

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.5'3:539.219.3

ДИФФУЗИЯ НА ГРАНИЦЕ “ПЛЕНКА–ПОДЛОЖКА”
ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2015 г. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. ак. В. Лазаряна,
Украина, 49010 Днепропетровск, ул. Лазаряна, 2

e-mail: shtapenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.04.2014 г.;
в окончательном варианте – 18.06.2014 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований диффузионного слоя на границе раздела “пленка–подложка” электролитических пленок цинка на медной подложке. Исследования показали, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки. Глубина диффузионного слоя и, следовательно, концентрация внедренных атомов никеля сильно зависят от условия электрокристаллизации: от 1.5 мкм на постоянном токе до 4 мкм на постоянном токе с применением лазерно-стимулированного осаждения (ЛСО). Рентгеноструктурные исследования переходного слоя на границе раздела “пленка–подложка” показали, что при электрокристаллизации импульсным током с “жесткими” режимами и с использованием ЛСО в диффузионном слое образуется фаза CuZn₂. Это говорит о том, что диффузия цинка в медь происходит по двум механизмам: зерно-граничному и объемному. Получены значения коэффициента диффузии ад-атомов цинка в поликристаллической меди: $1.75 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ для осаждения на постоянном токе и $1.74 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ для ЛСО.

Ключевые слова: граница раздела “пленка–подложка”, диффузионный переходной слой, коэффициент диффузии, энергия ад-атома.

DOI: 10.7868/S0015323015030122

ВВЕДЕНИЕ

Образование новой фазы на подложке при электрокристаллизации представляет интерес с точки зрения диффузионных процессов в бинарных системах. Именно начальные стадии электрокристаллизации влияют на формирование текстуры, размер кристаллитов, количество дефектов, а, следовательно, и на механические свойства электроосажденных пленок [1]. В частности, на коррозионную стойкость и адгезию в большей степени влияет переходный слой между подложкой и пленкой, структура которого полностью определяется начальными стадиями кристаллизации [2]. В связи с этим изучение диффузионных процессов на границе “пленка–подложка” представляет интерес как с теоретической, так и практической стороны.

Из известных механизмов диффузии [3] при электрокристаллизации можно выделить два основных: диффузия по границам зерен – зернограничная диффузия и диффузия по объему зерна – объемная диффузия. Последняя может происходить разными путями: по вакансиям, по механизму атомного обмена. Обычно объемная диффузия сопровождается образованием новых фаз в системах, в которых они возможны. Однако до настоящего времени в литературе отсутствует общепри-

нятая точка зрения на многие вопросы, касающиеся особенностей протекания диффузионных процессов в кристаллических материалах.

В большинстве работ по прямому измерению параметров диффузии обнаружен большой разброс экспериментальных данных по значениям коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии в металлах. Это связано с различными технологическими режимами формирования структуры, различной концентрацией неконтролируемых примесей и другими факторами.

Большинство работ посвящены исследованию механизмов диффузии, протекающей при изотермическом отжиге. При электрокристаллизации диффузионные процессы происходят при формировании растущей пленки на начальных стадиях нуклеации. При этом ад-атом может диффундировать в подложку [4], тем самым образуя новую фазу, которая состоит из атомов подложки и атомов кристаллизующегося на подложке металла.

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований диффузионного слоя на границе раздела “пленка–подложка” электролитических пленок цинка на медной подложке. Получены коэффициенты диффузии ад-атомов цинка в поликристаллической меди.

