

Е.П. Штапенко, В.В. Титаренко,
В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков

КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛІВ
ТА
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Е. П. Штапенко, В. В. Титаренко,
В. О. Заблудовський, Є.О. Воронков

**КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛІВ
ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Дніпро
«Середняк Т.К.»
2024

УДК 621.793:621.359.3/4(02.064)

К 32

К 32 *Е. П. Штапенко, В. В. Титаренко, В. О. Заблудовський, Є. О. Воронков*
Квантово-механічні дослідження процесів електрокристалізації металів та композиційних матеріалів: [Монографія.] — Дніпро: Середняк Т.К., 2024, — 199 с.

ISBN 978-617-8139-58-2

Рекомендовано до видання

Вченою радою Українського державного університету науки і технологій,
протокол № 7 від 28 лютого 2024 р.

Вченою радою Національного технічного університету «Дніпровська політехніка»,
протокол № 10 від 19 жовтня 2023 р.

Рецензенти:

С. І. Рябцев, завідувач кафедри експериментальної фізики Дніпровського національного університету ім. О. Гончара, доктор фізико-математичних наук, професор.

В. М. Волчук, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, доктор технічних наук, професор.

Е. П. Штапенко, В. В. Титаренко, В. О. Заблудовський, Є. О. Воронков. Квантово-механічні дослідження процесів електрокристалізації металів та композиційних матеріалів

У монографії представлено результати розрахунків енергії зв'язку, енергії активації поверхневої дифузії, роботи переходу ад-атомів на поверхню підкладки, вивчення процесів дифузії на межі «плівка-підкладка», дослідження структури та властивостей, що дозволило встановити фізичні закономірності між кінетикою електрокристалізації, структурою та властивостями металевих плівок. Дослідження структури дозволило обґрунтувати моделі зростання металевих електроосаджених плівок. Встановлено механізми формування структури металевих плівок, отриманих осадженням за допомогою постійного та імпульсного струмів. Механізм локального лазерно-стимульованого осадження металевих плівок пояснено у термодинамічному підході до процесу електрокристалізації.

З розвитком нанотехнологій великий інтерес проявляється до металевих покриттів із включеннями вуглецевих наночастинок (нанокомпозиційних покриттів). У монографії окрема увага приділяється дослідженням механізму співосадження іонів металу та частинок вуглецевого наноматеріалу з утворенням електролітичних композиційних покриттів. Авторами запропоновано квантово-механічні моделі формування металовуглецевих комплексів.

Монографія буде корисна для науковців, спеціалістів-матеріалознавців та електрохіміків, які займаються електроосадженням металевих покриттів, а також для викладачів та студентів відповідних спеціальностей.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	5
Передмова.....	6
Розділ 1 Нуклеація, огляд сучасних уявлень.....	9
1.1 Макроскопічна теорія гомогенної нуклеації.....	9
1.2 Термодинаміка та кінетика електрохімічної нуклеації.....	17
1.3 Мікроскопічна теорія нуклеації.....	25
1.4 Критика макроскопічних уявлень.....	30
Розділ 2 Зародкоутворення металевих плівок при електрокристалізації....	40
2.1 Основні закономірності початкових стадій електрокристалізації металевих плівок.....	40
2.2 Швидкість зародкоутворення при електрокристалізації.....	42
2.3 Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електроосадження металевих плівок.....	53
Розділ 3 Енергія зв'язку ад-атомів з підкладкою.....	60
3.1 Розрахунок характеристик кластерів та малих частинок методом теорії функціоналу густини.....	61
3.2 Розрахунок енергії зв'язку.....	66
3.3 Енергія зв'язку ад-атомів з мідними підкладками.....	69
3.4 Енергія зв'язку ад-атомів із залізними підкладками.....	77
3.5 Енергія зв'язку ад-атомів з танталовими підкладками.....	79
3.6 Енергія зв'язку ад-атомів із «реальними» підкладками.....	83
3.6.1 Вплив пасивної плівки на енергію зв'язку.....	83
3.6.2 Вплив дефектів кристалічної будови підкладки на енергію зв'язку.....	87
3.6.3 Вплив атомної шорсткості підкладки на енергію зв'язку.....	89
3.7 Мікровикривлення, спричинені невідповідністю періодів ґрат.....	94
Розділ 4 Квантово-механічні розрахунки взаємодії вуглецевих наноструктур з іонами металів.....	98

