

Панасюк, М.И., Зубарь Т.И., Усович Т.И., Котельникова А.Н.,
Федькин В. А., Канафьев О.Д., Труханов А.В.
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВА CoNiP

В данном исследовании были изучены пленки CoNiP. Электроосаждение пленок проводилось из электролита состава: 0,21 М CoSO₄, 0,20 М NiSO₄, 0,15 М NaH₂PO₂, 0,40 М H₃BO₃, 0,70 М NH₄Cl и 0,005 М сахарина. Температура поддерживалась на уровне 80°C. Плотность тока составляла 10 мА/см², а pH раствора 3 ± 0,1. В качестве подложки использовалась медная фольга. Подготовка подложек осуществлялась следующим образом: обезжиривание венской известью, травление в растворе состава: персульфат аммония - 100 г/л; серная кислота - 10 г/л на протяжении 60 секунд. В ходе исследования варьировалось время осаждения, оно представлено в таблице 1.

Микроструктуру поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss EVO 10 (Zeiss, Oberkochen, Германия). Для исследования химического состава образцов использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZtecLive Advanced с Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Богнор Реджис, Великобритания).

Таблица 1 – Время осаждения

Образец	Время осаждения
CoNiP1	1
CoNiP10	10
CoNiP20	20
CoNiP30	30
CoNiP60	60

СЭМ-изображения продуктов представлены на рис.1. На данном изображении можно увидеть структуру получившейся пленки. Можно заметить, что с увеличением времени осаждения сплава CoNiP, количество сфер увеличивается. За час осаждения поверхность практически полностью покрывается сферическими образованиями. Так же из рис.1 видно, что все сферы практически одинаковы по размеру. Их диаметр равен примерно 8-10 мкм и не увеличивается со временем осаждения. Основываясь на этом, можно предположить, что

на поверхности присутствуют активные центры, на которых образуются отложения. И только к 60 минутам осаждения, когда практически вся поверхность заполнена сферами, данные образования начинают нарастать друг на друга.

