

Т. В. ГАЕВСКАЯ, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ

УЧАСТИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

В данной статье рассмотрены результаты исследований, выполненных группой сотрудников под руководством одного из авторов статьи, по проблеме химического и электрохимического осаждения металлов (никеля, меди) с использованием водородсодержащих восстановителей – борогидрида натрия, диметиламиноборана, гидразинборана, формальдегида. Эти исследования являются составной частью работ по осаждению тонких пленок металлов, изучению их структуры и свойств, выполняемых в научном коллективе лаборатории химии тонких пленок НИИ физико-химических проблем и кафедры неорганической химии. Результаты исследований, которые будут рассмотрены ниже, проливают свет на две важные проблемы. Во-первых, на закономерности и механизм практически не изученных начальных стадий реакций с участием водородсодержащих восстановителей, приводящих к образованию металлических частиц никели и меди, что в конечном итоге определяет особенности структуры и свойства как порошкообразных продуктов восстановления, так и пленок, которые могут формироваться на различных подложках. Во-вторых, в статье анализируются особенности формирования, структура и свойства тонких пленок – продуктов совместного осаждения никеля и бора, протекающего при использовании в качестве восстановителя целого класса водородсодержащих соединений бора. Эти соединения могут участвовать не только в реакции собственно химического восстановления, но и в электрохимическом процессе восстановления, который сопровождается параллельно протекающей каталитической реакцией разложения борсодержащих соединений.

1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Растворы химического осаждения, содержащие ионы металла и восстановитель, термодинамически неустойчивы и для них характерно, что наряду с протеканием реакции каталитического восстановления на активированной подложке происходит самопроизвольное восстановление ионов металлов борогидридом, формальдегидом, гипофосфитом в объеме раствора с образованием металлических частиц коллоидных размеров [1, 2]. Процесс восстановления ионов металлов (никели, меди) перечисленными восстановителями можно представить в виде сле-

дующих последовательных стадий: образование отдельных атомов или кластеров частично восстановленного металла; формирование устойчивых зародышей, которое завершается в момент, соответствующий окончанию индукционного периода; рост металлических зародышей. Начальная стадия процесса возникновения твердой фазы кинетически заторможена. Величина индукционного периода появления частиц, о чем свидетельствуют полученные впервые данные поточно-ультрамикроскопического исследования [2–5], позволяющего в любой промежуток времени зафиксировать абсолютную концентрацию частиц металла в объеме раствора, зависит от природы восстановителя и металла и растет в ряду гидразинборан, борогидрид, диметиламиноборан при восстановлении ионов никеля и в ряду борогидрид, формальдегид – при восстановлении ионов меди (рис. 1).

Резкое увеличение скорости восстановления ионов никеля и меди после окончания индукционного периода происходит за счет одновременно протекающего процесса возникновения новых и роста ранее возникших частиц металла. Абсолютное количество частиц, образующихся в единице объема раствора, и скорость их накопления значительно выше при восстановлении никеля гидразинбораном и борогидридом по сравнению с восстановлением диметиламинобораном и при восстановлении меди борогидридом, по сравнению с восстановлением формальдегидом (рис. 1) Электронно-микроскопическое исследование начальных стадий образования и роста частиц твердой фазы с использованием метода замораживания растворов показало, что видимые в ЭМ частицы (размером более 1 нм) появляются в растворе в момент окончания индукционного периода [5, 6]. В дальнейшем эти частицы растут и возникают новые. Средний размер частиц, возникающих после индукционного периода, при восстановлении никеля борогидридом составляет 5–8 нм, меди борогидридом – 3–5 нм, меди – формальдегидом 9–15 нм, по истечении 10–15 мин их размер возрастает соответственно до 10–15, 6–10, 25–45 нм. Однако вместо равновероятно возникших и равномерно распределенных частиц металла сферической формы, как это наблюдается на начальных стадиях развития реакции, при степени превращения, превышающей 25 %, имеет место появление агрегатов различной геометрической конфигурации, состоящих из совокупности отдельных частиц округлой формы [5–7]. Появление таких агрегатов приводит к уменьшению эффективной поверхности раздела, на которой локализуется процесс восстановления ионов металла, и может быть причиной уменьшения скорости реакции на более поздних стадиях, хотя последняя может быть связана с убылью концентрации компонентов.

Форма кинетических кривых реакции восстановления меди (II) формальдегидом (рис. 2) свидетельствует о том, что на-

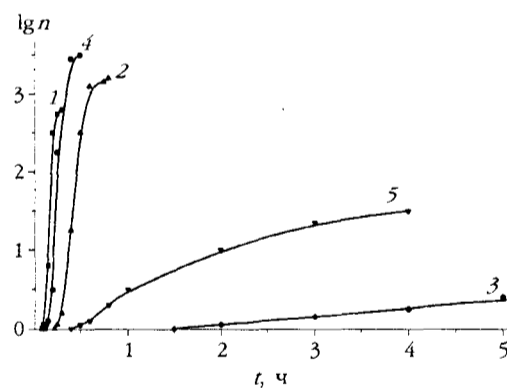


Рис. 1. Изменение концентрации частиц никеля (1–3) и меди (4, 5) в растворе химического осаждения с восстановителем гидразинбораном (1), борогидридом (2, 4), диметиламинобораном (3), формальдегидом (5)

начальные стадии реакции химического осаждения, которая приводит к образованию и росту твердой фазы, можно отнести к топохимическим реакциям, протекающим с участием твердых тел [7].

Скорость некаталитического восстановления Cu(II) формальдегидом не зависит от концентрации ионов OH⁻ и CH₂O (кажущийся порядок по этим компонентам равен нулю) и линейно уменьшается с убывью ионов Cu²⁺ (кажущийся порядок по меди равен 1). Начальная стадия реакции химического осаждения меди и никеля [7–9], приводящая к образованию и росту частиц твердой фазы в объеме раствора, описывается кинетическими уравнениями автокаталитических гетерогенных реакций

$$\alpha = k \cdot t^n, \quad (1)$$

или

$$\alpha = k \cdot (t - t_0)^n, \quad (2)$$

где α – степень восстановления ионов металла, t_0 – длительность индукционного периода.

Уравнения (1) и (2) описывают начальную стадию реакции восстановления меди (II) формальдегидом, пока степень превращения Cu(II) не превышает 10–25 % (в зависимости от температуры), при этом $n = 3,2–3,7$. Если формирующиеся в объеме раствора частицы несферические или если реакция протекает не на всей поверхности растущих частиц, что может наблюдаться в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) за счет их сорбции на активных участках поверхности зародышей металлов, то скорость их роста описывается уравнением (1), где n уменьшается до 2 [9]. На последующих стадиях, когда убывь концентрации Cu(II) превышает 25 %, скорость реакции (если она не лимитируется диффузией) начинает зависеть не только от величины поверхности растущих частиц, на которой протекает реакция, но и от концентрации Cu(II) (если раствор содержит избыток OH⁻ и CH₂O) [7, 9].

Для описания кинетических кривых восстановления Cu(II) формальдегидом вплоть до глубоких стадий, протекающих в условиях избытка восстановителя, можно использовать уравнение

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}. \quad (3)$$

Установлено, что уравнение (3) достаточно хорошо описывает весь процесс в области температур 40–50 °С – до степени превращения 75 % при значениях $n = 3,5 \pm 0,2$, т. е. пока реакция протекает с непрерывным увеличением скорости во времени (рис. 2). В области температур 30–35 °С при степени превращения более 30–35 % наблюдается уменьшение n до значений $1,6 \pm 0,2$, что может быть связано с образованием на восстановленной поверхности металлических зародышей моно- или полимолекулярных слоев ПАВ, через которые должны диффундировать ионы реагентов (при этом скорость реакции при малых температурах может лимитироваться диффузией ионов).

Малые частицы металла, формирующиеся на начальных стадиях реакции восстановления, представляют неустойчивые в водных средах образования. Так, при восстановлении Ni²⁺, возможно, первоначально образуются кластеры Ni_{*n*}^{m+} и далее

протекает процесс диспропорционирования ионов Ni^+ в составе этих кластеров $2Ni^+ \rightarrow Ni + Ni^{2+}$. Рост таких неустойчивых образований, по-видимому, в некоторых случаях оказывается возможным в результате сопряжения этого процесса с другими неравновесными процессами [10, 11].

Механизм реакций, обуславливающих рост частиц, хорошо изучен лишь для относительно глубоких стадий автокаталитического восстановления, когда процесс осаждения происходит на металлической подложке. В этом случае металлическая подложка обеспечи-

вает электрохимическое сопряжение катодного восстановления ионов никеля и анодного окисления восстановителя, например борогидрида [1]. При этом нами установлено, что при совместном присутствии в растворе ионов Ni^{2+} и BH_4^- парциальные составляющие процесса восстановления ионов Ni^{2+} под действием борогидрида протекают не независимо, а наблюдается их взаимное влияние, которое выражается в том, что скорость окисления борогидрида на каталитической поверхности в присутствии ионов Ni^{2+} тормозится, в то время как присутствие ионов BH_4^- облегчает процесс восстановления ионов Ni^{2+} . Существенную роль играет также природа каталитической поверхности, на которой происходит разряд. Так, сравнение каталитической активности серебра и никеля в реакции восстановления борогидрида показало, что никель является лучшим катализатором данной реакции [12].