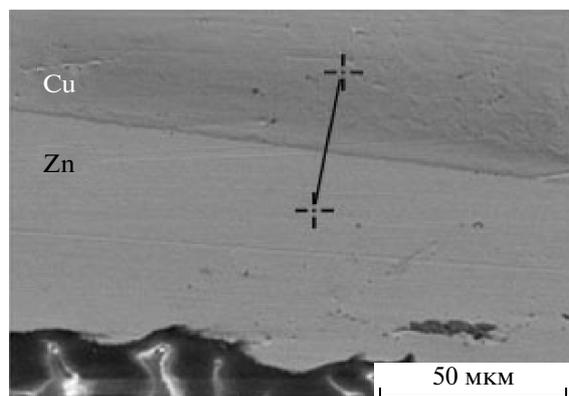


Рис. 1. Фотография поперечного шлифа и пути сканирования переходного слоя “пленка–подложка”.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Цинковые пленки получали с применением постоянного и импульсного тока, а также с применением лазерно-стимулированного осаждения (ЛСО). Для электроосаждения пленок цинка использовали водный раствор электролита (г/л): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 250$, $Na_2SO_4 \cdot 5H_2O - 75$, $Al(SO_4)_3 - 30$, $pH - 4$, $T = 300$ К. Частота следования импульсов тока (f) изменялась от 30 до 1000 Гц. Скважность импульсов тока Q (отношение периода к длительности импульса) изменялась от 2 до 32. Средняя плотность постоянного и импульсного тока (j) составляла 1–3 А/дм², что позволяло менять перенапряжение на катоде (η) в пределах 0.1–0.3 В. Лазерно-электрохимическая установка для ЛСО собрана на базе твердотельного рубинового лазера, излучающего в импульсно-периодичному режиме с длиной волны 694 нм при интенсивности 70 кВт/см² [5].

В качестве подложки при электроосаждении использовали пластины поликристаллической меди. Подложки подвергали механической и химической полировке. В качестве раствора для химической полировки использовали 5%-ный раствор азотной кислоты. Затем подложки обезжиривались в растворе венской извести и промывались в дистиллированной воде. Толщина осажденных пленок составляла 5–20 мкм. Выбор подложек был обусловлен тем, что цинк с медью образует промежуточные фазы [6].

Химический состав переходного слоя “пленка–подложка” определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02 с разрешающей способностью 5 нм. Торцевые шлифы подложки с осажденной пленкой подвергали механической и химической полировке. На последнем этапе химического растворения добавляли обработку обратными импульсами тока, которые

не только полировали торцевую поверхность, но и удаляли с нее частицы другого металла, возможно, попавшие в результате механической полировки. Это дало возможность повысить достоверность микрорентгеноспектрального анализа.

Для исследования фазового состава металлических пленок использовали дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съемка осуществлялась в Сu-излучении.

МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ “ПЛЕНКА–ПОДЛОЖКА”

Для изучения диффузии в твердых телах в настоящее время разработано большое число физических и физико-химических методов исследования [7]. Эти методы основаны на измерении распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры отжига или другого внешнего воздействия.

Для определения структуры переходного слоя на границе раздела “пленка–подложка” был проведен элементный химический анализ на наличие атомов осаждаемого материала и атомов подложки. Исследования проводили в направлении, перпендикулярном границе раздела, с шагом 0.5 мкм. Область исследования распространялась на 4–6 мкм от границы раздела в ту и другую сторону в зависимости от условий осаждения пленок. На рис. 1 представлена фотография границы переходного слоя и линия, вдоль которой проводили исследования элементного состава.

Результаты качественного интегрального анализа переходного слоя “пленка–подложка” представлены на рис. 2. Приведены спектры микрорентгеноспектрального анализа цинковых пленок, полученных осаждением на медные подложки при постоянном токе, для различных координат (x) зонда. Анализ осуществлялся по двум основным элементам, из которых состояли растущая пленка и подложка. Сканирование начиналось с осажденной пленки и продолжалось в глубину подложки. Начало отсчета $x = 0$ соответствует границе раздела “пленка–подложка”.

Из представленных рисунков видно, что на спектрах имеются линии, соответствующие двум элементам: кристаллизующегося материала Zn и материала подложки Cu. Вблизи границы раздела, со стороны растущих пленок, на спектрах присутствуют линии, соответствующие только атомам цинка (рис. 2а). При дальнейшем сканировании переходного слоя “пленка–подложка” в глубину на спектрах увеличивается интенсивность линий, со-

