

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ-БОР

Analysis of dimensions, shape and distribution of primary particles in pure nickel and nickel-boron films was carried out. The effect of boron content on the regularities of thin nickel films growth was investigated.

Структура электрохимически осажденных металлических пленок в значительной мере определяется особенностями образования на катодной поверхности зародышей и их последующего роста вплоть до развития сплошной пленки, что в конечном итоге определяет ее морфологию и физико-механические свойства. Ранее нами было показано [1], что существенное влияние на рост пленок никеля при их химическом осаждении оказывает природа восстановителя (гипофосфит, борогидрид, диметиламиноборан) и органических гетероциклических веществ, вводимых с целью стабилизации растворов.

Цель данного исследования — изучение влияния бора, соосаждающегося с никелем при электроосаждении, на закономерности начальных стадий роста пленок никель-бор, а также на их некоторые физико-механические свойства.

Электрокристаллизацию пленок Ni-B с различным содержанием бора изучали с помощью электронного микроскопа ЭМ-125. В качестве подложки использовали медную фольгу, которую предварительно механически и химически полировали до зеркального блеска с целью удаления ориентирующего влияния кристаллитов основы, которые могли бы вызвать эпитаксиальный рост зародышей. На обезжиренную и высушенную медную подложку напыляли в вакууме под прямым углом слой углерода толщиной 10 нм, а затем осаждали тонкие пленки никеля и никель-бора в гальваностатическом режиме ( $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>) при температуре 50 °С из раствора состава [2], г/л: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 180, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O — 32, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б/в) — 35, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — 35, декагидроборат натрия — 0—2,0. Время осаждения составляло 1—30 с. Полученные пленки промывали и высушивали, а затем наносили по нескольку капель 7 %-ного раствора желатинны. После прогрева образца в сушильном шкафу в течение 30 мин при 70—80 °С углеродную пленку вместе с желатиной отделяли от медной подложки. Желатину растворяли в горячей (90 °С) дистиллированной воде, а осажденные пленки вместе с углеродной переносили на медные сеточки для просмотра в электронном микроскопе. Морфологию поверхности пленок Ni-B исследовали на сканирующем микроскопе фирмы JEOL JSM-35 с. В качестве подложки использовали медную фольгу, поверхность которой перед осаждением готовили описанным способом. Толщина исследуемых пленок Ni-B составляла 15 мкм. Микротвердость пленок, осажденных на сталь, измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Исследования показали, что кристаллизация никеля, не содержащего бора, при электроосаждении начинается с формирования трехмерных кристаллических зародышей, достаточно равномерно распределенных по поверхности подложки. Размер частиц после 2 с электроосаждения составляет 5—75 нм при общей их концентрации 60 мкм<sup>-2</sup>; наибольшее количество частиц имеет диаметр 25—50 нм. При увеличении времени электроосаждения до 5 с наблюдается рост образовавшихся зародышей, средний размер которых увеличивается до 50—75 нм и частицы приобретают явно выраженную кубическую форму (рис. 1, а). Размер наиболее крупных образований достигает 300 нм. В промежутках между ранее образовавшимися частицами наблюдается появление новых зародышей с размером зерна 5—25 нм. Дальнейшее осаждение (10 с) приводит к срастанию отдельных частиц друг с другом. При этом кристаллиты теряют кубическую форму, что, вероятно, можно объяснить различными скоростями роста граней кристаллов при данном режиме электроосаждения ( $t = 50$  °С,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>). Размер частиц составляет 25—125 нм. Самыми многочисленными из общего числа частиц (–90) являются

частицы диаметром 100—125 нм. При осаждении до 20 с происходит объединение частиц в агрегаты, которые, увеличиваясь в размерах (~1 мкм), постепенно заполняют подложку. На поверхности этих агрегатов наблюдается появление новых частиц, несмотря на то, что подложка все еще не полностью покрыта осаждающимся никелем. Образование сплошного слоя пленки происходит после 30 с электроосаждения.

Электроннограмма образующихся кристаллов никеля представляет набор из семи отчетливых концентрических окружностей, соответствующих плоскостям отражения: Ni: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), что указывает на достаточно высокую степень совершенства формирующегося осадка.

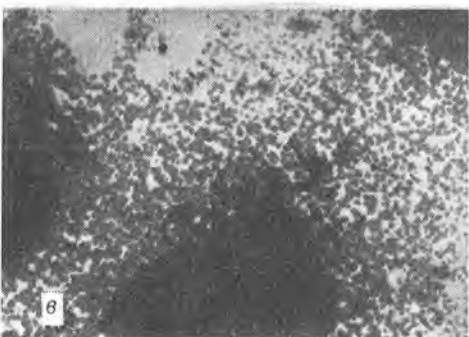
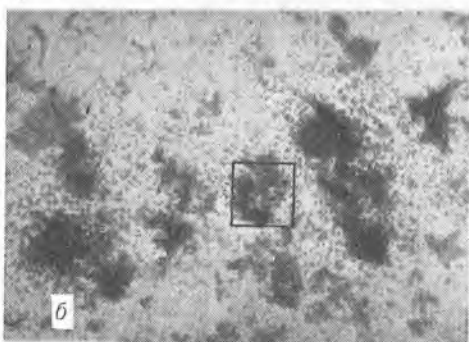
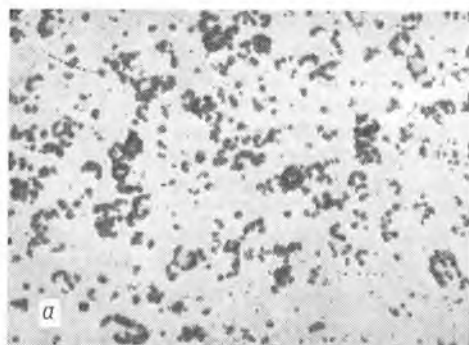


