

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.35.Dv, 68.35.Fx, 68.55.A-, 68.55.J-, 68.55.Nq, 81.15.Pq

Формирование слоистой структуры в плёнках никеля при электроосаждении импульсным током

Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Титаренко,
В. С. Краева, А. М. Афанасов

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна,
ул. Академика Лазаряна, 2,
49010 Днепр, Украина*

В статье рассмотрено формирование слоистой структуры в плёнках никеля при электроосаждении импульсным током. Показано, что нормальный рост плёнки блокируется пассивной плёнкой. Рентгеноструктурные исследования плёнок никеля, имеющих слоистую структуру, показали, что формирующаяся аксиальная текстура имеет большие значения кристаллографических индексов. Данный факт подтверждает механизм Странского–Крастанова и хорошо согласуется с законом Браве относительно вырождения плоскостей, имеющих большие скорости роста.

Ключевые слова: пассивная плёнка, слоистая структура, аксиальная текстура, механизм Странского–Крастанова.

У статті розглянуто формування шаруватої структури у плівках нікелю при електроосаженні імпульсним струмом. Показано, що нормальний ріст плівки блокується пасивною плівкою. Рентгеноструктурні дослідження плівок нікелю, які мають шарувату структуру, показали, що аксіальна текстура, яка формується, має великі значення кристаллографічних індексів. Даний факт підтверджує механізм Странські–

Corresponding author: Eduard Pylypovych Shtapenko
E-mail: shtapenko@rambler.ru

*Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician
V. Lazaryan, 2 Academician Lazaryan Str., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

Citation: E. P. Shtapenko, V. O. Zabudovsky, V. V. Tytarenko, V. S. Kraeva, and A. M. Afanasov, Formation of Layered Structure in Films of Nickel at Electrodeposition by a Pulse Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 27–37 (2019) (in Russian). DOI: 10.15407/mfint.41.01.0027

Крастанова і добре узгоджується із законом Браве щодо виродження площин, які мають великі швидкості росту.

Ключові слова: пасивна плівка, шарувата структура, аксіальна текстура, механізм Странські–Крастанова.

The formation of a layered structure in nickel films during electrodeposition with a pulsed current is considered. As shown, the normal film growth is blocked by a passive film. X-ray diffraction studies of nickel films having a layered structure show that the emerging axial texture has large values of crystallographic indices. This fact confirms the Stranski–Krastanov growth mode and is in a good agreement with the Bravais law on the degeneracy of planes having large growth rates.

Key words: passive film, layered structure, axial texture, Stranski–Krastanov mode.

(Получено 27 июня 2018 г.; окончат. вариант — 6 сентября 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Все электроосаждённые плёнки одного металла по своей структуре можно разделить на три вида, в порядке неравновесности условий получения: плёнки с глобулярной (блочной) структурой, со столбчатым типом кристаллической структуры и многослойные структуры [1–3]. Отдельно стоят бинарные электроосаждённые плёнки, где формирование структуры определяется преимущественным или совместным осаждением того или иного компонента, особенно это касается формирования слоистых структур. Кроме того, формирование определённого типа кристаллической структуры связано с различием механизмов роста. На данный момент известны три основных модели роста [4]:

1. Островковый механизм роста по модели Волмера–Вебера, соответствующий ситуации, когда атомы плёнки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трёхмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.

2. Послойный механизм роста по модели Франка–Ван дер Мерве, относящийся к случаю, когда атомы плёнки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом. В результате этого, рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего, то есть имеет место строго двумерный рост.

3. Механизм роста по модели Странского–Крастанова. Послойный островковый рост по механизму Странского–Крастанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым ростом. После завершения формирования двумерного слоя идёт рост трёхмерных островков. Природа и толщина двумерного слоя (часто называемого слоем Странского–

Крастанова) зависят от конкретного случая. Например, этот слой может быть поверхностной реконструкцией с субмонослойным покрытием адсорбата или напряжённой плёнкой толщиной в несколько монослоёв.

Следует отметить, что переход от одного вида структуры к другому происходит не скачкообразно, а постепенно через смешанные состояния кристаллической структуры. Это, в первую очередь, видно из зависимостей различных свойств от перенапряжения.

