля, моль,

$M$  – молярная масса (для никеля 58,69 г/моль),

$\rho$  – плотность металла (8,90 г/см<sup>3</sup>).

Согласно закону Фарадея, количество осажденного никеля равно:

$$n_{Ni} = \Theta / z \cdot F, \quad (3)$$

где  $\Theta$  – заряд, протекший за время заполнения пор, полученный численным интегрированием зависимости тока от времени:

$$\Theta = \int_0^{t_1} I dt, \quad (4)$$

где  $t_1$  – время заполнения пор;

$I$  – ток, который рассчитывается по формуле:

$$I = J \cdot S, \quad (5)$$

где  $J$  – плотность тока;

$S$  – площадь поверхности образца.

$$V_{пор} = S \cdot P \cdot h, \quad (6)$$

где  $h$  – толщина пленки анодного оксида алюминия;

$P$  – пористость анодного оксида алюминия, рассчитывается по формуле:

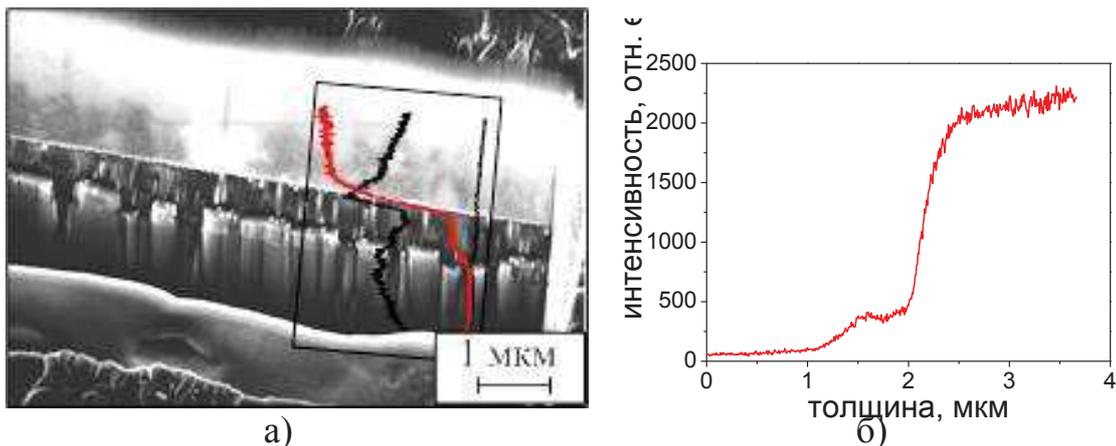
$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left( \frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (7)$$

где  $D_p$  – диаметр поры;

$D_{int}$  – межпоровое расстояние.

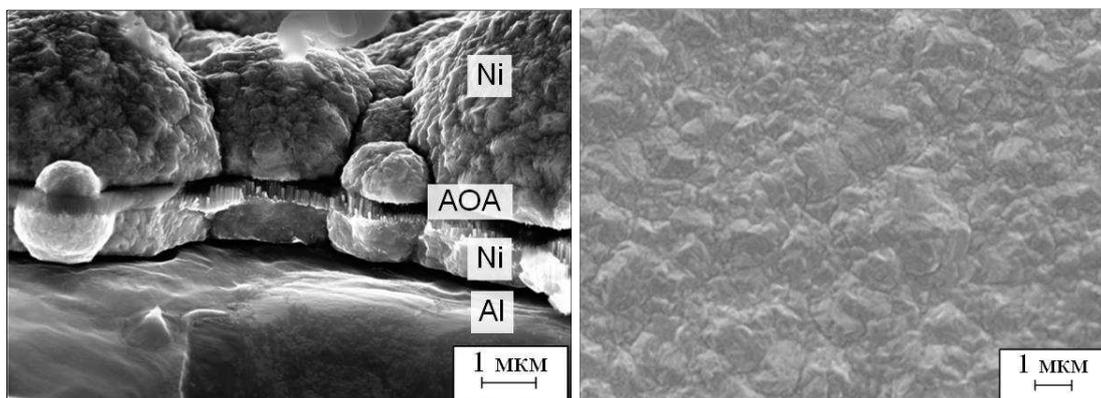
Степень заполнения пор анодного оксида алюминия, обладающего пористостью 21,8 %, утоненного в гальваностатическом режиме, никелем, осажденным при плотности тока 5,3 мА/см<sup>2</sup> в течение 2,5 мин составила 95,9%.

Электронно-микроскопические изображения и микроанализ поперечного сечения образца Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni показывают наличие никеля в порах оксида (рис. 3) и подтверждают расчетные значения степени заполнения пор анодного оксида никелем.



**Рисунок 3 – РЭМ-изображение поперечного сечения образца Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni (а); распределение никеля по сечению образца (б)**

Следует отметить, что толщина барьерного слоя оксида существенно влияет на качество осаждаемых слоев Ni. Утонение до значений, когда толщина барьерного слоя составляет менее 10 нм, приводит к отслоению анодного оксида от Al с последующим прорастианием Ni под слой оксида (рис. 4).



**Рисунок 4 – РЭМ-изображение излома образца**

**Рисунок 5 – Морфология поверхности слоя никеля**

В работе показана возможность формирования никелевых пленок с наноструктурированной поверхностью с использованием анодного оксида алюминия. Высота наноструктур определяется толщиной слоя пористого анодного оксида, диаметр и расстояние между ними – морфологией оксида алюминия, которая зависит от режима анодирования и состава электролита. Дальнейшее выращивание слоев никеля после заполнения пор позволяет получать сплошные покрытия (рис. 5). Получены пленки никеля толщиной 5 мкм с наностержнями высотой 1 мкм и средним диаметром 50 нм.

УДК 621.357.7

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,  
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,  
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,  
Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук,  
Д.Ю. Гульпа, магистрант  
БГУИР, Минск

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-МЕДЬ-СЕРЕБРО**

Одним из видов бессвинцовых финишных покрытий печатных плат являются электрохимические покрытия на основе олова. В продолжение работ [1, 2] исследовано влияние нестационарных режимов электролиза и ультразвуковых колебаний на состав и структуру покрытий тройным сплавом *Sn-Cu-Ag*.

Электроосаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсно-реверсированным током, предназначенном для формирования импульсов тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых программно задаются с ПЭВМ [2]. С использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» изучены электрохимические процессы, происходящие на границе электрод-электролит. Исследование проводили в гальваностатическом режиме в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Скорость развертки потенциала - 5 мВ/с. Состав покрытий изучен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Elva X; микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного