

УДК 539.2:669.24

ДИФфуЗИЯ НА ГРАНИЦЕ ПЛЕНКА–ПОДЛОЖКА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2018 г. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Титаренко

*Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта,
49010 Днепропетровск, Украина*

E-mail: shtapenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.06.2017 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований диффузионного слоя на границе раздела между электролитической пленкой никеля и медной подложкой. Исследования показали, что в переходном слое протекает процесс диффузии осаждаемого металла в материал подложки. Глубина диффузионного слоя (и, следовательно, концентрация внедренных атомов никеля) сильно зависит от условий электрокристаллизации: 2 мкм в режиме постоянного тока и 4 мкм в результате применения лазерно-стимулированного осаждения. Получены значения коэффициента диффузии адатомов никеля в поликристаллической меди: $8.3 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ в режиме осаждения при постоянном токе, $3.3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ в случае лазерно-стимулированного осаждения.

Ключевые слова: граница раздела пленка–подложка, диффузионный слой, коэффициент диффузии, электроосажденные пленки.

DOI: 10.7868/S0207352818040145

ВВЕДЕНИЕ

Физика пленочного состояния вещества представляет интерес, в первую очередь, благодаря тому, что в пленках возможны новые специфические эффекты, не наблюдаемые в массивных образцах. Наиболее типичным является эффект зависимости различных физических характеристик пленок от их геометрических размеров, в частности, в пленках ускоряются диффузионные процессы [1]. Однако, несмотря на многочисленные исследования [2, 3], количественных данных о диффузионных процессах в бинарных системах в литературе чрезвычайно мало. Кроме того, при изучении диффузионных процессов в пленочных системах достаточно сложно разделить вклады различных процессов.

Из всего существующего набора механизмов диффузии при электрокристаллизации можно выделить два основных: диффузию по границам зерен (зернограничную диффузию) и диффузию по объему зерна (объемную диффузию). Объемная диффузия может происходить разными путями: по вакансиям и механизмам атомного обмена. Обычно объемная диффузия сопровождается образованием новых фаз в системах, в которых они возможны [4]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствует общепринятая точка зрения на многие вопросы,

касающиеся особенностей протекания диффузионных процессов в кристаллических материалах.

В большинстве работ, касающихся прямого измерения параметров диффузии, обнаружен большой разброс экспериментальных данных о значениях коэффициентов диффузии и энергии ее активации в металлах. Это связывают с различными технологическими режимами формирования структуры, различной концентрацией неконтролируемых примесей и другими факторами. По этим и другим причинам отсутствует детальное понимание особенностей физических механизмов диффузионных процессов, протекающих в кристаллических материалах. В [5] в результате исследований диффузионной проницаемости металлов было показано, что значения коэффициентов зернограничной диффузии (D_b) на несколько порядков больше коэффициентов объемной диффузии (D_v). Так, например, для диффузии: меди в никели $D_b = 5.06 \times 10^{-15} - 2.2 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_v = 1.4 \times 10^{-34} - 3.7 \times 10^{-31} \text{ м}^2/\text{с}$ при изменении температуры от 398 до 443 К; кобальта в титане $D_b = 8.4 \times 10^{-15} - 4.1 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_v = 1.56 \times 10^{-20} - 4.8 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ при изменении температуры от 423 до 473 К; серебра в меди $D_b = 2 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_v = 2.2 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ при 423 К.

При исследовании самодиффузии в никеле обнаружена только зернограничная диффузия [6], а объемную диффузию можно считать “замороженной” [7]. Аномально высокие значения коэффициентов зернограничной диффузии по сравнению с обычными поликристаллами были также обнаружены и в ряде экспериментальных исследований нанокристаллических металлов со средним размером зерен ~ 10 нм [8], некоторые из материалов были получены методом конденсации.

Однако большинство работ посвящено исследованию механизмов диффузии, протекающих при изотермическом отжиге. При электрокристаллизации диффузионные процессы происходят при формировании растущей пленки на начальных стадиях нуклеации.

