

Кинетика образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации пленок никеля и цинка

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

Днепропетровский национальный университет

железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, Украина, 49010

Днепропетровск, ул. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net

В рамках классической теории зародышеобразования Зельдовича и механизма прямого присоединения адсорбированных атомов исследована кинетика образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированном электроосаждении. Рассчитаны значения скорости образования и роста поверхностных зародышей для режимов электроосаждения пленок никеля и цинка с помощью постоянного тока и в условиях внешней стимуляции лазерным излучением.

Ключевые слова: лазерно-стимулированное электроосаждение, катодный потенциал, кристаллизационное перенапряжение, скорость зародышеобразования, скорость роста кристаллитов.

In the framework of classical nucleation theory and the Zel'dovich mechanism for direct connection of the adsorbed atoms studied the kinetics of formation and growth of surface nucleation in laser-stimulated electrodeposition. The values of the rate of formation of surface nucleation and growth modes for the electrodeposition of films of nickel and zinc using direct current in the external stimulation of the laser radiation.

Key words: laser-stimulated electrodeposition, the cathodic potential, crystallization overvoltage, the nucleation rate, the rate of growth of crystallites.

Введение

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

С целью установления физических закономерностей влияния лазерного излучения на рост пленок Ni и Zn и формирование их структуры, исследованы зависимости скорости образования и роста поверхностных зародышей.

Методика эксперимента

Электроосаждение никелевых и цинковых пленок из стандартных сульфатных растворов электролитов осуществлялось на лазерно-электролитических установках, построенных на базе газоразрядного CO₂-лазера и твердотельного рубинового лазера КВАНТ-12. Электроосаждение покрытий проводили при гальваностатических режимах (при постоянных значениях плотности тока 50 А/м² и 100 А/м² соответственно для Ni и Zn) и

потенциостатических режимах (при постоянных значениях катодного потенциала - 0,63 В и -1,1 В соответственно для Ni и Zn) и внешнем воздействии излучениями газоразрядного CO₂-лазера, генерирующего в непрерывном режиме на длине волны равной 10,6 мкм при мощности лазерного излучения 25 Вт, и твердотельного рубинового лазера КВАНТ-12, излучающего в импульсно-периодическом режиме на длине волны равной 694 нм при интенсивности 70 кВт/см².

Результаты и обсуждение

На основании классических представлений о зародышеобразовании [5, 6] было получено выражение для стационарной скорости образования поверхностных зародышей:

$$J_{st}(t) = A \exp\left[x\left(s_c - \frac{a}{\kappa T x^{1/3}}\right)\right] = A \exp\left[x\left(\frac{zF\eta_{sp}}{RT} - \frac{a x^{2/3}}{\kappa T}\right)\right], \quad (1)$$

где A - постоянная величина ($A = 10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$), s - пересыщение, x -число атомов в критическом зародыше, z - валентность разряжающихся ионов, F - постоянная Фарадея, η - общее значение перенапряжения, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура. Следует отметить, что, когда $s(t) \rightarrow s_c = \text{const}$, то $J(t) \rightarrow J_{st}(s_c) = \text{const}$.

Из предположений, что зародышеобразование при электрокристаллизации происходит не в объеме, а на поверхности, преимущественно

на границах зерен, и образующиеся зародыши имеют форму полусферы, постоянную a в выражении (1) можно определить как:

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

где σ – коэффициент поверхностного натяжения (для Ni – 1,8 Дж/м², Zn – 1,5 Дж/м²), r_{am} – радиус атома (никеля – 0,1246 нм, цинка – 0,133 нм). Для определения числа атомов в критическом зародыше использовали выражение:

$$x = \frac{1}{2} \left[\frac{2\sigma V_0}{zFr_{am}\eta} \right]^3, \quad (3)$$

Необходимо отметить, что на процесс кристаллизации влияет только часть общего перенапряжения – кристаллизационное перенапряжение ($\eta_{кр}$). Однако, по мнению авторов [7,8], выделение перенапряжения кристаллизации из общего перенапряжения связано с большими погрешностями. При определении доли кристаллизационного перенапряжения из полного было использовано следующее соотношение [6,8]:

