

11,01

Особенности формирования пентагональных микрокристаллов никеля в сплошных электроосажденных покрытиях при избирательном ингибировании роста их отдельных граней

© Н.С. Матвеева, Н.Н. Грызунова, И.С. Ясников[¶]

Тольяттинский государственный университет,
Тольятти, Россия

[¶] E-mail: yasnikov@phystech.edu

Поступила в Редакцию 15 июля 2021 г.

В окончательной редакции 15 июля 2021 г.

Принята к публикации 17 июля 2021 г.

Представлены экспериментальные факты, свидетельствующие о возможности управления габитусом микрокристаллов, которые являются структурными единицами электроосажденных никелевых покрытий. Введение добавок (ингибиторов) в электролит определенного химического состава оказывает влияние на конкуренцию в эволюции отдельных кристаллографических граней растущих микрокристаллов, и инициирует рост граней микрокристаллов с определенной кристаллографической ориентацией. Это приводит к получению никелевого покрытия преимущественно состоящего из микрокристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа и обладающих пентагональной симметрией.

Ключевые слова: никель, покрытие, электроосаждение, дисклинация, релаксация.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51681.168

1. Введение

Теоретическое описание и экспериментальное получение микрокристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа [1–3], является начальной стадией реализации различных прикладных задач по созданию функциональных материалов. Множественное двойникование в таких микрокристаллах, возникающее как результат релаксации полей упругих напряжений [4–6], связанных с дефектом дисклинационного типа, приводит к пентагональной симметрии, фундаментальные и прикладные аспекты которой до сих пор вызывают несомненный интерес. Электроосаждение, как метод получения таких кристаллов, занимает выгодную позицию в многообразии экспериментальных методик ввиду своей простоты и практически неограниченных возможностей варьирования управляющих параметров.

В ряду ГЦК-металлов (серебро, медь, никель), которым характерно множественное двойникование, никель занимает особое место с точки зрения возможных практических приложений. В частности, никель широко применяется при очистке газовых выбросов от аммиака, оксида азота или в реакциях получения синтез-газа в качестве каталитического элемента. Но здесь стоит отметить, что одной из основных характеристик веществ, применяемых в качестве катализаторов постоянного химического состава, является их каталитическая активность. Поскольку она сильно зависит от внутренней структуры и особенностей морфологии каталитически активного металла, то вполне естественно предположить, что управление структурой в процессе получения никелевых покрытий методом электроосаждения позволит варьировать их каталитические свойства в широком

диапазоне. При этом формирование дефектов дисклинационного типа и сопровождающее их множественное двойникование могут радикально менять каталитические свойства никелевых покрытий.

Однако, хорошо известно, что при электрокристаллизации наибольшую склонность к двойникованию имеют металлы и сплавы с малой энергией дефекта упаковки. Поскольку в ряду ГЦК-металлов (серебро, медь, никель) согласно многочисленным литературным данным энергия дефекта упаковки возрастает, то очевидно, что никель обладает наименьшей склонностью к двойникованию, и для его реализации обычно увеличивают плотность тока электроосаждения. Так, в работе [7] было показано, что при электрокристаллизации ГЦК-металлов двойникование в серебре начинается при плотности тока 13 mA/cm^2 , в меди — при 40 mA/cm^2 и в никеле — при 110 mA/cm^2 .

Но увеличение плотности тока в таких экспериментах не всегда приемлемо, поскольку сильно неравновесные условия электроосаждения могут спровоцировать рост дендритных структур, не содержащих дефекты дисклинационного типа, которые и наблюдались при электроосаждении меди и серебра при максимальных плотностях тока электроосаждения [8,9].

Чтобы разрешить обозначенное противоречие и найти технологические параметры электроосаждения никеля с целью формирования сплошного покрытия, содержащего преимущественно микрокристаллы с пентагональной симметрией, авторами настоящей работы было предложено вводить в электролит определенного химического состава такие добавки (ингибиторы), которые бы оказали влияние на конкуренцию в эволюции отдельных кристаллографических граней растущих микрокристаллов.

Это могло бы инициировать рост граней микрокристаллов с определенной кристаллографической ориентацией, свойственной микрокристаллам с пентагональной симметрией.

Ранее такая методика была успешно реализована при электроосаждении меди и серебра [10–12], при этом были получены микроструктуры с экзотической морфологией и выявлены некоторые новые каналы релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа.