Малые частицы отличаются от массивного металла по механизму каталитического действия в реакции анодного окисления BH_4^- -ионов [13, 14]. Высокая активность малых частиц металла в водных растворах, как можно полагать, приводит к тому, что по крайней мере часть атомов на поверхности частиц, по-видимому, находится в окисленном состоянии. В щелочной среде такому состоянию частиц соответствует образование некоторого количества групп $Me-OH$, которые могут взаимодействовать с ионами BH_4^- , инициируя их окисление. В этом случае анодное окисление ионов BH_4^- представляет собой многократно повторяющийся процесс, состоящий из стадии взаимодействия $Me-OH$ групп с ионами BH_4^- и последующей регенерации окислителя в результате анодного окисления поверхностных атомов металла. По мере увеличения размеров частиц и приближения их свойств к свойствам металлической фазы уменьшается число легко окисляющихся атомов металлов, а следовательно, и уменьшается вклад указанного механизма в процесс анодного окисления ионов BH_4^- . Одним из следствий различия механизмов каталитического действия малых частиц и металлической фазы является отсутствие электрохимического сопряжения на малых частицах анодного окисления BH_4^- -ионов с катодным восстановлением ионов Ni^{2+} . Различие механизмов автокаталитического восстановления $Ni(II)$ в объеме раствора и на поверхности металла (где восстановление $Ni(II)$ происходит в результате его элект-

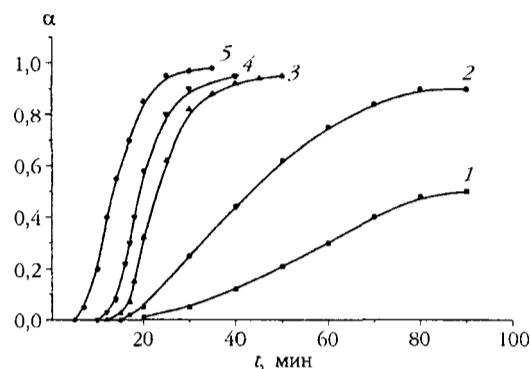


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления $Cu(II)$ формальдегидом при различной температуре ($^{\circ}C$): 1 – 30; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45; 5 – 50

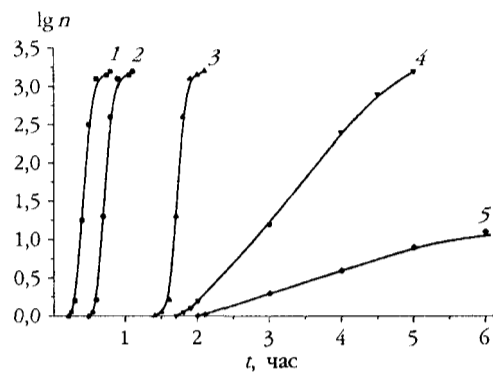


Рис. 3. Изменение концентрации частиц никеля в объеме борогидридного раствора в отсутствие (1) и в присутствии: 2 – окись алкилдиметиламина, 3 – 5-нитробензимидазол, 4 – 6-метицидиурацил, 5 – 2,4-дигидро-1,2,3,4-тетрагидропиримидин

рохимического сопряжения с анодным окислением ионов ВН_4^- [1]), очевидно, и обеспечивает возможность селективного торможения реакции в присутствии стабилизирующих добавок. Зависимость скорости инициирования автокаталитического восстановления Ni(II) ионами ВН_4^- в объеме раствора от скорости электрохимически не сопряженной с катодным восстановлением Ni(II) анодной реакции, по-видимому, обусловлена тем, что ионы Ni^{2+} могут с некоторой вероятностью, зависящей от скорости анодной реакции, взаимодействовать с продуктами анодного окисления ионов ВН_4^- (атомами Н и другими активными частицами). В отсутствие электрохимического сопряжения катодных и анодных реакций этот неравновесный процесс, вероятно, и вызывает формирование твердой фазы в объеме раствора. Благодаря существенно неравновесному характеру процесса, рост малых и химически очень активных частиц никеля оказывается возможным в довольно агрессивной для них водной среде, однако по той же причине скорость инициирования роста частиц можно эффективно уменьшать с помощью ряда добавок, замедляющих окисление ионов ВН_4^- , а следовательно, и генерацию активных неравновесных частиц [13, 14].

Процесс образования и роста зародышей в объеме растворов химического осаждения металлов тормозится в присутствии катионактивных ПАВ [3–5, 7, 9, 16], серосодержащих [4, 17], гетероциклических азотсодержащих соединений [4, 13, 15] и других добавок. Нами установлено [16, 17], что одновременное введение двух или трех добавок различной природы, например катионактивных ПАВ и серо- или азотсодержащих соединений или же катионактивных ПАВ, серосодержащих соединений и окислителя, оказывает супераддитивное действие на торможение процесса образования частиц металла в объеме раствора. Особенностью действия большинства исследованных добавок является то, что они тормозят образование зародышей металлической фазы на самой начальной стадии реакции, приводя к увеличению индукционного периода появления частиц твердой фазы и уменьшению абсолютного числа частиц, формирующихся в объеме раствора (рис. 3). Наиболее эффективные стабилизирующие добавки приводят не только к увеличению индукционного периода возникновения частиц твердой фазы, но и к уменьшению скорости их роста в объеме раствора. Однако последнее наблюдается не во всех случаях. Так, при введении некоторых катионактивных ПАВ в медно- и никель-борогидридные растворы тормозится процесс возникновения частиц твердой фазы, однако скорость их роста практически не изменяется после индукционного периода (рис. 3). Эффективность торможения существенно увеличивается при концентрации ПАВ в растворе больше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что, как можно полагать, связано с тем, что отрица-

тельно заряженные ультрамалые частицы металла, образующиеся в индукционный период реакции, проникают в глубь мицелл, имеющих больший объем (>5 нм) [18], и поэтому оказываются в значительной мере изолированными от доступа реагентов [2, 5, 7]. Это было подтверждено результатами ЭМ-исследования замороженных растворов [2]. После достижения осаждаемыми частицами достаточно большого размера, превышающего размер мицеллы, частицы выходят за их пределы, и ингибирующее действие ПАВ существенно ослабляется.

Положительно заряженные мицеллы ПАВ могут сорбироваться на поверхности растущих частиц, что приводит, согласно данным электрофоретических измерений, к перезарядке частиц металла [2, 5]. Поверхность частиц, находящихся за пределами мицелл, может ингибироваться присутствующими в растворе серо- и азотсодержащими соединениями или окислителями, способствующими образованию на поверхности частиц слоя окисленного металла и поверхностных соединений, содержащих серу и азот [15, 19, 20]. С этим связано наиболее существенное влияние на рост частиц металла в растворе одновременного присутствия в растворах химического осаждения добавок различной химической природы. Проведенное электрохимическое исследование [3] показало, что ПАВ и серосодержащие соединения ингибируют процесс окисления водородсодержащих восстановителей (борогидрид, гидразинборан, диметиламиноборан) и в меньшей степени влияют на катодный процесс восстановления ионов Ni^{2+} . Таким образом, стабилизирующие добавки, адсорбируясь на металлической поверхности частиц, затрудняют анодное окисление восстановителя.

Большинство исследованных нами стабилизирующих добавок при определенной их концентрации в растворе, приводя к торможению процесса возникновения и роста частиц металла в объеме раствора, мало влияют на скорость осаждения металла на каталитической поверхности, а в ряде случаев приводят даже к увеличению скорости осаждения [15, 19, 20].

Изученные особенности химического восстановления $Ni(II)$ борогидридом в объеме раствора позволили разработать методики осаждения высокодисперсных порошков никеля, содержащих от 11 до 43 ат. % бора в зависимости от состава раствора, природы лигандов и температуры реакции [21, 22], и получить на их основе металлоплакирующие присадки к моторным маслам [23]. Способность растворов в процессе самопроизвольного спонтанного восстановления ионов Ni^{2+} борогидридом к формированию при комнатной температуре на каталитической поверхности тонкого токопроводящего слоя с высокой скоростью (1 мкм/10 с) позволила разработать технологию аэрозольно-струйной металлизации диэлектриков, которая используется в настоящее время при производстве голографических знаков.

Растворы химического осаждения металлов, стабилизированные введением добавок различной природы, были использованы в качестве несеребряных физических проявителей для усиления слабого серебряного изображения [4, 24–30], а также для получения металлических пленок с функциональными свойствами на различных подложках [19, 31–36]. Было изучено влияние концентрации компонентов растворов, условий осаждения, природы лигандов и каталитической поверхности, на которой осаждается металл, стабилизирующих добавок на скорость осаждения меди из борогидридного [27–29] и формальдегидного растворов [30], никеля из борогидридного [19, 20, 24–26, 33–36] и диметиламиноборанового ра-

створов [31–33], и на основании полученных результатов разработаны составы растворов химического осаждения металлов, которые защищены рядом авторских свидетельств СССР и патентами Беларуси (№ 17) и России (№ 2014366).

