

Struktura nikal – nikal nanokontakta dobijenih elektrohemijским taloženjem

Strukture Ni – Ni nanokontakata dobijenih elektrohemijским taloženjem na različitim katodnim potencijalima su bile analizirane. Ni – Ni nanokontakti su taloženi iz Vatovog rastvora sa dodatkom kumarina, i dobijene morfologije su ispitane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Pokazano je da se struktura Ni – Ni nanokontakta dobijenih na potencijalima od – 1000 i – 1200 mV/ZKE sastoji od relativno velikih zrna nikla, dok su Ni – Ni nanokontakti dobijeni na potencijalu od – 1300 mV/ZKE bili veoma razvijene dendritične strukture.

Ključne reči: elektrohemijско taloženje, magnetno polje, nikal, nanokontakt

UVOD

U radu [1] su date teorijske osnove na kojima se zasnivaju principi magnetoelektrohemijske, kao i mogući uticaji koje primenjena magnetna polja mogu da imaju na procese korozije metala, prenosa mase, kinetiku elektrohemijških procesa i na preferencijalnu orijentaciju taloga. O primenjenim aspektima magnetoelektrohemijske, koji su se odnosili na mogućnost praktične primene mnogih elektrohemijških dobijenih nanostrukture u razvoju informacionih tehnologija je takođe već bilo reči [2].

U radovima [2, 3] su analizirane morfologije elektrohemijški dobijenih nanokontakata gvožđe – gvožđe, kobalt – kobalt, i $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (permaloj – permaloj) koje pokazuju visok stepen balističke magnetorezistencije (BMR efekat). Pokazano je da nije moguće uspostaviti vezu između morfologije nanokontakta i visokog stepena balističke magnetorezistencije. Morfologije Co – Co nanokontakta su bile veoma hrapave i sastavljene od velikog broja zrna kobalta, čije su dimenzije bile na nano nivou. Morfologije Fe – Fe nanokontakta su bile veoma razvijene dendritične strukture i sastojale su se od velikog broja malih sundera. Igle koje su formirale sundera su imale dimenzije koje su bile na nano nivou. Na kraju, $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ nanokontakti su bili u obliku “mosta” između susednih delova. Veličina ovih mostova je bila manja od 1 μm .

Adresa autora: Nebojša D. Nikolić, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11 000 Beograd, Srbija i Crna Gora

Za formiranje nanokontakta su korišćeni supstrati koji se već duže vreme koriste u Laboratoriji za fiziku malih sistema i nanotehnologije CSIC –a u Madridu, u Španiji, a to su: “T” konfiguracija žica sa mikrometarskim rastojanjem između vrha žice i žice naspram nje od $\approx 50 \mu\text{m}$ (videti sliku 1 u ref. [4]), “T” konfiguracija elektroda od tankog filma bakra sa mikrometarskim “gapom” od $\approx 50 \mu\text{m}$ (slika broj 2 u Ref. [5], kao i u ref. [6, 7]), kao i fotolitografske mikrostrukture od tankog filma $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim “gapom” od $\approx 12 \mu\text{m}$ (slika 2 u Ref. [2] i slika 1a u ref. [8]).

Cilj ovog rada biće analiza morfologija Ni – Ni kontakata dobijenih na različitim katodnim potencijalima iz Vatovog rastvora sa dodatkom kumarina. Ni – Ni nanokontakti biće elektrohemijški taloženi na fotolitografskim mikrostrukturama od tankog filma $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim “gapom” od $\approx 12 \mu\text{m}$. Dobijene morfologije biće diskutovane sa aspekta magnetohidrodinamičke (MHD) teorije.