Принимая во внимание опыт как проведенных ранее нами исследований [10–12], так и опыт различных исследовательских групп [13–21], а также обозначенную актуальность получения никелевых покрытий с заданными свойствами, в данной работе представлены результаты экспериментов по получению сплошных никелевых покрытий, содержащих преимущественно микрокристаллы с пентагональной симметрией.

2. Методика проведения экспериментов

Для получения никелевых микрокристаллов и покрытий из них использовали сульфатно-никелевый электролит, который содержал 1.5 mol NiSO₄ · 7H₂O на 1 литр дистиллированной воды. Электроосаждение никеля проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 5–40$ mA/cm², времени электроосаждения $\tau = 10–600$ s и температуре электролита $t = 60–80^\circ\text{C}$. Для поддержания температуры электролита применялся жидкостный термостат ВТ8-2. В качестве подложки, на которой производилось электроосаждение микрокристаллов никеля была выбрана микросетка из нержавеющей стали в силу ее инертности в различных химических процессах.

На основании анализа научной периодики, а также опыта наших предыдущих исследований мы остановили свой выбор на хлоридах калия, натрия и кальция (KCl, NaCl и CaCl₂), которые могут выступать в качестве возможных ингибиторов эволюции отдельных кристаллографических граней растущих микрокристаллов. Данные вещества добавлялись в различных концентрациях в исходный сульфатно-никелевый электролит, при этом кислотность электролита менялась в диапазоне pH = 3.6–5.5.

Микроскопические исследования морфологии никелевых покрытий на микросетках из нержавеющей стали проводились на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma и сканирующем зондовом микроскопе Solver NEXT. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Морфология поверхности никелевого покрытия, полученного из стандартного сульфатно-никелевого элек-

тролита без ингибирующих добавок, представлена на рис. 1, *a*. Покрытие носило сплошной характер со средним размером микрокристаллов в покрытии 150–250 nm и не имело характерных особенностей. Морфология данного покрытия будет служить основой для сравнения с морфологией покрытий, полученных после введения в электролит различных ингибирующих добавок.

В первой серии экспериментов было реализовано электроосаждение покрытий из стандартного сульфатно-никелевого электролита (плотность тока $j = 15$ mA/cm², время электроосаждения $\tau = 600$ s, температура электролита $t = 60^\circ\text{C}$) с добавлением 4 mol/l хлорида калия KCl или хлорида натрия NaCl в качестве ингибирующей добавки.

В случае добавки 4 mol/l KCl морфология полученного покрытия представлена на рис. 1, *b–d*. Покрытие имело весьма развитую поверхность (рис. 1, *b, c*) и состояло из микрокристаллов конусообразной формы (рис. 1, *d*). Средний размер микрокристаллов в поперечном сечении составил 200–300 nm. При этом микрокристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа и, как следствие, обладающих пентагональной симметрией, в покрытии выявлено не было.

В случае добавки 4 mol/l NaCl морфология полученного покрытия представлена на рис. 1, *e, f*. Покрытие также имело весьма развитую поверхность и содержало как микрокристаллы конусообразной формы с явно выраженной слоистой структурой роста, так и микрокристаллы в виде пентагональных пирамид с аналогичной слоистой структурой. Пентагональные пирамиды были ограничены кристаллографическими плоскостями типа (111), росли в направлении $\langle 110 \rangle$, при этом отдельная пирамида состоит из пяти секторов (фрагментов) разделенных между собой двойниковыми границами, сходящимися в одном узле. Средний размер микрокристаллов в поперечном сечении составил 250–500 nm.

Во второй серии экспериментов было исследовано влияние концентрации ингибирующих добавок при прочих равных технологических параметрах (плотность тока $j = 15$ mA/cm², время электроосаждения $\tau = 600$ s, температура электролита $t = 60^\circ\text{C}$) на долю микрокристаллов с пентагональной симметрией, наблюдающихся в покрытиях.

При варьировании концентраций ингибирующих добавок в диапазоне 1–4 mol/l было выявлено что наиболее оптимальной концентрацией для получения в покрытии максимальной доли микрокристаллов с пентагональной симметрией является концентрация 3 mol/l. При данной концентрации при использовании в качестве ингибирующей добавки хлорида калия KCl наблюдались лишь единичные пентагональные кристаллы (рис. 2, *a, b*), а при использовании хлорида натрия NaCl удалось получить покрытие, содержащее 80–90% микрокристаллов с пентагональной симметрией (рис. 2, *c, d*). Стоит отметить, что покрытие обладало хорошей сплошностью (отсутствовали участки подложки без покрытия).