2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ-БОР

Химическое осаждение сплава никель-бор на медь, сталь и др. подложки осуществляется из водных растворов с использованием таких борсодержащих восстановителей, как гидразинборан, диметиламиноборан [31–33] и борогидрид натрия [19, 20, 34–36]. Нами было установлено [19, 36], что Ni(II) восстанавливается борогидридом с образованием тонких металлических пленок при температуре 80–90 °С в сильнощелочной среде (рН = 13–14) в присутствии лигандов тартрата и этилендиамина. Электрохимическое исследование показало [19], что при определенном соотношении Ni(II):тартрат:этилендиамин = 1:4:1,5 происходит образование активных смешанных комплексов, из которых под действием борогидрида Ni(II) восстанавливается с достаточно высокой скоростью (5–6 мкм/ч) с образованием блестящих, равномерных покрытий. Процесс осаждения возможен лишь в присутствии стабилизирующих раствор добавок – серо- и азотсодержащих веществ, действие которых описано выше. Содержание бора в пленках определяется в основном природой и концентрацией вводимого вещества и условиями осаждения и может изменяться от 12 до 26,5 ат. % [19, 20, 34–36]. Использование в качестве восстановителя при осаждении сплава никель-бор диметиламиноборана позволяет проводить процесс осаждения с образованием пленки в цитратно-аммиачном растворе при сравнительно низкой температуре (60–70 °С) в нейтральной или слабощелочной среде (рН = 6–12). Скорость осаждения никель-бор увеличивается с ростом концентрации Ni(II), восстановителя, температуры осаждения и концентрации аммиака. Причиной последнего, по-видимому, является формирование смешанных цитратно-аммиачных комплексов, для которых характерна диссоциация с образованием активных аммиачных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, где $n = 1-4$ [32]. Содержание бора (3–16 ат. %) в пленках растет с увеличением концентрации диметиламиноборана и уменьшается с ростом концентрации аммиака. Последнее связано, вероятно, с относительным изменением скоростей параллельно протекающих каталитических реакций – восстановления Ni(II) диметиламинобораном и дегидрирования диметиламиноборана с образованием бора, соосаждающегося с никелем.

Электрохимическое осаждение борсодержащих пленок никеля может проводиться из щелочных растворов, куда в качестве борсодержащего соединения входят перечисленные ранее водородсодержащие восстановители (гидразинборан, диметиламиноборан, борогидрид натрия). Осаждение осуществляется в присутствии стабилизирующих добавок и в щелочной среде, чтобы предотвратить их гидролиз и процесс химического восстановления никеля в объеме раствора. Использование в качестве борсодержащего соединения декагидроклозодекабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$), которое ранее практически не использовалось для этой

цели, позволяет проводить осаждение никеля как в щелочной и нейтральной, так и в кислой среде при комнатной температуре. Декагидридооклозодекаборат натрия, который относится к классу высших полиэдрических оксоборанов, характеризуется устойчивостью к сильным основаниям и кислотам и не является сильным восстановителем [37], в отличие от борогидрида натрия, что исключает возможность химического восстановления Ni(II) как на каталитической поверхности, так и в объеме раствора. При электрохимическом осаждении никеля в присутствии $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ осаждаются поликристаллические и аморфные пленки, содержащие до 30 ат. % бора [38–41]. Содержание бора в них зависит в основном от концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, а также температуры и плотности тока. Включение бора в пленки никеля при электрохимическом восстановлении Ni(II) из растворов, по-видимому, происходит за счет сорбции борводорода на осаждаемой поверхности с последующим каталитическим распадом его до элементарного бора. О каталитическом разложении $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ свидетельствует установленный факт осаждения бора на поверхности никелевого катализатора в отсутствие внешнего источника тока [38]. Содержание бора в пленках никеля в зависимости от условий определяется соотношением скоростей катодного восстановления Ni(II) и каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Согласно данным рентгенофазового анализа [39–41] как химически, так и электрохимически осажденные пленки никель-бор с содержанием бора до 6 ат. % представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. Период гранцентрированной кубической решетки составляет 0,3522 нм и равен параметру решетки кристаллического никеля. Пленки этой группы характеризуются достаточно совершенной кристаллической структурой, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах острых дифракционных пиков, соответствующих основным плоскостям отражения никеля. С увеличением содержания бора от 0,5 до 6 ат. % микронапряжения кристаллической решетки возрастают от 0,0005 (никель) до 0,0044 (никель-6 ат. % бора), а размер кристаллитов уменьшается от 1400 до 35 Å (таблица). Прогрев таких пленок в инертной атмосфере аргона в интервале температур до 500 °C не приводит к появлению новых фаз. Данные Оже-спектроскопии свидетельствуют о том, что бор при этом концентрируется в поверхностном слое пленок. Подобный выход

Влияние содержания бора и условий термообработки на фазовый состав пленок никель-бор

Содержание бора, ат. %	Фазовый состав	Размер зрел, Å	Фазовый состав пленки после прогрева		
			300 °C	400 °C	500 °C
—	Кристаллический никель	1400			
0,5 2,5 6,0	Поликристаллический твердый раствор бора в никеле	1120 740 35	$\text{Ni}_{\text{кр}}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}$
12,0	Смесь кристаллической и аморфной фаз	—	$\text{Ni}_{\text{кр}}, \text{Ni}_3\text{B}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}, \text{Ni}_3\text{B}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}, \text{Ni}_3\text{B}$
20,0 30,0	Аморфный никель	— —	$\text{Ni}_{\text{кр}}, \text{Ni}_3\text{B}$ $\text{Ni}_{\text{аморфный}}$	$\text{Ni}_3\text{B}, \text{Ni}_{\text{кр}}$ $\text{Ni}_3\text{B}, \text{Ni}_{\text{кр}}$	$\text{Ni}_3\text{B}, \text{Ni}_{\text{кр}}$ $\text{Ni}_3\text{B}, \text{Ni}_2\text{B}, \text{Ni}_{\text{кр}}$

