

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в
изделиях

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему «Получение никелевых покрытий с регулярным микрорельефом»

Студент

Н.С. Матвеева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д.ф.-м.н., доцент, Н.Н. Грызунова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор по теме исследования.....	7
1.1 Применение рельефных нано- и микроструктур	7
1.2 Способы получения рельефных нано- и микроструктур металлов и их оксидов	12
2 Методика получения и методы исследования никелевых покрытий с особым рельефом поверхности.....	27
2.1 Методика получения.....	27
2.1.1 Теоретические основы электроосаждения	27
2.1.2 Методика приготовления никелевого электролита.....	29
2.1.3 Методика электроосаждения никеля	30
2.2. Методы исследования никелевых покрытий, применяемые в работе.....	32
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ	33
2.2.2 Микроскопические исследования	35
3 Анализ экспериментальных данных.....	40
3.1. Электроосаждение никеля на микросетки из нержавеющей стали ..	40
3.1.1 Влияние температуры электролита при одностадийном режиме электроосаждения на морфологию поверхности никелевого покрытия	42
3.1.2 Влияние двухстадийного режима электроосаждения на образование одинаково ориентированных кристаллов никеля.....	47
3.2. Электроосаждение никеля на подложки из нержавеющей стали	49
3.3. Электроосаждение никеля на подложки из меди	54

Заключение	61
Список используемой литературы	63

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования заключается в том, что никелевые покрытия, содержащие регулярные, одинаково ориентированные образования, рельефную морфологию поверхности широко применяются в научных целях и в промышленном производстве. В частности, в катализе для повышения каталитической активности катализатора, в фильтрации и очистке жидких и газовых смесей, в микроэлектронике и многом другом. Существует весьма большой спектр методов получения покрытий с регулярной структурой и рельефной поверхностью. Но как правило, данные методы подразумевают под собой совокупность технологических приемов, что приводит порой к энергоемким и длительным процессам получения. Например, использование специальных трафаретов, которые способствуют росту структур в определённо заданных направлениях. Или применение химического травления для образования развитой поверхности. В настоящей работе предложен способ получения никелевых покрытий, имеющих регулярную структуру и рельефную поверхность, с применением метода – электроосаждения без использования специальных трафаретов. Однако, при нанесении никелевых покрытий электролитическим методом существует вероятность возникновения слабой адгезии никеля с основой, на которую он наносится. Поэтому, в настоящем диссертационном исследовании необходимо было не только получить никелевое покрытие, которое бы имело регулярную структуру и рельеф поверхности, но и обладало высокой адгезией с подложкой.

Гипотеза исследования настоящей работы заключается в том, чтобы получить методом электроосаждения никелевые покрытия, которые бы состояли из регулярных, одинаково ориентированных нано- или микрокристаллов.

Поэтому, целью диссертационного исследования является - получение никелевых покрытий, состоящих из регулярных образований с рельефной поверхностью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести критический анализ литературы и сформулировать проблему исследования;
2. Освоить методику электрохимического осаждения металлов из растворов электролита;
3. Отработать методику приготовления электролита для электроосаждения никелевых покрытий;
4. Подобрать оптимальные режимы электролитического осаждения никеля и материал подложки, с целью получения рельефных нано- и микроструктур.
5. Провести исследования морфологии поверхности полученных образцов никелевого покрытия и сформулировать выводы.

Объектом данного исследования являются никелевые покрытия.

Предметом настоящего исследования является электрохимический процесс.

Методы исследования, применяемые в работе: рентгеноструктурный анализ, микроскопические исследования (сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия).

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что методом электроосаждения, без использования темпланта, были получены покрытия, состоящие из конусообразных регулярно расположенных кристаллов никеля, обладающих пентагональной симметрией и развитой поверхностью.

Положение, выносимое на защиту: Технологические режимы электроосажденных никелевых покрытий, состоящих из регулярных, пентагональных, конусообразных кристаллов.

Апробация работы: основные результаты исследования докладывались на пяти конференциях: научно-практическая конференция «Студенческие дни науки в ТГУ, Тольятти, 2019»; «Студенческие дни науки в ТГУ, Тольятти, 2020»; XLV Самарская областная студенческая научная конференция, Самара, 2019; XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2019; IX Международная школа «Физическое материаловедение», Тольятти, 2019. По результатам исследований было опубликовано четыре научных работы и одна рекомендована к публикации.

Магистерская диссертация изложена на 70 страницах, содержит 30 рисунков, 6 таблиц, 62 используемых источников. Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка используемой литературы.

1 Аналитический обзор по теме исследования

1.1 Применение рельефных нано- и микроструктур

Рельефные нано- и микроструктуры находят свое применение в различных областях науки и технике. Это обусловлено их особыми свойствами. Например, в машиностроении чтобы не создавать новый материал для повышения эксплуатационных свойств детали, достаточно нанести на изделие покрытие, состоящее из регулярных образований. В фильтрации смесей применяют рельефные микроструктуры и многом другом. Поэтому данный пункт раздела посвящен разнообразию применения покрытий с регулярным микрорельефом поверхности.

Так, авторы патентов [21,22] в своих работах рассматривают применение рельефных микроструктур с точки зрения оптического устройства для защиты от подделок, несанкционированных манипуляций. В настоящее время защита продукции в целом является хорошо разработанным и перспективным направлением. Потому как ранее широко применяемая технология с использованием голограммам утратила свою актуальность. В эпоху нового времени исследуемыми объектами стали новые устройства с изменяющимися оптическими свойствами. Они отличаются тем, что их вид изменяется при изменении угла наблюдения или освещения. Также особый микрорельеф поверхности может использоваться в дисплеях и оптоэлектронных устройствах [1], который позволяет повисеть световую эффективность, снизить отражение от поверхности и увеличить контраст.

В свою очередь, микроструктуры с регулярным поверхностным микрорельефом разрабатываются для смачивания твердой поверхности полярными жидкостями. Регулярно пористые мембраны предназначены для фильтрации жидких и газовых смесей [5]. Данные микроструктуры

находят свое широкое применение в составе элементов микросистемной техники.

Многие проблемы биологии и медицины не обходятся без конструкционных решений, в частности в стоматологии. Так, метод дентальной имплантации, о которых говорится в работах [18,31] считается общепринятой методикой замещения дефектных зубов человека. На сегодняшний день существует весьма большое количество конструкционных вариантов внутрикостных имплантатов. Обеспечить необходимый рельеф на поверхности имплантата можно за счет пескоструйной обработки, где рельеф зависит от размера абразивных частиц, а степень упрочнения – от их формы. Для упрочнения поверхностного слоя имплантата авторы работы [11] применили округлые частицы абразива, потому как они воздействуют на поверхность металла более равномерно, чем остроугольные. Под ударным воздействием частиц увеличивается плотность дислокаций, что говорит об упрочнении поверхностного слоя имплантата.

Микроигла, своего рода микроустройство, о которой говорится в работе [41] в качестве системы доставки лекарств с 1990-х годов. Она может быть изготовлен из кремниевых, металлических, полимерных и керамических материалов. Широкий спектр биофармацевтических препаратов доставляется в кожу, особенно над молекулой, которая не может пройти через роговой слой. Микроигла вызывает меньшую боль и увеличивает абсорбцию лекарств на порядки по сравнению с шприцем для подкожных инъекций. Сообщалось о нескольких опубликованных статьях за десятилетие, демонстрирующих большой прогресс в разработке, производстве и их применении.

Микроиглы, то есть минимально инвазивные трехмерные микроструктуры, проникающие в роговой слой, вызывающие относительно небольшую или нулевую боль, были изучены как привлекательные терапевтические средства для трансдермальной доставки

лекарств в работе [35]. В последние годы изготовление микроигл с использованием биополимеров, таких как полисахариды и белки, пробудило воображение ученых благодаря их признанной биосовместимости, биоразлагаемости, простоте изготовления и устойчивому характеру. Благодаря широкому диапазону функциональных групп, полисахариды и белки позволяют конструировать и готовить материалы с настраиваемыми свойствами и функциональными возможностями. Следовательно, эти микроиглы на основе биополимеров делают революционный шаг, предлагая большой потенциал не только в приеме лекарств, но также в ощущении и реакции на физиологические раздражители. В исследовании дан критический и всесторонний обзор полисахаридов и белков, используемых при разработке и конструировании микроигл. В настоящее время обсуждается потенциал и проблемы использования этих матриц для доставки лекарств, вакцин и других молекул. Полисахаридные и белковые микроиглы предполагают будущие достижения и клинический перевод этих платформ в качестве следующего поколения систем доставки лекарств.

В настоящее время на смену традиционным, газоразрядным лампам приходят полупроводниковые источники освещения. Однако, светодиодные кристаллы обладают низкой светоотдачей. В связи с этим, для многих ученых встает вопрос о способах повышения эффективности вывода света при изготовлении светодиодных кристаллов. Так, в научной работе [7] авторы предлагают увеличить эффективность вывода света путем создания специальной сложной морфологии на светоизлучающей поверхности n-GaN. В данной работе авторам удалось получить сложную морфологию за счет сформировавшихся на поверхности конусов размером 1–1,5 мкм, что приводит к увеличению эффективности светоотдачи в 2-3 раза.

С другой стороны, микрокристаллы были получены в работе [13], которые в последующем могут применяться в микроскопии в роли

кантилеверов и зондов. Полученные в работе микрокристаллы имеют нитевидную форму, пентагональную огранку, а также обладают ступенями роста. Данная морфология поверхности интересна для исследований в механохимии.

В настоящее время одним из недостатков электролизеров является их высокое энергопотребление. Для решения данной проблемы есть необходимость в снижении напряжения. Этого можно добиться за счет увеличения поверхности электродов. В свою очередь, в научном исследовании [19] предлагается увеличить поверхность за счет получения никелевого покрытия с развитой поверхностью. В данной работе были сформированы дендритные отложения, обладающие хорошей адгезией со основой, при этом обладающие высокой пористостью до 79%. В щелочном электролите пористый слой никеля позволяет снизить перенапряжение восстановления водорода и выделения кислорода в электродных процессах.

Топливные элементы с протон обменной мембраной (PEMFC) были определены как одна из наиболее перспективных систем возобновляемой энергии для использования в автомобильной промышленности. Однако из-за различных погодных условий по всему миру, PEMFC должны быть стабильными для работы в этих переменных условиях. Одним из недостатков PEMFC считается, прогрев автомобиля, когда низкий уровень гидратации в PEMFC может привести к низкой производительности топливного элемента. В научном исследовании [48] была изготовлена протон обменная мембрана (PEM) с регулярными микро структурированными элементами. Эти микро структурированные мембраны были включены в МЭА и проанализированы на их устойчивость к переносу мембран, протонов и кислорода. Данные элементы были испытаны в различных условиях: при имитации запуска автомобиля, при нормальных и горячих рабочих условиях. Было установлено, что микро

структурированные РЕМ улучшают рабочие характеристики по сравнению с плоскими РЕМ как при запуске, так и в горячих условиях.

Последние результаты исследований и текущая исследовательская деятельность в области органической нелинейной оптики (НЛО) суммированы, и основные проблемы обсуждаются в работе [54] с акцентом на молекулярную инженерию материалов в нано размерном масштабе. В работе представлено общее введение в область органических и структурированных органических нелинейных оптических материалов, а также недавние основные моменты применения в устройствах материалов, которые переопределяют в области применения органических НЛО. Предоставлен обзор структурированной органической области НЛО с особым акцентом на конкретные преимущества, которые должны быть получены, и новые проблемы, связанные со структурированными материалами в нано размерном масштабе, которые позволяют создавать новые оптические устройства. Возможны применения по сравнению с более традиционными органическими НЛО. Кроме того, в работе показано, как систематическое изучение структурированного органического НЛО может объединить традиционные науки и нано науку и дать представление о структурированном органическом НЛО как важнейшей основе для дальнейшего развития нано фотоники, нано науки и технологий.

Полимеры становятся неотделимыми от стратегий иммобилизации биомолекул и биосенсорных платформ. Их первоначальная роль в качестве электрических изоляторов постепенно заменяется их электропроводящими способностями, что открывает новую и широкую область применения. Кроме того, последние достижения в области диагностических чипов и микро флюидных систем в сочетании с требованиями технологий массового производства привели к необходимости замены стекла полимерными материалами, которые более подходят для производства с помощью простых производственных процессов. В частности, проводящие

полимеры особенно пригодны для разработки электрохимического биосенсора для обеспечения иммобилизации биомолекул и для быстрого переноса электронов. Ожидается, что комбинация известных полимерных субстратов, а также новых трансдуцирующих и биосовместимых интерфейсов с нано биотехнологическими структурами, такими как наночастицы, углеродные нанотрубки (УНТ) и нано инженерные «умные» полимеры, может генерировать композиты с новыми и интересными свойствами, обеспечивая более высокую чувствительность и стабильность иммобилизованных молекул, что составляет основу для новых и улучшенных аналитических устройств для биомедицинских и других применений. работе [38].

Подводя итог представленному анализу, можно сделать вывод о том, что рельефные нано- и микроструктуры являются объектами для изучения многих ученых. Данные структуры находят свое применение как в медицине, машиностроении, химии, электронике и многих других отраслях науки и техники. Существует большой спектр методов получения покрытий с регулярным микрорельефом. Об этих методах пойдет речь в следующем разделе.

1.2 Способы получения рельефных нано- и микроструктур металлов и их оксидов

В связи с тем, что нано – и микрообъекты интересны для изучения многих исследователей, существует достаточно большой спектр методов их получения. Например, термическое испарение, лазерное распыление, а также химическое осаждение из газовой фазы [23]. В данном разделе пойдет речь о разнообразии методов получения рельефных нано- и микроструктур, об их преимуществах и недостатках.

Металл оксидные наноструктуры вызвали значительный научный интерес, главным образом из-за их уникальных характеристик при наноразмерных измерениях по сравнению с объемными или одночастичными видами. Как правило, отличительная электронная структура определяет конкретные металлические, полупроводниковые или изоляционные характеристики металл оксидных наноматериалов. Методы синтеза классифицируются на основе процессов, вовлеченных в наночастицы формирования, и широко классифицируются как восходящие или нисходящие. Большинство обычно исследуемых методик нисходящего и нисходящего методов синтеза наноструктур на основе оксидов металлов подробно обсуждаются в работе [59]. Наночастицы, изготовленные методом «снизу вверх», строятся атом за атомом, молекула за молекулой или кластер за кластером. Будет видно, что сложные и тонкие наноструктуры, изготовленные с помощью восходящих методов, трудно достичь обычными нисходящими процессами.