$$\eta_{кр} = 0,1\eta, \quad (4)$$

При экспериментальной проверке результатов теоретических расчетов скорости зародышеобразования было получено выражение:

$$J_{эк} = \frac{8jk \cdot BTM}{\pi L^3 \rho}, \quad (5)$$

где j – средняя плотность тока; k – электрохимический эквивалент; ρ – плотность осаждаемого металла, BTM – выход металла по току. При расчётах было сделано предположение, что при электрокристаллизации из каждого критического зародыша вырастает кристаллит. Для определения размеров кристаллитов (L) металлографическим методом были исследованы торцевые шлифы полученных покрытий. На рис. 1(а, б) и 2 (а) приведены зависимости скорости образования поверхностных зародышей от перенапряжения кристаллизации. Сплошными линиями показаны расчеты скорости зародышеобразования по формуле (1).

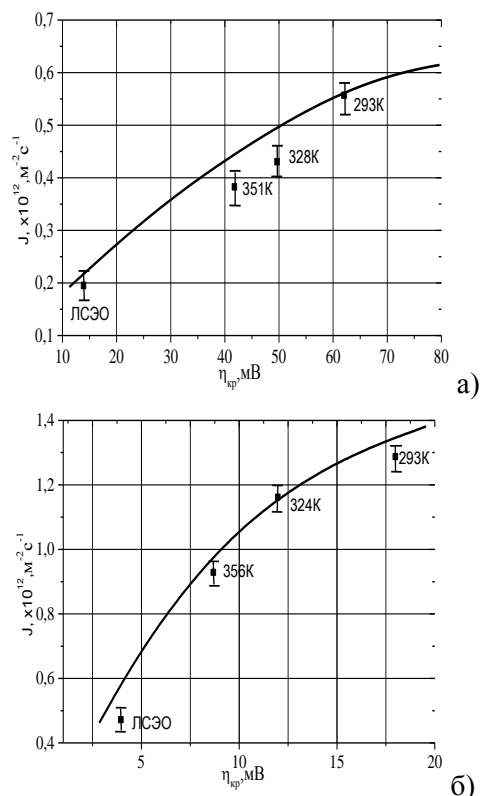


Рис. 1 Гальваностатический режим. Зависимости скорости образования поверхностных зародышей от кристаллизационного перенапряжения: а) никель, б) цинк

Из данных зависимостей (рис. 1) видно, что при гальваностатическом ЛСЭО скорость зародышеобразования меньше по сравнению с режимом электроосаждения с помощью постоянного тока без лазерного облучения, что связано с уменьшением общего, и, следовательно, кристаллизационного катодного перенапряжения. При лазерно-стимулированном потенциостатическом режиме электроосаждения никеля наблюдается увеличение плотности тока, значение которого, при нормировании на режим осаждения при постоянном токе без лазерного облучения, соответствует более отрицательному значению катодного потенциала, что объясняет увеличение скорости зародышеобразования (рис.2 а).

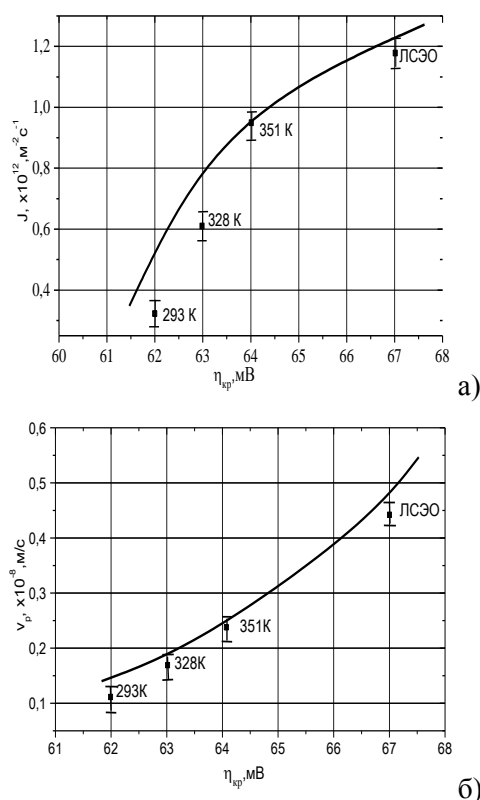


Рис. 2 Потенциостатический режим. Зависимости скорости образования (а) и скорости роста (б) поверхностных зародышей никеля от кристаллизационного перенапряжения