4.1 Розрахунок енергії зв'язку.....	99
4.1.1 Енергія зв'язку іонів металів з фулереном C ₆₀	100
4.1.2 Енергія зв'язку іонів металів з ОВНТ C ₄₈	107
Розділ 5 Поверхнева дифузія при електрокристалізації металевих плівок...	112
5.1 Атомні механізми поверхневої дифузії.....	112
5.2 Когезійне наближення.....	116
5.3 Енергії активації поверхневої дифузії.....	117
5.3.1 Енергія активації ад-атомів Ni, Cu, Fe на власних підкладках.....	117
5.3.2 Залежність енергії активації від відстані до підкладки.....	125
5.3.3 Енергія активації ад-атомів Ni, Cu, Fe та Zn на мідних, нікелевих, залізних та танталових підкладках.....	128
5.3.4 Енергія активації близько сходинки росту.....	135
5.4 Коефіцієнти поверхневої дифузії.....	140
5.5 Швидкість зародкоутворення за мікроскопічної теорії.....	143
Розділ 6 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на поверхню підкладки.....	146
6.1 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на власні підкладки.....	146
6.1.1 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на атомарно-гладку поверхню підкладки.....	147
6.1.2 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на атомарно-шорстку поверхню підкладки.....	150
6.1.3 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на індиферентні підкладки.....	152
6.2 Робота переходу при лазерно-стимульованому електроосаженні..	156
6.3 Формування аксіальної текстури при електрокристалізації металів.....	160
Висновки.....	169
Список літератури.....	172

Перелік умовних позначень

- ПЕШ – подвійний електричний шар;
ТФГ – теорія функціоналу густини;
ГЦК – гранецентрована кубічна гратка;
ОЦК – об'ємноцентрована кубічна гратка;
ГПУ – гексагональна щільноупакована гратка;
ЛСО – лазерно-стимульоване електроосадження;
ЗТВ – зона термічного впливу;
ВНМ – вуглецевий наноматеріал;
ОВНТ – одностінна вуглецева нанотрубка;
ад-атом – адсорбований атом;
 φ – потенціал на катоді;
 η – катодна перенапруга;
 J – швидкість зародкоутворення;
 f – частота проходження імпульсів струму;
 Q – шпаруватість імпульсів струму;
 λ – довжина хвилі лазерного випромінювання;
 W_{total} – повна енергія кристала;
 ΔE – енергія зв'язку ад-атомів з підкладкою;
 E_{ad} – енергія ад-атома;
 E_S – енергія активації поверхневої дифузії;
 D_s – коефіцієнт поверхневої дифузії;
 ΔS – зміна ентропії;
 A – робота переходу ад-атомів металів з ПЕШ на власні підкладки.

Передмова

Розвиток фізики конденсованого стану на даний час пов'язаний зі створенням фізико-хімічних процесів отримання нових матеріалів, важливе місце серед яких займають тонкі та понадтонкі металеві плівки. Інтерес до такого роду матеріалів обумовлений їх незвичайними, часто унікальними властивостями. Це, в першу чергу, пов'язано з високим співвідношенням у таких структурах числа приповерхневих атомів до об'ємних атомів. Останнє призводить до суттєвого зростання ролі поверхневої анізотропії, наслідком чого є дуже цікаві і привабливі властивості.

Існують різноманітні технології отримання металевих плівок та наноплівок. Серед них найбільшого поширення набули процеси, пов'язані з конденсацією речовини з пари або з розчинів на підкладці.