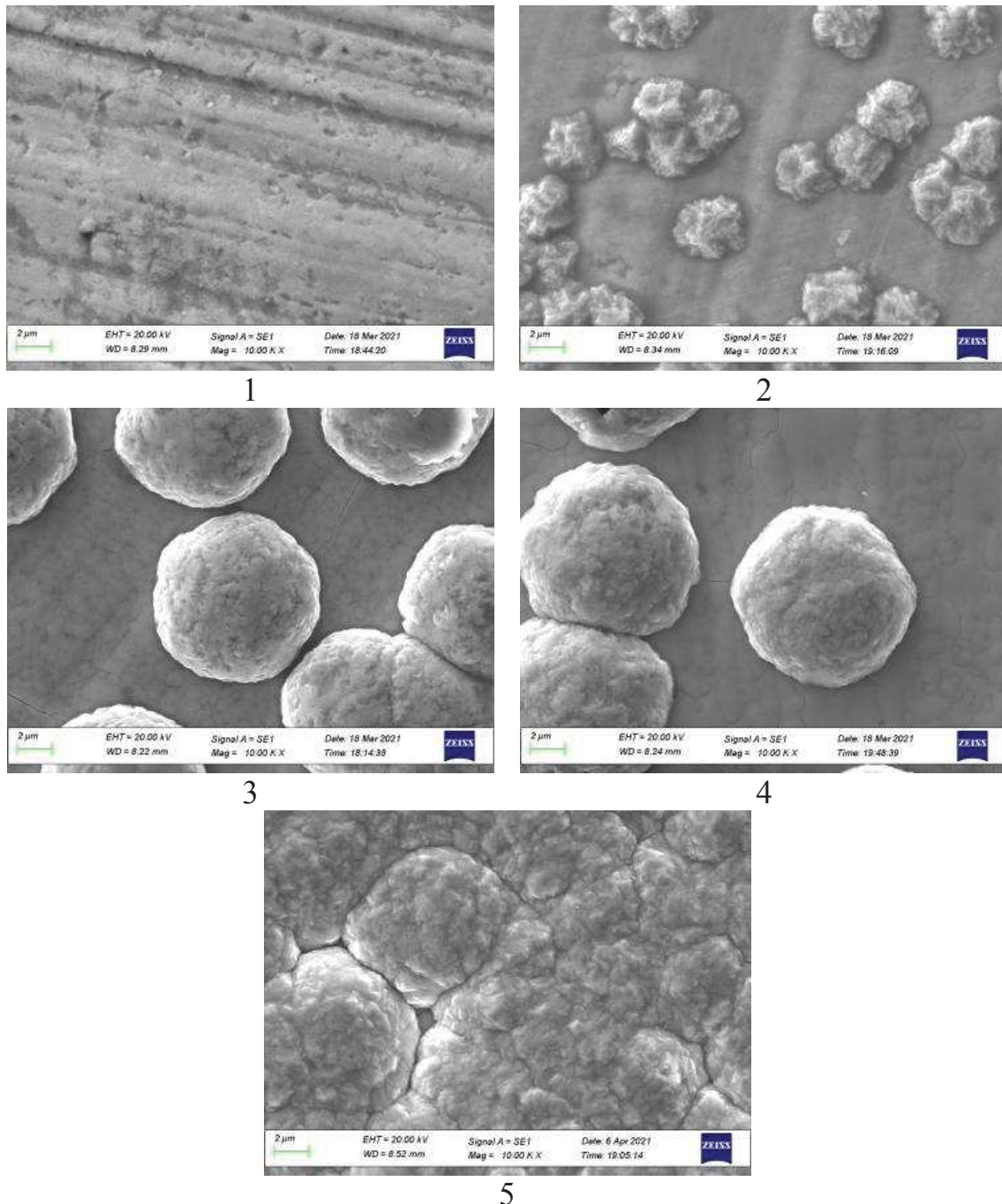


Рисунок 1. Микроструктура поверхности, исследованная с помощью СЭМ: CoNiP1 (1), CoNiP10 (2), CoNiP20 (3), CoNiP30 (4), CoNiP60 (5).

Содержание Co, Ni, P в пленках CoNiP измеряли методом энергодисперсионного анализа рентгеновской спектроскопии. На рис. 2(1) показана зависимость состава отложений от времени электроосаждения пленок CoNiP. На рис 2(2) продемонстрирован состав отдельных участков поверхности покрытия.

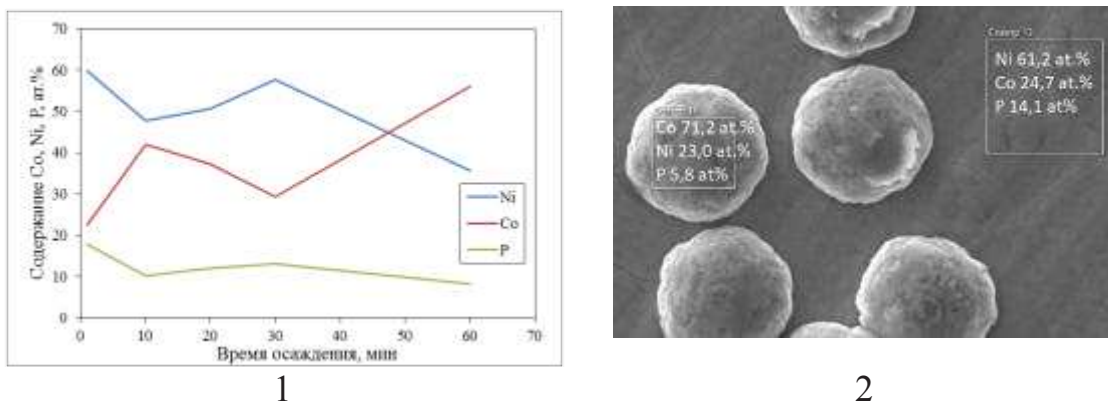


Рис 2. Состав поверхности образцов: зависимость состава образцов от времени осаждения (1), состав отдельных участков образца (2).