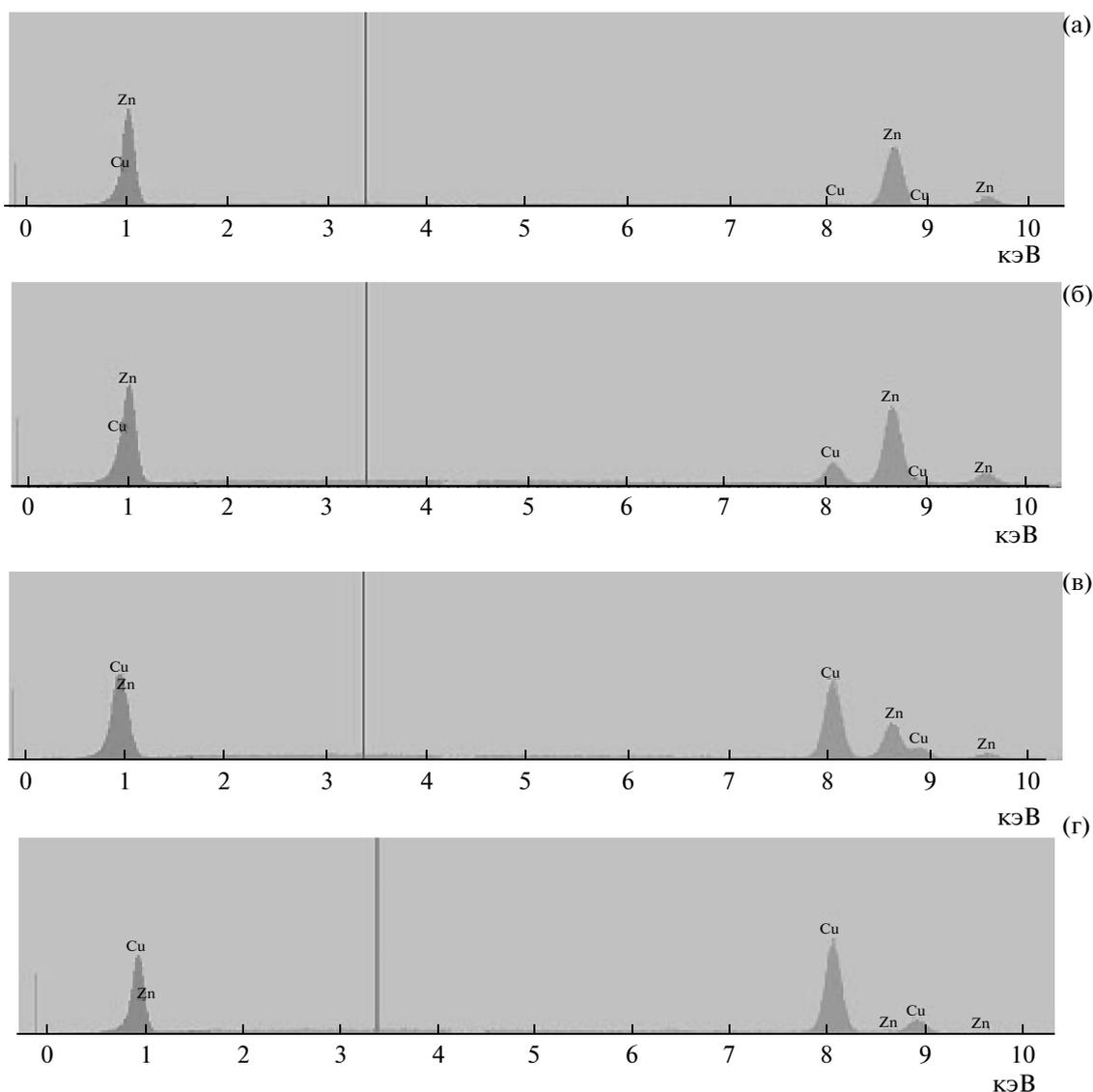


Рис. 2. Спектры микрорентгеноспектрального анализа переходной области “пленка–подложка” цинковых пленок на медных подложках, полученных на постоянном токе ($j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$):

а – $x = -0.5 \text{ мкм}$; б – $x = 1 \text{ мкм}$; в – $x = 1.5 \text{ мкм}$; г – $x = 2 \text{ мкм}$.