Авторы в работах [21,22] рассматривают новые устройства для защиты оригинальных материалов от подделок, имеющие новые оптические свойства за счет поверхностных структур. Для их изготовления использовалась так называемая технология рифления мономеров. Она основывается на фазовом разделении специальных смесей, нанесенных на подложку, которое индуцируется сшиванием, например, при облучении УФ-излучением. Последующее удаление несшитых компонентов приводит к формированию структуры с определенным рельефом поверхности. Данные устройства, разумеется, актуальны. Но данный способ получения рельефной микроструктуры для металлических покрытий не предоставляется возможным.

Для формирования особого микрорельефа на подложках для оптических и электрооптических устройств в основном применяют метод натирания, либо обработкой алмазным резцом. В работе [1] авторы рассматривают иной метод, который заключается в деформации подложек

с нанесенным на них металлическим покрытием. В зависимости от вида деформации, температуры, последующей выдержке подложки могут образоваться различные микрорельефы: синусоидальные, треугольные, рандомизированные. Однако, недостатком данного метода является невозможность обеспечения одинаковой глубины и периодичности микрорельефа.

В автомобилестроении с каждым годом требуется создание деталей из новых материалов, имеющие высокие показатели в физико-химических, технологических, эксплуатационных свойствах. Безусловно, создать целиком деталь из нового материала, которая бы отвечала всем поставленным требованиям – довольно трудоемкий и дорогостоящий процесс. Поэтому в настоящее время достаточно получить покрытие на изделии с определенными свойствами. Один из методов получения таких покрытий – электроискровое легирование (ЭИЛ) [28]. Данный метод основан на протекающем электроэрозионном процессе между катодом и анодом. Авторы работы [10] исследовал формирование оксидов в Ni-Al покрытии, полученном ЭИЛ стали 20X13. Данный метод имеет ряд преимуществ, таких как высокую адгезию покрытия с основой, возможность использования любых проводниковых материалов. Но покрытие, полученное при данном методе, имеет локальное формирование оксидов, и только после третьего цикла испытаний заметно более рельефное выделение в структуре включений столбчатых кристаллитов, что является недостатком данного метода.

Одним из широко применяемых методов формирования покрытий считается электроосаждение. Так, в работе [12] изучено влияние легирования атомами бора сплавы на основе никеля. Исходя из данного исследования следует отметить, что легирование бором до 1 % приводит к увеличению дисперсности получаемых структур и к формированию мелкокристаллической структуры.

Никелевые покрытия за счет высоких магнитных свойств применяют в микроэлектронике. Но не каждая наноструктура никеля обладает данными свойствами. Так, авторы работы [57] синтезировали наноконусы никеля путем одношагового электроосаждения без матрицы с добавлением этилендиамин дигидрохлорида в раствор никелирования (H_3BO_3 и раствора NiCl_2). Полученные никелевые наноконусы растут преимущественно вдоль направления $\langle 011 \rangle$ с очень острыми концами. Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации этилендиамин дигидрохлорида увеличивается число и рост наноконусов никеля, а следовательно, и магнитные свойства покрытия.

Также электроосажденные сплавы на основе никеля используют в качестве защиты от коррозии деталей. Эти покрытия могут использоваться в качестве подслоя органических покрытий, и их характеристики могут существенно влиять на эксплуатационные характеристики. В работе [37] рассмотрено влияние плотностей тока и количество нанесенных слоев на микротвердость, морфологию, и шероховатость поверхности из сплава Zn-Ni. Как показали результаты исследований, чем выше становилась плотность тока, тем ниже становилось содержание никеля в покрытии. Результаты электроосаждения позволили получить многослойное покрытие с тонкой морфологией поверхности.

Методом электроосаждения также была получена рельефная морфология поверхности в работе [13]. В качестве анода была использована пластина из серебра марки Sr99,9 , в качестве катода была использована нержавеющая сталь 12X18H9T, предварительно на которую нанесли покрытие из нитрида титана ионно-плазменным напылением. В результате были сформированы нитевидные кристаллы серебра, обладающие пентагональной симметрией со ступенями роста. Однако, одинаково упорядоченных кристаллов в покрытии не наблюдалось. Более того, было отмечено наличие трещин вдоль кристаллов, не заостренность

конца. К тому же электроосаждение проводилось в течении 1,5 часа, что является длительным процессом.

В научном исследовании [19] для получения никелевых покрытий с развитой поверхностью был также предложен метод электроосаждения, который происходил в два этапа. Сначала был нанесен первый слой никеля толщиной 10 мкм, затем второй. Для каждого из этапов электроосаждения использовался различный электролит. Было определено оптимальное значение плотности тока, при котором формируется подобная нам морфология поверхности – 200 А/м². Осаждение производилось минимум 30 минут, что является энергоемким процессом. В результате второго этапа осаждения было сформировано покрытие, состоящее из дендритных кристаллов, представляющих собой структуру с высокой пористостью 79%. В результате проведения данного электроосаждения были сформированы упорядоченные кристаллы, однако особым рельефом поверхности они не обладали.

Одним из методов формирования рельефной поверхности является метод жидкостного химического травления. В научном исследовании авторы работы [7] предлагают использование данного метода в смешанном растворе гидроксида калия и пероксодисульфата калия для формирования рельефной морфологии на поверхности n-GaN, после лазерного отделения сапфировой подложки. Травление производилось в течение 7, 15 и 30 минут. Стоит отметить, что только при 15 минутах на поверхности сформировались конусы, размером 1 – 1,5 мкм. А с увеличением времени травления и концентрации гидроксида калия морфология поверхности из конусообразной формы превратилась в шаровидную. Данный метод достаточно энергоемок, и как показали результаты исследования, не всегда позволяет получить рельефную морфологию поверхности с одинаково ориентированными кристаллами. Поэтому в нашей работе для получения никелевых покрытий данный метод не рассматривается.

Регулярно пористые мембраны, которые находят свое применение для фильтрации жидких и газовых смесей, изготавливаются из моно- и поликристаллического кремния, и полимерных материалов. В качестве второго компонента часто используют полиимид. Формирование регулярных поверхностных и пористых полиимидных микроструктур происходит с использованием методов литографии и плазменного травления [5]. В свою очередь, для изготовления трехмерных микроструктур в исследовании [52] был применен метод электронно-лучевой литографии и сухого травления. Применение данных структур может быть реализовано в основном в микрооптике с размерами элементов в диапазоне микрометров и ниже.

Так, в работе [3] авторы исследовали зависимость скорости охлаждения различных сталей на формирование дендритных структур, имеющих регулярное строение. В работе использовались Сталь 20Л, Сталь 45Л, Сталь 60Л, Сталь 35ХМНЛ, Сталь 110Г13Л, скорость охлаждения составляла 500 °С/с. В результате исследования на всех сталях дендритные кристаллы сформировали плотноупакованные дендритные каркасы в независимости от скорости охлаждения, также было отмечено, что такое формирование структур подчиняется принципу геометрического подобия.

В научной работе [16] предложен иной способ получения периодических микро- и наноструктур. Методом Чохральского выращены монокристаллы LiNbO_3 , легированных Gd. Диаметр монокристаллов составлял от 30 до 42 мм, длина цилиндрической части от 60 до 70 мм. Для определения структуры полированные пластины сначала были протравлены в смеси HNO_3 и HF. В результате данного исследования были выявлены периодические структуры с шагом от 10 до 100 нм.

В работе [53] изучается изготовление периодических микроструктур на чистом алюминии. Треугольные и столбopodobные структуры в научной работе изготавливаются с использованием наносекундной импульсной прямой лазерной записи и пикосекундной

импульсной прямой лазерной интерференционной картины соответственно. Изменяя параметры процесса (флюенс лазера, перекрытие импульсов, размер рисунка и геометрию), получают структуры с различной глубиной и соответствующими параметрами шероховатости. Влияние различных получающихся морфологических параметров на смачиваемость изготовленных конструкций исследуется с помощью статического измерения угла контакта.

В научном исследовании [39] была получена рельефная морфология поверхности, однако одинакового расположения не было получено. Микрорекристаллы ZnO с гексагональной морфологией синтезировались быстрым и легким гидротермальным путем, используя гексаметилентетрамин (НМТА) в качестве восстановителя и гидроксилпропилметилцеллюлозу (НРМС) в качестве агента, направляющего морфологию. В отсутствие ГПМЦ образуются микрорекристаллы ZnO в форме гексагональных стержней, тогда как гексагональный стержень и оба концевых открытых гексагональных стержнеобразных структуры получают в присутствии различных количеств ГПМЦ. Синтезированные микроструктуры ZnO изучены с помощью рентгеновской дифракции, СЭМ и флуоресцентного спектроскопического исследования. Фотокаталитическая активность микрорекристаллов исследована путем мониторинга фотохимического разложения метиленового синего. В исследовании было обнаружено, что каталитическая эффективность гексагональных микрорекристаллов ZnO с двумя концами в форме открытого конца выше, чем у других структур ZnO.

Лазеры используются для модификации полимерных материалов. В работе [34] несколько кусков поликарбоната (ПК) экспонировались эксимерным лазером ArF, 193 нм, при различных дозах ультрафиолетового излучения от 10 до 100 Дж / см² с частотой 50–500 мДж / импульс при частоте следования импульсов 10 Гц. В результате исследования

морфологии ПК было исследовано, что конические дефекты создаются на поверхности полимера, чтобы расти в направлении, противоположном направлению лазерного облучения. Он увеличивает поверхностную абсорбционную способность материала в зависимости от геометрии конической микроструктуры, индуцированной лазером ArF. Также было выполнено измерение угла контакта, чтобы определить гидрофильность облученного полимера при различных когерентных дозах. В работе показано, что угол контакта образцов ПК, подвергающихся воздействию ArF-лазера, существенно изменяется при дозе ультрафиолета ниже $7 \text{ Дж} / \text{см}^2$.

В работе [61] основное внимание уделяется применению пламени для синтеза наноструктур на основе оксида переходного металла (ТМО). Он содержит тенденции, события и последние достижения в области синтеза пламени. Они являются одними из самых востребованных наноматериалов благодаря своим уникальным свойствам. Было показано, что при простом преобразовании объемного материала в крошечные структуры может произойти замечательная модификация их свойств относительно их объема. Кроме того, изменение элементного состава нано- и микронных структур из его объемного материала может значительно улучшить свойства материала, способствуя многим инновационным применениям. Исторически, пламя использовалось для синтеза в промышленном масштабе. Эти процессы пламени вводят исходный материал в форме аэрозольный или пламенный аэрозольный пиролиз. Эти методы привели к синтезу агрегатов и порошков, состоящих из цепочечных сфероидальных первичных частиц. Совсем недавно было показано, что манипулирование некоторыми параметрами (например, химией и температурой пламени, введением исходного материала и т. д.) может привести к синтезу в пламени с уникальной морфологией и размерностью. Недавние исследования привели к синтезу пламени более экзотических ТМО, включая ядро-оболочку и хорошо смешанные ТМО.

Четко определенные микроструктуры ZnO с различными размерами и формами были успешно синтезированы с помощью простого пути водного раствора с использованием хлорида цинка и гидроксида натрия в качестве реагентов, триэтаноламина (ТЕА) в качестве модифицирующего агента в научной работе [50]. Рентгенограмма показала, что полученные микрокристаллы ZnO имели структуру вюрцита. Изображения сканирующей электронной микроскопии показали, что цветочно-подобные пучки ZnO состоят из нескольких призматических или лепестковидных ветвей, которые в дальнейшем можно охарактеризовать как монокристаллы в природе и преимущественно растут вдоль [0001]. Кроме того, неравномерная адсорбция ТЕА на плоскости (0001) растущего кристалла ZnO приводит к сужающемуся признаку ветвей, которые по внешнему виду очень напоминают лепестки цветка. В следующем научном исследовании [46] микрошпиндели ZnO со средним диаметром 200 нм и длиной около 1 мкм были успешно синтезированы также путем простого раствора при низкой температуре. Были получены микрошпиндели ZnO в синтезированной форме представляющие собой монокристаллы также со структурой вюрцита и предпочтительным направлением роста [0001]. Наблюдалось сильное видимое излучение с центром при 423 нм и слабое излучение при 484 нм, что может быть связано с дефектами, связанными со структурами. Полученные структуры в обоих случаях могут найти потенциальное применение в электронной и оптоэлектронной областях.

Влияние концентрации, температуры и типа предшественника на изготовление удлинённых нано- и микроструктур ZnO было всесторонне исследовано [49]. Аналитические исследования, такие как СЭМ и статистический анализ вытянутых нано- и микроструктур ZnO, дали широкую информацию о поведении роста и окончательной геометрии. Различные температуры для образования 1 D ZnO ясно показали, что были получены гексагонально выращенные наностержни ZnO. Особенно низкие дифракционные характеристики кристаллов при низкой температуре (55 °

С) подразумевают, что для образования нано- и микростержня ZnO требуются некоторые минимальные условия для образования эффективного фотокатализатора. Все исследования подтвердили удлинение, которое проводится различными начальными концентрациями. Поскольку температура была признана главным фактором, влияющим на морфологию и последовательность поверхности, что проявляется в кристалличности, морфологии и фотокаталитических результатах, авторы работы систематически суммировали условия роста нано- и микроструктур ZnO из одного и того же предшественника.

В обзорной статье [32] описываются современные методологии, в основном маршруты самосборки, которые на практике используются для изготовления фотонных кристаллов (ПК) для современных приложений. Самосборка коллоидных строительных блоков представляет собой эффективный, доступный и настраиваемый подход к изготовлению различных фотонных материалов желаемой формы и площади поверхности. Из-за простоты изготовления и управляемых факторов производительности ПК стали потенциальной платформой для проектирования и разработки оптических устройств с желаемыми характеристиками, такими как фотонная запрещенная зона, высокий коэффициент отражения/пропускания, низкие потери и генерация в видимом диапазоне длин волн. Для разработки оптоэлектроники и оптической системы следующего поколения предпринимаются значительные усилия для изучения новых и экономически эффективных методов изготовления для проектирования и разработки платформы 3D-ПК. Проблемы, потенциальные альтернативы и перспективы самосборных 3D-ПК также обсуждаются в данной статье.