EKSPERIMENTALNI DEO

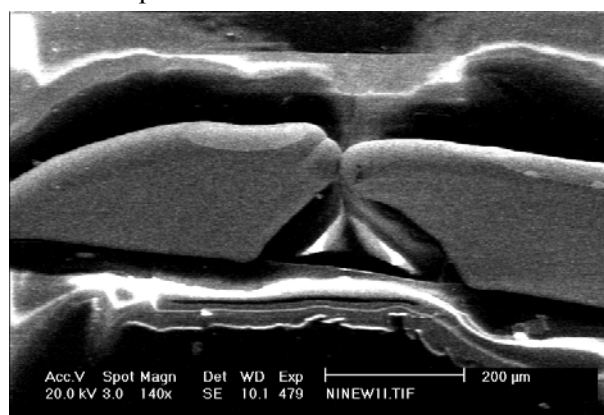
Nikal je elektrohemijški taložen iz sledećeg rastvora: $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 262.5 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 45 g/l, H_3BO_3 – 37.5 g/l i kumarin – 0.060 g/l, (pH = 4.5). Nikal je taložen potenciostatski, na sledećim katodnim potencijalima: – 1000, – 1200 i – 1300 mV/ZKE (zasićena kalomelova elektroda), respektivno. Anoda je bila od čistog nikla. Elektrohemijско taloženje je bilo izvedeno na fotolitografskim mikrostrukturama od tankog filma legure $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim “gapom” od 12 μm .

Nikal je taložen korišćenjem bipotenciozata, model AFCBP 1, Pine Instruments Company. Elektrohemijaska ćelija je bila smeštena u uniformno magnetno polje od 500 Oe, koje je bilo vertikalno ili paralelno orijentisano u odnosu na elektrodnu površinu. Korišćen je magnetni sistem M-50 MMR Technologies, Inc. Morfologije taloga nikla su ispitane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), model Philips SEM-FEG-XL 30.

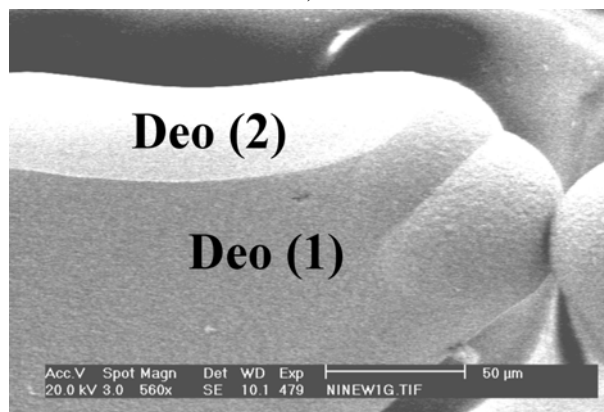
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1a je pokazana SEM mikrofotografija taloga nikla dobijena taloženjem na fotolitografskoj mikrostrukturi od tankog filma legure $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim "gapom", na katodnom potencijalu od -1000 mV/ZKE , i pod primenjenim magnetnim poljem od 500 Oe. Deo morfologije taloga nikla oko mesta kontakta je pokazan na slici 1b, dok je samo mesto kontakta pokazano na slici 1c.

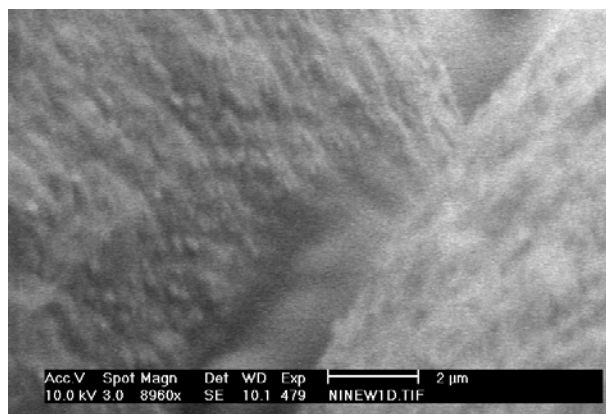
Na slici 1b, različita mesta na SEM mikrofotografiji morfologije nikla oko mesta kontakta su označena sa *Deo (I)* i *Deo (II)*. Na poziciji *Deo (I)*, pravac magnetnog polja je bio paralelan u odnosu na elektrodnu površinu, dok je na poziciji *Deo (II)* pravac magnetnog polja bio vertikaln u odnosu na elektrodnu površinu.



