

УДК 539.2:669.24

В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта им. В. Лазаряна*

СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрен процесс зародышеобразования при лазерно-стимулированном электроосаждении металлических покрытий. Рассчитаны значения вероятности и скорости образования поверхностных зародышей, а также скорости их роста в условиях электроосаждения цинковых пленок при постоянном токе и при лазерном облучении.

Введение. Исследование структуры металлов и сплавов, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении, показало, что на формирование структуры сильное влияние оказывают условия электролитического осаждения. В частности, применение лазерного излучения в процессе электроосаждения, позволило получить более равновесную структуру: увеличение размера блоков, уменьшение плотности дислокаций [1 – 4].

Для выяснения механизма воздействий лазерного излучения на рост пленок и формирование их структуры, исследована зависимость скорости зародышеобразования, являющейся одной из важнейших характеристик, влияющей на формирование структуры, от условий электроосаждения.

Материалы и методика. Экспериментальную проверку полученных результатов проводили для процесса электроосаждения цинка. Цинковые пленки осаждали из стандартного сернокислового электролита на постоянном токе плотностью 1 А/дм² и при внешнем воздействии излучением твердотельного рубинового лазера КВАНТ-12, генерирующего на длине волны равной 694 нм при интенсивности лазерного излучения 70 кВт/см².

Результаты и их обсуждение. В [5] на основе классических представлений о зародышеобразовании было получено выражение для его стационарной скорости

$$J_{st}(t) = A \exp\left[-\frac{B}{s(t)^2}\right], \quad (1)$$

где А и В – постоянные величины, s – пересыщение

$$\frac{B}{s(t)^2} = \frac{\Delta G[x_k(t), t]}{\kappa T} \quad (2)$$

где $x_k(t)$ – число атомов в критическом зародыше, входящее в выражение Томсона-Гиббса

$$\kappa T s(t) = \frac{2a}{3x_k^{1/3}(t)} \quad (3)$$

Для работы требуемой для образования зародыша, содержащего x атомов, за время t , имеем выражение

$$\Delta G(x, t) = -\kappa T s(t)x + a x^{2/3}, \quad a = \text{const} \quad (4)$$

Следует отметить, что, когда $s(t) \rightarrow s_c = \text{const}$, то $J(t) \rightarrow J_{st}(s_c) = \text{const}$. Подставляя (2) и (3) в (1), получим

$$J_{st}(t) = A \exp\left[-\frac{\Delta G(x_k(t), t)s^2(t)}{\kappa T s^2(t)}\right] = A \exp\left[-\frac{\kappa T s(t)x - a x^{2/3}}{\kappa T}\right] = A \exp\left[x\left(s_c - \frac{a}{\kappa T x^{1/3}}\right)\right]. \quad (5)$$

Необходимо отметить, что на процесс кристаллизации влияет только часть общего перенапряжения – кристаллизационное перенапряжение $\eta_{кр}$. Однако, по [6; 7], выделение перенапряжения кристаллизации из общего перенапряжения связано с большими погрешностями.

При электрохимическом образовании новой фазы роль начального пересыщения выполняет соответствующее перенапряжение, необходимое для исходного образования металлического покрытия. Для нахождения пересыщения используем следующую зависимость

$$s = \frac{zF\eta}{RT}, \quad (6)$$

где z – валентность разряжающихся ионов, F – постоянная Фарадея, η – общее значение перенапряжения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

При определении доли кристаллизационного перенапряжения из полного было использовано следующее соотношение [5; 7]

$$\eta_{кр} = 0,1\eta. \quad (7)$$

Подставив (6) с учетом (7) в (5), получим выражение для стационарной скорости зародышеобразования

$$J_{st}(t) = A \exp\left[x\left(s_c - \frac{a}{\kappa T x^{1/3}}\right)\right] = A \exp\left[x\left(\frac{zF\eta_{кр}}{0,1RT} - \frac{a}{\kappa T x^{1/3}}\right)\right]. \quad (8)$$

При использовании постоянных величин, входящих в это выражение, было сделано допущение, что зародышеобразование при электрокристаллизации происходит не в объеме, а на поверхности, преимущественно на границах зерен. Учитывая это и исходя из результатов [5; 8], константу A в выражении (1) приняли равной $10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Из предположения, что образующиеся зародыши имеют форму полусферы, постоянную a в выражении (3) можно оценить как

$$a = 2\pi\sigma r_{ам}^2, \quad (9)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, $r_{ат}$ – радиус атома. Для определения числа атомов в критическом зародыше использовали выражение

$$x = \frac{1}{2} \left[\frac{2\sigma V_0}{zF r_{ам} \eta} \right]^3, \quad (10)$$

Предполагали, что при электрокристаллизации из каждого критического зародыша вырастает зерно, поэтому скорость зародышеобразования оценивалась по размеру зерен L пленок. Для определения L металлографическим методом были исследованы торцевые шлифы полученных пленок (рис. 1 а, б).