Как указывалось ранее, трехмерные наноструктуры применяются в качестве зондов и консилеров. Так, в работе [60] было экспериментально исследовано образование углеродных и металлооксидных наноструктур на молибденовых зондах, вставленных в противоточное кислородно-

топливное пламя. Положение пламени и диаметр зонда варьировались для достижения контролируемого роста углеродных и металлооксидных наноструктур в топливной и обогащенной кислородом зонах пламени. Зонды диаметром 1 мм были введены в пламя на различных высотах, начиная от верхней зоны, богатой углеводородами на топливной стороне пламени, до зоны, богатой кислородом на окислителе. В верхней зоне пламени, богатой углеводородами, образовались слои с высокой плотностью углеродных наноразмерных слоев (ЧПУ) и нитевидные структуры, содержащие ленточные формы и прямые нановолокна. Образование углеродных микроволн наблюдалось на топливной стороне ближе к фронту пламени. Структуры, образованные в окислительной части пламени, состояли из оксидов молибдена. Канальные структуры MoO₂ микронного размера были сформированы на стороне окислителя вблизи фронта пламени. В микро-каналы имели прямоугольную и квадратные рамы формы; они были полностью полыми, закрытыми и полуоткрытыми с небольшой круглой полостью на концах. Применение зондов диаметром 0,75 и 0,25 мм привел к образованию впечатляющих трехмерных структур с уникальными и четкими морфологиями.

В течение многих лет научное сообщество верило в многообещающее будущее для углеродных нанотрубок для различных применений в таких разнообразных областях, как армирование полимеров, адсорбция, катализ, электроника и медицина. Промышленное производство углеродных нанотрубок и волокон и последующая доступность, и снижение цены сделали это видение осуществимым. В последние годы несколько продуктов из углеродного наноматериала продавались крупными химическими компаниями. В работе [45] представлена обширная характеристика типичного набора коммерчески доступных углеродных наноматериалов. Особое внимание было уделено их качеству, т.е. наличию металлических или углеродистых примесей, а также однородности и структурной целостности.

В другом исследовании [51] традиционная изотермическая технология использовалась для изучения влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на микроструктуру пироуглерода. Оптическая микроскопия с поляризованным светом, СЭМ и спектроскопия комбинационного рассеяния были использованы для анализа текстур пироуглеродов в чистых углеродных композитах, в совмещенных углеродных нанотрубках/углеродных композитах и углеродных композитах, легированных многостенными УНТ. Испытания исследования показали, что, условия осаждения в этом исследовании приводят к типичному гладкому типу пироуглерода с ламинарным типом в чистых углеродных композитах, пироуглероды в двух других композитах проявляют микроструктуру грубого ламинарного типа, что указывает на то, что УНТ способствуют образованию высоко текстурированного пироуглерода. Такое воздействие УНТ может быть приписано следующим двум сторонам: с одной стороны, механизм роста в образовании пироуглерода, и, с другой стороны, их π -орбитали будут притягивать молекулы с аналогичными гибридизированными атомными орбиталями силами Ван-дер-Ваальса, чтобы сформировать упорядоченно сложенные слои.

В работе [33] представлена последовательность процессов для изготовления ультратонких перфорированных мембран, подвешенных в полимерных рамках. Наноимпринтная литография использовалась для импринтинга массивов столбов высокой плотности в двойной слой, состоящий из 300 нм водорастворимого PVP и 2–3 мкм СОС, последовательно нанесенных методом центрифугирования на кремниевую пластину. После этапа RIE по удалению остаточного слоя и 3D-печати кадров PLA на структурированную пленку СОС узлы высвобождались из пластины путем растворения жертвенного нижнего слоя PVP в воде. Подвесные мембраны были разработаны в качестве подложек для последовательной белковой кристаллографии, где небольшие количества микрокристаллов белка осаждаются на мембране и отделяются от большей

части их маточного раствора посредством функции просеивания мембран (блоттинга). После погружения в жидком азоте кристаллографические данные последовательно собирают с отдельных кристаллов, используя рентгеновские лучи синхротронного или фемтосекундного рентгеновского импульсов рентгеновского лазера на свободных электронах. Предварительные эксперименты подтвердили, что подложки позволяют собирать качественные кристаллографические данные с высоким разрешением, используя преимущества адекватного жидкостного блоттинга, высокой стабильности и низкого взаимодействия рентгеновских лучей.

Высококачественные композиты $MnO_2/MnCo_2O_4$ были успешно синтезированы одностадийным процессом сжигания раствора при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе в исследовании [62]. Исследовано влияние количества глицина и молярных соотношений Mn/Co на фазовый состав, морфологию и электрохимические свойства продуктов. Подготовленные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и методов Брунауэра-Эммета-Теллера. Исходя из оптимального молярного соотношения топливо/окислитель, продукты преобразованы из шпинели $MnCo_2$, гранулированные агрегаты O_4 превращаются в смесь композитов $MnO_2/MnCo_2O_4$ с увеличением молярных соотношений Mn/Co . Электрохимии производительность подготовленных различных образцов оценивали и сравнивали с помощью циклической вольтамперометрии и заряда-разряда в $2,0\text{ M KOH}$ раствором электролита. Электрохимические измерения показали, что $MnO_2/MnCo_2O_4$ демонстрирует оптимальные электрохимические характеристики при молярном соотношении $Mn: Co: \text{глицин}$ $3:4: 31,5/9$. Максимальная удельная емкость 497 Ф/г достигается при плотности тока $0,5\text{ A/г}$ (или 312 F/г при 10 A/г). Высокие электрохимические характеристики можно

объяснить многочисленными нанопорами, большой удельной поверхностью и синергетическим эффектом MnO_2 и шпинели MnCo_2O_4 .

Новый и равномерный одномерный (1D) головастик-образный Cu наноструктуры с монокристаллической природой были успешно изготовлены в больших масштабах с использованием удобного химического восстановительного процесса с помощью микроволн в отсутствие каких-либо поверхностно активных веществ [40]. Продукты в синтезированной форме характеризуются рентгеновской дифракцией, энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией, полевой эмиссионной электронной микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, выбранная область электронной дифракции и УФ-видимой спектроскопии. Изображения показали, что подготовленные нанотапполи Cu имеют гексагональные пластинчатые головки с размером ребер 600 – 800 нм и проволочные хвосты длиной 4–6 мкм с диаметрами средней части 100 – 200 нм. На чистоту и морфологию кристаллов меди большое влияние оказывает концентрация гексаметилентетрамина и аскорбиновой кислоты, что достигается тщательным контролем условий эксперимента. В работе также обсуждается возможный механизм формирования наноструктур Cu в форме головастика.

Как видно из приведенного анализа литературы, существует большой спектр получения покрытий с особым рельефом поверхности. Каждый из описанных методов имеет как положительный, так и отрицательные моменты. Так, методом электроискрового легирования есть возможность получения регулярной структуры, но не обладающей особым рельефом поверхности. Методом химического травления формируются кристаллы, обладающие пентагональной симметрией со ступенями роста, однако без определённого упорядочения. Некоторые методы включают в себя совокупность технологических приемов, что является длительным, энергоёмким и экономически не выгодным процессом.

Из всего многообразия методов для нашего диссертационного исследования был выбран метод электроосаждения. Он является достаточно простым в использовании, даёт возможность исследовать металлы и их оксиды, а с экономической точки зрения - выгоден, что является большим преимуществом перед другими методами.

В качестве объекта нашего исследования являлись никелевые покрытия. Никель имеет ряд преимуществ благодаря своим свойствам, таким как высокая износостойкость, твердость, коррозионная стойкость, электропроводность. Последнее во многом определяет применение никелевых пленок в микроэлектронике, в технологиях считывания данных, в магнитных датчиках и устройствах. Однако, наряду с положительными свойствами, существует вероятность возникновения слабой адгезии никеля с основой, на которую он наносится. Поэтому в нашем диссертационном исследовании необходимо было получить рельефную нано- и микроструктуру, а также высокую адгезию покрытия с подложкой.

По первому разделу можно сделать следующие выводы: был проведен аналитический обзор и патентный поиск по теме исследования, также было рассмотрено применение покрытий с регулярным микрорельефом в научных целях и промышленно производстве, а также возможные методы их получения.

О методике получения никелевых покрытий и методах их исследования, применяемых в настоящей работе, пойдет речь в следующем разделе.

2 Методика получения и методы исследования никелевых покрытий с особым рельефом поверхности

2.1 Методика получения

В настоящее время большой интерес у многих ученых вызывают нано- и микрообъекты с развитой поверхностью. Данный интерес обусловлен особыми свойствами и характеристиками таких объектов. Как известно [4, 9, 30, 42] микро- и нанообъекты находят свое применение абсолютно в любой области науки и техники. Они встречаются в магнитных датчиках, в материнских платах, в отражательных устройствах. В химии, в частности катализе широко применяются металлические покрытия, имеющие развитую поверхность. Безусловно, для получения таких объектов и покрытий из них существуют особые подходы и методы получения.

На одном из таких методов остановимся подробнее.

2.1.1 Теоретические основы электроосаждения

В рамках данного диссертационного исследования был использован метод электроосаждения, о котором пойдет речь в данном пункте раздела.

Метод электроосаждения с точки зрения получения нано- и микроструктур, покрытий из них считается одним из самых часто применяемых. Это связано с тем, что данный способ не требует высоких экономических затрат, он прост и результативен.

Метод электроосаждения заключается в получении металлического осадка в виде кристаллов или покрытий на проводящей поверхности под

воздействием электрического тока [29]. Погрузив электрод, имеющий металлическую природу, в раствор электролита, который содержит ионы металла, возможен переход ионов металла с поверхности электрода в электролит и наоборот. Таким образом, на границе раздела металл – раствор протекают электрохимические реакции, в результате чего поверхность электрода приобретает заряд [14].

Под воздействием электрического поля ионы двигаются направленно (рисунок 1). В цепи возникает электрический ток, при протекании которого через раствор электроосаждения на границах раздела раствор – подложка происходят химические реакции: восстановления и окисления.

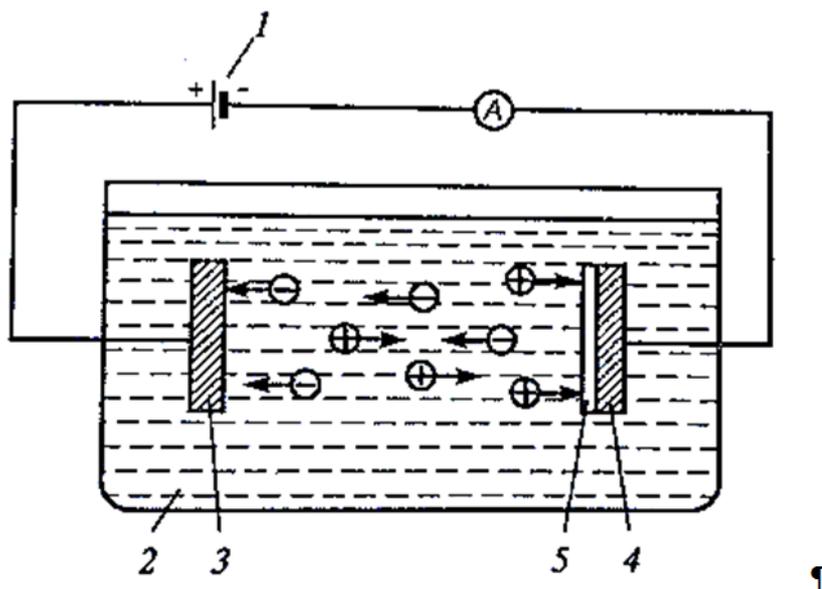


Рисунок 1 – Схематичное изображение электролиза, где 1 – источник тока; 2 – раствор для электроосаждения; 3, 4 – электроды; 5 – образующееся покрытие [14]

Методика электроосаждения состоит не только в протекании самой электрохимической реакции, но, и также в особенностях приготовления электролита, в выборе и подготовке электродов.

2.1.2 Методика приготовления никелевого электролита

Выбор электролита занимает одну из самых важных ролей при проведении электроосаждения, потому как его состав определяет морфологию и полученные свойства покрытия. Обязательно, электролит должен содержать ионы осаждаемого вещества. Для придания определенных свойств покрытию также добавляют всевозможные ингибирующие вещества.

В нашей работе использовался основной компонент – это 7-водный сульфат никеля – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и вспомогательный - хлорид кальция – CaCl_2 (рисунок 2).



Рисунок 2 – Внешний вид порошков $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и CaCl_2

Для приготовления электролита сначала необходимо нагреть 250 мл дистиллированной воды до $50\text{ }^\circ\text{C}$, после чего добавить 105 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и выдержать его при данной температуре до полного растворения. Затем добавить в раствор порошок хлорида кальция (CaCl_2). В связи с тем, что гранулы порошка CaCl_2 медленно растворяются в водном растворе сульфата никеля, приготовленная суспензия была обработана

ультразвуком не менее 3-х раз в течение 12 минут. После чего электролит был готов для проведения электрохимической реакции (рисунок 3).

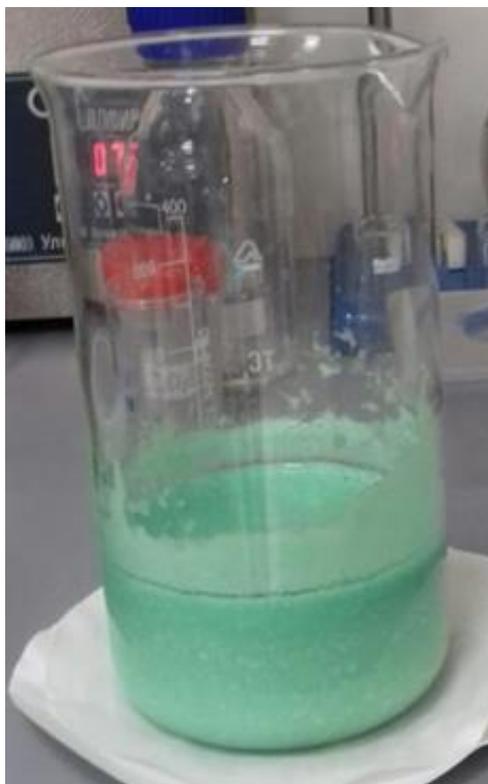


Рисунок 3 – Внешний вид электролита

2.1.3 Методика электроосаждения никеля

Электроды, используемые для электроосаждения, первоначально подвергаются очистке с применением следующих операций:

1. Анод (пластина из металла) помещается в раствор азотной кислоты на 5-7 секунд, после чего промывается дистиллированной водой и высушивается. В данной работе в качестве анода служила пластина из 99,9 % никеля.