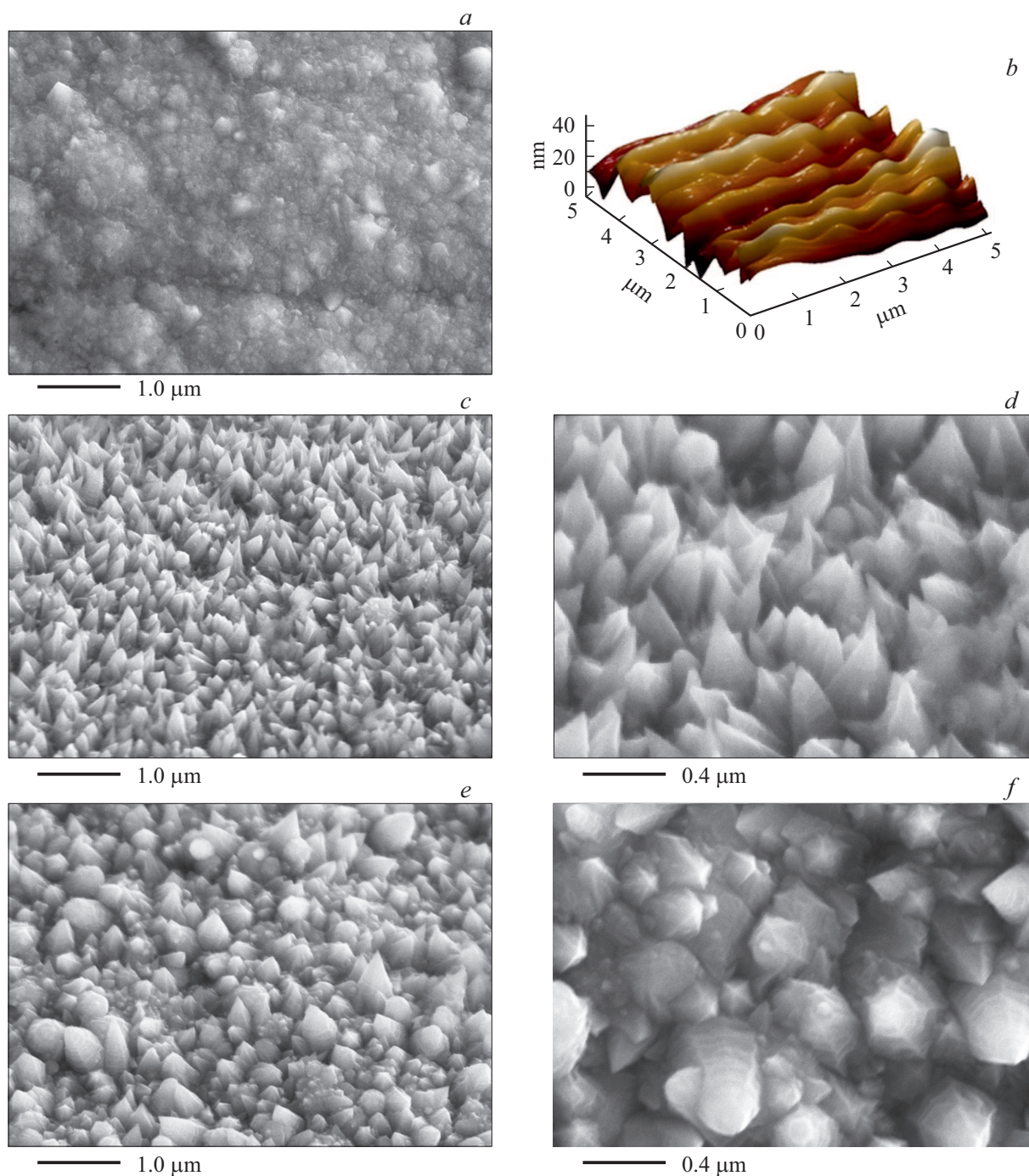


Рис. 1. Морфология поверхности электроосажденного никелевого покрытия полученная с помощью сканирующей электронной (*a, c–f*) и зондовой (*b*) микроскопии: *a* — исходный электролит; *b–d* — электролит с добавлением хлорида калия KCl (4 mol/l); *e–f* — электролит с добавлением хлорида натрия NaCl (4 mol/l).

В третьей серии экспериментов было исследовано влияние ингибирующей добавки хлорида кальция CaCl_2 при прочих равных технологических параметрах (плотность тока $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, время электроосаждения $\tau = 600 \text{ s}$, температура электролита $t = 60^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что хотя покрытие носило сплошной характер, и средний размер микрокристаллов в поперечном сечении составлял 200–400 nm, однако пентагональные микро-

кристаллы наблюдались в единичном количестве, что не соответствует обозначенным целям эксперимента.