Поэтому исследования отдельного вида структуры и установления условий его формирования позволяют получить информацию о некоторых свойствах каждого вида электроосаждённых плёнок материалов, и приблизить решение главной задачи — формирование электроосаждённых плёнок и покрытий с заданным комплексом свойств.

В данной работе рассмотрен механизм формирования слоистой структуры согласно модели Странского–Крастанова в электроосаждённых плёнках никеля.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Осаждение металлических плёнок никеля проводили на постоянном токе, униполярным, биполярным и программным импульсными токами (рис. 1) [1–3]. Осаждение осуществляли из электролитов следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, Na_2SO_4 — 50 г/л; $\text{pH} = 5-5,5$. Температура электролита поддерживалась постоянной и равной 295 К. Частота следования импульсов тока (f) изменялась от 30 до 1000 Гц. Скважность им-

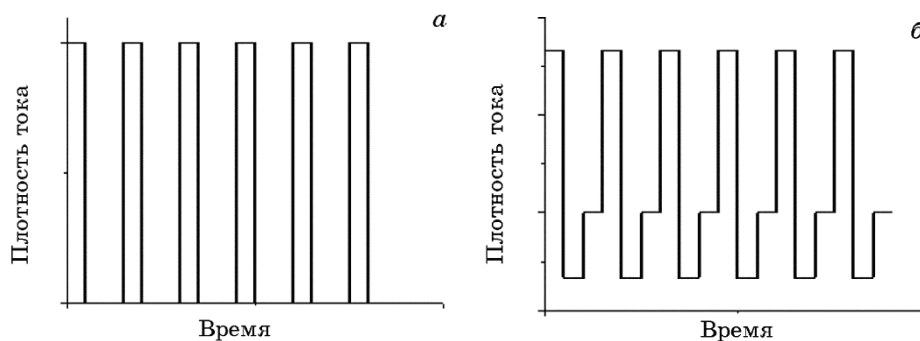


Рис. 1. Формы импульсного тока, применяемые при осаждении металлических плёнок: *а* — униполярный, *б* — биполярный.

Fig. 1. Forms of a pulse current used at deposition of metal films: *a*—unipolar, *b*—bipolar.

пульсов тока (Q — отношение периода к длительности импульса) изменялась от 2 до 50.

Средняя плотность импульсного тока (j_{cp}) подбиралась таким образом, чтобы формирующая плёнка имела качественный внешний вид. В качестве анода при электроосаждении использовали пластины из чистого никеля. Это позволяло поддерживать постоянной концентрацию ионов кристаллизующегося металла, что положительно влияло на повторяемость опытов.

В качестве подложки при электроосаждении использовались фольги меди или тантала. Фольгу для подложек подготавливали следующим образом. Сначала подложки подвергали механической и химической полировке. В качестве раствора для химической полировки чаще всего выступал 5% раствор азотной кислоты. Химическая полировка уменьшала шероховатость и снимала наклёп, образовавшийся после механической полировки. Затем подложки обезжиривали в растворе венской извести и промывали в дистиллированной воде.

Для исследования фазового состава и субструктуры металлических плёнок использовали дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съёмка осуществлялась в CoK_{α} -излучении. Среднюю величину блоков мозаики (D) определяли методом аппроксимации. В качестве эталона применяли отожжённый никель, в котором $D > 500$ нм. Предполагая, что дислокации в электролитических плёнках расположены в основном по границам блоков, плотность дислокаций (ρ) оценивали по истинному физическому уширению дифракционной линии. Периоды кристаллических решёток определяли по видимому максимуму дифракционной линии с учётом её ширины и поправки на геометрию съёмки.

Для исследования текстуры металлических плёнок использовали дифрактометр ДРОН-2.0 с приставкой ГП-2. Исследовали рентгеновскую дифракцию от семейства плоскостей $\{111\}$ по методу [5] при непрерывном вращении образца вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. При этом определяли центральную часть полюсной фигуры от 0 до 600.

Микроструктуру металлических плёнок исследовали методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа TESLA BS 500. Суммарное количество водорода в плёнках определялась методом вакуумной экстракции на ИТНАС-1.