бора на поверхность происходит и при прогреве пленок с большим его содержанием. Пленки никеля с содержанием бора от 6 до 20 ат. % занимают по своей структуре промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием. Для данных пленок характерно присутствие на рентгенограмме одного уширенного пика, соответствующего дифракционному отражению никеля 111, интенсивность которого уменьшается с увеличением содержания бора в пленках. Термообработка данных пленок при 300 °С приводит к распаду твердого раствора бора в никеле с выделением металлического никеля и образованием новой фазы Ni_3B , количество которой увеличивается с ростом содержания бора. Электрохимически осажденные пленки с содержанием бора более 20 ат. % [40], а химически осажденные [35] – более 25 ат. % – рентгеноаморфны. Для данных пленок характерно исчезновение наиболее интенсивного рефлекса 111 и появление широкого гало в области углов $2\theta = 40\text{--}50^\circ$.

Прогрев пленок с содержанием бора от 20 до 30 ат. % в инертной атмосфере приводит к образованию боридных фаз Ni_3B (300–350 °С) и Ni_2B , Ni_3B , Ni_2B (400–450 °С), преобладающих в количественном отношении над фазой кристаллического никеля. Согласно данным рентгенофазового анализа, термообработка аморфных пленок на воздухе при температуре 300–450 °С приводит к формированию фаз боридов никеля Ni_3B и Ni_2B , металлического никеля и небольшого количества оксида никеля. При температуре отжига 500 °С происходит окисление боридов никеля. На рентгенограммах фиксируется увеличение фазы металлического никеля и образование оксида бора B_2O_3 . Можно полагать, что легкоплавкий оксид бора играет роль стеклосвязующего, уплотняя частицы никеля и обеспечивая увеличение адгезии к подложке. Он также выполняет защитную функцию, замедляя процесс окисления. На поверхности отожженных пленок никеля наблюдается образование стеклообразной бесцветной прозрачной пленки B_2O_3 . Увеличение температуры отжига до 700–800 °С приводит к появлению бората никеля $Ni_3(BO_3)_2$, содержание которого возрастает с ростом температуры до 900 °С и длительности отжига. Количество оксида бора уменьшается, фаза оксида никеля исчезает.

Результаты исследования, проведенного с помощью Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [36, 42], показали, что в поверхностном слое как химически, так и электрохимически осажденных пленок никель и бор находятся не только в восстановленном (Ni, B), но и окисленном состоянии (NiO , $Ni(OH)_2$, Ni_2O_3 , B_2O_3). В случае поликристаллических пленок никель-6 ат. % бора количество окисленного никеля составляет 50 %, а в случае аморфных – 30 %. Присутствие окисленных состояний характерно не только для поверхностных, но и глубинных слоев электрохимически осажденных пленок, в отличие от химически осажденных, в которых никель находится в неокисленном состоянии [36]. Последнее может быть связано с тем, что при электрохимическом осаждении наблюдается подщелачивание прикатодного слоя электролита в процессе осаждения с включением гидроксидных соединений никеля в растущий осадок. На глубине травления 3500 нм в пленках, содержащих 6 ат. % легирующего компонента, количество оксидов никеля и бора уменьшается соответственно до 20 и 10 %. Для пленок никель-30 ат. % бора количество окисленного бора составляет 10 % и практически исчезает окисленный никель. Это позволяет сделать вывод о том,

что поликристаллический сплав никель-бор более склонен к окислению в процессе осаждения, чем аморфный.

Электронно-микроскопическое исследование показало [43], что электрокристаллизация никеля, не содержащего бора, начинается с формирования трехмерных кристаллических зародышей размером 25–30 нм, достаточно равномерно распределенных по поверхности подложки. При увеличении времени электроосаждения наблюдается рост ранее образовавшихся кристаллитов и объединение их в агрегаты, которые, увеличиваясь в размерах, постепенно заполняют подложку. Соосаждение с никелем уже небольших количеств бора (6 ат.%) приводит к изменению характера возникновения и роста частиц, а также плотности их распределения. Количество частиц, возникающих на начальной стадии электрокристаллизации, в 3 раза больше числа частиц, появляющихся за такой же период времени при кристаллизации никеля из раствора, не содержащего $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Наблюдаемые отличия в начальных стадиях формирования пленок из никеля и никель-бор связаны с тем, что при электрокристаллизации никеля в присутствии бора последний сорбируется на возникающих зародышах, затрудняя их дальнейший рост. Это стимулирует образование новых зародышей, способствуя измельчению структуры осаждаемых пленок. Металлографическое исследование образцов показало, что поликристаллические никель-бор пленки имеют слоисто-столбчатую структуру, при появлении аморфной составляющей – слоистую, когда между слоями твердого раствора бора в никеле находятся слои, богатые бором, в виде боридов нестехиометрического состава.