В качестве дополнения было исследовано влияние ингибирующей добавки хлорида кальция 2 mol/l CaCl_2 , но при двухстадийном электроосаждении (температура электролита $t = 60^\circ\text{C}$; первая стадия: плотность тока $j = 5 \text{ mA/cm}^2$, время электроосаждения $\tau = 180–300 \text{ s}$; вторая стадия: плотность тока $j = 35–40 \text{ mA/cm}^2$, вре-

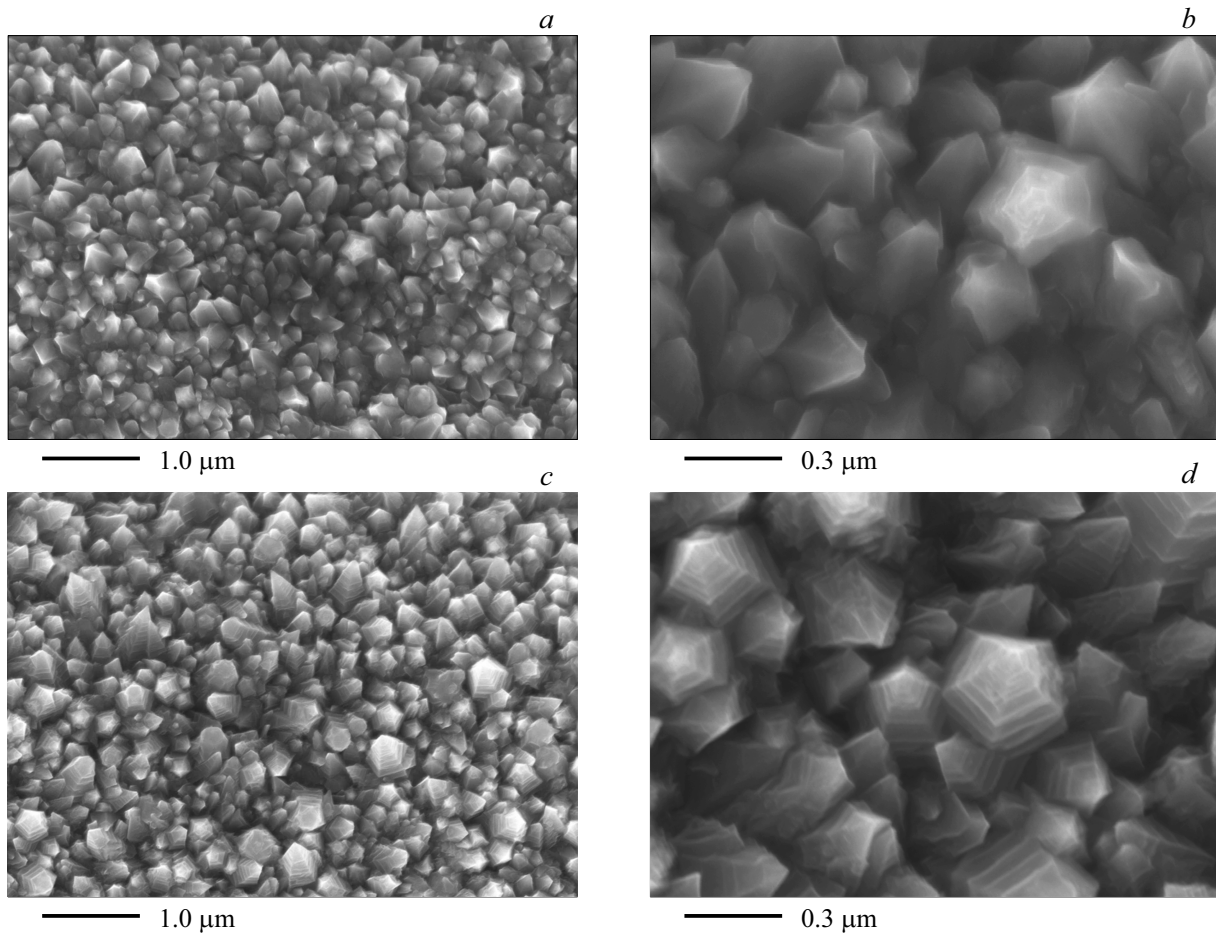


Рис. 2. Морфология поверхности электроосажденного никелевого покрытия полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии: *a, b* — электролит с добавлением хлорида калия KCl (3 mol/l); *c, d* — электролит с добавлением хлорида натрия NaCl (3 mol/l).