Рис. Структура цинкового покрытия в поперечном сечении, осажденного: а) на постоянном токе, б) при лазерном стимулировании ($\times 600$)

Из микрофотографии торцевого шлифа видно, что в простом сернокислом электролите на постоянном токе формируется в поперечном сечении столбчатая структура цинка (рис. а). Это связано с начальными стадиями электрокристаллизации, при которых образовавшиеся в момент включения тока зародыши начинают расти посредством взаимного «выклинивания», которое предопределяет большую скорость роста в направлении, перпендикулярном к подложке и малую – в параллельном.

При лазерно-стимулированном режиме электроосаждения с той же начальной плотностью тока что и для постоянного (1 А/дм^2) структура цинковых покрытий в поперечном сечении также столбчатая (рис. б), но сечение столбиков увеличивается, что говорит о более равновесных условиях роста.

Монослой цинковой пленки с размерами кристаллитов (L) вырастает за время τ , которое определялось из выражения

$$d = \frac{j k \tau}{\rho}, \quad (11)$$

где d – толщина пленки, j – средняя плотность тока, k – электрохимический эквивалент, τ – время осаждения, ρ – плотность осаждаемого металла. Далее, определяли количество кристаллитов, выросших за единицу времени на единичной поверхности. В табл.1 приведены данные об условиях получения пленок, расчетные и экспериментальные значения скорости зародышеобразования.

Таблица 1

Зависимость скорости зародышеобразования от условий электроосаждения

| Режим осаждения | Условия осаждения | | η , В | $\eta_{кр}$, В | $J_{теор.}$, м ⁻² с ⁻¹ | $J_{эк.}$, м ⁻² с ⁻¹ | L, нм |
|-------------------------|------------------------|------|------------|-----------------|---|---|-----------|
| | j , А/м ² | T, К | | | | | |
| постоянный ток | 100 | 296 | 0,44 | 0,044 | $6 \cdot 10^{11} \div 2,5 \cdot 10^{12}$ | $2,3 \cdot 10^{12}$ | 150 – 170 |
| | 154,3 | 332 | | | | | |
| лазерно-стимулированный | 100 – 154,3 | 332 | 0,3 | 0,03 | $1,02 \cdot 10^{11} \div 10^{12}$ | $1,2 \cdot 10^{12}$ | 200–230 |

Из табл. 1 видно, что при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения скорость зародышеобразования меньше, чем при осаждении на постоянном токе, что говорит о равновесности условий роста. Изучение кинетики зародышеобразования на чужеродной подложке показывает [9], что возможностью разрастаться обладают лишь зародыши размером больше некоторой критической величины. Известно [9], что размер критического зародыша r_k зависит от перенапряжения

$$r_k = \frac{2 \sigma V}{z F \eta}, \quad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение, V – мольный объем. Критический зародыш может образоваться только при последовательном осаждении атомов, начиная с одного единственного ад - атома (приставка «ад» указывает на то, что состояние этих атомов металла подобно адсорбированному). Однако меньший зародыш с $r < r_k$ при перенапряжении η термодинамически невозможен. Согласно [9], статистическая вероятность образования зародыша (ω_z) определяется выражением

$$\omega_z = e^{-\frac{A_z}{kT}}, \quad (13)$$

а работа образования зародыша при электрохимическом процессе:

$$A_z = \frac{\pi \sigma^2 V}{z F |\eta|} \quad (14)$$

Согласно (13) и (14), чем больше перенапряжение и меньше A_z , тем более вероятен процесс зародышеобразования. Согласно проведенным расчетам, работа образования зародышей при лазерно-стимулированном электроосаждении в 1,5 раза больше A_z при постоянном токе, а вероятность зародышеобразования при электроосаждении на постоянном токе в 1,8 раза превышает ω_z при лазерном облучении.

Для скорости электролитического осаждения, помимо скорости образования поверхностных зародышей, существенное значение имеет разрастание образовавшихся зародышей по всей поверхности.