Коррозионно-электрохимическое исследование [44–46] показало, что как химическое, так и электрохимическое соосаждение бора с никелем приводит к сдвигу пика активного растворения пленок никель-бор в 1 н H_2SO_4 на анодных поляризационных кривых в положительную область и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов. Торможение анодного процесса в области потенциалов активного растворения никель-бор по сравнению с чистым никелем можно связать с особенностями микроструктуры данных пленок. Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что в отличие от никелевых пленок, растворение которых идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия), растворение пленок никель-бор протекает по механизму питтинговой коррозии, что связано с влиянием бора на морфологию поверхности. Установлено, что количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением содержания бора. Результаты РФЭС свидетельствуют о том, что после анодного растворения поверхностного слоя пленки никель в поверхностном слое присутствует только в виде Ni^0 , в отличие от бора, который присутствует как в окисленном, так и неокисленном состояниях, характерных для исходной поверхности пленок никель-бор.

Термообработка пленок никель-бор в инертной атмосфере аргона, независимо от содержания в них бора, приводит к ухудшению коррозионной стойкости, что связано с гетерогенностью структуры, возникающей в результате кристаллизационных процессов. Можно предположить, что процесс растворения после термообработки локализуется главным образом на фазе кристаллического никеля, которая в случае аморфных пленок, вероятно, более дефектна. В отличие от инертной

атмосферы, термообработка на воздухе значительно повышает коррозионную стойкость пленок никель-бор, при этом наибольшей устойчивостью к растворению характеризуются пленки Ni-30 ат. % В, что связано с образованием стеклообразного B_2O_3 , а также поверхностной боратной пленки, повышающих защитные свойства пленок.

Микротвердость пленок никель-бор существенно зависит от содержания в них бора. Включение 1 ат. % бора приводит к росту микротвердости с 2,9 до 8,1 ГПа. При дальнейшем росте содержания бора до 13–15 ат. % микротвердость уменьшается до 6,0 и затем возрастает до 8,0 ГПа при концентрации бора в сплаве 30 ат. %. Рост микротвердости у исходных образцов с увеличением содержания бора, по-видимому, связан с наблюдаемым уменьшением размеров зерен и увеличением дефектности структуры за счет внедрения атомов бора в кристаллическую решетку никеля. Микротвердость пленок никель-бор, независимо от содержания в них бора, возрастает при прогреве. Максимум микротвердости достигается с увеличением содержания бора в пленках при большей температуре прогрева. Пленки Ni-1 ат. % В имеют максимальную микротвердость 9,0 ГПа при температуре прогрева 250 °С. Такое увеличение, по-видимому, связано с упрочнением структуры и удалением сорбированного водорода. Пленки Ni-2–12 ат. % В характеризуются максимальной микротвердостью 10,0–11,0 ГПа при температуре прогрева 300 °С, что соответствует стадии распада твердого раствора и выделения бориды Ni_3B . Пленки Ni-20–30 ат. % В достигают максимальной микротвердости при температуре прогрева 450 °С, когда формируются фазы Ni_3B , Ni_2B и матрицей являются бориды, а не металлический никель, как в предыдущем случае [39–41, 45, 47]. Износостойкость пленок при наличии неметаллического компонента и с ростом его концентрации до 30 ат. % В возрастает в 2–2,5 раза. Самую низкую истираемость, а следовательно, и самую высокую износостойкость имеют аморфные пленки. Термообработка последних приводит к дальнейшему небольшому увеличению износостойкости, а поликристаллических пленок, наоборот, к небольшому (на 20–30 %) уменьшению износостойкости. Обусловлено это, по-видимому, протекающими при прогреве кристаллизационными процессами. Введение в пленки в процессе электроосаждения небольших количеств (до 1 %) ультрадисперсного алмаза (размеры ОКР 3–5 нм) заметно их упрочняет, повышая износостойкость и микротвердость, причем это связано главным образом с изменением микроструктуры осаждающегося никеля под влиянием соосаждаемых нанокристаллов алмаза [48–51].