мя электроосаждения $\tau = 300\text{--}420$ s). Характерный вид морфологии полученного покрытия представлен на рис. 3, *a*. Несмотря на то, что покрытие имело весьма развитую поверхность и содержало как микрокристаллы конусообразной формы с явно выраженной слоистой структурой роста, так и микрокристаллы в виде пентагональных пирамид с аналогичной слоистой структурой (рис. 3, *b, c*), но доля пентагональных микрокристаллов в покрытии была незначительна ($\sim 40\text{--}50\%$). К тому же, при исследовании морфологии данного покрытия были выявлены несплошности, связанные, вероятно, с двухстадийным характером электроосаждения, что не соответствует обозначенным целям эксперимента.

Стоит особо отметить, что при обозначенных технологических параметрах в процессе исследования морфологии данного никелевого покрытия, был выявлен неизвестный ранее канал релаксации полей упругих напряжений связанный с дефектом дисклинационного типа в пентагональных микрокристаллах (рис. 3, *d–f*).

На верхней плоскости усеченного конуса, который задает морфологию основного пентагонального микрокристалла (рис. 4, *a*), был отмечен соосный рост

вторичного пентагонального микрокристалла (рис. 4, *b*), который оказался развернут вокруг оси дисклинации на угол, равный половине секторного угла исходного микрокристалла ($\sim 36^\circ$). Подобное поведение при эволюции пентагональных микрокристаллов наблюдалось при электроосаждении меди в работе [11], однако разворота вторичного микрокристалла относительно оси дисклинации первичного микрокристалла не наблюдалось (рис. 4, *c*). Подобное релаксационное поведение выявленных в проведенных экспериментах пентагональных микрокристаллов требует отдельного теоретического обоснования с позиции теории дисклинаций [3].

Роль ингибирующих добавок в процессе формирования никелевых покрытий обозначенных выше серий экспериментов была исследована методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 5 представлены дифрактограммы от никелевых покрытий, полученных из исходного электролита (рис. 5, *a*), а также из электролитов с добавлением 4 mol/l хлорида калия KCl (рис. 5, *b*), 4 mol/l хлорида натрия NaCl (рис. 5, *c*) и 2 mol/l хлорида кальция CaCl_2 (рис. 5, *d*). Сравнивались относительные