2. Катод, им может являться пластина из металла, микросетка, пористый материал и др., тщательно обезжиривается, например изопропиловым спиртом, затем промывается дистиллированной водой в

течение 6 минут и высушивается. В данной работе в качестве катода использовались сетка и пластина из нержавеющей стали марки 12X18Н10, а также пластина из металлургической меди.

Подготовленные анод и катод устанавливаются в электролитическую ячейку. Электролитическая ячейка подключается к потенциостату, который связан с компьютером. В работе мы использовали потенциостат-гальваностат Р-50 фирмы Elins (рисунок 4).



Рисунок 4 – Потенциостат Elins

После завершения электроосаждения, катод необходимо аккуратно изъять из электролитической ячейки, затем промыть дистиллированной водой и высушить. Промыть необходимо несколько раз, так как на образце могут остаться частицы электролита. Просушить катод необходимо по всему периметру, для получения более качественных микроскопических исследований.

С целью поддержания постоянной температуры электролита в процессе электроосаждения использовали термостат ВТ-8 (рисунок 5).



Рисунок 5 – Общий вид установки для получения электролитического никеля

Выбор материала подложек, технологических режимов электроосаждения, их влияние на формирование никелевых покрытий подробно описано в третьем разделе.

2.2. Методы исследования никелевых покрытий, применяемые в работе

После проведения электроосаждения были проведены рентгеноструктурные исследования и исследования морфологии поверхности электроосажденного никеля. Образцы исследовались на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000, сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO и электронных микроскопах Carl Zeiss Sigma и JCM-6000.

2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ – дифракционный метод исследования структуры вещества. Основой данного метода является дифракция рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке. Основной задачей рентгеноструктурного анализа служит определение симметрии кристалла, параметров элементарных ячеек, длин связей и углов между атомами [25].

Как сказано из источника [24]: «Методом рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, неорганические и органические соединения, полимеры, жидкости и газы и т.д. Благодаря своей универсальностью, простотой и сравнительно недорогой стоимостью данный анализ является одним из часто применяемых методов определения структуры вещества на сегодняшний день».

Схематичное изображение дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке представлено на рисунке 6.

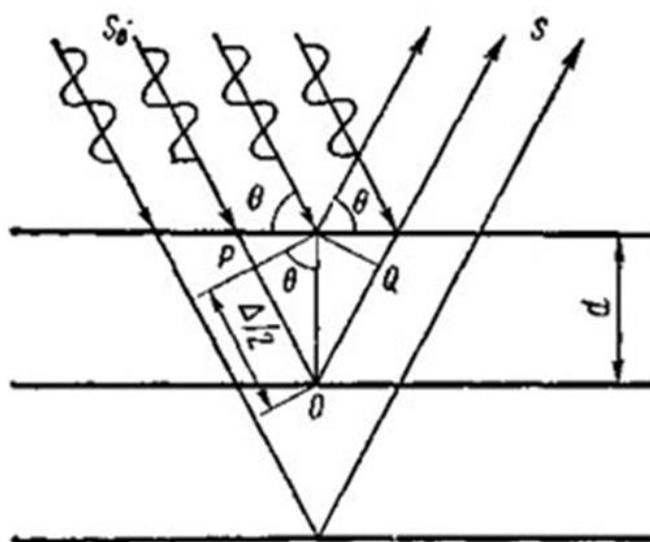


Рисунок 6 - Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке [8]

Пучок рентгеновских лучей S_0 , падающих на кристалл под определенным углом скольжения θ , рассеивается его атомами. Дифракционные максимумы регистрируются на фотопластинке. Материал анода определяет длину волны λ , любому значению d_{hkl} соответствует угол θ . Измерив θ , находят межплоскостное расстояние для плоскостей в решетке [8].

В рамках диссертационного исследования мы использовали рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD7000 (рисунок 7).



Рисунок 7 - Shimadzu XRD7000

Рентгеновский дифрактометр в отличие от рентгеновских камер имеет большую точность и чувствительность. Детектором в рентгеновском дифрактометре являются счётчики квантов. Принцип получения дифракционной картины образца устроен следующим образом: счётчик передвигается в момент измерения и регистрирует попавшую в него энергию излучения за некоторый промежуток времени. В отличие от рентгеновских камер момент получения информации в рентгеновском дифрактометре может быть полностью автоматизирован [27].

2.2.2 Микроскопические исследования

На данный момент электронная микроскопия является основным методом исследования строения нано - и микроструктур. Её достоинствами служат: широкий диапазон увеличений, большая глубина фокуса, возможность проведения дифракционного исследования, а также проведения элементарного и фазового анализа. Конечно же, существует и ряд недостатков. Пожалуй, самым основным является – дороговизна, за счет сложности приборов и их эксплуатации, а также трудоёмкость процесса. Сканирующая электронная микроскопия позволяет изучить порошки, объекты катализа, углеродные, пористые нанообъекты и др.

Схема сканирующего электронного микроскопа содержит в себе источник электронов, электронную колонну, камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала и систему откачки.

Испускаемые катодом электроны, проходят через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении исследуемого объекта. В момент сканирования происходит эмиссия вторичных электронов, регистрирующиеся детектором. На систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на объекте и величине сигнала с детектора [47].

Для оценки морфологии поверхности в диссертационном исследовании мы использовали микроскоп Carl Zeiss Sigma (рисунок 8). Представленный микроскоп разрешает получить нанометровое разрешение. Диапазон ускоряющих напряжений от 100 В до 30 кВ, наибольший размер образцов составляет до 250 мм в диаметре, длиной до 145 мм. Микроскоп оснащен моторизованным 5-осевым предметным столиком для позиционирования образцов. Представленный микроскоп разрешает изучать сплавы черных и цветных металлов, чугуны, детали и узлы объектов всевозможного направления [26].



Рисунок 8 - Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma

Также при выполнении настоящей работы использовался микроскоп JEOL JCM-6000 (рисунок 9). JCM-6000 – это новый настольный растровый электронный микроскоп с вольфрамовым источником электронов. Микроскоп может работать в диапазоне увеличений от $\times 10$ до $\times 60000$ крат. Такие положительные свойства, как: простота управления, низкие эксплуатационные расходы, доступное программное обеспечение, позволяет широко применять данный микроскоп в научно-образовательных и производственных целях.

Данный микроскоп работает в высоковакуумном и низковакуумном режимах. Максимальный размер образца в диаметре составляет до 70 мм в высоту до 50 мм. Ускоряющее напряжение принимает значения 5, 10 либо 15 кВ. Более того, JCM-6000 обладает лабораторной установкой вакуумного напыления, столиком с вращением и наклоном [20, 44].



Рисунок 9 - Сканирующий электронный микроскоп JEOL JCM-6000

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - метод исследования морфологии поверхности твердого тела настоящего времени. На данный момент почти ни одно изучение не обходится без использования методов СЗМ.

Исследование микрорельефа совершается с помощью зондов – игл, острие которых равняется 10 нм. Расстояние между иглой и предметом достигает 0,1 - 10 нм. На рисунке 10 схематично изображен общий принцип организации обратной связи (ОС) данного микроскопа, где P – параметр, означающий взаимодействие иглы с предметом исследуемого. В случаи преобразования расстояния между иглой и предметом преобразовывается P [2].

Сформируется сигнал, пропорциональный $\Delta P = P - P_0$, затем передается на ИЭ. Далее ИЭ обрабатывает сигнал. Точность удержания расстояния равняется $\sim 0.01 \text{ \AA}$. Потому как исследуемый предмет обладает определенным рельефом, то P изменяется, а вместе с ним вся система обрабатывает также преобразования. Зонд, в виде иглы перемещается над предметом исследования поэтапно на каждой строчке, в то время как

величина сигнала фиксируется на ПК. В последствии чего появляется вид рельефа поверхности $Z = f(x,y)$ [2,55].

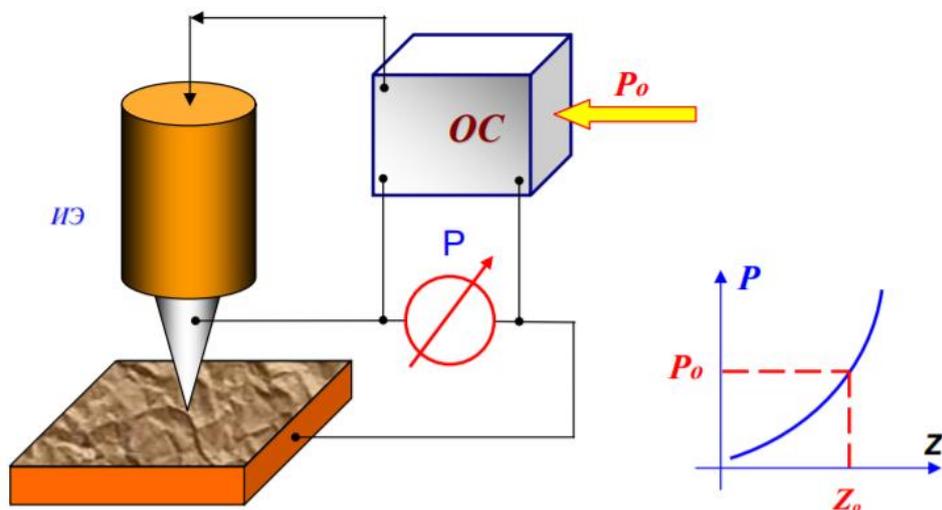


Рисунок 10 – Схема организации системы обратной связи ЗМ [55]

В настоящей работе для определения рельефа поверхности никелевого покрытия был использован зондовый микроскоп Solver P47-PRO (рисунок 11).



Рисунок 11 – Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47-PRO

Данный прибор находит свое применение практически во всех областях науки и технике, широко применим в научных лабораториях [55]. Микроскоп имеет систему виброизоляции [15].

По итогу второго раздела можно сделать следующие выводы: был подробно рассмотрен метод получения никелевых покрытий – электроосаждение, который имеет ряд преимуществ. Он прост в использовании, не требует высоких экономических затрат и эффективен. Рассмотрены этапы подготовки катодов для проведения электролитической реакции. Также были рассмотрены методы исследования. В настоящей работе для оценки морфологии поверхности никелевых покрытий был применен метод атомно силовой микроскопии и атомной зондовой микроскопии, для определения направления роста кристаллов в кристаллографических плоскостях был применен метод рентгеноструктурного анализа.

3 Анализ экспериментальных данных

В данном разделе приведены и обоснованы результаты выбора материала подложки и оптимальных режимов электроосаждения, при которых образуются никелевые покрытия, имеющие хорошую адгезию с подложкой и состоящие из регулярных одинаково ориентированных кристаллов никеля. Все исследования были разделены на группы экспериментов. В первой группе экспериментов электроосаждение производилось на микросетки из нержавеющей стали, во второй - формирование никелевых покрытий из одинаково ориентированных кристаллов на подложках.

3.1. Электроосаждение никеля на микросетки из нержавеющей стали

Как указывалось в методике электроосаждения никеля, в качестве одного из катодов служила микросетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 размером 2см*1см. В силу того, что основной задачей исследования был подбор технологических режимов для формирования никелевых покрытий, состоящих из одинаково ориентированных кристаллов с хорошей адгезией никеля и подложки, на первых этапах исследования было произведено электроосаждение на микросетки из нержавеющей стали, подвергнутые различным способам подготовки. В первом случае, была предпринята попытка дополнительной обработки микросетки методом электролитической полировки, которая обеспечивает полное удаление окисной пленки с поверхности носителя, а также повышает адгезию осаждаемого металла с подложкой. Во втором случае, без осуществления электрополировки, т.е. микросетки были очищены и обезжирены в изопропиловом спирте, промыты в дистиллированной воде и

высушены. После чего, на подготовленные микросетки производилось электроосаждение при одинаковых режимах (таблица 1).

Таблица 1 – Режимы электроосаждения никеля для первой серии экспериментов

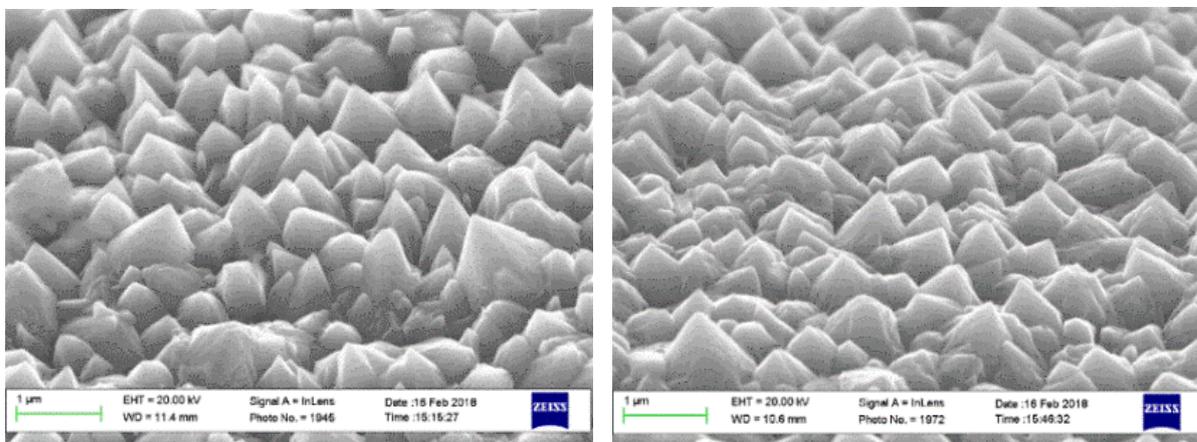
Серия опытов	№ образца	Температура электролита, °С	Время электроосаждения, мин	Плотность тока, мА/см ²	Особенности подготовки микросетки
I	1	60	5	30	С дополнительным электролитическим полированием
	2	60			Без дополнительного электролитического полирования

В результате проведения данной серии экспериментов были получены никелевые покрытия, морфология поверхности которых изображена на рисунке 12.

Полученные результаты экспериментов позволили нам сделать вывод о том, что существенных отличий в морфологии поверхности никелевого покрытия, осаждаемого на микросетки, подвергнутые различным способам подготовки, не наблюдается.

Стоит отметить, что во время электролиза никелевые покрытия на обеих подложках вели себя одинаково. Отслоения от поверхности носителя не было выявлено. Данный факт может быть связан с формой самого носителя – микросетки, осаждение на которые осуществлялось со всех сторон, за счет чего сохранилась целостность покрытий. Поэтому вводить дополнительные технологические операции в процессе

подготовки носителей не целесообразно и все дальнейшие эксперименты проводились на микросетки без применения дополнительной электрополировки.