В процессе электрокристаллизации, протекающем с большими перенапряжениями на катоде, наблюдается механизм прямого встраивания, когда каждый адатом, находящийся на подложке, является центром роста новой фазы [9]. Кроме того, адатом может диффундировать в подложку [10, 11], тем самым образуя, например, непрерывный ряд твердых растворов, который состоит из атомов подложки и атомов кристаллизующегося на подложке металла. В связи с этим изучение диффузионных процессов на границе пленка–подложка представляет интерес, как с теоретической, так и с практической стороны.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований диффузионного слоя на границе между электролитической пленкой никеля и медной подложкой. Получены коэффициенты диффузии адатомов никеля в поликристаллической меди, проведено сравнение с результатами, полученными другими исследователями.

МЕТОДИКА

Электроосаждение никелевых пленок толщиной 15–20 мкм с применением постоянного и импульсного тока проводили в течение 2 ч. Для электроосаждения пленок никеля использовали водный раствор электролита: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 300, H_3BO_3 – 30, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л, pH 6, $T = 300$ К. Частоту следования импульсов тока (f) изменяли в диапазоне от 30 до 1000 Гц. Скважность импульсов тока (Q – отношение периода к длительности импульса) изменяли от 2 до 32. Средняя плотность постоянного и импульсного тока (j) составляла 0.5–1 А/дм², что позволило изменять перенапряжение на катоде (η) в пределах 0.1–0.3 В. Лазерно-стимулированное осаждение пленок никеля проводили на лазерно-электрохимической установке, собранной на базе газоразрядного CO_2 -лазера с длиной волны $\lambda = 10.6$ мкм, мощностью 25 Вт при генерации в непрерывном режиме [12].

В качестве подложки при электроосаждении использовали пластины меди. Подложки подвергались механической и химической полировке в 5%-растворе азотной кислоты. Химическая полировка уменьшала шероховатость и снимала наклеп, образовавшийся после механической полировки. Затем подложки обезжиривали в растворе венской извести и промывали в дистиллированной воде. Толщина осажденных пленок составляла 20–50 мкм.

Элементный состав переходного слоя пленка–подложка определяли методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02 с разрешающей способностью 5 нм. Исследовали торцевые шлифы подложки с осажденной пленкой, которые механически и химически полировали с использованием на последнем этапе обратных импульсов тока, что позволило не только отполировать торцевую поверхность, но и удалить с торцевой поверхности частицы другого металла, возможно, попавшие в результате механической полировки. Это позволило повысить достоверность микрорентгеноспектрального анализа переходного слоя пленка–подложка.

Для получения количественной оценки прочности сцепления (σ) покрытий с подложкой образцы были подвергнуты испытанию с помощью микротвердомера ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды в границу раздела пленка–подложка на боковом шлифе [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения структуры переходного слоя на границе раздела пленка–подложка был проведен элементный химический анализ на наличие атомов никеля и меди. Исследования проводили в направлении, перпендикулярном границе раздела, с шагом 0.5 мкм. Область исследования распространялась на 4–6 мкм по обе стороны от границы раздела, в зависимости от условий осаждения пленок. На рис. 1 представлено РЭМ-изображение границы переходного слоя и направления, вдоль которого проводили исследование элементного состава.

Результаты качественного микрорентгеноспектрального анализа переходного слоя пленка–подложка при различных координатах (x) зонда [13] приведены на рис. 2. Никелевые пленки на медных подложках были получены в режиме осаждения при постоянном токе. Осуществляли анализ двух основных элементов, из которых состояли растущая пленка и подложка. Сканирование проводили со стороны осажденной пленки в глубину подложки.

На рис. 2 видно, что в спектрах имеются линии, соответствующие двум элементам – кристаллизующемуся материалу (Ni) и материалу подложки (Cu). Вблизи границы раздела в растущей пленке

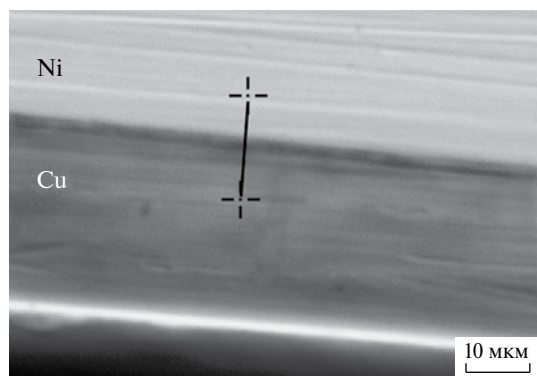


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного шлифа и направления сканирования переходного слоя пленка–подложка Ni–Cu.