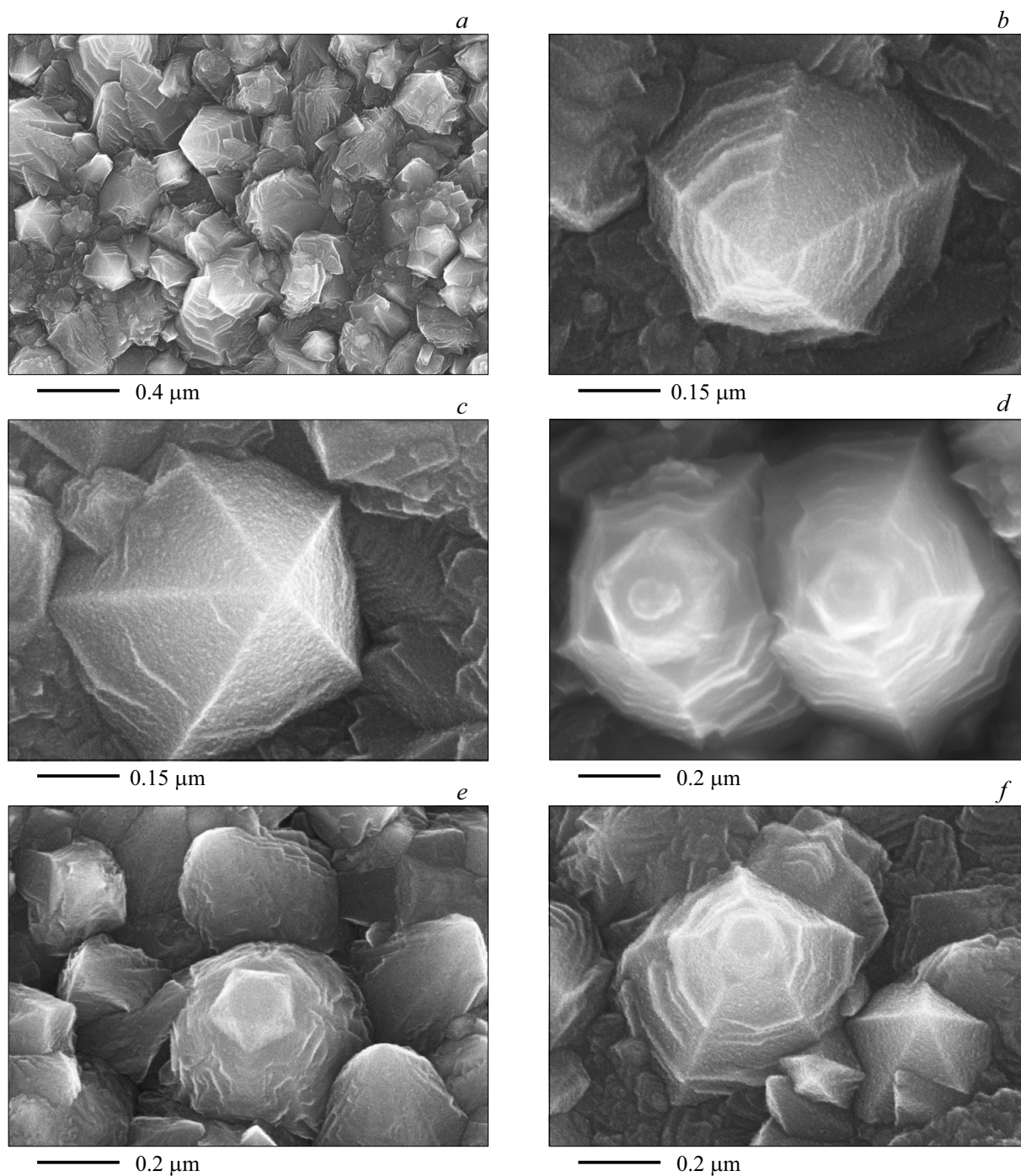


Рис. 3. Морфология поверхности электроосажденного в двухстадийном режиме никелевого покрытия с добавлением в исходный электролит хлорида кальция CaCl_2 (2 mol/l) (сканирующая электронная микроскопия): *a* — покрытие; *b–c* — микрокристаллы с пентагональной симметрией как одна из структурных составляющих данного покрытия; *d–f* — выявленная модификация их морфологии.

интенсивности пиков дифрактограммы, соответствующие низкоэнергетичной плоскости (111) и высокоэнергетичной плоскости (200). Отношение интенсивностей $I(111)/I(200)$ для никелевого покрытия, полученного из исходного электролита, оказалось равным ~ 0.65 , а для покрытий, полученных из электролитов с добавлением ингибиторов составило для хлорида калия KCl ~ 0.56 ,

для хлорида натрия NaCl ~ 0.50 и для хлорида кальция CaCl_2 ~ 0.45 . Таким образом, максимальный эффект ингибирования роста высокоэнергетичных граней достигается при добавлении хлорида кальция в исходный электролит, однако двухстадийный, сильно неравновесный, характер электроосаждения приводит к нарушению сплошности получаемого покрытия.