За одну минуту осаждения на поверхности образуется тонкая пленка сплава NiCoP с относительно высоким содержанием фосфора, что говорит об ее аморфности. Мы предполагаем, что в данный момент на поверхности тонкой пленки NiCoP начинают образовываться активные центры. За время работы электролит деградирует и фосфорсодержащие комплексы диффундируют и адсорбируются на поверхность пленки. Это подтверждается видом сбоку на пленку (рис. 3).

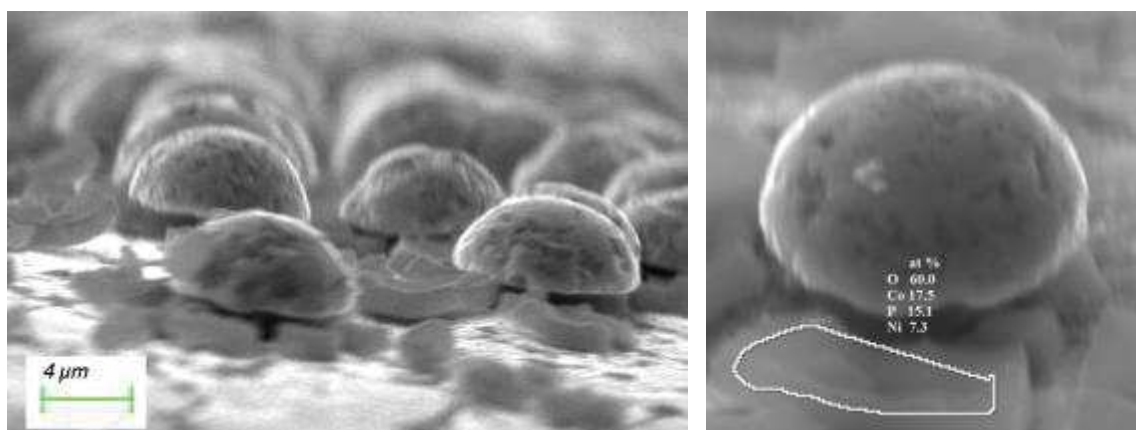


Рис 3. Вид сбоку на поверхность пленки

Через 10 минут осаждения в пленке увеличивается содержание кобальта, однако с увеличением времени осаждения его содержание в

пленке падает. Это можно объяснить тем, что кобальт начинает высаживаться преимущественно на активных центрах, что подтверждается его атомарным содержанием в сферических отложениях (рис. 2b). Резкое увеличение содержания кобальта наблюдается к 60 минутам осаждения, когда сферические образования срастаются между собой и образуют новое сплошное покрытие. Таким образом, мы можем наблюдать рост пленки по механизму Странского — Крыстанова (механизм послойного-плюс-островкового роста).

Преимущественное осаждение кобальта на активных центрах можно объяснить двумя причинами. Такое действие на покрытие могут оказывать органические добавки (в нашем случае сахарин). Можно предположить, что под влиянием добавки образуется ионно-коллоидный комплекс. Разряд данного комплекса на катоде затруднен по сравнению с зарядом обычного гидратированного иона. Добавки могут адсорбироваться на поверхности катода, обуславливая увеличение поляризации электрода. Адсорбционные слои обладают избирательным действием по отношению к ионам различных металлов. Таким образом, потенциалы разряда металлов могут варьироваться. Один из компонентов может выделяться с деполяризацией (облегчение процесса выделения), наряду со сверхполяризацией другого компонента (торможение процесса выделения).

Существуют исследования по изучению электрокристаллизации сплавов CoNi , FeNi , показавших, что более электроотрицательный компонент сплава осаждается со значительной деполяризацией. И, напротив, у более электроположительного компонента, обычно осаждающегося с большей скоростью, наблюдается сверхполяризация. Таким образом, мы наблюдаем аномальное увеличение скорости восстановления более электроотрицательного кобальта и одновременное уменьшение скорость восстановления более электроположительного никеля.