присутствуют только атомы никеля (рис. 2а). При дальнейшем сканировании переходного слоя пленка–подложка вглубь подложки в спектрах наблюдается увеличение интенсивности линий, соответствующих материалу подложки (рис. 2б, в), что

свидетельствует об увеличении концентрации атомов материала подложки и уменьшении концентрации атомов материала пленки. При достижении глубины подложки 2.5 мкм в образцах, осажденных при постоянном токе, атомы материала пленки не были обнаружены (рис. 2г). Из вышесказанного следует, что при электроосаждении имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла, в результате которого никель диффундирует в металл подложки, образуя переходной диффузионный слой.

Для определения количества диффундировавших атомов никеля, а также глубины их проникновения в подложку был проведен количественный химический анализ переходного слоя пленка–подложки. Исследованию подвергали полученные пленки в разных условиях осаждения: при неизменном составе водного раствора электролита и различных значениях катодного потенциала (η), который определяется средней плотностью тока (j) и видом самого тока [14]. В табл. 1 приведены

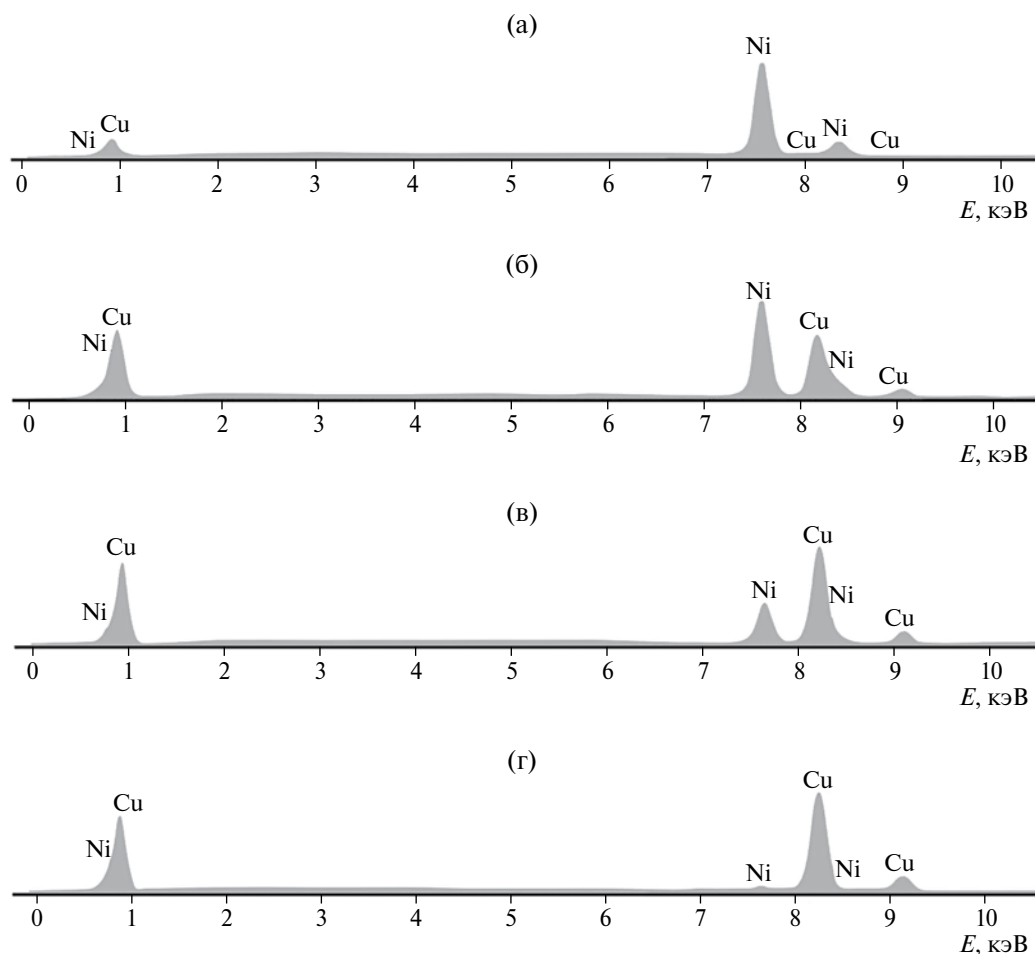


Рис. 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа переходной области между никелевой пленкой и подложкой, полученной при постоянном токе ($j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$) при различных координатах зонда x : -0.5 (а); 1.0 (б); 1.5 (в); 2.5 мкм (г).