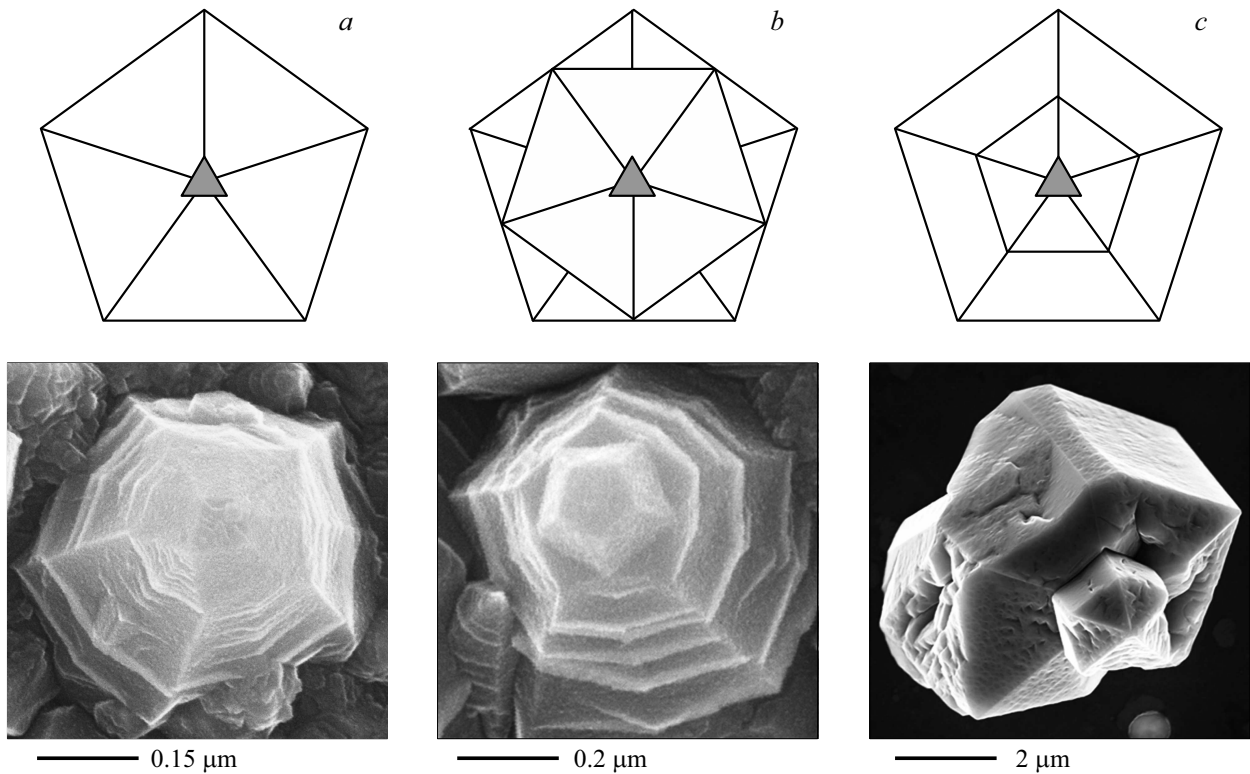


Рис. 4. Модификация морфологии пентагональных микрокристаллов и дисклинационные схемы, поясняющие их строение: *a* — исходный пентагональный микрокристалл никеля; *b* — пентагональный микрокристалл никеля после релаксации; *c* — вторичный пентагональный микрокристалл меди без разворота вокруг оси дисклинации (по результатам работы [11]).

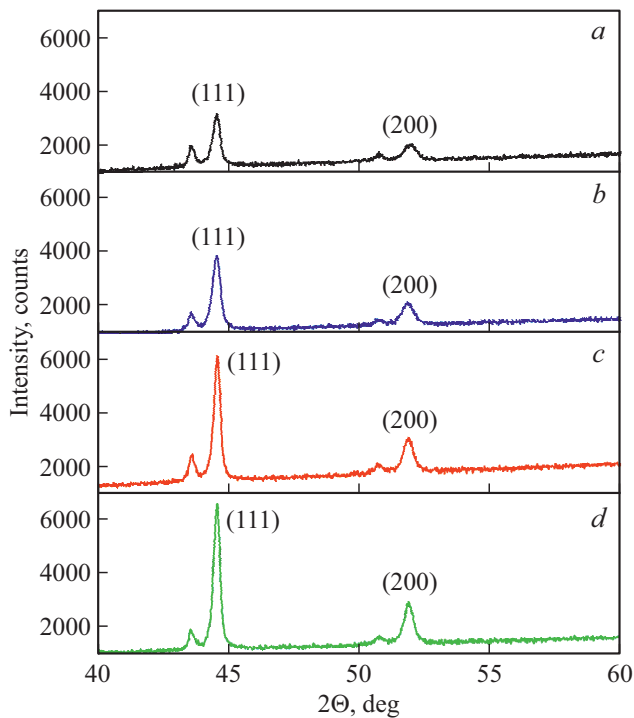


Рис. 5. Результаты рентгеноструктурного анализа электроосажденных никелевых покрытий: *a* — исходный электролит; *b* — электролит с добавлением хлорида калия KCl (4 mol/l); *c* — электролит с добавлением хлорида натрия NaCl (4 mol/l); *d* — электролит с добавлением хлорида кальция CaCl₂ (2 mol/l).

Именно поэтому наиболее приемлемым результатом проведенных экспериментов считается получение покрытия из стандартного электролита с добавлением 3 mol/l хлорида натрия NaCl (рис. 2, *c, d*). В этом случае при максимально возможной степени ингибирования роста высокоэнергетичных граней не нарушаются функциональные параметры покрытия (сплошность, максимально возможная доля пентагональных микрокристаллов в покрытии).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов удалось методом электроосаждения никеля получить функциональное покрытие с перспективами практического применения, состоящее на 80–90% из микрокристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа и обладающие пентагональной симметрией.