a)



b)



c)

Slika 1 – SEM mikrofotografije taloga nikla dobijenih na katodnom potencijalu od -1000 mV/ZKE , i pod primenjenim magnetnim poljem od 500 Oe: a); b); c) mesto oko kontakta

Poznato je da se taloženjem u magnetnom polju, u zavisnosti od orijentacije magnetnog polja prema elektrodnoj površini mogu dobiti različite morfologije taloga [1, 8, 9]. Različite morfologije dobijenih taloga su pripisane dejstvu Lorencove sile [1, 8, 9] na tok elektrohemijaskog procesa. Ova sila, F , nametnuta elektromagnetnim poljem B na jone naelektrisanja q koji se kreću brzinom v unutar električnog polja E je data jednačinom (1) [1, 8, 9]:

$$F = q(E + v \times B) \quad (1)$$

Za vreme elektrolize ova sila deluje na migraciju jona i indukuje konvektivni tok elektrolita blizu elektrodne površine. Ovaj uticaj na elektrohemijaski proces je poznat kao magnetohidrodinamički (MHD) uticaj (a teorija koja opisuje ovaj proces kao MHD teorija). Magnetohidrodinamički tok u elektrohemijaskim sistemima je konvencionalno opisan silom po jedinici zapremine rastvora, F_{MHD} (u N/m^3), i koja je data jednačinom (2) [1, 8, 9], gde je J (u C/m^2) lokalni fluks jona.

$$F_{\text{MHD}} = J \times B \quad (2)$$

Najveći uticaj ove sile, i konsekvntno, najveći uticaj na konvektivni transport mase elektrolita je ostvaren kada je orijentacija magnetnog polja B paralelna elektrodnoj površini (tj. spoljašnje magnetno polje je orijentisano vertikalno u odnosu na pravac fluksa jona [1, 8, 9]. Tada, prema jednačini (2), F_{MHD} ima maksimalnu vrednost.

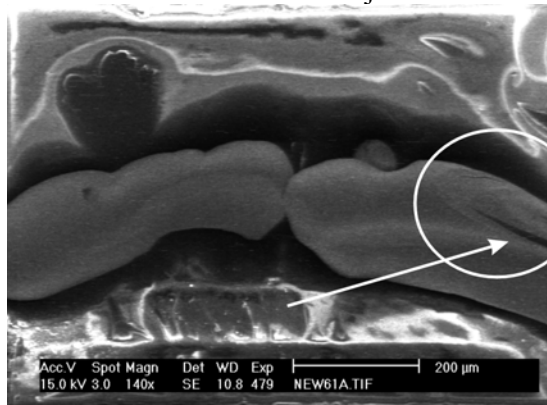
Na drugoj strani, kada je magnetno polje orijentisano vertikalno u odnosu na elektrodnu površinu, jedini uticaji koji se mogu očekivati na elektrohemijski proces i kinetiku rasta taloga su povezani sa gradijentima koncentracije i konvekcijom koja je izazvana gravitacijom. Tada, prema jednačini (2), F_{MHD} je nula i promene u morfologijama taloga u odnosu na morfologije dobijene bez primenjenog magnetnog polja nisu očekivane.

Analizom slike 1b sledi da ne postoji neka bitna razlika između delova morfologije nikla na mestima gde je magnetno polje bilo paralelno orijentisano (položaj označen sa *Deo (I)*), i delova gde je magnetno polje bilo vertikalno orijentisano (položaj označen sa *Deo (II)*) u odnosu na elektrodnu površinu. Činjenica da su morfologije nikla bile uzajamno slične može da se objasni dobrim poravnavajućim svojstvima kumarina kao inhibitora procesa taloženja u elektokristalizaciji nikla, kao i činjenici da su u ovom istraživanju korišćena slaba magnetna polja (maksimum 500 Oe). Većina od uticaja magnetnog polja na morfologiju taloga su posmatrana za magnetna polja veća od 1000 Oe [8].