Таблица 1. Концентрация (C) никеля, диффундирующего в медную подложку в различных условиях осаждения

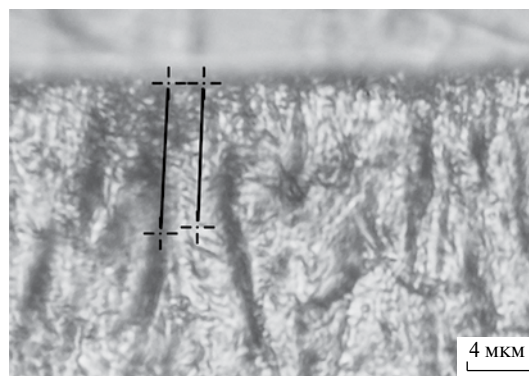
x , мкм	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
Условия осаждения	C , ат.%									
Постоянный ток $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$	100	55.7	10	2.6	0.65	0	0	0	0	0
Импульсный ток $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$, $\eta = 0.3 \text{ В}$	100	67	31	12	5	1.6	1	0.5	0	0
Постоянный ток с лазер- ным стимулированием $j = 0.5 \text{ А/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$	100	78	42	19	9	2.8	1.9	1.08	0.5	0

результаты химического анализа переходной диффузионной области пленок никеля на медных подложках, полученных в различных условиях осаждения.

Из полученных результатов следует, что при электрокристаллизации никеля на медной подложке происходит образование диффузной области на границе пленка–подложка. В зависимости от условий кристаллизации диффузия никеля составила 2–3.5 мкм при изменении катодного потенциала от 0.1 до 0.3 В. Применение лазерно-стимулированного осаждения приводит к расширению диффузионного слоя до 4 мкм. Это можно объяснить увеличением энергии адатомов никеля за счет поглощения ионами металла монохроматического лазерного излучения.

Кроме того, доказательством диффузионного взаимодействия между элементами покрытия и поверхностью подложки, в результате которого никель диффундирует в металл подложки, образуя переходной диффузионный слой, может служить повышение прочности сцепления покрытий с подложкой. Так, например, перенапряжение на катоде от 0.1 до 0.3 В приводит к увеличению прочности сцепления от 300 до 620 МПа, глубина проникновения адатомов никеля увеличивается от 2 до 3.5 мкм, а применение лазерно-стимулированного осаждения способствует увеличению прочности сцепления до 700 МПа, а глубина проникновения – до 4 мкм.

Для выяснения механизма проникновения адатомов никеля в медную подложку был исследован элементный состав медной подложки по глубине в различных областях: на границах зерен и на зернах. Для определения областей исследования торцевые шлифы подвергали травлению в 10%-растворе азотной кислоты до проявления структуры в поперечном сечении медной подложки (рис. 3). Выбор областей исследования основан на определении изменений концентрации никеля по глубине подложки – как для границ зерен, так и для самих зерен.

**Рис. 3.** РЭМ-изображение поперечного шлифа и направления сканирования медной подложки.

На рис. 4 и 5 показано распределение содержания никеля в зерне толщиной d – от одной границы зерна до другой и вглубь подложки для различных условий осаждения. Из рисунков видно, что есть, как минимум, два пути проникновения адатомов вглубь медной подложки при электрокристаллизации. В первую очередь, это границы зерен (зернограничная диффузия), во-вторых, – зерна (объемная диффузия), в этом случае образуются твердые растворы.

Для определения коэффициента диффузии (D) были построены зависимости распределения никеля в диффузионной зоне в виде функции $\lg C = f(x^2)$ (рис. 6), где C – содержание никеля в интервале 0–100 ат.%, x – глубина диффузии. Коэффициенты диффузии определяли известным методом [15], по формуле:

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

где τ – время стимулирующего диффузию воздействия, α – угол наклона зависимости $\lg C = f(x^2)$ (рис. 6).