а

б

а) подвергнутой дополнительной электролитической полировке; б) без дополнительной электролитической полировки

Рисунок 12 – СЭМ изображения поверхности никелевого покрытия на микросетке

3.1.1 Влияние температуры электролита при одностадийном режиме электроосаждения на морфологию поверхности никелевого покрытия

Как уже отмечалось ранее, для достижения поставленной цели - получение рельефной поверхности с регулярным упорядочением конусообразных кристаллов никеля, исследования были разбиты на несколько групп экспериментов. В данном пункте раздела, речь пойдет о группе экспериментов, в которой электроосаждение производилось на микросетки из нержавеющей стали при одностадийном режиме. На начальном этапе был произведен поиск оптимальной температуры электроосаждения, при которой бы сформировалось на поверхности

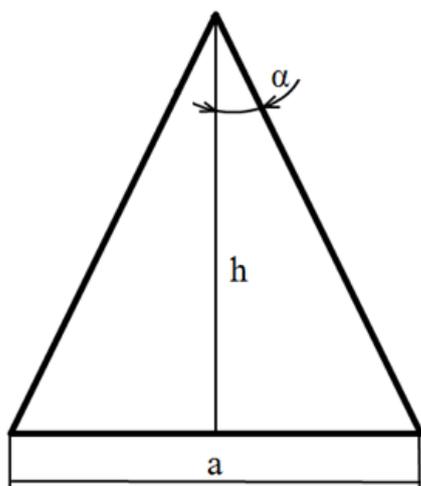
микросетки никелевое покрытие, обладающее наибольшей развитостью поверхности, за счет формирования конусообразных кристаллов с максимальными геометрическими параметрами, т.е. максимальным соотношением h/a , где h – высота конусов, a – основание конусов (рисунок 13 а). Режимы электроосаждения для данной группы экспериментов отображены в таблице 2.

Таблица 2 - Режимы электроосаждения никеля для первой группы экспериментов

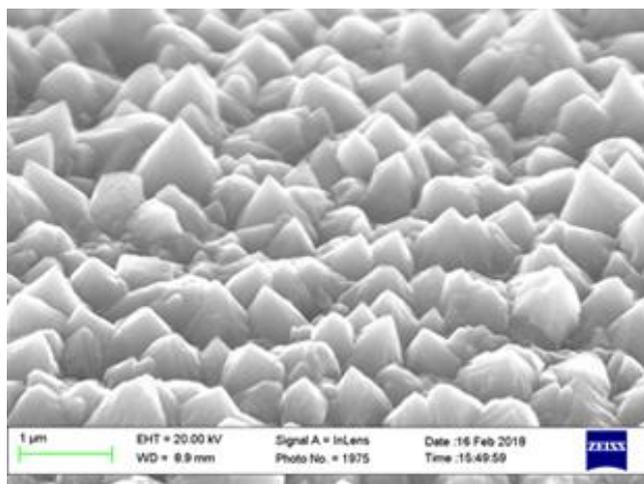
Серия опытов	№ образца	Температура электролита, ° С	Время электроосаждения, мин	Плотность тока, мА/см ²
II	3	60	10	30
	4	65	10	
	5	70	10	

В результате проведения экспериментов были получены никелевые покрытия, состоящие из кристаллов конусообразной формы. Микроскопические исследования морфологии поверхности позволили провести анализ соотношения высоты конуса к его основанию. Конусы никеля в покрытии, полученном при 65⁰ С имеют наибольшее значение данного соотношения (рисунок 13 б). При таком режиме электроосаждения формируются кристаллы конусообразной формы, имеющие средний размер в поперечном направлении (у основания) меньше, а по высоте больше.

При температуре электролита, равной 60⁰ С и 70⁰ С, образуются не высокие конусообразные кристаллы, но с большим поперечным размером у основания (рисунок 14, 15).



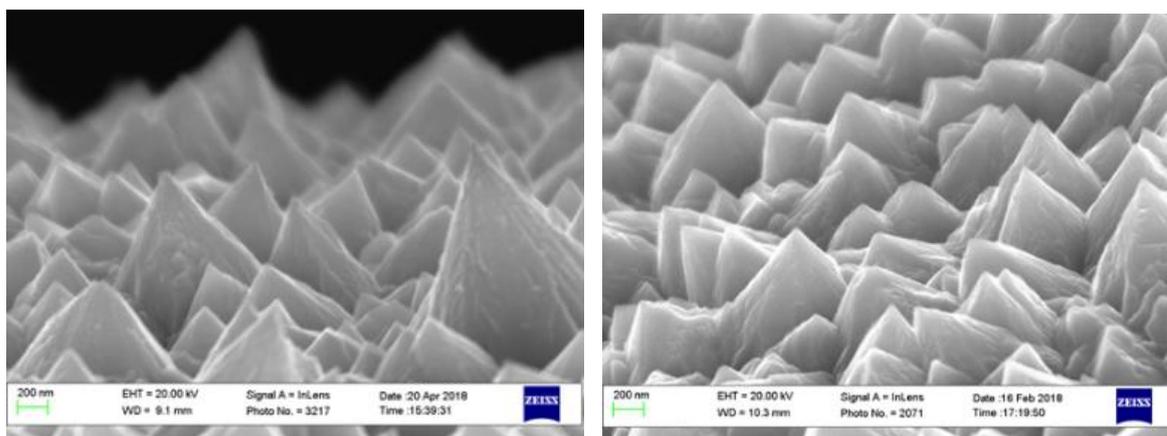
а



б

Рисунок 13 – Изображение поверхности покрытия и схематичное изображение конусообразного кристалла: а) схематичное изображение геометрических параметров конусообразного кристалла никеля, где h – высота конуса, a – основание, α – угол при вершине; б) СЭМ изображение поверхности никелевого покрытия осажденного при 65°C

На рисунке 15 представлена гистограмма распределения усредненных размеров кристаллов в покрытии от температуры электролита во время электроосаждения. Из гистограммы видно, что с повышением температуры, сначала среднее отношение h/a у формирующихся в покрытии кристаллов возрастает, а затем начинает падать. Это может свидетельствовать о том, что при достижении определенных размеров, на поверхности конусообразных кристаллов никеля начинают образовываться новые островки роста, что приводит к уменьшению площади свободной поверхности кристалла.



а

б

Рисунок 14 – Морфология поверхности никелевого покрытия, полученного при различных температурах осаждения: а) СЭМ изображение поверхности никелевого покрытия осажденного при 60°C ; б) при 70°C

Следовательно, для обеспечения более развитой поверхности никелевого покрытия достаточно поддерживать температуру электролита во время электроосаждения порядка 65°C .

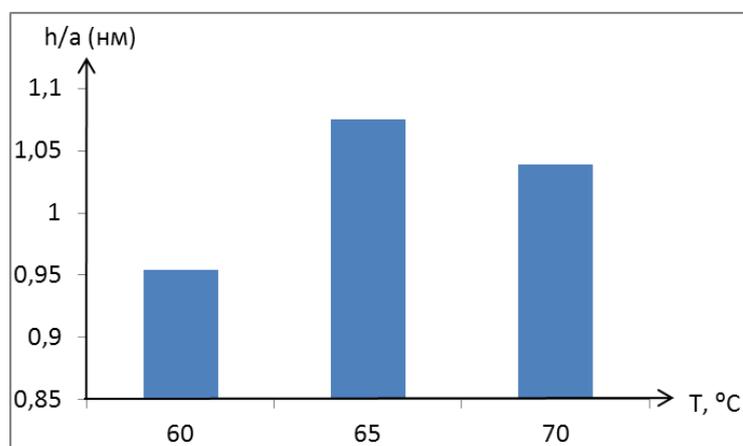


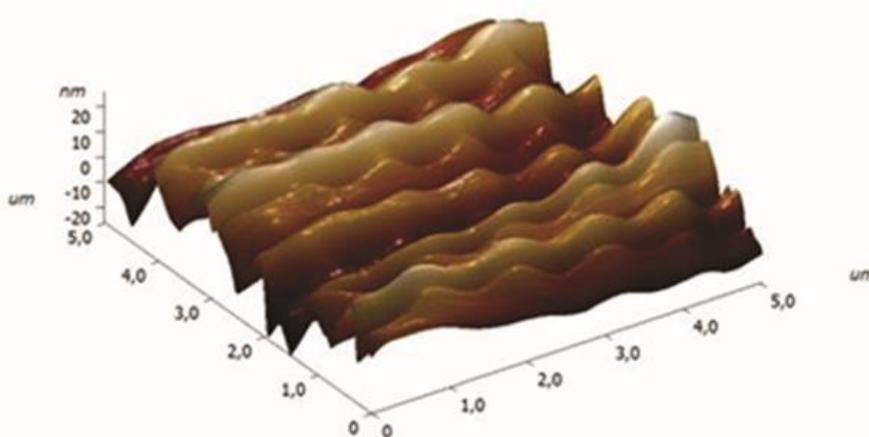
Рисунок 15 - График зависимости отношения параметров конусообразных кристаллов никеля (h/a) от температуры электроосаждения, где h – высота конусов, a – основание конусов, T – температура осаждения

Метод атомно-силовой микроскопии позволил получить профиль поверхности никелевых покрытий, изображенный на рисунке 16. Как

можно заметить, полученная поверхность состоит из регулярно расположенных конусов никеля.

Таким образом, первая группа экспериментов позволила подобрать оптимальную температуру, при которой на поверхности микросетки из нержавеющей стали формируются регулярно расположенные кристаллы никеля конусообразной формы. При этом замечено, что такие конусообразные кристаллы имеют сравнительно гладкие боковые грани.

Поэтому, для получения рельефной поверхности самих кристаллов никеля в покрытии был отработан двухстадийный режим электроосаждения.



а



б

Рисунок 16 - Типичный профиль поверхности, полученный на АСМ

3.1.2 Влияние двухстадийного режима электроосаждения на образование одинаково ориентированных кристаллов никеля

Как известно [17], на формирование рельефной поверхности электроосаждаемых металлов особое влияние оказывают подобранные режимы электроосаждения. Так, в работах [3, 17] удалось получить аналогичную морфологию поверхности электроосажденного никеля, применив двухстадийный режим электроосаждения. В связи с этим, в следующих экспериментах был отработан двухстадийный режим электроосаждения. Технологические параметры такого режима представлены в таблице 3. Двухстадийный режим электроосаждения позволил получить никелевые покрытия, состоящие из конусообразных кристаллов с рельефной поверхностью.

Таблица 3 – Параметры двухстадийного режима электроосаждения

Серия опытов	№ образца	Температура электролита, °С	Время электроосаждения, мин	Плотность тока, мА/см ²
III	6	60	t ₁ =3 t ₂ =7	j ₁ =5 j ₂ =35
	7	60	t ₁ =5 t ₂ =5	j ₁ =5 j ₂ =40

В результате отработки режимов электроосаждения из таблицы 3 были получены никелевые покрытия, не только состоящие из одинаково ориентированных кристаллов конусообразной формы, но и имеющие слоистую морфологию поверхности (определённый рельеф поверхности), а так же пентагональную симметрию (рисунок 17). На рисунке 17 показаны кристаллы никеля, обладающие пентагональной симметрией и многоатомными ступенями роста. Причем в покрытии почти все

кристаллы имеют слоистый рельеф поверхности за счет формирования при послойном росте многоатомных ступеней, и наблюдается весьма высокий процент в покрытии кристаллов с пентагональной симметрией.

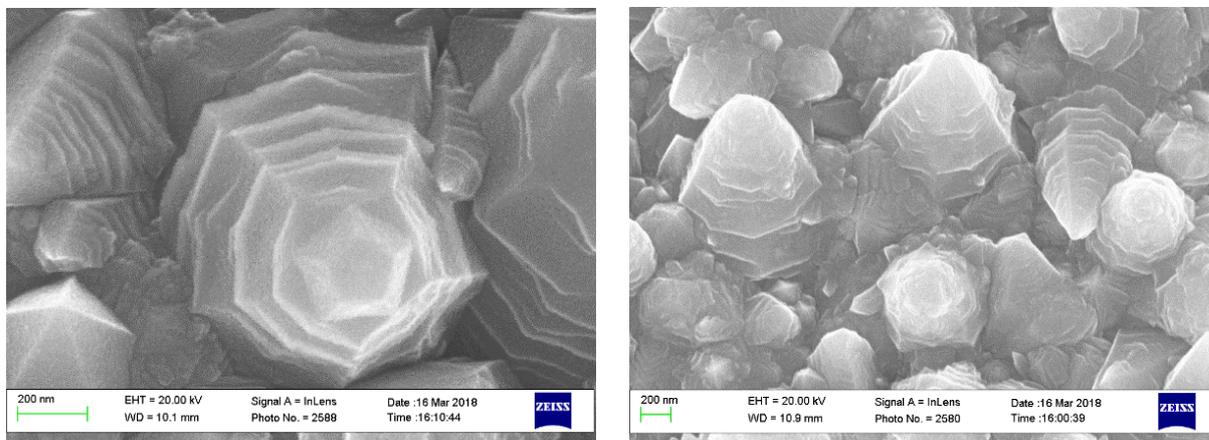


Рисунок 17 – Разнообразие морфологии поверхности никелевого покрытия, осажденного при двухстадийном режиме

Для оценки расположения конусов в кристаллографических плоскостях был применен метод рентгеноструктурного анализа (рисунок 18).

В ходе исследования было показано, что кристаллы преимущественно имеют кристаллографические плоскости типа $\{111\}$ (рисунок 18). Данный факт можно объяснить тем, что входящий в состав электролита CaCl_2 оказывает ингибирующее действие; осаждаясь на кристалл, он замедляет рост граней в определенных кристаллографических плоскостях.

Таким образом, по результатам проведения первой группы исследований можно сделать промежуточные выводы

1. Метод электроосаждения позволяет создавать на поверхности микросеток никелевые покрытия с регулярным микрорельефом без использования специальных трафаретов.

2. Такие никелевые покрытия имеют достаточную адгезию с микросеткой из нержавеющей стали для использования в газовых каталитических реакциях.

3. Однако для использования в электротехнике и микроэлектронике такие покрытия необходимо наносить на плоские поверхности.