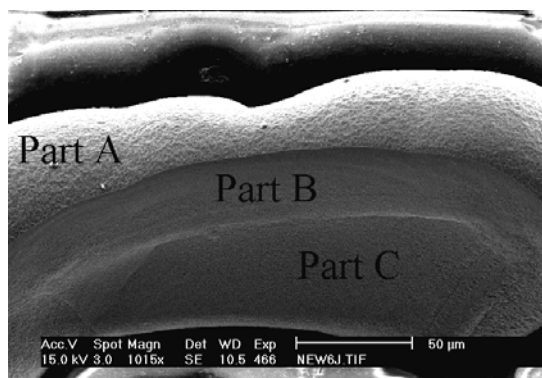
Sa slike 1c se može videti mesto kontakta između dva susedna dela. Pažljivom analizom

kontakta se može videti da je kontakt formiran od zrna nikla.

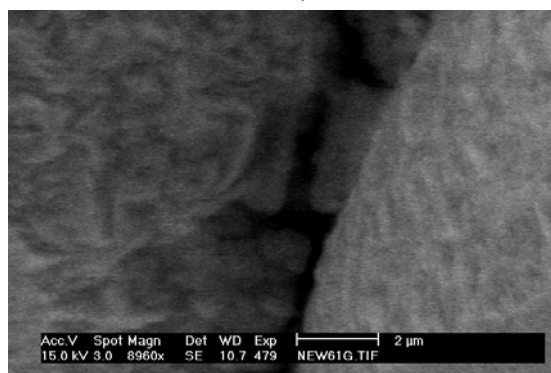
Na slici 2 je pokazana morfologija Ni – Ni kontakta dobijena na katodnom potencijalu od -1200 mV/ZKE, i pod primenjenim magnetnim poljem od 500 Oe. Na slici 2a se mogu primetiti različite morfologije oko mesta kontakta, što je i pokazano na većem uvećanju na slici 2b. Na slici 2b različite morfologije su označene kao *Part (A)*, *Part (B)* i *Part (C)*. Na delu površine *Part (A)* magnetno polje je tokom procesa taloženja bilo vertikalno orijentisano u odnosu na elektrodnu površinu, dok je na delovima površine označenim sa *Part (B)* i *Part (C)*, magnetno polje bilo paralelno orijentisano u odnosu na elektrodnu površinu. Sa slike 2b se može uočiti da su delovi površine *Part (B)* i *Part (C)* glatkiji od dela površine *Part (A)*, što je detaljnije objašnjeno u Ref. [8]. U svakom slučaju, dobijeni rezultat je bio u skladu sa MHD teorijom i jednačinom (2) da kada je magnetno polje paralelno orijentisano u odnosu na elektrodnu površinu, tada je uticaj magnetnog polja na proces rasta najveći i glatkiji talozi u odnosu na taloge dobijene pri taloženju bez primenjenog magnetnog polja mogu biti očekivani [8, 9].



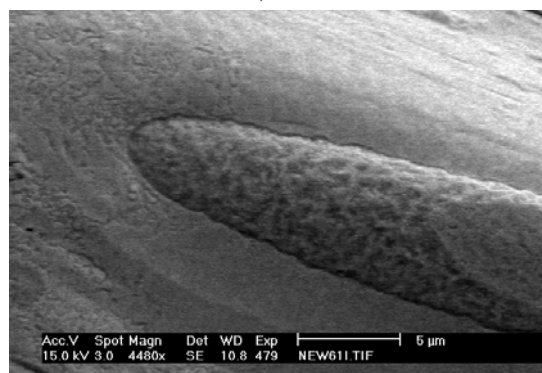
a)



b)



c)