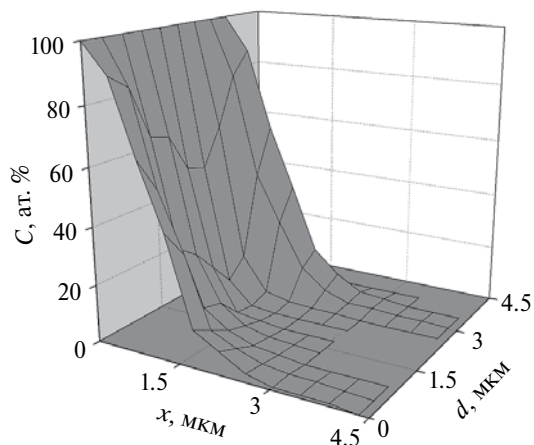


Рис. 4. Содержание никеля в зерне меди вблизи границы пленка–подложка, полученного в процессе осаждения при постоянном токе, d – толщина зерна, x – глубина диффузии.

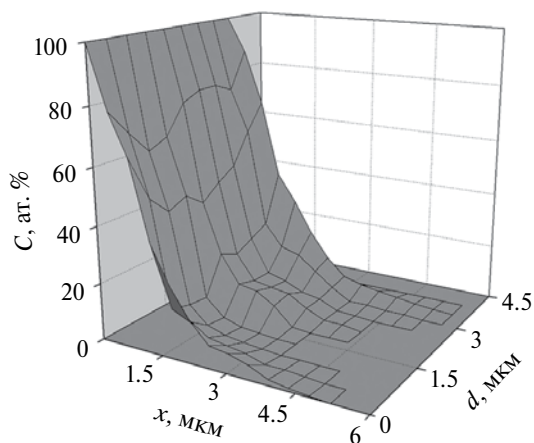


Рис. 5. Содержание никеля в зерне меди вблизи границы пленка–подложка, полученного в режиме постоянного тока с применением лазерно-стимулированного осаждения, d – толщина зерна, x – глубина диффузии.

Время стимулирующего диффузию воздействия τ определяли экспериментально как время, за которое растущая пленка покрывала всю поверхность катода. В режиме электроосаждения при

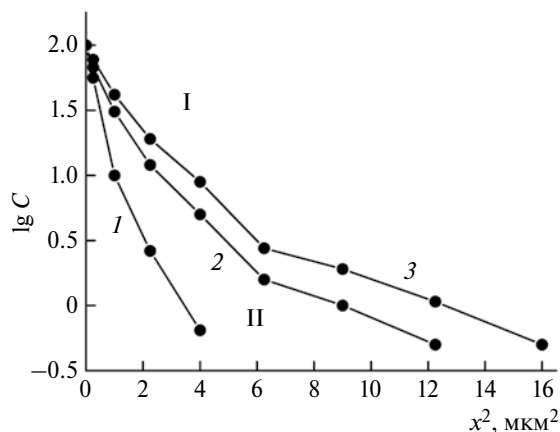


Рис. 6. Логарифмические зависимости концентрации никеля в диффузионной области после осаждения в режимах: 1 – постоянного тока, $j = 0.5 \text{ A/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$; 2 – импульсного тока, $j = 0.5 \text{ A/дм}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$, $\eta = 0.3 \text{ В}$; 3 – постоянного тока с лазерно-стимулированным осаждением $j = 0.5 \text{ A/дм}^2$, $\eta = 0.1 \text{ В}$.

постоянном токе τ составило 300 с, при импульсном режиме электроосаждения – 20 с, при переходе к режиму электроосаждения при постоянном токе с применением лазерно-стимулированного осаждения τ уменьшилось до 10 с.

На вышеуказанных зависимостях (рис. 6) можно выделить два участка – I и II, которые отличаются разными углами наклона, что, вероятно, можно объяснить различными механизмами диффузии. Проведя сравнение рис. 4 и 5, можно предположить, что на участке I диффузия осуществляется в соответствии с двумя основными механизмами: зернограничным и объемным, а на участке II – только зернограничным.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии никеля в меди, рассчитанные по формуле (1) для различных условий осаждения, и результаты, полученные другими исследователями. Из табл. 2 видно, что полученные в настоящей работе значения коэффициента диффузии (D) хорошо согласуются с результатами, полученными другими исследователями. Большой разброс в значениях D ,

Таблица 2. Значения коэффициента диффузии никеля в меди

Условия осаждения	$D, \text{ м}^2/\text{с}$				
	Участок		Ссылка		
	I	II	[1]	[14]	[15]
Постоянный ток	8.3×10^{-16}	2×10^{-15}	—	—	—
Импульсный ток	4.3×10^{-14}	1.5×10^{-13}	$10^{-17} - 10^{-7}$	$10^{-22} - 10^{-10}$	$10^{-20} - 10^{-14}$
Постоянный ток с лазерным стимулированием	10^{-13}	3.3×10^{-13}	—	—	—

связан в одном случае с размерным фактором, толщиной слоев [1], в других случаях — с температурой, при которой происходила диффузия [16, 17].