ответствующих материалу подложки (рис. 2б, 2в). Это свидетельствует об увеличении концентрации атомов материала подложки и уменьшении концентрации атомов материала пленки. При достижении глубины 2 мкм в пленках, осажденных на постоянном токе, атомы цинка не были обнаружены (рис. 2г). Анализируя вышеуказанные спектры, можно сделать вывод о том, что при электроосаждении имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла, в результате которого атомы цинка диффундируют в металл подложки, образуя переходный диффузионный слой.

В табл. 1 приведены количественные результаты химического анализа переходной диффузионной области пленок цинка на медных подложках, полученных при различных условиях осаждения. Усреднение проводилось по пяти образцам, полученным в одинаковых условиях, а также каждый образец сканировался по трем направлениям в переходном слое.

Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что атомы цинка проникают на глубину от 1.5 мкм при электрокристаллизации на постоянном токе ($j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$) до 2.5 мкм при осаждении на импульсном токе “жесткого” режима ($j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 30 \text{ Гц}$, $Q = 64$, $\eta = 0.4 \text{ В}$). Применение ЛСО

Таблица 1. Концентрации C (ат. %) диффундирующего цинка в медную подложку при различных условиях осаждения

Вид осаждения	x , мкм	-1	-0.5	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
Постоян. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$	Zn, ат. %	100	99.5	99	40	2	0.5	0					
	Cu, ат. %	0	0.5	1	50	98	99.5	100					
Импульс. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 1000 \text{ Гц}$, $Q = 2$, $\eta = 0.3 \text{ В}$	Zn, ат. %	100	99	9	83.5	42	2	0.4	0				
	Cu, ат. %	0	1	1	16.5	58	98	99.6	100				
Импульс. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 30 \text{ Гц}$, $Q = 64$, $\eta = 0.4 \text{ В}$	Zn, ат. %	100	99	99	92.5	56	13	5	0.5	0			
	Cu, ат. %	0	1	1	7.5	44	87	95	99.5	100			
ЛСО, постоян. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$	Zn, ат. %	100	99	99	94	60	17	12	6	3	1	0.5	0
	Cu, ат. %	0	1	1	6	40	83	88	94	97	99	99.5	100

приводит к расширению диффузионного слоя до 4 мкм на границе “пленка–подложка”. Это объясняется увеличением энергии ад-атомов цинка за счет поглощения ими монохроматического лазерного излучения.

В системе Zn–Cu, согласно диаграмме состояний [6], могут образовываться различные фазы твердых растворов. Согласно исследованиям авторов [8], при термической диффузии цинка в медь хорошо обнаруживаются в диффузионном слое β - γ - и ϵ -фазы. Исходя из данных по концентрации (C , ат. %) диффундирующего цинка в медную подложку (табл. 1), на границе “пленка–подложка” могут образовываться различные фазы. Для проверки этого факта были проведены рентгеноструктурные исследования пленок цинка на медной подложке. Для этих исследований были получены цинковые пленки толщиной 5 мкм. При данной толщине на дифрактограммах присутствуют линии материала подложки (Cu) и материала растущей пленки (Zn). На рис. 3 приведены дифрактограммы переходного слоя на границе “пленка–подложка” при осаждении цинка на медную подложку.

Из рисунков видно, что при осаждении цинка на медную подложку на постоянном токе на дифрактограммах присутствуют линии, соответствующие только меди и цинку (рис. 3а). Это говорит о том, что в диффузионном слое на границе “пленка–подложка” не образуются интерметаллические фазы, а диффузия происходит исклю-

чительно по зернограничному механизму. Подобные результаты были получены при осаждении импульсным током на “мягком” режиме. На рис. 3б представлена дифрактограмма, полученная от диффузионного слоя при ЛСО цинка, на которой присутствуют дифракционные линии, не относящиеся ни к меди, ни к цинку. Идентификация фаз, появление которых возможно в диффузионном слое, очень затруднена, в первую очередь, из-за малого количества данных фаз, а во-вторых, из-за совпадения межплоскостных расстояний [9]. Однако присутствующие дополнительные линии позволяют идентифицировать их как линии, полученные от фазы CuZn_2 [10]. Похожие результаты были получены от пленок, осажденных импульсным током с “жестким” режимом, на рентгенограммах которых также была обнаружена фаза CuZn_2 . Данные результаты свидетельствуют о том, что на границе “пленка–подложка” диффузия цинка в медь происходит не только по зернограничному механизму. Происходит также объемная диффузия, которая и приводит к образованию вышеуказанной фазы.

КОЭФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

Экспериментальное определение коэффициента диффузии D обычно сводится к анализу зависимости концентрации диффундирующего элемента C от глубины проникновения x [7]. Для

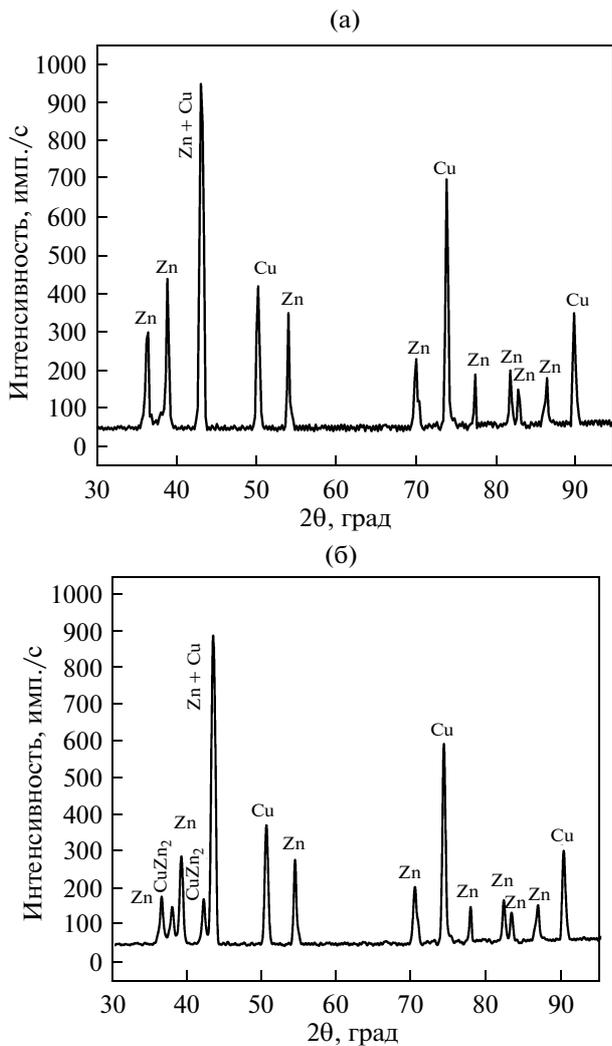


Рис. 3. Дифрактограммы переходного слоя на границе “пленка–подложка” при осаждении цинка на медную подложку: а – постоянный ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$; б – ЛСО, постоянный ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$.

определения коэффициента диффузии D были построены зависимости распределения атомов растущей пленки в диффузионной зоне в виде функ-

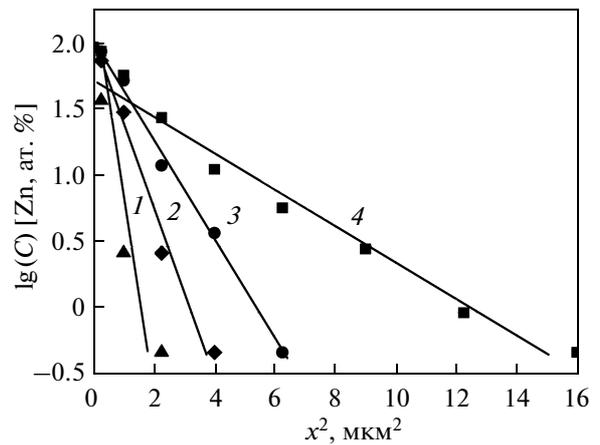


Рис. 4. Логарифмические зависимости концентрации цинка в диффузионной области: 1 – постоянный ток, $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$; 2 – импульсный ток, $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $f = 1000 \text{ Гц}$, $Q = 2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$; 3 – импульсный ток, $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$, $\eta = 0.3 \text{ В}$; 4 – ЛСО, постоянный ток, $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$.