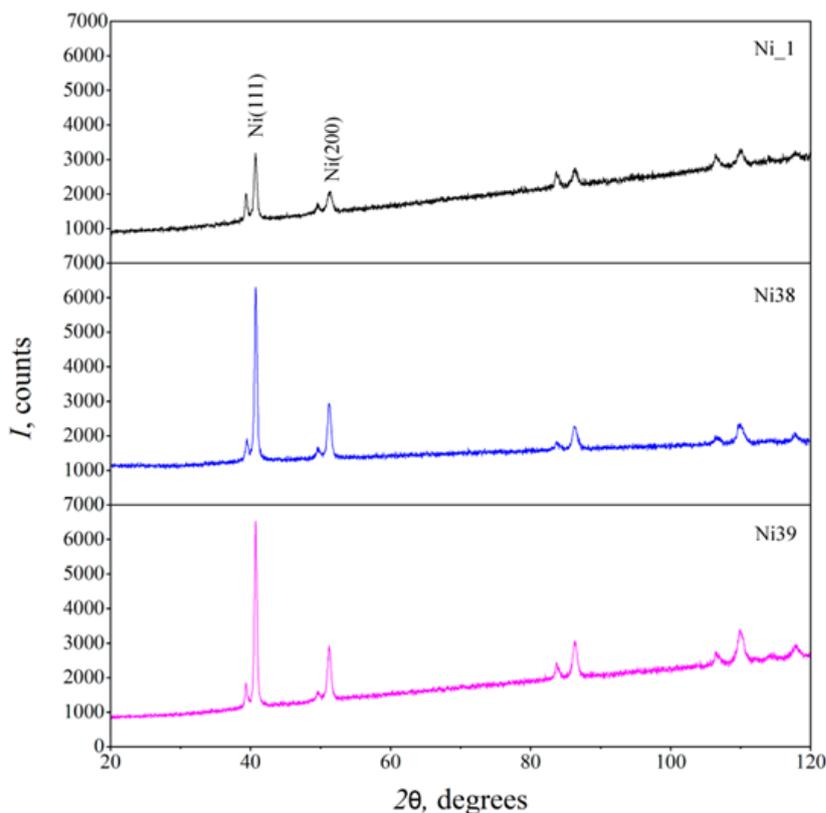


Рисунок 18 – Дифрактограммы от никелевых покрытий, полученных при разных концентрациях CaCl_2

3.2. Электроосаждение никеля на подложки из нержавеющей стали

Следующая группа исследований была посвящена подбору технологических режимов формирования никелевых покрытий из одинаково ориентированных кристаллов на подложках в виде пластин из

нержавеющей стали 12X18H10. Технологические параметры электроосаждения отображены в таблице 4.

Для электроосаждения пластины из нержавеющей стали были заизолированы так, чтобы площадь осаждаемой поверхности была равной 1 см*1 см. Это оптимальные размеры лабораторных образцов для удобства проведения микроскопических исследований.

Таблица 4 – Параметры электроосаждения

Серия опытов	№ образца	Температура электролита, ° С	Время электроосаждения, мин	Плотность тока, мА/см ²
IV	8	60	t ₁ =3 t ₂ =7	j ₁ =5 j ₂ =35
	9	60	t ₁ =5 t ₂ =5	j ₁ =5 j ₂ =40

При проведении электролитической реакции была отмечена слабая адгезия никеля с подложкой (рисунок 19). Однако анализ микроскопических исследований показал, что даже при плохой адгезии покрытия с основой, само никелевое покрытие имеет похожую морфологию поверхности (рисунок 20), что и при электроосаждении на микросетки.

СЭМ изображения показали, что в покрытии присутствуют кристаллы никеля конусообразной формы и с пентагональной симметрией. Однако в процентном содержании их количество значительно уступает покрытию на микросетках из того же материала. В покрытии так же присутствует небольшая доля кристаллов имеющих слоистую морфологию поверхностью.



а



б

Рисунок 19 – Покрытие, полученное при двухстадийном режиме электроосаждения на пластину из нержавеющей стали: а) покрытие, сформировавшееся при первом режиме электроосаждения; б) при втором режиме

В результате проведения данной группы экспериментов нами не были получены регулярно ориентированные кристаллы никеля с явно выраженной рельефной поверхностью. Более того, мы столкнулись с проблемой слабой адгезии электроосажденного никеля с подложкой.

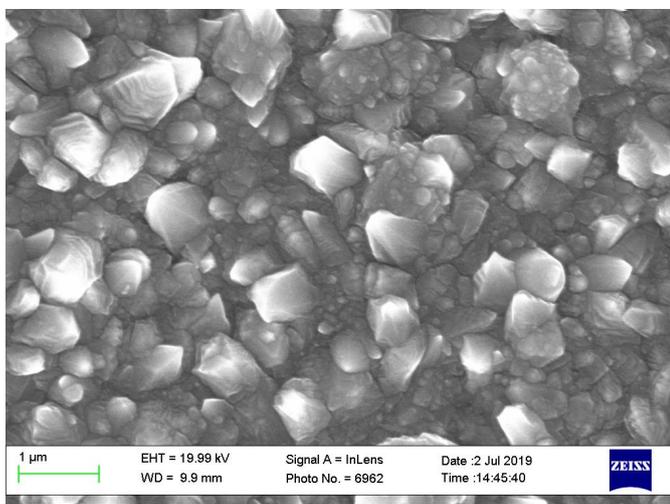


Рисунок 20 – СЭМ изображение поверхности никелевого покрытия на подложках из нержавеющей стали

Исходя из практического опыта и согласно имеющимся научным данным нержавеющая сталь не позволяет получить в процессе электроосаждения прочного сцепления с никелевым покрытием, поэтому

опираясь на публикации [36, 43, 56, 58] следующие электроосаждения никеля осуществлялись на буферный слой из меди, предварительно нанесенный электролитическим способом (рисунок 21). Технологические режимы электроосаждения никеля на медный слой отображены в таблице 5.

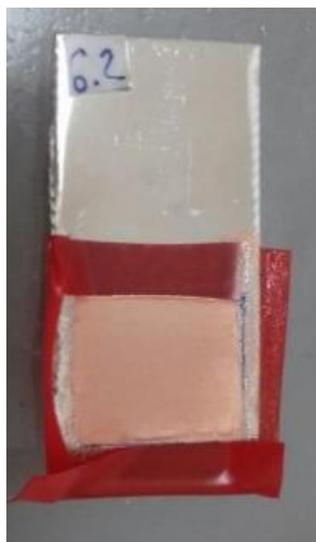


Рисунок 21 – Медное покрытие на подложке из нержавеющей стали

Таблица 5 - Параметры электроосаждения никеля на подложку из нержавеющей стали с нанесенным медным слоем

Серия опытов	№ образца	Температура электролита, °С	Время электроосаждения, мин	Потенциал, мВ, плотность тока, мА/см ²
VI	10	60	t=2	η=160
			t ₁ =3	j ₁ =5
			t ₂ =7	j ₂ =35
	11	60	t=2	η=160
		t ₁ =5	j ₁ =5	
		t ₂ =5	j ₂ =40	

В результате проведения данной группы экспериментов было получено покрытие с морфологией поверхности, изображенной на рисунке 22. Покрытие имеет мелкокристаллическую структуру. В никелевом покрытии преобладает значительное количество кристаллов никеля конусообразной формы и пентагональной симметрии. Однако, регулярного микрорельефа поверхности не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что необходимо предварительно отработать технологию нанесения медного слоя, который бы минимально влиял на разброс направлений роста кристаллов.

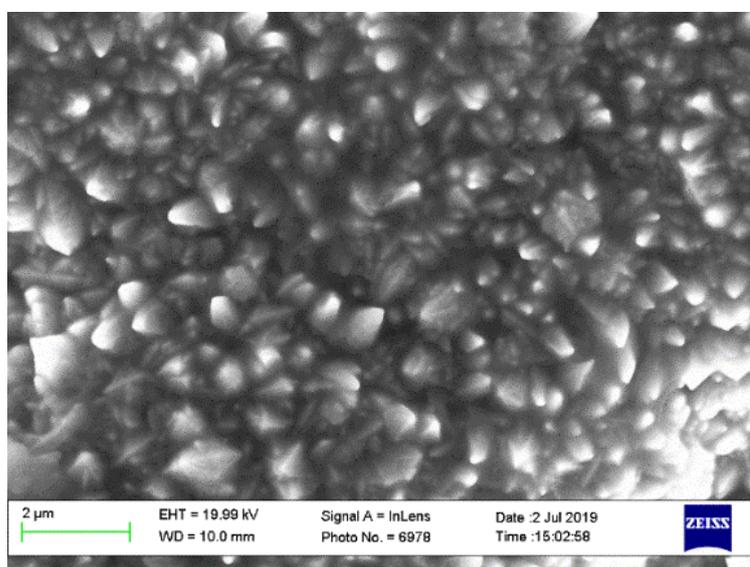


Рисунок 22 – Морфология поверхности никелевого покрытия, полученная при двухстадийном режиме электроосаждения, сформированная на подслое из меди

В результате экспериментов также была отмечена слабая адгезия никелевого покрытия с подложкой (рисунок 23). Вероятно, применяемые режимы для нанесения буферного слоя не подходят: получается крупно зернистая структура меди, шероховатая поверхность, и осажденный никель отслаивается.

Поэтому, было принято решение дальнейший ряд экспериментов производить на пластину из металлургической меди.



Рисунок 23 – Покрытие никеля, сформировавшееся на подслое из меди

3.3. Электроосаждение никеля на подложки из меди

В связи с тем, что при проведении предыдущих серий экспериментов не была достигнута поставленная цель (формирование никелевого покрытия с регулярным микрорельефом), то нами была предпринята попытка провести электроосаждение никеля на пластину из меди, полученной прокаткой (металлургической меди). Данное решение обосновывается экономией ресурсов: в первую очередь – временем, которое может быть затрачено на отработку технологии нанесения медного подслоя на подложки из нержавеющей стали. Во вторую очередь, экономией материалов – медного электролита и электроэнергии, поскольку электроосаждение должно проводиться в две технологические операции (нанесение электролитическим методом меди и затем нанесение никеля). Исходя из вышперечисленного, далее производилось электроосаждение никеля на пластину из меди размером 2см*1см (рисунок 24).

Электроосаждение производилось при двухстадийном режиме с температурой 60⁰С, с плотностью тока, равной $j_1=5$ мА/см², $j_2=40$ мА/см² и временем осаждения $t_1= t_2=5$ минут.

Для оценки морфологии поверхности, а также общего вида никелевого покрытия на подложке, мы воспользовались сканирующим

электронным микроскоп JEOL JCM-6000. Результаты электроосаждения представлены на рисунке 25.

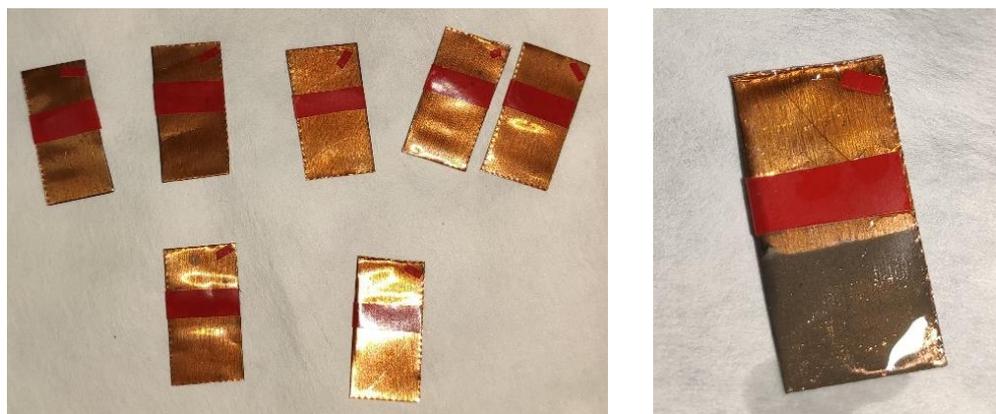


Рисунок 24 – Никелевое покрытие, осажденное на пластину из меди

Как видно из микрофотографий, никелевое покрытие в этом случае представляет собой плотную, мелкокристаллическую поверхность. Однако однородность покрытия нарушена, о чем свидетельствует наличие пустот.

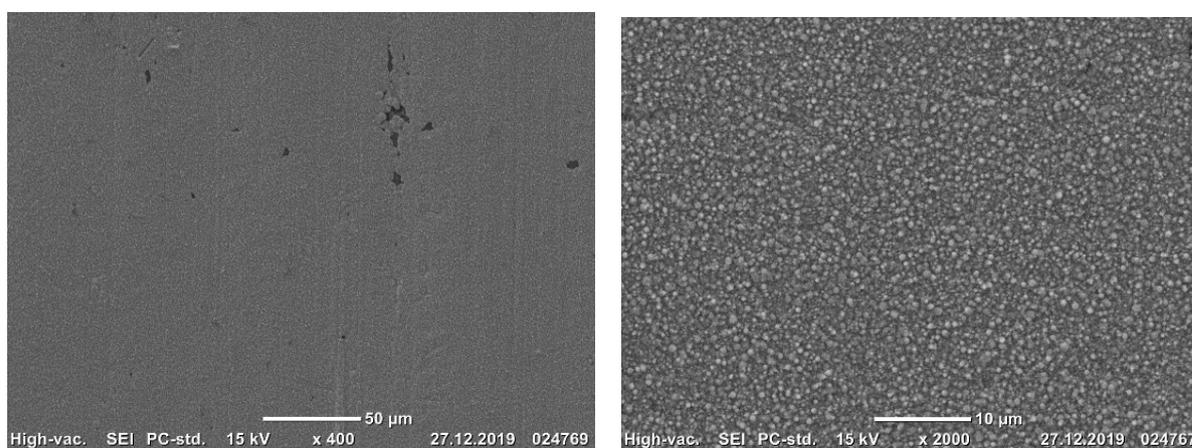


Рисунок 25 – СЭМ изображения никелевого покрытия, осажденного на пластину из меди при разных увеличениях

Для устранения неоднородностей покрытия, с целью увеличения его толщины были проведены эксперименты, в которых: при постоянной плотности тока и времени осаждения менялась температура электроосаждения, увеличиваясь с шагом в 5°C , кроме того при фиксированной температуре и плотности тока увеличивалось время

электроосаждения (таблица 6). До и после проведения каждого эксперимента фиксировалась масса подложки.