Существенным отличием наблюдаемой диффузии от самодиффузии, осуществляемой при высоких температурах, является то, что при электроосаждении диффузия происходит при низких температурах: 293 К в случае постоянного тока, 351 К при лазерно-стимулированном осаждении. При таких температурах коэффициенты диффузии равны $10^{-22} - 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ [17]. Однако адатомы осаждаемого вещества обладают значительно большей энергией, чем энергия теплового движения kT [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования переходного слоя на границе раздела пленка—подложка, образованного в результате электроосаждения пленок никеля на медной подложке, показали, что в переходном слое осаждаемый металл диффундирует в материал подложки. Глубина диффузионного слоя (и, следовательно, концентрация внедренных атомов никеля) сильно зависит от условий электрокристаллизации: 2 мкм при постоянном токе, 4 мкм при лазерно-стимулированном осаждении. Полученные значения коэффициента диффузии $8.3 \times 10^{-16} - 3.3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ говорят о высокой подвижности адатомов никеля в поликристаллической меди и сильно зависят от условий осаждения, а точнее, от энергии осаждаемых адатомов. Большой разброс в значениях коэффициента диффузии, вероятно, связан с различными механизмами диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миненков А.А., Богатыренко С.И., Сухов Р.В., Крышталев А.П. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. С. 790.
2. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 176 с.
3. Shu B.P., Liu L., Deng Y.D., Zhong C. et. al. // Mater. Lett. 2012. V. 89. P. 223.
4. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 3. С. 269.
5. Kolobov Yu.R., Grabovetskay G.P., Ivanov M.B. et. al. // Scripta Met. 2001. V. 44. P. 873.
6. Bokstein B., Ivanov M., Kolobov Yu., Ostovsky A. // J. Metastable Nanocryst. Mater. 2004. V. 19. P. 69.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
8. Hofler H.J., Averback R.S., Hahn H., Gleiter H. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 6. P. 3832.
9. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. New York, 2001. 864 p.
10. Bockris John O'M., Amulya Reddy K.N. Modern Electrochemistry. V. 1. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. 767 p.
11. Штапенко Е.П. // Фізика і хімія твердого тіла. 2007. Т. 8. № 2. С. 422.
12. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. // Металлофизика и новейшие технологии. 2007. Т. 29. № 3. С. 317.
13. Заблудовский В.А., Дудкина В.В., Штапенко Э.Ф. Лазерно-стимулированное электроосаждение металлов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. 185 с.
14. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
15. Патент RU 2212027 (РФ). Способ определения коэффициентов диффузии в пленочных материалах. / ИЯФ Национ. ядерн. центра Республики Казахстан. Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Горлачев И.Д., Тулеушев Ю.Ж. // МПК⁷G01N13/00. Заявка 2002110351/28, 18.04.2002. Оpubл. 10.09.2003.
16. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. // Композиты и наноструктуры. 2009. № 2. С. 5.
17. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
18. Штапенко Е.П., Заблудовский В.О., Воронков Е.О. // Фізика і хімія твердого тіла. 2009. Т. 10. № 2. С. 473.

Diffusion at the Film—Substrate Interface during Nickel Electrocrystallization on a Copper Substrate

E. F. Shtapenko, V. A. Zabudovsky, V. V. Tytarenko

Results of experimental studies of the diffusion layer at the interface between nickel electrolytic film and copper substrate are presented. The process of diffusion of the deposited metal into the substrate material is shown to take place in the transition layer. The depth of the diffusion layer (so, the concentration of introduced nickel atoms) depends strongly on the electrocrystallization conditions: 2 μm in direct current mode and 4 mm using the laser-stimulated deposition. Diffusion coefficients of nickel adatoms in polycrystalline copper are obtained: $8.3 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ in the deposition mode under direct current, $3.3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ during laser-stimulated deposition.

Keywords: film—substrate interface, diffusion layer, diffusion coefficient, electrodeposited films.