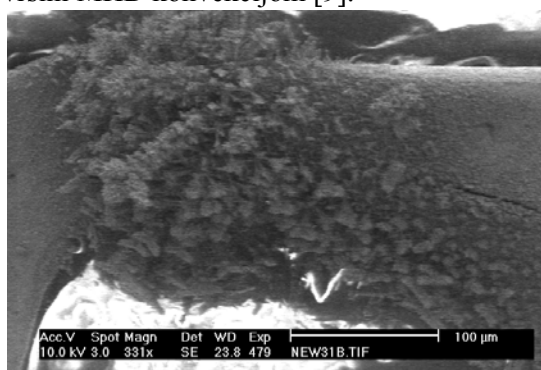


d)

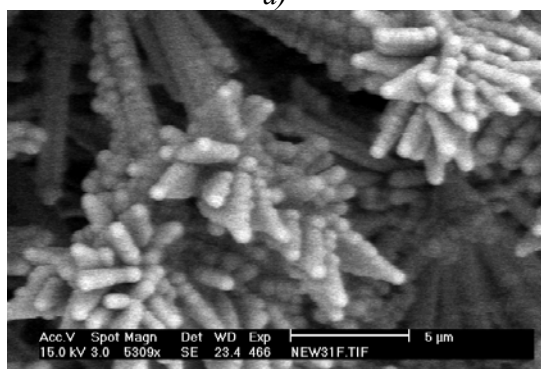
Slika 2 – SEM mikrofotografije taloga nikla dobijenih na katodnom potencijalu od -1200 mV/ZKE, i pod primenjenim magnetnim poljem od 500 Oe: a); b); c) mesto oko kontakta, i d) deo morfologije taloga nikla

Deo morfologije nikla oko samog mesta kontakta je pokazan na slici 2c. Sa slike 2c se može videti da je struktura kontakta veoma slična kontaktu dobijenom pri taloženju na -1000 mV/ZKE. Kontakt je sačinjen od kristala nikla.

Na ovom katodnom potencijalu, izdvajanje vodonika je bilo intenzivnije nego na potencijalu od -1000 mV/ZKE. Uticaj vodonika na morfologiju taloga nikla može da bude analiziran sa dela slike 2a (deo u krugu na desnoj strani slike 2a), koji pokazuje deo taloga nikla dobijen sa paralelno orijentisanim magnetnim poljem. Ovaj deo taloga se sastoji od eliptičnih prstenova formiranih uzajamnim dejstvom izdvojenog vodonika i paralelno orijentisanog magnetnog polja. Sa ovog dela slike se takođe može jasno uočiti da su mehurovi izdvojenog vodonika deformisanog oblika (označeno strelicom na ovom delu slike). Talog nikla dobijen unutar eliptičnih prstenova može da bude analiziran i sa slike 2d, sa koje se mogu uočiti različite morfologije nikla prouzrokovane uzajamnim dejstvom izdvojenog vodonika i primenjenog magnetnog polja. Sličan fenomen je posmatran i za vreme taloženja nikla sa $2 - 4$ butin $- 1, 4 - 4$ diolom [9]. Ove strukturne karakteristike mogu da budu pripisane pojačanom transportu inhibitora ka katodnoj površini MHD konvekcijom [9].



a)



b)

Slika 3 – SEM mikrografije taloga nikla dobijenih na katodnom potencijalu od -1300 mV/ZKE, i pod primenjenim magnetnim poljem od 500 Oe: a); b) mesto oko kontakta

Na slici 3 su pokazane morfologije taloga nikla koje su dobijene na potencijalu od -1300 mV/ZKE, pod vertikalno orijentisanim magnetnim poljem od 500 Oe. Sa slike 3a se vidi da je talog nikla oko mesta kontakta veoma razvijene dendritične strukture. Struktura ovog taloga se sastojala od tankih grana nikla koje su se završavale sa kao cvet agregatima nikla (slika 3b). Ovi kao cvet agregati nikla su se sastojali od tankih grana nikla (ili filamenata) koji su sastavljeni od malih nano zrna nikla. Pokazano je ranije da su ova zrna nikla koji izgrađuju grane taloga bili povezani nanokontaktima koji mogu da pokažu jaku magnetorezistenciju [8].

Najveći efekat magnetorezistencije su pokazali talozi dobijeni na potencijalu od -1300 mV/ZKE [8]. Razlog njihove jake magnetorezistivnosti verovatno leži u činjenici da je talog dobijen na ovom potencijalu sastavljen od velikog broja nano zrna nikla koji si međusobno povezani sa nanokontaktima nikla [8, 10]. Na drugoj strani, odsustvo magnetorezistivnog efekta za taloge dobijene na potencijalima od -1000 i -1200 mV/ZKE se može objasniti činjenicom da je kod ovih taloga kontakt sačinjen od većeg broja zrna nikla čija srednja veličina je bila nekoliko stotina nanometra i koji su pravili relativno kompaktan kontakt.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je bio podržan i projektom “Razvoj uređaja za mikrobiološku dezinfekciju vode za piće” finansiranog od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, pod rednim brojem PTR – 2111B u okviru programa tehnološkog razvoja.

LITERATURA

- [1] N. D. Nikolić, *Zaštita materijala*, **46** (3) (2005) 35.
- [2] N. D. Nikolić, *Zaštita materijala*, **46** (1) (2005) 3.
- [3] N. D. Nikolić, *J. Serb.Chem.Soc.*, **70** (2005) 785.
- [4] N. Garcia, Hai Wang, Hao Cheng, N.D.Nikolic, *IEEE Transactions on Magnetics*, **39** (2003) 2776.
- [5] H. Wang, A. C. Papageorgopoulos, Hao Cheng, N. D. Nikolic, C. A. Guerrero, N. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272 – 276** (2004) 1900.

- [6] N. Garcia, Hao Cheng, Hai Wang, N. D. Nikolic, C. A. Guerrero, A. C. Papageorgopoulos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272** – **276** (2004) 1722.
- [7] N. Garcia, H. Wang, H. Cheng, C. Guerrero, N. D. Nikolic, A. C. Papageorgopoulos, "Magnetoresistance and Magnetostriction in Magnetic Contacts", in *Nanostructured Magnetic Materials and their Applications*, Edited by B.Aktas, L.Tagirov, F. Mikailov, Book Series: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry: Volume 143, pp. 367 – 381, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [8] N. D. Nikolić, Hai Wang, Hao Cheng, C. Guerrero, E. V. Ponizovskaya, Genhua Pan, N. Garcia, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) C577.
- [9] O. Devos, A. Olivier, J. P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 401.
- [10] N. D. Nikolic, Hai Wang, Hao Cheng, C. A. Guerrero, N. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272** – **276** (2004) 2436.

SUMMARY

STRUCTURES OF NI – NI NANOCONTACTS OBTAINED BY THE ELECTRODEPOSITION IN THE PRESENCE OF A MAGNETIC FIELD

Structures of Ni – Ni nanocontacts obtained by the electrodeposition at the different cathodic potentials were analysed. Ni – Ni nanocontacts were electrodeposited from a Watt solution in the presence of coumarin, and the obtained morphologies were examined by the scanning electron microscopy (SEM) technique. It was shown that structures of Ni – Ni nanocontacts obtained at potentials of – 1000 and – 1200 mV/SCE consisted of a relatively very large nickel clusters, while the structure of Ni – Ni nanocontact obtained at a potential of – 1300 mV/SCE was a very developed dendritic structure, which was denoted as 3D arboreous-bead-dendritic structure (ABDS).

Key words: *electrodeposition, magnetic field, nickel, nanocontact.*