Исследования поверхности, торцевых шлифов, кинетики разрастания центров кристаллизации проводили металлографическим методом с использованием оптических микроскопов «МИМ-8» и «НЕОРНОТ-21». Торцевые шлифы для металлографических исследований получали при помощи механической полировки. Для выявления структуры поперечного сечения плёнки протрав-

ливались по методике [6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плѐнки со слоистым типом кристаллической структуры методами электроосаждения получают для чистых металлов Ni, Zn, Fe, Co и некоторых других [7, 8]. Одним из критериев получения слоистых структур является использование высокого значения катодного перенапряжения (0,3–0,6 В) и растворов электролитов с определённым значениям рН. Формирование слоистых структур, в первую очередь, мы связываем с образованием пассивной плѐнки гидроксида никеля, которая препятствует росту металлической плѐнки в нормальном к поверхности подложки направлении. Однако повышение кислотности электролита (понижение рН) не всегда приводит к формированию слоистой структуры. С повышением перенапряжения на постоянном токе происходит увеличение выделения водорода на катоде, и полученные плѐнки имеют «рыхлую» структуру, состоящую из большого количества гидридов металла. Образование слоистых структур, в этом случае, возможно с применением импульсного тока [1–3, 9, 10]. На рисунке 2 приведена характерная фотография торцевого шлифа никеля со слоистой структурой.

Объяснение формирования слоистой структуры в электроосаждённых плѐнках возможно на основе механизма роста по модели Странского–Крастанова. Согласно этому механизму, рост плѐнки начинается с образования центров формирования будущих кристаллитов. При перенапряжениях на катоде больше 300 мВ наблюдается механизм прямого встраивания. Первые адатомы вещества растущей плѐнки, попавшие на подложку, становятся центрами кристаллизации (рис. 3, а). Следующие адатомы начи-

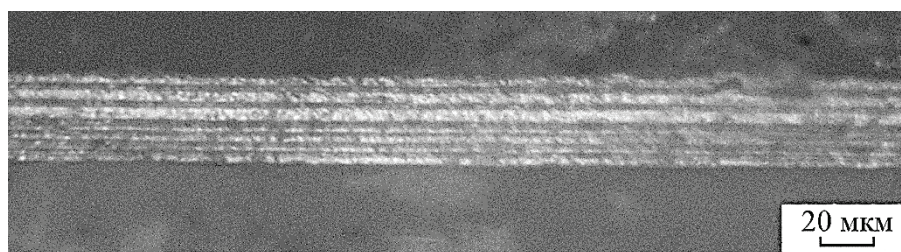


Рис. 2. Слоистая структура торцевого шлифа никеля: импульсный ток, $\eta = 0,2$ В, $f = 50$ Гц, $Q = 32$.

Fig. 2. The layered structure of the nickel end face: pulse current, $\eta = 0.2$ V, $f = 50$ Hz, $Q = 32$.

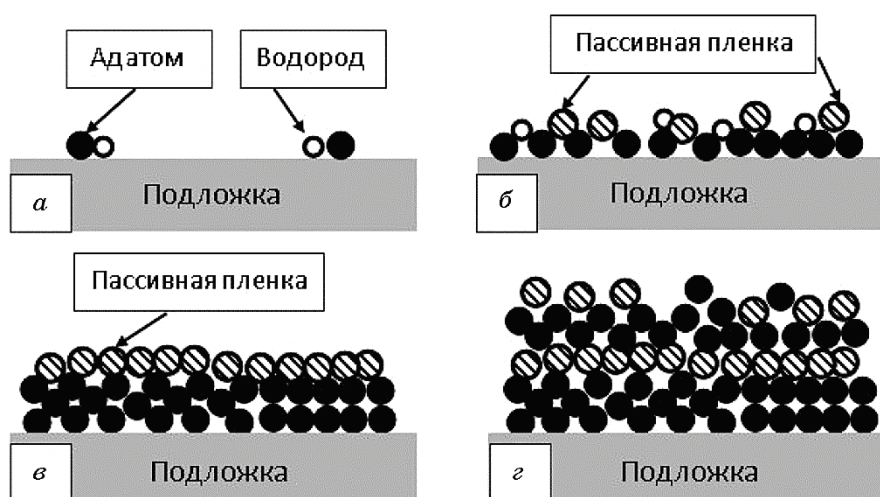


Рис. 3. Формирование слоистой структуры в электроосаждённых плёнках по механизму Странского–Крастанова.

Fig. 3. Formation of a layered structure in electrodeposited films by the Stranski–Krastanov mechanism.