Предположим, что в момент времени $t=0$ имеется совершенно плоская поверхность без ступеней и полукристаллических положений. На этой поверхности один за другим образуются поверхностные зародыши критической величины, которые разрастаются в радиальном направлении так, что через определенное время образуется моноатомный слой. Тогда сферический зародыш разрастается с постоянной радиальной скоростью (v), которая описывается уравнением [9]

$$v = \frac{2\lambda_0}{zFc_0} j_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}} \right] \quad (15)$$

где λ_0 – глубиной проникновения поверхностной диффузии, c_0 – концентрация поверхностных атомов в местах встраивания кристаллического зародыша, j_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса ($\alpha=0,5$).

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{zFDc}{j_0}} e^{-\frac{\alpha zF}{2RT}\eta}, \quad (16)$$

где c – концентрация ад-атомов у места роста, D – коэффициент поверхностной диффузии. На значительном расстоянии от места роста концентрация ад-атомов

$$c = c_0 e^{-\frac{zF}{RT}\eta}. \quad (17)$$

Подставив (16) с учетом (17) в (15), получим выражение для радиальной скорости роста поверхностных зародышей

$$v = 2 \sqrt{\frac{Dc j_0}{zFc_0}} e^{-\frac{\alpha zF}{2RT}\eta} \left[e^{\frac{\alpha zF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta} \right] \quad (18)$$

В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные значения скорости роста поверхностных зародышей.

Таблица 2

Зависимость скорости роста поверхностных зародышей от условий электроосаждения

| Режим осаждения | $c_0 \times 10^{-14}$ моль · м ⁻² | $D \times 10^{-10}$ м ² · с ⁻¹ | $j_0, A/m^2$ | $v_{теор} \times 10^{-8}, м/с$ | $v_{эк} \times 10^{-8}, м/с$ |
|-------------------------|---|---|--------------|--------------------------------|------------------------------|
| постоянный ток | $25,6 \cdot 10^{-10}$ | 1 | 0,232 | 1,287 | 0,475 |
| лазерно-стимулированный | $17,5 \cdot 10^{-10}$ | 1 | 0,926 | 2,573 | 1,78 |

Из табл. 1 и 2 следует, что при лазерно-стимулированном электроосаждении цинковых покрытий скорость зародышеобразования меньше, чем при осаждении на постоянном токе, а скорость роста кристаллов при лазерном облучении превышает таковую при осаждении на постоянном токе. Все это говорит о равновесности условий роста и объясняет формирование более крупнокристаллического покрытия при лазерно-стимулированном режиме осаждения.

Выводы. Проведенный сравнительный анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что полученные значения скоростей образования и роста поверхностных зародышей в рамках используемой теории удовлетворительно коррелируют с результатами эксперимента.

Розглянуто процес зародкоутворення при лазерно-стимульованому електроосажденні металевих покриттів. Розраховані значення ймовірності та швидкості утворення поверхневих зародків, а також швидкості їхнього росту для умов електроосадження цинкових плівок на постійному струмі та при лазерному опроміюванні.

The process of a nucleation surveyed at laser stimulation electrodeposition of metal films. The values of probability and generation rate of surface nucleuses, and also speed of their propagation for conditions of electrodepositions of zinc films on a direct current are calculated and at a laser exposure.

Библиографические ссылки

1. **Заблудовский В.А.** Электроосаждение металлических пленок, полученных при внешней стимуляции лазерным излучением / В. А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, // *Материалы 6-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»* / – Х., 2005. – С. 271.
2. Спосіб локального лазерно-стимульованого електролітичного осадження плівок цинку Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В. Патент України на корисну модель № 18614, С25D 5/00. Бюл.№11 від.15.11.2006.
3. **Заблудовский В.А.**-стимулированное электроосаждение цинка / В. А. Заблудовский, Э.Ф.Штапенко, В.В.Дудкина // *Материалы 67-й Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития Железнодорожного транспорта»* – Д., 2007. – С.250 – 251.
4. **Заблудовский В.А.** Лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / Э. Ф. Штапенко, В. В. Дудкина, А. С. Баскевич // *Материалы Седьмой ежегодной международной Промышленной конференции п. Славское, Карпаты* – 2007. – С.83 – 84.
5. **Штапенко Э.Ф.** Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский // *Физика и химия обработки материалов.* – 2001. – №2. – С.59 – 62.

6. **Заблудовский В.А.** Влияние дефектов кристаллической решетки на величину стационарного потенциала никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе/ В. А. Заблудовский, Н. А. Костин // Труды III Укр. респ. конф. по электрохимии. – К., 1980. – С.59 – 60.
7. **Заблудовский В.А.** Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд/ В. А. Заблудовский, Н. А. Костин // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1985. – №2. – С.42 – 45.
8. **Кристиан Дж.** Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. Пер. с англ. – М., 1978. – 806 с.
9. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика. – М., 1967. – С.856

Надійшла до редколегії 24.09.07.