Переходное электрическое сопротивление поликристаллических пленок никель-бор, равное 2–4 мОм, мало зависит от содержания в них бора и резко возрастает (примерно в 10 раз) для аморфных пленок. Прогрев поликристаллических пленок до 500 °С в атмосфере аргона практически не влияет на величину их переходного сопротивления и приводит к резкому уменьшению переходного сопротивления аморфных пленок вследствие протекающей при прогреве кристаллизации никеля. Благодаря невысокому переходному сопротивлению поликристаллических пленок никель-бор, которое мало изменяется при различных климатических воздействиях и сопоставимо с переходным сопротивлением пленок из золота и серебра, удовлетворительной паяемости с использованием малоактивных флюсов и способности к ультразвуковой сварке с алюминиевым проводником (усиление отрыва 10–15 г), эти пленки были внедрены на ряде предприятий

Республики и СНГ в серийное производство вместо золотых и серебряных пленок в изделиях приборостроения и микроэлектроники (печатные платы, контакты, разъемы), а также благодаря высокой износостойкости и твердости вместо хрома в изделиях машиностроения (пат. Беларуси № 30, пат. России № 2058437).

Исследования, результаты которых рассмотрены в данной статье, указывают на перспективность дальнейшего развития работ по высокодисперсным борсодержащим порошкам и аморфным пленкам металл-бор, получаемым из водных растворов. Важным представляется расширение круга изучаемых систем за счет замены в пленках никеля на кобальт, железо и сплавы типа никель-железо, что может позволить расширить круг покрытий с хорошими защитными и механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.
2. Муллер В. М., Тен П. Г., Гаевская Т. В. и др. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 6. С. 1102–1105.
3. Гаевская Т. В., Амелина Н. В., Свиридов В. В. и др. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52, № 6. С. 1167–1169.
4. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 33, № 1. С. 31–36.
5. Гаевская Т. В., Бобровская В. П., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 6. С. 47–49.
6. Свиридов В. В., Гаевская Т. В., Бобровская В. П. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 5. С. 31–36.
7. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 2. С. 55–59.
8. Егорова Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 3. С. 26–31.
9. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Звонок А. М. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 6. С. 37–41.
10. Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 6. С. 44–48.
11. Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35, № 2. С. 129–133.
12. Свиридов В. В., Егорова Г. В., Гаевская Т. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 5. С. 38–41.
13. Гаевская Т. В., Ракович Е. В., Рагойша Г. А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 12. С. 2700–2705.
14. Ракович Е. В., Рагойша Г. А., Гаевская Т. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1993. № 3. С. 62–66.
15. Амелина Н. В., Бобровская В. П., Гаевская Т. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 23–25.
16. Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 5. С. 354–359.
17. Sviridov V. V., Gaevskaya T. V., Bobrovskaya V. P. // J. Int. Rec. Mater. 1985. V. 13, № 4. P. 257–263.
18. Шинода К., Накагава Т., Томамуси Б. И др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., 1966.

19. Свиридов В. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. и др. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 1. С. 39–42.
20. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Ракович Е. В. // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 1. С. 165–169.
21. Гаевская Т. В., Каратаева Т. П., Амелина Н. В. // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37, № 1. С. 112–115.
22. Ракович Е. В., Свиридов В. В., Гаевская Т. В. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36, № 6. С. 698–701.
23. Воробьева С. А., Лавринович Е. А., Мушинский В. В. и др. // Трение и износ. 1996. Т. 17, № 6. С. 827–831.
24. Ажар Г. В., Гаевская Т. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 1. С. 38–41.
25. Егорова Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30, № 2. С. 120–125.
26. Егорова Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1986. Т. 31, № 4. С. 272–275.
27. Гаевская Т. В., Капариха А. В., Бобровская В. П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 1. С. 23–26.
28. Егорова Г. В., Свиридов В. В., Гаевская Т. В. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 2. С. 36–41.
29. Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Сташенок В. Д. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 5. С. 354.
30. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 6. С. 445.
31. Амелина Н. В., Калацкая Л. В., Гаевская Т. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 1. С. 48–51.
32. Амелина Н. В., Гаевская Т. В. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 2. С. 452–454.
33. Гаевская Т. В., Воробьева Т. Н., Амелина Н. В. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 2. С. 256–259.
34. Ракович Е. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. Т. 6. С. 65–69.
35. Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 27–30.
36. Ракович Е. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 100–104.
37. Кузнецов Н. Т., Солнцев К. А. // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 9. С. 1157–1193.
38. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. № 2. С. 16–19.
39. Гаевская Т. В., Новоторцева И. Г., Цыбульская Л. С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 4. С. 587–592.
40. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1995. № 2. С. 49–54.
41. Свиридов В. В., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т. 3, № 1. С. 24–28.
42. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Неорг. материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053–1058.
43. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 1. С. 11–14.
44. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 23–27.
45. Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybul'skaya L. S. // Metall Finish. 1996. V. 94, № 6. P. 100–103.
46. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 2. С. 147–151.

47. Гаевская Т. В. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 221–231.
48. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Трение и износ. 1997. Т. 18, № 4. С. 527–534.
49. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 3, № 1. С. 24–28.
50. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Журн. прикл химии. 1999. Т. 72, № 5. С. 789–791.
51. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 2. С. 26–28.