нают адсорбироваться рядом с уже имеющимися центрами (рис. 3, б). Скорость зародышеобразования, при этих условиях осаждения, составляет $10^{15}–10^{17} \text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ [11]. Все это способствует быстрому формированию двумерного слоя. Этот этап подобен механизму Франка–ван дер Мерве.

Однако водород, выделяющийся в большом количестве, может образовывать пассивную плёнку на всей поверхности катода. Об этом говорит общее число водорода в плёнках (0,1% вес.). О большом количестве выделяющегося водорода можно судить и по выходу по току (ВТ) металла. Если при малых перенапряжениях ($< 100 \text{ мВ}$) ВТ составляет 90–95%, то применение импульсного тока, особенно с малыми частотами и большими скважностями, понижает этот показатель до 45–50%. Выделяющийся водород способствует образованию слоя гидроксидов никеля, которые являются основным компонентом пассивирующей плёнки. Пока пассивная плёнка тонкая, адатомы пробивают её и продолжают рост металлической плёнки, отодвигая пассивную плёнку. По мере роста плёнки металла увеличивается и толщина пассивной плёнки. Если энергии адатомов не хватает для проникновения через пассивную плёнку, то происходит образование новых центров кристаллизации, которые разрастаются по вышеуказанному механизму.

Зарождение на пассивных плёнках, исходя из значений энер-

гии связи, может происходить, как по диффузионному, так и по механизму прямого встраивания [12–15]. В результате формируется слоистая структура по механизму Странского–Крастанова. Толщина слоёв зависит от состава электролита, перенапряжения на катоде, температуры и некоторых других факторов.

Ранее в работах [16, 17] было показано, что относительная вероятность образования зародышей увеличивается с ростом значений кристаллографических индексов. Однако при формировании электроосаждённых плёнок с глобулярной или столбчатой структурой происходит изменение текстуры в процессе роста — грани с большими кристаллографическими индексами вырождаются, а появляются плоскости с минимальной скоростью роста, как (111) для ГЦК-решёток. При формировании слоистой структуры, образующиеся кристаллиты не успевают ограняться плоскостями с наименьшими скоростями роста. В таких электроосаждённых плёнках формируется аксиальная текстура с большими кристаллографическими индексами, например, [210] или [220]. На рисунке 4 приведены дифрактограммы и кривые текстурной записи плёнок никеля, имеющих слоистую структуру в поперечном сечении.

Известно [18], что формирующаяся структура электроосаждённых плёнок зависит от перенапряжения на катоде. Результаты исследования структуры плёнок никеля, которые имеют слоистую структуру в поперечном сечении, показали, что размер блоков мозаики изменяется в пределах 20–50 нм, плотность дислокаций — $(0,7–2,5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

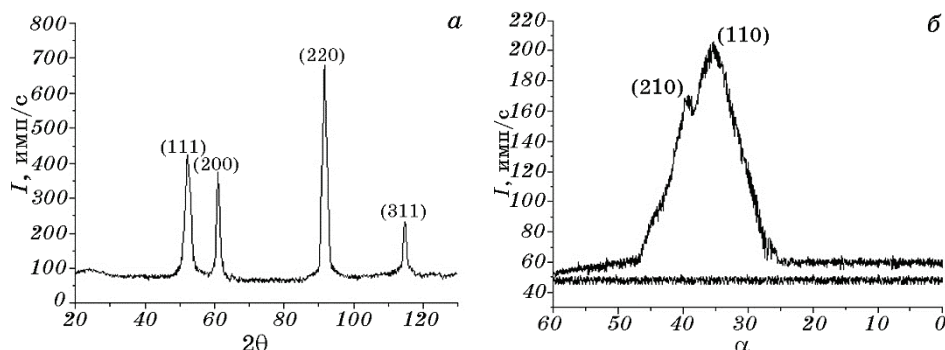


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и кривая текстурной записи интерференции {111} (б) плёнок никеля, имеющих слоистую структуру в поперечном сечении ($f = 50$ Гц, $Q = 32$, $j = 1$ А/дм², α — угол наклона образца).

Fig. 4. Diffractogram (a) and the texture interference recording curve {111} (b) of nickel films having a layered structure in normal cross-section ($f = 50$ Hz, $Q = 32$, $j = 1$ A/dm², α is the slope angle of the sample).