4. Заключение

Представленная в настоящей работе методика управления структурой никелевых покрытий путём введения в электролит добавок (ингибиторов), которые влияют на конкуренцию в эволюции отдельных кристаллографических граней растущих микрокристаллов позволила получить покрытие, состоящее на 80–90% из микрокристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа и обладающие пентагональной симметрией. Несмотря на то что подобная методика ранее успешно применялась

при электроосаждении меди и серебра, эксперименты по получению никелевых покрытий содержащих микрокристаллы с пентагональной симметрией столкнулись с определёнными сложностями из-за специфических свойств никеля (большая энергия дефекта упаковки). Тем не менее, подбор технологических параметров позволил реализовать обозначенные цели, получить микроstructures с экзотической морфологией и выявить в пентагональных микрокристаллах новый канал релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.G. Gryaznov, J. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, J. Urban. *Cryst. Res. Technology* **34**, 9, 1091 (1999).
- [2] L.D. Marks. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 6, 603 (1994).
- [3] A.E. Romanov, A.L. Kolesnikova. *Prog. Mater. Sci.* **54**, 6, 740 (2009).
- [4] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. *Phys. Status Solidi B* **167**, 2, 441 (1991).
- [5] И.С. Ясников. *ЖТФ* **77**, 5, 133 (2007). [I.S. Yasnikov. *Tech. Phys.* **52**, 5, 666 (2007).]
- [6] A.E. Romanov, A.L. Kolesnikova, I.S. Yasnikov, A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, A.N. Priezzheva, L.M. Dorogin, E.C. Aifantis. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **48**, 2, 170 (2017).
- [7] J. Bebczuk de Cusminsky. *Scripta Metallurg.* **10**, 12, 1071 (1976).
- [8] А.А. Викарчук, А.П. Воленко. *ФТТ* **47**, 2, 339 (2005). [A.A. Vikarchuk, A.P. Volenko. *Phys. Solid State* **47**, 2, 352 (2005).]
- [9] И.С. Ясников, Ю.Д. Гамбург, П.Э. Прохоров. *Электрохимия* **46**, 5, 556 (2010). [I.S. Yasnikov, Yu.D. Gamburg, P.E. Prokhorov. *Russ. J. Electrochem.* **46**, 5, 524 (2010).]
- [10] И.С. Ясников. *ФТТ* **53**, 9, 1815 (2011). [I.S. Yasnikov. *Phys. Solid State* **53**, 9, 1917 (2011).]
- [11] И.С. Ясников, Д.А. Денисова. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 5, 270 (2012). [I.S. Yasnikov, D.A. Denisova. *JETP Lett.* **95**, 5, 246 (2012).]
- [12] И.С. Ясников, Д.А. Денисова. *ФТТ* **55**, 3, 585 (2013). [I.S. Yasnikov, D.A. Denisova. *Phys. Solid State* **55**, 3, 642 (2013).]
- [13] C.R. Hall, S.A.H. Fawzi. *Phil. Mag. A* **54**, 6, 805 (1986).
- [14] Tao Hang, Ming Li, Qin Fei, Dali Mao. *Nanotechnology* **19**, 3, 035201 (2008).
- [15] Liuyang Bai, Junmei Fan, Yuebin Cao, Fangli Yuan, Ahui Zuo, Qing Tang. *J. Cryst. Growth* **311**, 2474 (2009).
- [16] Tao Hang, Huiqin Ling, Anmin Hu, Ming Li. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 12, D624 (2010).
- [17] K.P. Donegan, J.F. Godsell, J.M. Tobin, J.P. O'Byrne, D.J. Otway, M.A. Morris, S. Roy, J.D. Holmes. *Cryst. Eng. Commun.* **13**, 2023 (2011).
- [18] Ю.И. Головин, Д.Ю. Головин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, В.М. Васюков. *Письма в ЖТФ* **37**, 6, 21 (2011). [Yu.I. Golovin, D.Yu. Golovin, A.V. Shuklinov, R.A. Stolyarov, V.M. Vasyukov. *Techn. Phys. Lett.* **37**, 3, 253 (2011).]
- [19] Ю.И. Головин, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов. *ЖТФ* **83**, 8, 105 (2013). [Yu.I. Golovin, R.A. Stolyarov, A.V. Shuklinov. *Tech. Phys.* **58**, 8, 1189 (2013).]
- [20] Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Sung Ho Lee, Jong Soo Ko. *Appl. Surface Sci.* **369**, 163 (2016).
- [21] Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Jong Soo Ko. *J. Mater. Sci.* **51**, 3036 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов