

УДК 539.2:669.24

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 им. ак. В. Лазаряна
E-mail: dudkina2@ukr.net; shtapenk@a-teleport.com
Поступила в редакцию 2 октября 2012 г., окончательный вариант — 3 июня 2013 г.

Исследована кинетика образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированном электроосаждении пленок Ni и Zn из сульфатных электролитов. Установлен эффект интенсификации процесса электроосаждения в потенциостатических условиях при лазерном облучении вследствие увеличения энергии ионов Ni и Zn на стадии разряда на 43,4 и 25 кДж/моль соответственно.

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

Kinetics of the surface nuclei formation and growth under laser-stimulated electrodeposition of Ni and Zn films from sulfate electrolytes have been studied. It is ascertained that the process of electrodeposition in potentiostatic conditions is intensified under laser irradiation due to increase of the energy of Ni and Zn ions on the discharge stage by 43.4 and 25 kJ/mol respectively.

Keywords: laser-stimulated electrodeposition, cathodic potential, crystallization overvoltage, nucleation rate, crystallite growth rate.

Введение

Широкое использование гальванических покрытий в радиоэлектронной промышленности стимулирует разработку новых технологических процессов производства тонкопленочных материалов. Для нанесения тонких слоев разных материалов используются различные методы, такие как вакуумное испарение, катодное распыление, ионно-плазменное напыление, химическое осаждение и др.

Одним из наиболее простых и экономичных методов нанесения тонких металлических покрытий является электроосаждение, однако даже использование различных электролитов, введение поверхностно-активных веществ, подогрев и перемешивание

раствора не всегда позволяет получать покрытия с требуемыми свойствами. Перспективным методом нанесения качественных металлических покрытий является лазерная гальваностегия, при которой электролитическое осаждение металла из растворов солей происходит при совместном действии катодного перенапряжения и сфокусированного лазерного излучения [1-6].

В [6-8] сообщалось о возможности лазерно-стимулированной электрохимической металлизации на постоянном токе под действием лазерного излучения с длиной волны в ближнем ИК-диапазоне, а в [2,9] — в видимом диапазоне, однако сведения о влиянии лазерного излучения в среднем ИК- и видимом диапазонах на структуру и свойства

электролитических металлических пленок в литературе немногочисленны. В данной работе исследованы закономерности влияния лазерного излучения на образование и рост зародышей и структуру металлических пленок Ni и Zn при их электроосаждении.

Методика эксперимента

Осаждение Ni и Zn пленок из стандартных сульфатных растворов электролитов осуществлялось на электрогальванических установках, в состав которых входили газоразрядный CO₂- и твердотельный рубиновый лазер. Электроосаждение покрытий проводили в гальваностатическом режиме при постоянных значениях плотности тока 50 (Ni) и 100 А/м² (Zn) и в потенциостатическом режиме при постоянных значениях катодного потенциала –0,63 (Ni) и –1,1 В (Zn) и воздействии излучения непрерывного газоразрядного CO₂-лазера (λ=10,6 мкм, мощность лазерного излучения 25 Вт) и импульсного рубинового лазера (λ=694 нм, интенсивность 70 кВт/см²). Выбор водных растворов электролитов проводился с учетом данных по спектрам пропускания и распределению температуры в области облучения по толщине слоя раствора [10]. Потенциостатические кривые получали с помощью потенциостата П-5827 М. Значения электродного потенциала фиксировали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода типа ЭВЛ-1МХ.

Результаты и обсуждение

На основании классических представлений [11,12], стационарная скорость образования зародышей при электроосаждении покрытий зависит от величины перенапряжения как

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

где $A=10^{20} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ — константа; s_c — пересыщение; x — число атомов в критическом зародыше; z — валентность разряжающихся ионов; F — постоянная Фарадея; $\eta_{кр}$ — перенапряжение кристаллизации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; a — поверхностная энергия; k — постоянная Больцмана. При этом предполагается, что на процесс кристаллизации влияет только часть общего перенапряжения η , так называемое