ции $\lg(C) = f(x^2)$. Коэффициенты диффузии определяли методом [11] по формуле

$$D = \frac{1}{4\tau g \alpha}, \quad (1)$$

где τ – время стимулирующего диффузию воздействия, α – угол наклона зависимости $\lg(C) = f(x^2)$. Угол α определялся экспериментально. Время стимулирующего диффузию воздействия (τ), в нашем случае, определяли экспериментально как время, за которое растущая пленка покрывала всю поверхность катода.

На рис. 4 приведены логарифмические зависимости концентрации атомов цинка в диффузионном слое медной подложки для различных условий осаждения от x^2 (табл. 1).

В табл. 2 приведены значения коэффициента диффузии цинка в меди, рассчитанные нами по формуле (1) для различных условий осаждения и результаты, полученные другими исследователями.

Таблица 2. Значения коэффициента диффузии цинка в меди

Условия осаждения	τ , с	D , м ² /с	D , м ² /с	
			Ссылка	
			[3]	[12]
Постоян. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$	140	$(1.75 \pm 0.2) \times 10^{-15}$	10 ⁻¹⁰ –10 ⁻¹²	4 × 10 ⁻¹⁵
Импульс. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 1000 \text{ Гц}$, $Q = 2$, $\eta = 0.3 \text{ В}$	60	$(7.25 \pm 0.7) \times 10^{-15}$		
Импульс. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $f = 30 \text{ Гц}$, $Q = 64$, $\eta = 0.4 \text{ В}$	15	$(4.53 \pm 0.4) \times 10^{-14}$		
ЛСО, постоянн. ток, $j = 1 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.2 \text{ В}$	10	$(1.74 \pm 0.2) \times 10^{-13}$		

ВЫВОДЫ

Исследования переходного слоя на границе раздела “пленка–подложка”, образованного электроосаждением пленок цинка на медной подложке, показали, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки. Глубина диффузионного слоя и, следовательно, концентрация внедренных атомов цинка сильно зависят от условий электрокристаллизации: от 1.5 мкм на постоянном токе до 4 мкм на постоянном токе с применением ЛСО.

Рентгеноструктурные исследования переходного слоя “пленка–подложка” показали, что при электрокристаллизации импульсным током с “жесткими” режимами и с использованием ЛСО в диффузионном слое образуется фаза CuZn_2 . Это говорит о том, что диффузия цинка в медь происходит по двум механизмам: зернограничному и объемному. Применение постоянного тока и импульсного с “мягкими” режимами осаждения не приводит к образованию дополнительных фаз в диффузионном слое, что свидетельствует только о зернограничном механизме диффузии.

Полученные нами значения коэффициента диффузии $1.75 \times 10^{-15} - 1.74 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ хорошо согласуются с результатами других исследователей: $10^{-10} - 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [3] и $4 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поветкин В.В., Ковенский И.М.* Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989. 135 с.
2. *Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А.* Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
3. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
4. *Штапенко Е.П.* Утворення неперервного ряду твердих розчинів у перехідному шарі “підкладка–плівка” при електрокристалізації // Фізика і хімія твердого тіла. 2007. Т. 8. № 2. С. 422–425.
5. *Заблудовский В., Дудкина В., Штапенко Э.* Лазерно-стимулированное электроосаждение металлов. Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2014. 185 с.
6. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
7. *Случинская И.А.* Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Мир, 2002. 376 с.
8. *Попов А.А.* Теория превращений в твердом состоянии. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. 160 с.
9. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 864 с.
10. JCPDS – Joint committee on powder diffraction standards A Pennsylvania Non-profit Corporation 1601, Psk Lane, swarthmore, Pa.19081.-1998.
11. Способ определения коэффициентов диффузии в пленочных материалах (Патент RU 2212027).
12. *Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В.* Роль диффузно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов. Композиты и наноструктуры, № 2(2) Апрель–Июнь 2009. С. 5–24.