Рис. 1. Микрофотографии начальных стадий электрокристаллизации: а — пленок никеля; б — пленок никель-бор с содержанием бора 6 ат. %; в — 28 ат. %. Время осаждения 2 с, увеличение  $\times 30\,000$

кристаллизации чистого никеля, а агломераты, состоящие из частиц, резко отличающихся по размерам (см. рис. 1, б). В центре агломерата находятся более крупные частицы (300—500 нм), вокруг которых концентрируется достаточно большое количество мелких (20—35 нм). Выделенный фрагмент снимка показывает, что крупные агломераты, возникающие, вероятно, на более активных центрах подложки, также состоят из более мелких частиц. Количество частиц, возникающих за 2 с электроосаждения, составляет  $150\text{ мкм}^{-2}$ , что в ~3 раза больше числа

Металлографическое исследование поперечного излома пленок никеля показало, что они имеют слоисто-столбчатую структуру и состоят из микрокристаллов вытянутой формы, которые ориентированы своими длинными осями по нормали к плоскости подложки. Высота столбчатых образований в несколько раз превышает их ширину, равную среднему размеру зерен (1—2 мкм), которая остается практически постоянной по всей толщине осадка. Это, вероятно, связано с тем, что при росте этих осадков текстура (преимущественная ориентация кристаллитов) формируется за счет нарастания каждого последующего зерна на поверхность предыдущего. Наиболее вероятными местами зарождения вновь образующихся кристаллитов являются дефекты на поверхности предыдущих зерен. Новые кристаллиты растут эпитаксиально, приобретая размер, форму и ориентацию предыдущих. Возникновение слоистой структуры при электроосаждении чистого никеля связано, по-видимому, с подщелачиванием прикатодного пространства за счет выделения водорода и включением гидроксидных соединений в растущую пленку.

Соосаждение с никелем даже небольших количеств бора (6 ат. %) из растворов с декагидроборатом приводит к изменению характера возникновения и роста частиц, а также плотности их распределения. Уже в первые секунды электроосаждения на исследуемой поверхности возникают не отдельные частицы, как в случае

частиц, появляющихся за такой же период при кристаллизации никеля из раствора, не содержащего декагидробората натрия. Через 5 с после начала электроосаждения происходит объединение частиц в агрегаты сферической формы, при этом концентрация частиц уменьшается при удалении от «ядра». При более длительном времени осаждения (10 с) концентрация сферических агрегатов возрастает и наблюдается постепенное «зарастание» свободного пространства между ними. Зародыши растут в основном в двумерном пространстве (вдоль плоскости), постепенно покрывая поверхность подложки.

Характер возникновения и роста зародышей в аморфных пленках никель-бор, содержащих 28 ат.% бора, аналогичен начальным стадиям кристаллизации поликристаллических пленок Ni-B, содержащих 6 ат.% бора. Однако следует отметить, что размер сферических агрегатов после 2 с осаждения значительно больше и составляет в среднем 2—3 мкм (см. рис. 1, в), а после 5 с осаждения рассматриваемая площадь подложки практически полностью покрыта растущим сферолитом. На микрофракционной картине виден только размытый рефлекс, соответствующий плоскости отражения Ni (111).

Наблюдаемые отличия в начальных стадиях формирования пленок никеля и пленок никель-бор с различным содержанием бора связаны с тем, что при электрокристаллизации никеля в присутствии бора последний сорбируется на возникающих металлических зародышах, что затрудняет дальнейший рост кристаллитов и тем самым стимулирует образование новых зародышей, способствуя измельчению структуры осаждаемых пленок. Увеличение количества соосаждающегося с никелем бора приводит к уменьшению скорости роста и размеров образующихся кристаллитов, увеличению их концентрации на катодной поверхности. Характер шлифа поперечного среза пленок никель-бор показывает, что по мере роста количества бора в пленках наблюдается постепенное исчезновение столбчатости структуры.

Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что пленки никель-бор формируются путем периодического образования многоатомных слоев никеля, на поверхности которых происходит сегрегация атомов бора. Преимущественный рост пленки протекает в направлении, параллельном подложке.