Таблица 6 - Параметры электроосаждения на пластину из меди

Серия опытов	№ образца	Температура электролита, °С	Время электроосаждения, мин	Плотность тока, мА/см ²	Масса подложки, гр	
					До	После
VII	12	65	t ₁ =5 t ₂ =5	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4510	0,4530
	13	70	t ₁ =5 t ₂ =5	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4698	0,4722
	14	75	t ₁ =5 t ₂ =5	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4470	0,4495
	15	60	t ₁ =7 t ₂ =7	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4726	0,4765
	16	60	t ₁ =9 t ₂ =9	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4610	0,4658
	17	60	t ₁ =11 t ₂ =11	j ₁ =5 j ₂ =40	0,4698	0,4752

Анализируя зависимость однородности и толщины покрытия от температуры электроосаждения, было отмечено, что с повышением температуры структура в покрытии становится более однородной, мелкокристаллической и толщина покрытия увеличивается (рисунок 26). Стоит отметить, что во время электролиза отслоения никелевого покрытия от поверхности медного носителя не было выявлено.

По результатам экспериментов была построена зависимость массы покрытия от температуры электролита во время электроосаждения. (рисунок 27). Из графика следует линейная зависимость массы никеля от температуры. Однако, при увеличении температуры, а следовательно, увеличении массы покрытия, есть риск отслоения никеля от подложки.

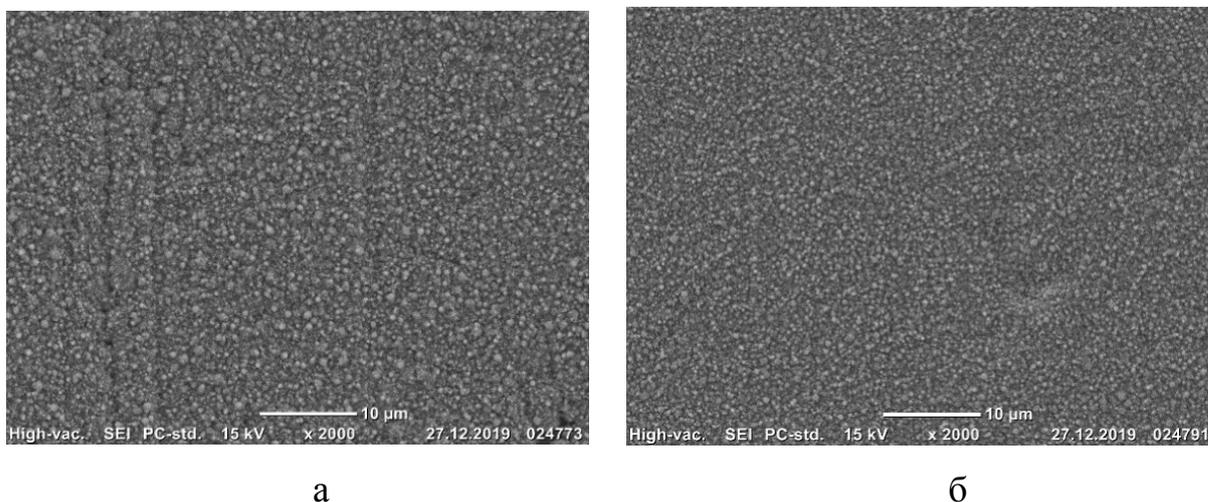


Рисунок 26 – СЭМ изображения никелевого покрытия осажденного на пластину из меди при различных температурах: а) сформировавшиеся покрытие при 65⁰С; б) при 75⁰С

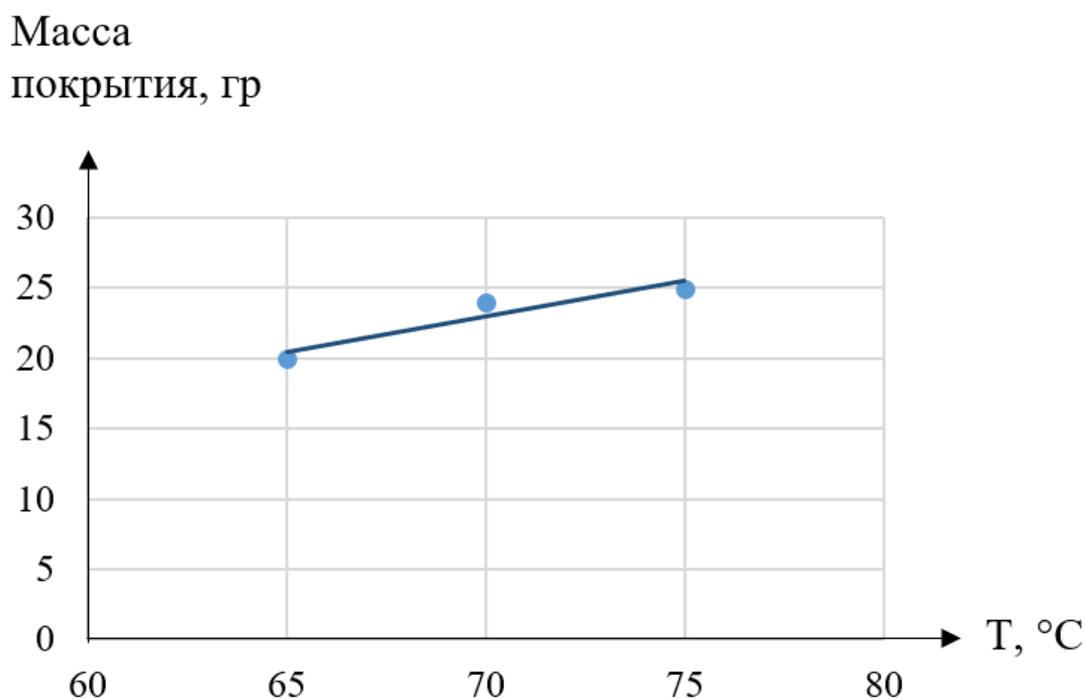


Рисунок 27 – График зависимости массы электроосажденного никеля на медной подложке от температуры

Анализируя следующие эксперименты, где за основу влияющего фактора на особенности формирования никелевого покрытия было выбрано время электроосаждения, можно сделать вывод о том, что при увеличении времени электроосаждения меняется морфология поверхности, структура покрытия становится менее однородной, размер кристаллов в покрытии увеличивается (рисунок 28). Данный факт наводит нас на мысль, что с увеличением времени электроосаждения увеличивается слой нанесенного покрытия, однако кристаллы не успевают вырасти и на их месте образуются новые, что приводит к различной структуре покрытия.

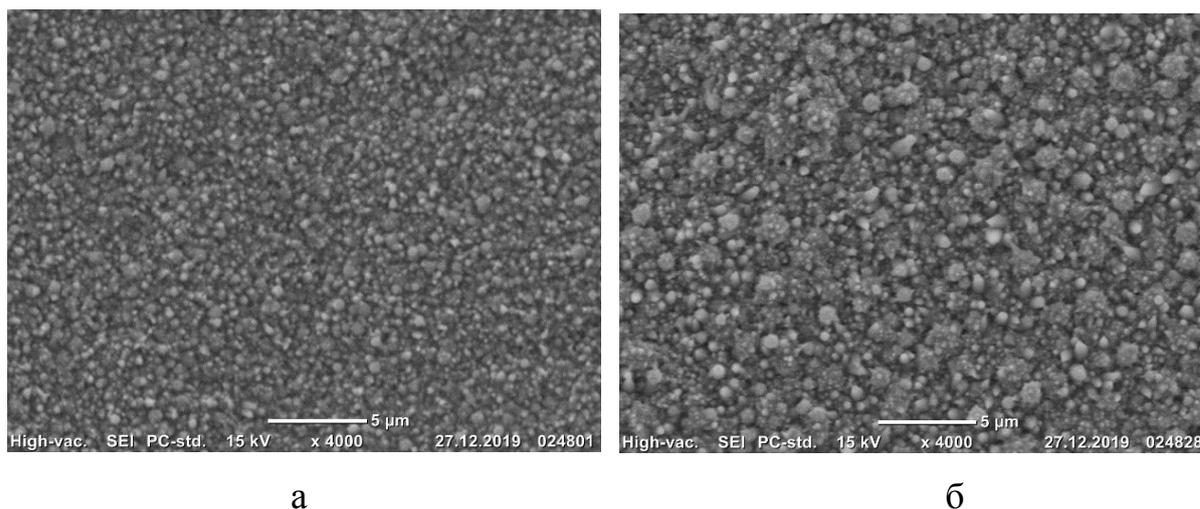


Рисунок 28 - СЭМ изображения никелевого покрытия осажденного на пластину из меди при различном времени осаждения: а) сформировавшееся покрытие при 14 минутах; б) при 22 минутах

На рисунке 29 представлен график зависимости массы никелевого покрытия от времени электроосаждения. Из графика видно, что зависимость – линейная.

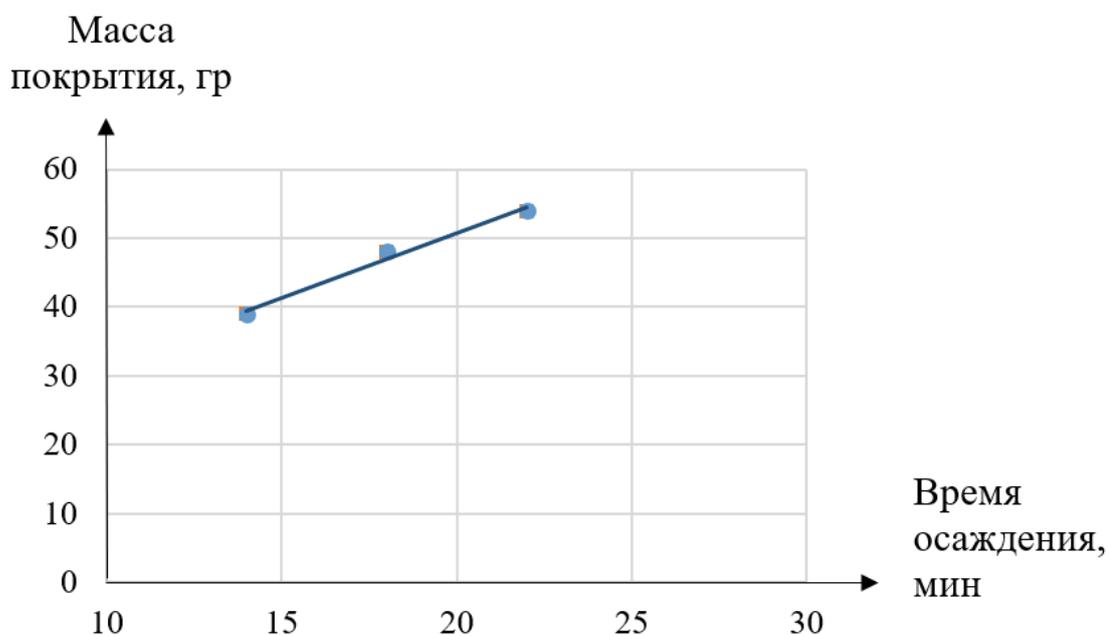


Рисунок 29 – График зависимости массы электроосажденного никеля на медной подложке от времени электроосаждения

Таким образом, эксперименты показали, что при увеличении температуры и времени электроосаждения, увеличивается масса осажденного покрытия, однако, мелкокристаллическая структура, а также однородность кристаллов в покрытии, наблюдается лишь при повышении температуры электролита.

Для определения микрорельефа поверхности никелевого покрытия был применен метод сканирующей зондовой микроскопии, результатом которого служит рисунок 30.

Таким образом, электроосаждение на медную подложку позволило получить никелевое покрытие, состоящее из кристаллов с более регулярным микрорельефом, само покрытие имеет однородную мелкокристаллическую структуру.

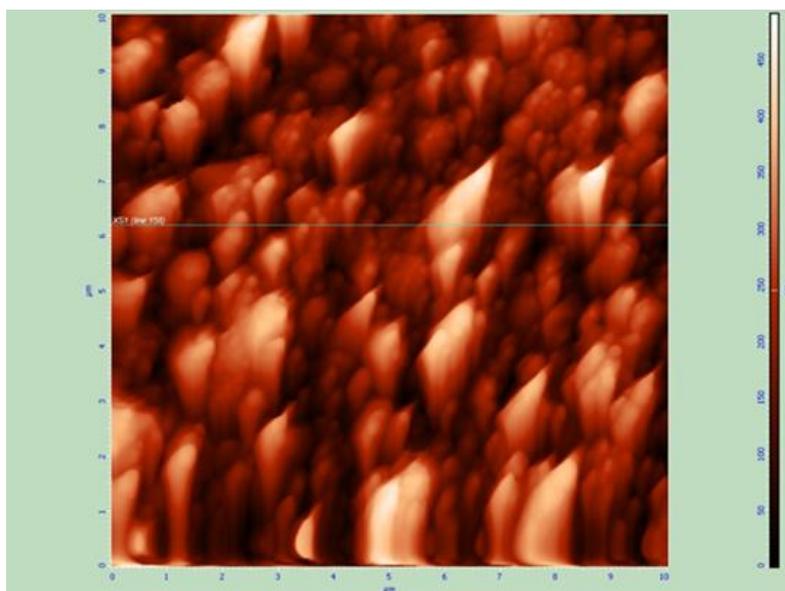


Рисунок 30 – 2Д изображение поверхности (а) и спектр поверхности никелевого покрытия (б), полученные на сканирующем зондовом микроскопе

В ходе написания данного раздела приведены результаты атомно силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа полученных никелевых покрытий.

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были освоены и отработаны методики электроосаждения металлов, приготовления электролита. Отработаны режимы электроосаждения никелевых покрытий на микросетках, пластинах из нержавеющей стали, а также на медных пластинах. В результате проведения исследований был найден оптимальный режим электроосаждения, который позволяет получать никелевые покрытия, состоящих из регулярных образований с рельефной поверхностью. Также в процессе электроосаждения были получены покрытия из одинаково ориентированных кристаллов, обладающих пентагональной симметрией и слоистой структурой.

Анализируя результаты исследований, можно сделать вывод о том, что метод электроосаждения позволяет создавать никелевые покрытия с регулярным микрорельефом, имеющих хорошую адгезию с основой и без использования специальных трафаретов.

Результаты исследований магистерской диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Матвеева Н.С., научный руководитель Грызунова Н.Н. Формирование никелевых покрытий с сильно дефектной структурой // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 1-30 апреля 2019 года): сборник студенческих работ / отс. За вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С.117-119.