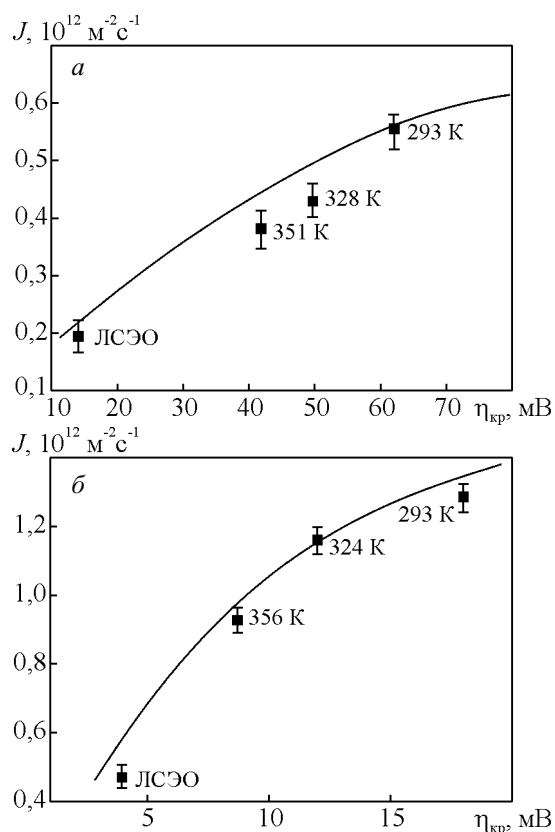


Рис.1. Зависимость скорости образования поверхностных зародышей Ni (а) и Zn (б) от кристаллизационного перенапряжения при гальваностатическом ЛСЭО.

кристаллизационное перенапряжение $\eta_{кр}$, однако, по мнению авторов [12,13], определение величины перенапряжения кристаллизации связано с большой погрешностью. Следуя [13,14], можно принять, что

$$\eta_{кр} = 0,1\eta. \quad (2)$$

На рис.1, 2а приведены экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) зависимости скорости образования поверхностных зародышей Ni и Zn от перенапряжения кристаллизации. При расчетах предполагалось, что из каждого критического зародыша вырастает один кристаллит. Экспериментальная зависимость описывается выражением

$$J_{эк} = \frac{8j\kappa B\Gamma M}{\pi L^3 \rho}, \quad (3)$$

где j — средняя плотность тока; κ — электрохимический эквивалент; ρ — плотность осаждаемого металла; $B\Gamma M$ — выход металла по току. Размер кристаллитов L определялся при металлографических исследованиях торцевых шлифов полученных покрытий.

Из представленных на рис.1 зависимостях видно, что при гальваностатическом режиме лазерно-

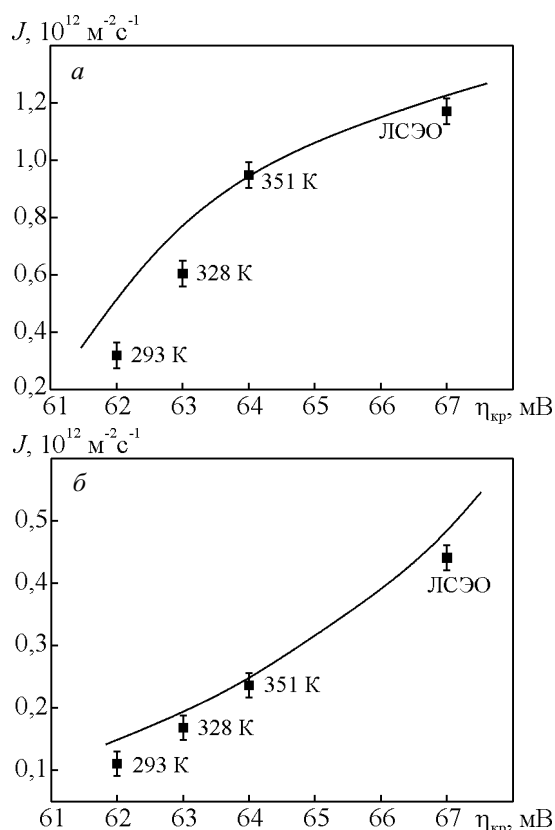


Рис.2. Зависимость скорости образования (а) и скорости роста (б) поверхностных зародышей Ni от кристаллизационного перенапряжения при потенциостатическом ЛСЭО.

стимулированного электроосаждения (ЛСЭО) скорость зародышеобразования ниже, чем при электроосаждении постоянным током без лазерного облучения, что связано с уменьшением общего и, следовательно, кристаллизационного катодного перенапряжения. При потенциостатическом режиме ЛСЭО никеля наблюдается увеличение плотности тока, значение которого при нормировании на режим осаждения постоянным током без лазерного облучения соответствует более отрицательному катодному потенциалу, что объясняет увеличение скорости зародышеобразования (рис.2а).

Согласно [15], лимитирующей стадией электроосаждения Ni и Zn из растворов электролитов является замедленный разряд ионов металла, поэтому можно считать, что образованные поверхностные зародыши растут путем прямого присоединения адсорбированных атомов, то есть реализуется островковый механизм роста поверхностных зародышей (механизм Фольмера-Вебера). В этом случае плотность тока, расходуемого на рост зародышей, следуя [16] определяется как

$$j_p = j_0 \exp \left[-\frac{\alpha z F (E - E_0)}{RT} \right], \quad (4)$$

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

Так как ток роста I_p поверхностных зародышей можно определить по времени, необходимому для осаждения одного монослоя, то скорость роста зародышей составляет

$$v_p = d_{ат} \frac{I_p}{q} = v_0 \exp \left[-\frac{\alpha z F (E - E_0)}{RT} \right], \quad (5)$$

где $d_{ат}$ — диаметр атомов металлов ($d_{Ni}=0,2492$ нм, $d_{Zn}=0,266$ нм); q — заряд ионов, составляющих критический зародыш; $v_0=j_0V/q$ — скорость роста зародышей при равновесном потенциале, V — объем критического зародыша. На рис.2б показана зависимость скорости роста поверхностных зародышей Ni от катодного перенапряжения, сплошная линия — расчет по формуле (5).

Экспериментально было установлено, что при гальваностатическом ЛСЭО пленок Ni и Zn скорость роста кристаллитов увеличивается от $0,11 \cdot 10^{-8}$ до $0,15 \cdot 10^{-8}$ м/с (Ni) и от $0,42 \cdot 10^{-8}$ до $0,54 \cdot 10^{-8}$ м/с (Zn), что связано с уменьшением общего катодного перенапряжения от 0,62 до 0,14 В (Ni) и от 0,18 В до 0,04 В (Zn) и увеличение ВТМ от 63 до 86% и от 88 до 95% соответственно. При этом формируется более крупнокристаллическое покрытие по сравнению с электроосаждением постоянным током без лазерного облучения.

Особенностью процесса электроосаждения при потенциостатическом ЛСЭО является большая, чем без лазерного облучения, неравновесность процессов кристаллизации и роста пленок никеля, что связано с увеличением общего катодного перенапряжения от 0,62 до 0,67 В.

Для определения влияния лазерного излучения на стадии разряда ионов металлов были получены потенциостатические зависимости (рис.3, 4), которые описываются в рамках модели замедленного разряда ионов металла. Под действием внешнего электрического поля положительные ионы металла в водном растворе электролита движутся к катоду, и полная энергия разряжающихся ионов определяется как [17]

$$W_i = -\alpha z F (E - E_0). \quad (6)$$

Таблица

Энергия кванта лазерного излучения и составляющие энергии разряжающихся ионов металлов

Раствор электролита	T, K	w, Вт/м ²	W _e , кДж/моль (эВ/ион)	W _T , кДж/моль (эВ/ион)	ΔW, кДж/моль (эВ/ион)	W _г , эВ
Ni	351	3,2·10 ⁵	17,4 (0,18)	32,2 (0,33)	11,2 (0,116)	0,117
Zn	356	70·10 ⁷	13,5 (0,14)	6,7 (0,07)	18,3 (0,19)	1,79

По представленным на рис.3, 4 данным была проведена оценка полной энергии ионов никеля и цинка (Таблица). Для перехода иона из раствора электролита на поверхность катода с образованием кристаллического зародыша необходима энергия

$$W_i = W_e + W_T + \Delta W, \quad (7)$$

где W_e — энергия электрического поля; W_T — тепловая энергия; ΔW — дополнительная энергия, передаваемая лазерным излучением ионам металлов в двойном электрическом слое. Как видно, величина этой

дополнительной энергии сравнима с энергией кванта лазерного излучения, что свидетельствует о возможности лазерной стимуляции стадии разряда ионов металла, лимитирующей скорость всего процесса электроосаждения. Энергия ионов металлов при этом увеличивается на 11,2 кДж/моль (0,116 эВ/ион) для никеля и 18,3 кДж/моль (0,19 эВ/ион) — для цинка. Увеличение энергии ионов в двойном электрическом слое влияет на величину катодного пресыщения на стадии кристаллизации и, следовательно, на кинетику образования и роста зародышей новой фазы.

Выводы

1. Лазерное облучение в процессе гальваностатического электроосаждения Ni и Zn приводит к снижению скорости образования поверхностных зародышей и формированию более равновесной структуры покрытий вследствие уменьшения перенапряжения кристаллизации (катодного пересыщения на стадии кристаллизации) с 62 до 14 мВ для никеля и с 18 мВ до 4 мВ — для цинка.

2. При потенциостатическом электроосаждении Ni лазерное облучение приводит к большей неравновесности процессов кристаллизации и роста металлической пленки, что связано с увеличением общего катодного перенапряжения с 0,62 до 0,67 В.

Литература

1. Gutfeld R.J., Gelchinski M.H., Romankiw L.T., Vigliotti D.R. Laser-enhanced jet plating: A method of high-speed maskless patterning. Appl.Phys.Lett., 1983, v.43, No.9, p.876-878.
2. Puippe J.Cl., Acosta R.E., Gutfeld R.J. Investigation of laser-enhanced electroplating mechanisms. J.Electrochem.Soc., 1981. v.128, No.12, p.2539-2545.
3. Gutfeld R.J., Tynan E.E., Melcher R.L., Blum S.E. Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation. Appl.Phys.Lett., 1979, v.35, No.1, p.651-653.
4. Серянов Ю.В., Нестеренко М.В., Сурменко Л.А. Стационарное температурное поле в процессах лазерного электроосаждения металлов. ФХОМ, 1989, №6, с.31-36.
5. Серянов Ю.В., Аравина Л. В. Температурное поле при локальном лазерном электроосаждении металлов на катоде произвольной формы. ФХОМ, 1992, №2, с.31-39.

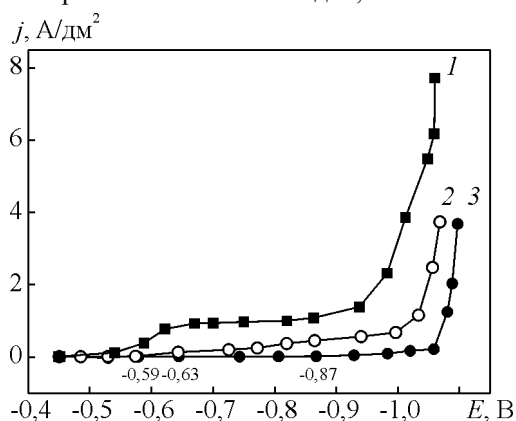


Рис.3. Вольтамперные характеристики при электроосаждении Ni в сульфатном электролите при непрерывном лазерном облучении (1) и без облучения на постоянном токе при температурах 351 К (2) и 293 К (3).

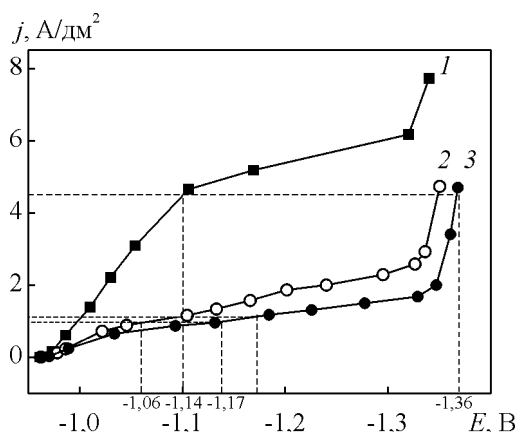


Рис.4. Вольтамперные характеристики при электроосаждении Zn в сульфатном электролите при импульсном лазерном облучении (1) и без облучения на постоянном токе при температурах 356 К (2) и 293 К (3).

6. Брук М.Р., Морозова Е.А., Шафеев Г.А. Лазерно-стимулированное химическое осаждение никелевых пленок. ФХОМ, 1991, №3, с.85-89.
7. Серянов Ю.В., Нестеренко М.В. Лазерно-стимулированное электроосаждение никеля на медь из сульфатного электролита. Защита металлов, 1991, №3, с.853-855.
8. Серянов Ю.В., Калмыков А.В., Нестеренко М.В., Райгородский В.М. Лазерно стимулированное электроосаждение олова на медь из щелочного стannатного электролита. Защита металлов, 1988, т.24, №6, с.1025-1028.
9. Bratoeva M., Pantshev B., Novev T., Gjurkowski S. Einwirkung von Laserstrahlen auf den Prozeß der elektrochemischen Abscheidung von Metallen und Legierungen. Galvanotechnik, 1991, v.82, Nr.10, p.3448-3452.
10. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Дудкина В.В. Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок. Металлофизика и новейшие технологии, 2007, т.29, №3, с.317-323.
11. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978, 806 с.
12. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе. ФХОМ, 2001, №2, с.59-62.
13. Заблудовский В.А., Костин Н.А. Влияние дефектов кристаллической решетки на величину стационарного потенциала никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе. Тр. III Укр. респ. конф. по электрохимии. Киев, 1980, с.59-60.
14. Заблудовский В.А., Костин Н.А. Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд. ДАН УССР, сер.Б, 1985, №2, с.42-45.
15. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А., Воронков Е.О. Энергия связи кластеров зародышей новой фазы при электрокристаллизации. ФХОМ, 2010, №1, с.98-102.
16. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, 856 с.
17. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989, 168 с.