Данные рентгеновских исследований тонкой структуры электроосаждённых металлических плёнок никеля подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями. На рисунке 5 приведены микрофотографии плёнок никеля, полученных при различных перенапряжениях подложки. При больших перенапряжениях (0,5–0,6 В) металлические плёнки имеют мелкокристаллическую структуру с размерами 15–20 нм для никеля (рис. 5, *a*). Электрокристаллизация при небольших перенапряжениях (<100 мВ) способствует формированию структуры с большими кристаллитами порядка 250–350 нм.

Вследствие небольших перенапряжений, при которых формируется столбчатая структура, выделение водорода на катоде не высоко и степень пассивации граней {111} не значительна. В то время как, скорость поступления ионов металла из раствора электролита превышает скорость поступления чужеродных частиц к этой грани и тем самым обеспечивается её активный рост. Рост кристаллитов происходит в нормальном и тангенциальном направлениях. Скорость роста в тангенциальном направлении превышает скорость нормального роста. Это приводит к истощению раствора и увеличению пассивации. В результате формируются различно ориентированные плоскости {111}, которые образуют тетраэдры Томпсона [19].

Изменения структуры металлических плёнок сказываются на их механических и защитных свойствах, например, микротвёрдости, износостойкости и коррозионной стойкости. При переходе от столбчатой структуры роста плёнки к слоистой происходит увеличение микротвёрдости от 1800 МПа до 2500 МПа; износ уменьшается от 1,8 мг/ч до 1,3 мг/ч; коррозионная стойкость увеличивается в 2 раза.

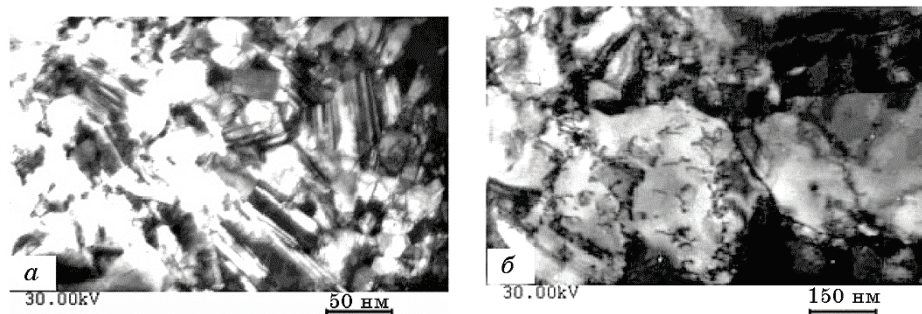


Рис. 5. Микрофотографии никелевых плёнок: *a* — $\eta = 0,5$ В, $f = 30$ Гц, $Q = 32$, *b* — $\eta = 0,1$, $f = 200$ Гц, $Q = 2$.

Fig. 5. Microphotographs of nickel films: *a*— $\eta = 0.5$ V, $f = 30$ Hz, $Q = 32$, *b*— $\eta = 0.1$, $f = 200$ Hz, $Q = 2$.

4. ВЫВОДЫ

Применение модели Странского–Крастанова позволяет описать формирование слоистой структуры в электроосаждённых плёнках никеля. Модельные представления о механизме роста слоистой плёнки подтверждаются исследованием структуры. В первую очередь, это касается формирования в слоистых структурах текстуры с большими кристаллографическими индексами. Данное обстоятельство хорошо согласуется с законом Браве, согласно которому кристалл ограняется плоскостями с малыми скоростями роста и исчезают те грани, которые имеют наибольшую скорость роста. Однако до конца не выяснена роль водорода. В рамках данного механизма, водород принимает участие в образовании пассивной плёнки, которая блокирует рост плёнки металла в нормальном направлении. Однако он также внедряется в кристаллическую решётку металла и сильно влияет на структуру и свойства всей металлической плёнки. Выяснение роли этого фактора будет являться предметом наших дальнейших исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский, *Импульсный электролиз* (Киев: Наукова думка: 1989).
2. V. A. Zabudovsky and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **75**, No. 5: 203 (1997).
3. V. A. Zabudovsky, N. V. Fedotova, and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **74**, No. 3: 106 (1996).
4. К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма, *Введение в физику поверхности* (Москва: Наука: 2006).
5. М. М. Бородкина, Э. Н. Спектор, *Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1981).
6. Я. Шкержик, *Рецептурный справочник для электротехника* (Москва: Энергоатомиздат: 1989) (пер. с чешск.).
7. V. A. Zabudovsky, E. Ph. Shtapenko, V. S. Gribok, and R. Ph. Ganitsh, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **78**, No. 3: 110 (2000).
8. G. Staikov, *Electrocrystallization in Nanotechnology* (Weinheim: Wiley-VCH: 2007).
9. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (New York: Kluwer Academic Publishers: 2002).
10. V. A. Zabudovsky, N. V. Fedotova, and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **74**, No. 3: 106 (1996).
11. Е. П. Штапенко, В. О. Заблудовський, В. В. Титаренко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **16**, № 3: 520 (2015).
12. Е. П. Штапенко, В. О. Заблудовський, Є. О. Воронков, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 2: 473 (2009).
13. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, Е. О. Воронков, *Физика и химия обработки материалов*, № 1: 98 (2010).

14. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, Е. О. Воронков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12: 95 (2010).
15. В. О. Заблудовський, В. В. Дудкіна, Е. П. Штапенко, *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна*, 5, № 47: 70 (2013).
16. Н. В. Пичугина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, В. С. Грибок, *Физика и химия обработки материалов*, № 3: 81 (1999).
17. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, *Металлофиз. новейшие технол.*, 32, № 5: 611 (2010).
18. О. В. Грищенко, В. А. Исаев, *Расплавы*, № 5: 65 (2009).
19. Т. А. Точицкий, Л. Ф. Ильюшенко, А. В. Болтушкин, *Вес. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук*, № 5: 52 (1987).

REFERENCES

1. N. A. Kostin, V. S. Kublanovskiy, and V. A. Zabludovskiy, *Impulsnyy Elektroliz* (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
2. V. A. Zabludovsky and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 75, No. 5: 203 (1997).
3. V. A. Zabludovsky, N. V. Fedotova, and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 74, No. 3: 106 (1996).
4. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Vvedenie v Fiziku Poverkhnosti* (Moscow: Nauka: 2006) (in Russian).
5. M. M. Borodkina and E. N. Spektor, *Rentgenograficheskiy Analiz Tekstury Metallov i Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1981) (in Russian).
6. J. Škeřík, *Retsepturnyy Spravochnik dlya Elektrotekhnika* (Moscow: Energoatomizdat: 1989) (Russian translation).
7. V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, V. S. Gribok, and R. Ph. Ganitsh, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 78, No. 3: 110 (2000).
8. G. Staikov, *Electrocrystallization in Nanotechnology* (Weinheim: Wiley-VCH: 2007).
9. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (New York: Kluwer Academic Publishers: 2002).
10. V. A. Zabludovsky, N. V. Fedotava, and E. F. Shtapenko, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 74, No. 3: 106 (1996).
11. E. P. Shtapenko, V. O. Zabludovskiyi, and V. V. Tytarenko, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, 16, No. 3: 520 (2015) (in Ukrainian).
12. E. P. Shtapenko, V. O. Zabludovskiyi, and Ye. O. Voronkov, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, 10, No. 2: 473 (2009) (in Ukrainian).
13. E. F. Shtapenko, V. A. Zabludovskiy, and E. O. Voronkov, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 1: 98 (2010) (in Russian).
14. E. F. Shtapenko, V. A. Zabludovskiy, and E. O. Voronkov, *Poverkhnost. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya*, No. 12: 95 (2010) (in Russian).
15. V. O. Zabludovskiyi, V. V. Dudkina, and E. P. Shtapenko, *Nauka ta Progres Transportu. Visnyk Dnipropetrovs'kogo Natsional' nogo Universytetu Imeni Akademika V. Lazaryana*, 5, No. 47: 70 (2013) (in Ukrainian).

16. N. V. Pichugina, V. A. Zabludovskiy, E. F. Shtapenko, and V. S. Gribok, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 3: 81 (1999) (in Russian).
17. E. F. Shtapenko and V. O. Zabludovskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 32, No. 5: 611 (2010) (in Russian).
18. O. V. Grishenkova and V. A. Isaev, *Rasplavy*, No. 5: 65 (2009) (in Russian).
19. T. A. Tochitskiy, L. F. Ilyushenko, and A. V. Boltushkin, *Ves. AN BSSR. Ser. Fiz.-Mat. Nauk*, No. 5: 52 (1987) (in Russian).