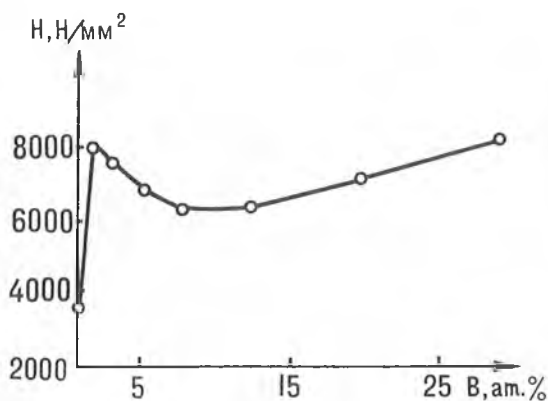


Рис. 2. Зависимость микротвердости H пленок никель-бор от содержания бора B

Таким образом, проведенное ЭМ исследование показало, что особенность формирования пленок никель-бор, в отличие от пленок чистого никеля, заключается в том, что скорость возникновения зародышей превалирует над скоростью их роста и образование новых зерен идет непрерывно по мере пассивирования поверхности растущего осадка бором. Это приводит к уменьшению размера образующихся кристаллитов и увеличению их концентрации на поверхности, приводя к ее сглаживанию.

Микроструктура пленок никель-бор с различным содержанием бора

определяет их физико-механические свойства, в частности микротвердость. Установлено, что соосаждение с никелем 1 ат.% бора приводит к резкому увеличению микротвердости: от 2900 до 8100 Н/мм<sup>2</sup>. При дальнейшем росте содержания бора до 13—15 ат.% микротвердость уменьшается до 6000 Н/мм<sup>2</sup>, затем возрастает до 8000 Н/мм<sup>2</sup> при концентрации бора в пленке 30 ат.% (рис. 2). Рост микротвердости с увеличением содержания бора, по-видимому, связан с наблюдающимся уменьшением размера зерен и увеличением дефектности структуры за счет внедрения атомов бора в кристаллическую решетку никеля.

1. Гаевская Т. В., Воробьева Т. Н., Амелина Н. В. // Журн. прикл. хим. 1992. Т. 65. Вып. 2. С. 256.

2. Патент Беларуси № 30. 31.05.1993.

УДК 546.47'171.51'185

П. Д. САЧОК, А. Ф. СЕЛЕВИЧ, Г. Ф. ЛЕВЧИК

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИНК ГИДРАЗИНИЙ МОНОФОСФАТА ( $ZnN_2H_5PO_4$ )

Zinc hydrazinium phosphate, non-described in literature substance, has been synthesized. The technique of the synthesis, the results of the chemical analysis, the data of IR-spectroscopy as well as thermogravimetric and X-ray studies of zinc hydrazinium phosphate synthesized are presented.

Одним из классов соединений, используемых в качестве термовспенивающихся огнеретардантов для полимеров, являются фосфор-азотсодержащие соединения [1]. Ранее на примере полиамида 6 было показано, что эффективным огнеретардантом является полифосфат аммония [2], а дополнительное введение в композицию некоторых оксидов металлов приводит к увеличению огнегасящего действия огнеретарданта [3]. В связи с этим нами была предпринята попытка синтезировать соединения, сочетающие в некоторой степени свойства вышеуказанных компонентов огнеретардантной системы. В ходе исследований было синтезировано не описанное в литературе соединение — цинк гидразиний монофосфат. В связи с этим представляло интерес исследовать его свойства.

### Методика эксперимента

С учетом близости химических свойств ионов аммония и гидразиния в качестве базисной методики синтеза цинк гидразиний монофосфата взята схема получения двойных фосфатов состава  $M^{II}NH_4PO_4$  ( $M^{II}$  — двухвалентный металл). Вещества этого типа получают, как правило, взаимодействием избытка горячего концентрированного раствора дигидромонофосфата аммония  $NH_4H_2PO_4$  с соединением двухвалентного металла (оксиды, гидроксиды, соли) [4].

В качестве исходных реагентов использованы карбонат цинка  $ZnCO_3$  «ч», гидразин гидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$  «ч» ( $d = 1,015$  г/см<sup>3</sup>) и фосфорная кислота  $H_3PO_4$  «хч» ( $d = 1,69$  г/см<sup>3</sup>).

Идентификацию выделенного соединения проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр HZG-4A «Carl Zeiss», Jena,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр), ИК спектроскопии (спектрофотометр Speccord 75 IR), тонкослойной хроматографии (ТСХ), выполненной согласно [5], термогравиметрического анализа (термоанализатор Mettler TA 3000, скорость подъема температуры 10°/мин) и химического анализа. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса [6], цинка — комплексонометрически [7], гидразина — титриметрически, окислением иодатом [7], воды — гравиметрически (разность между общей потерей веса при прокаливании и содержанием гидразина).

### Результаты и их обсуждение

Синтез двойного монофосфата цинка и гидразина проводили по следующей методике. К 32,5 мл гидразин гидрата при постоянном перемешивании добавляли по каплям 9 мл фосфорной кислоты. Полу-