При электроосаждении из растворов электролитов никелирования и цинкования согласно исследованиям [9] лимитирующей стадией является замедленный разряд ионов металла, поэтому можно считать, что образованные поверхностные зародыши растут по механизму прямого присоединения адсорбированных атомов и реализуется островковой (или Фольмера-Вебера) механизм роста поверхностных зародышей. В таком случае плотность тока, идущего на рост зародышей, можно определить по следующей формуле [10]:

$$j_p = j_0 \exp\left[-\frac{\alpha z F (E - E_0)}{RT}\right], \quad (6)$$

где j_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса, z – заряд ионов, F – постоянная Фарадея, E – текущее значение потенциала, E_0 – равновесное значение потенциала (для Ni – $E_0 = -0,45$ В, Zn – $E_0 = -0,96$ В относительно хлорсеребряного электрода).

Так как ток роста (I_p) поверхностных зародышей можно определить по времени, необходимом для осаждения одного монослоя, то скорость роста зародышей:

$$v_p = d_{am} \cdot \frac{I_p}{q} = v_0 \cdot \exp\left[-\frac{\alpha z F (E - E_0)}{RT}\right], \quad (7)$$

где q – заряд ионов, составляющих критический зародыш, v_0 – скорость роста зародышей при равновесном потенциале ($v_0 = j_0 \cdot V/q$, где V – объем критического зародыша). На рис. 2 (б) показана зависимость скорости роста поверхностных зародышей никеля от катодного перенапряжения. Сплошной линией показано расчеты скорости роста по формуле (7), полученной на основании теории замедленного разряда.

Экспериментальные исследования показали, что при гальваностатическом ЛСЭО пленок никеля и цинка скорость роста кристаллитов увеличивается соответственно от $0,11 \cdot 10^{-8}$ м/с до $0,15 \cdot 10^{-8}$ м/с и от $0,42 \cdot 10^{-8}$ м/с до $0,54 \cdot 10^{-8}$ м/с. Это связано с уменьшением общего катодного перенапряжения от 0,62 В до 0,14 В для никеля и от 0,18 В до 0,04 В для цинка и увеличение ВТМ соответственно от 63 % до 86 % и от 88 % до 95 %. При этом формируется более крупнокристаллическое покрытие по сравнению с режимом электроосаждения с помощью постоянного тока без лазерного облучения.

Отличительной особенностью процесса электроосаждения при потенциостатическом ЛСЭО является бОльшая неравновесность в стадии кристаллизации и в процессе роста пленок никеля, что связано с увеличением общего катодного перенапряжения от 0,62 В до 0,67 В по сравнению с режимом электроосаждения с помощью постоянного тока без лазерного облучения.

Вывод

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.

Литература

1. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок. Металлофизика и новейшие технологии, 2007, №3, с.317-323.
2. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении. Металлофизика и

новейшие технологии, 2007, №8, с.1113-1118.

3. Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В., Красва В.С., Гулівець О.М., Ганіч Р.П., Герасименко Д.В., Баскевич О.С. Спосіб лазерно-стимульованого електролітичного осадження багат шарових сплавів нікель–фосфор. Деклараційний патент України на корисну модель № 8471, 7 C25D 5/18. Бюл.№8 від.15.08.2005.
4. Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф., Дудкина В.В. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинковых покрытий. Ремонт. Восстановление. Модернизация, 2008, №2, с. 30-33.
5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978, 806 с.
6. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе. Физика и химия обработки материалов, 2001, №2, с.59-62.
7. Заблудовский В.А., Костин Н.А. Влияние дефектов кристаллической решетки на величину стационарного потенциала никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе. Труды III Укр. респ. конф. по электрохимии, К., 1980, с.59-60.
8. Заблудовский В.А., Костин Н.А. Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1985, №2, с.42-45.
9. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Воронков Е.О. Энергия связи кластеров зародышей новой фазы при электрокристаллизации. Физика и химия обработки материалов, 2010, №1, с. 98-102.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967, 856 с.