2. Матвеева Н.С. Никелевые покрытия при двухстадийном режиме электроосаждения // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология неорганических материалов». Москва, 1-4 октября 2019 / Сборник трудов, - М: ИМЕТ РАН, 2019. С.60-62.

3. Грызунова Н.Н., Матвеева Н.С., Грызунов А.М., Викарчук А.А. Рельефные никелевые покрытия, полученные электролитическим методом

// Физическое материаловедение: IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 9 – 13 сентября 2019 года);
Актуальные проблемы прочности: LXI Международная конференция (Тольятти, 9 – 13 сентября 2019 года): Сб. материалов / отв. ред. Д.Л. Мерсон. - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019.С. 231-232.

4. Матвеева Н.С., Костюченков А.А. Влияние добавок в электролите никелирования на морфологию осадка никеля // Научный альманах. 2020. №1-2 (63). С. 28-31.

5. Матвеева Н.С., научный руководитель Грызунова Н.Н. Формирование рельефных никелевых покрытий методом электролиза // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 20-27 апреля 2020 года): сборник студенческих работ / отв. За вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2020 (рекомендовано к публикации).

Список используемой литературы

1. Беляев В.В. Применение подложек с различными микрорельефами поверхности в оптоэлектронике и устройствах отображения информации // Оптический журнал. 25. №9. С. 79 – 85.
2. В.Л. Миронов Основы сканирующей зондовой микроскопии Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений Российская академия наук, Институт физики микроструктур г. Нижний Новгород, 2004 г. - 110 с.
3. В.А. Ильинский, Н.И. Габельченко, Л.В. Костылева, Е.Ю. Карпова, Н.П. Житникова Исследование особенностей формирования дендритных структур сталей // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2009. №11 (59). С. 74 – 78.
4. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. [Текст]: Справочник / Ю. Д. Гамбург – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
5. Гринькин Е.А. Формирование и свойства регулярных поверхностных и пористых полиимидных микроструктур для элементов микросистемной техники: Автореф. дис. Канд. Техн. Наук. – Москва, 2011. – 23 с.
6. Грызунова Н.Н., Матвеева Н.С., Грызунов А.М., Викарчук А.А. Рельефные никелевые покрытия, полученные электролитическим методом // Физическое материаловедение: IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 9 – 13 сентября 2019 года); Актуальные проблемы прочности: LXI Международная конференция (Тольятти, 9 – 13 сентября 2019 года): Сб. материалов / отв. ред. Д.Л. Мерсон. - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019.С. 231-232.
7. Д.И. Засухин, Д.Д. Каримбаев, А.П. Коханенко Формирование морфологии на поверхности n-GaN методом жидкостного химического травления // Известия высших учебных заведений. 2015. Т. 58, № 10/3. С. 147 – 149.

8. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах (условие Лауэ) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/2568434/page:16/>. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 15.07.2019).

9. Е.М. Шембель, Р.Д. Апостолова, В.М. Нагирный. Электролитические оксиды никеля в электродах литиевых аккумуляторах. – Электрохимия, 2004, том 40, №1, с. 45-53.

10. Ерёмина К.П., Химухин С.Н. Формирование оксидов в Ni-Al покрытиях, полученном электроискровым легированием стали 20X13 // 7-ая Международная научно-практическая конференция «Техника и технологии: Пути инновационного развития» (Курск, 29 - 30 июня 2018 года): Сборник научн. трудов / отв. ред. А.А. Горохов. – Курск: Изд-во Юго-Западный государственный университет, 2018. С. 98-101.

11. Ефименко А.С., Король Д.М., Оджубейская О.Д., Король М.Д. Исследования макро- и микроструктуры поверхности имплантатов // Вестник проблем биологии и медицины. 2018. №2. С. 274 - 276.

12. Звягинцева А.В. Влияние концентрации бора на мелкокристалличность структуры электрохимических композитов Ni-B-N // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2016. №2. С. 17-21.

13. К.К.Абдугаффарова, М.В. Дорогов, Э.Х. Айфантис Особенности формирования и роста нитевидных микрокристаллов в процессе электроосаждения серебра // Вектор науки ТГУ. 2017. №3 (41). С. 11 – 16.

14. Ковенский, И. М. Металловедение покрытий [Текст]: учеб. для вузов / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 296.

15. Козлов А.Ю., Тюрков М.Н. Методические аспекты спектроскопических исследований на зондовом микроскопе // Вектор науки ТГУ. 2013. № 3 (25). С. 52 - 54.

16. М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин Периодические микро- и наноструктуры в монокристаллах $\text{LiNbO}_3\langle\text{Gd}\rangle$, выращенных в нестационарных условиях // Неорганические материалы. 2010. №4. С. 479 – 484.

17. Матвеева Н.С. Никелевые покрытия при двухстадийном режиме электроосаждения // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физика-химия и технология неорганических материалов». Москва, 1-4 октября 2019 / Сборник трудов, - М: ИМЕТ РАН, 2019. С.60-62.

18. Мушеев И.У., Олесова В.Н., Фрамович О.З. Практическая дентальная имплантология. М.: Немчинская типография, 2000. – 266 с.

19. Н.И. Останин, А.А. Трофимов, Т.Н. Останина, Е.А. Шнайдер Электроосаждение никелевых покрытий с развитой поверхностью в диффузионном режиме // Фундаментальные исследования. 2017. №5. С. 61 – 65.

20. Настольный сканирующий (растровый) электронный микроскоп производства JEOL (Япония) серии JSM-6000 Neoscope II [Электронный ресурс] / ООО «ЭНЕРГОАВАНГАРД» – Режим доступа: <http://eav.su/catalog/termoehmissionnye-rastrovye-ehlektronnye-mikroskopy-jeol/nastolnyj-skaniruyushchij-rastrovyj-ehlektronnyj-mikroskop-jeol-serii-jcm-6000-neoscope-ii/>. – Загл. с экрана. – (Дата обращения: 26.12.2017).

21. Патент РФ №2008148828/28, 07.05.2007. Рельефные микроструктуры поверхности с оптическими эффектами и способом их получения // Патент России № 10.09.2011 Бюл. № 25. / ШТАЛЬДЕР М.

22. Патент РФ №2011138073/28, 15.02.2010. Рельефные микроструктуры поверхности, соответствующие устройства и способ их изготовления // Патент Россия №27.01.2015 Бюл. № 3. / ИБН-ЭЛЬХАДЖ М., Мартц Ж., Зайберле Х., Вернет В.

23. Пленки и покрытия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/materials/6films.pdf>. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 12.07.2019).
24. Рентгенодифрактометрический метод [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 14.07.2019).
25. Рентгеноструктурный анализ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 13.07.2019).
26. Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.tltsu.ru/usciences/Equipment/detail.php?ID=39592>. – Загл. с экрана. – (Дата обращения: 16.07.2019).
27. Хейкер Д. М., Зевин Л. С., Рентгеновская дифрактометрия, М., 1963.
28. Химухин С.Н., Структура и свойства металлов и сплавов при электроискровом воздействии: монография/ С.Н. Химухин, Хосен Ри, Э.Х. Ри. Хабаровск.: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – 127 с.
29. Электроосаждение [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki>. - Загл. с экрана. – (Дата обращения: 25.12.2018)
30. Яньян С. М., Назирпоури Ф., Хоссейни М, Г. Механизм электроосаждения пленок никеля на поликристаллическую медь из разбавленных растворов простых сульфатов // Электрохимия. 2011. № 7. С. 839 – 744.
31. Ярковой В.В., Король М.Д., Киндий Д.Д., Оджубейська А.Д., Малюченко М.М. Сравнительная характеристика физико-механических свойств кальцийтермичного циркония и титана // Вестник проблем биологии и медицины. 2018. №1 (143). С. 295 - 298.
32. A.Yadav, A. Kaushik, Y.K. Mishra, V. Agrawal, A. Ahmadvand, K. Maliutina, Y. Liug, Z. Ouyang, W. Dong, G.J. Chengi Fabrication of 3D

polymeric photonic arrays and related applications // *Materials today chemistry* 15 (2020) 100208

33. Agnieszka Karpik, Isabelle Martiel, Per Magnus Kristiansen, Celestino Padesteá Fabrication of ultrathin suspended polymer membranes as supports for serial protein crystallography // *Micro and Nano Engineering* (2020) 100053

34. B. Jaleh, P. Parvin, N. Sheikh, Z. Zamanipour, B. Sajad Hydrophilicity and morphological investigation of polycarbonate irradiated by ArF excimer laser // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 265 (2007) 330 – 333

35. Daniela F.S. Fonseca, Carla Vilela, Armando J.D. Silvestre, Carmen S.R. Freire A compendium of current developments on polysaccharide and protein-based microneedles // *International Journal of Biological Macromolecules* 136 (2019) 704 - 728

36. Ehsan Rahimi, Ali Davoodi, Ali Reza Kiani Rashid, Characterization of screw dislocation-driven growth in nickel micro-nanostructure electrodeposition process by AFM // *Materials Letters* (2017), doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.057.

37. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits, 2017, Behrouz Bahadormanesh, Mohammad Ghorbani, Naser Lotfi Kordkolaei.

38. F.R.R. Teles, L.P. Fonseca Applications of polymers for biomolecule immobilization in electrochemical biosensors // *Materials Science and Engineering: C* 28 (2008) 1530 - 1543

39. Gobinda Prasad Sahoo, Sadhan Samanta, Dipak Kumar Bhui, Santanu Pyne, Ashim Maity, Ajay Misra Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO microstructures in HPMC polymer matrix and their catalytic activities // *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 665 – 670

40. Hanmei Hu, Chonghai Deng, Lijuan Yao Microwave-assisted chemical synthesis of copper nanotadpoles // *Materials Chemistry and Physics* 138 (2013) 886 - 892
41. Huiling Cheng, Mengrui Liu, Xiyou Du, Jiangkang Xu, Yujia Zhai, Jianbo Ji, Shuwang He, Guangxi Zhaiad Recent progress of micro-needle formulations: Fabrication strategies and delivery applications // *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 50 (2020) 18 – 26
42. Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Jong Soo Ko, Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure // *J Mater Sci* 20 November 2015. DOI 10.1007/s10853-015-9614-8.
43. Jae Min Lee, Kyung Kuk Jung, Sung Ho Lee, Jong Soo Ko, One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as capping reagent // *Applied Surface Science* 369 (2016) 163-169.
44. JCM-6000 Versatile Benchtop SEM [Электронный ресурс] / JEOL – Режим доступа: http://jeolrus.com/products/d_products/jcm-6000/index.html. – Загл. с экрана. – (Дата обращения: 26.12.2017).
45. Jean-Philippe Tessonier, Dirk Rosenthal, Thomas W. Hansen, Christian Hess, Manfred E. Schuster, Raoul Blume, Frank Girgsdies, Norbert Pfänder, Olaf Timpe, Dang Sheng Su, Robert Schlögl Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures // *Carbon* 47 (2009) 1779 - 1798
46. Lihong Gong, Xiang Wu, Cai Ye, Fengyu Qu, Maozhong An Aqueous phase approach to ZnO microspindles at low temperature // *Journal of Alloys and Compounds* 501 (2010) 375 – 379
47. M. Knoll, E. Ruska, Das Elektronenmikroskop // *Zeitschrift für Physik*. 1932. стр. 318—339
48. Michael T.Y. Paul, Madhu S. Saha, Wei Li Qi, Juergen Stumper, Byron D. Gates, Microstructured membranes for improving transport resistances in proton exchange membrane fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 1304 – 1312

49. Osman Arslan, Yüksel Abalı Controlled modulation of 1D ZnO nano/micro structures: Evaluation of the various effects on the photocatalytic activity // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 108 (2017) 88 - 97
50. Ping Li, Hui Liu, Yan-Feng Zhang, Yu Wei, Xin-Kui Wang Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route // *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 63 - 69
51. Qian-ming Gong, Zhi Li, Xiao-dong Bai, Dan Li, Ji Liang The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices // *Composites Science and Technology* (2005) 1112 – 1119
52. R. Steingrüber, M. Ferstl Three-dimensional microstructure elements fabricated by electron beam lithography and dry etching technique // *Microelectronic Engineering* 53 (2000) 539 – 542
53. S. Milles, B. Voisiat, M. Nitschke, A.F. Lasagni Influence of roughness achieved by periodic structures on the wettability of aluminum using direct laser writing and direct laser interference patterning technology // *Journal of Materials Processing Technology* 270 (2019) 142 – 151
54. S.-H. Jang, A.K.-Y. Jen Structured Organic Non-Linear Optics // *Comprehensive Nanoscience and Technology* 1 (2011) 143 – 187
55. Solver PRO Сканирующий зондовый микроскоп, проведение измерений, руководство пользователя NT-MDT, 2006. – 335 с.
56. Tao Hang, Huiqin Ling, Anmin Hu, and Ming Li, Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocones Array Fabricated by One-Step Electrodeposition // *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (12) D624-D627 2010.
57. Tao Hang, Ming Li, Qin Fei, Dali Mao, Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // *Nanotechnology* 19 (2008) 035201 (5pp).
58. Tao Hang, Ming Li, Qin Fei, Dali Mao, Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template // *Nanotechnology* 19 (2008) 035201 (5pp). doi:10.1088/0957-4484/19/03/035201.

59. U.P.M. Ashik, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi Chapter 2 - An Overview of Metal Oxide Nanostructures // Synthesis of Inorganic Nanomaterials Advances and Key Technologies Micro and Nano Technologies (2018) 19 - 57
60. Wilson Merchan-Merchan, Alexei V. Saveliev, Vu Nguyen Opposed flow oxy-flame synthesis of carbon and oxide nanostructures on molybdenum probes // Proceedings of the Combustion Institute 32 (2009) 1879 - 1886
61. Wilson Merchan-Merchan, Walmy Cuello Jimenez, Octavio Rodriguez Coria, Chad Wallis Chapter 7 - Flame Synthesis of Nanostructured Transition Metal Oxides: Trends, Developments, and Recent Advances // Nanomaterials Synthesis Design, Fabrication and Applications Micro and Nano Technologies (2019) 201 - 263
62. Yongqing Zhang, Haicheng Xuan, Yuekui Xu, Bingjun Guo, Hui Li, Litao Kang, Peide Han, Dunhui Wang, Youwei Du One-step large scale combustion synthesis mesoporous MnO₂/MnCo₂O₄ composite as electrode material for high-performance supercapacitors // Electrochimica Acta 206 (2016) 278 - 290