Перевагою цих методів є можливість керувати в широких межах формуванням та зростанням металевої плівки. Крім того, процес адсорбції може проходити під зовнішніми впливами, такими як електричні та магнітні поля, лазерне випромінювання. Серед технологій осадження речовини на підкладку з розчинів особливо ефективним є електролітичне осадження, що забезпечує широкі можливості управління формуванням структури та властивостей металевих плівок. Переваги методу електролітичного осадження пов'язані з низькою собівартістю, високою продуктивністю та легкістю автоматизації процесу. У зв'язку з цим вивчення механізмів утворення та зростання металевої плівки в адсорбованих шарах при електрокристалізації представляє великий інтерес як з теоретичної, так і практичної точок зору.

Одним з основних завдань електроосадження є можливість управління формуванням структури, що не може бути здійснено без використання теоретичного підходу до вивчення механізмів утворення та зростання металевих плівок.

У даний час для опису нуклеації використовується макроскопічна теорія зародження, створена працями Гіббса, Зельдовича, Фольмера, Странського та Каїшева [1] – [7], яка задовільно описує нуклеацію за рівноважних умов

кристалізації. Рівноважна термодинаміка Гіббса, заснована на макроскопічних уявленнях, у загальному вигляді здатна описати зародкутворення, у тому числі й з урахуванням кристалографічного напрямку, але вона застосовна лише до макросистем, тобто до зародків, що складаються з великої кількості атомів. Однак при утворенні металевих плівок при великих перенапругах на катоді експерименти показали, що реальні зародки складаються з декількох атомів [8]. Зазначимо, що за таких розмірів втрачають сенс безперервні термодинамічні величини, такі як поверхневий натяг. У критичному зародку навіть з макроскопічної теорії має бути кілька десятків атомів. У таких зародках неможливо визначити поверхню, що розділяє фази, розділити властивості на об'ємні та поверхневі. У цьому полягає один із важливих недоліків макроскопічної теорії, який неможливо подолати у межах самої теорії.

Відома [9] мікроскопічна теорія нуклеації Уолтона для нерівноважних умов кристалізації, розроблена для конденсації із газової фази, яка дозволяє описувати малі кластери атомів або молекул. У цій теорії не враховувався вплив катодного потенціалу та структури підкладки. У ряді робіт, присвячених теорії нуклеації, йдеться про необхідність використання мікроскопічної теорії при електрокристалізації за великих перенапруг [10]. Крім того, при механізмі прямого вбудовування, що спостерігається при електрокристалізації, нуклеація може бути описана в рамках мікроскопічної теорії [11]. Однак розвиток та застосування теорії Уолтона було утруднено, в першу чергу, через складність визначення енергії зв'язку ад-атомів у кластері та з атомами підкладки. Розвиток методів квантової механіки, квантової хімії, обчислювальної техніки та відповідного програмного забезпечення дозволяють розраховувати енергію зв'язку у кластерах металів.

На даний час немає теорії нуклеації, яка задовільно описувала б процеси, що протікають за нерівноважної електрокристалізації. Структура, що формується в таких умовах, має низку унікальних особливостей: розміри кристалітів, що мають нанорозміри та значну кількість дефектів в отримуваних структурах, що призводить до значних змін властивостей конденсованих

матеріалів. Отримання конденсованих матеріалів в умовах далеких від рівноваги можливе за електрокристалізації розчинів електролітів за допомогою імпульсного струму, а також лазерно-стимульованого електроосадження.

Підсумовуючи все вище сказане та враховуючи, що теорія повинна якісно відображати властивості малих кластерів та їх анізотропний характер при електрокристалізації металів та сплавів, у роботі була взята за основу мікроскопічна теорія нуклеації.

Інтерес до кінетики формування структури викликаний потребою у розробці технологічних процесів отримання тонких та ультратонких металевих шарів наноструктур.

В останні роки інтенсивно розвивалися теоретичні моделі та механізми, проте низка питань кінетики електроосадження залишаються відкритими. У зв'язку з цим вивчення кінетики формування структури та особливостей будови електроосаджених плівок є одним з найбільш важливих напрямів фізики конденсованого стану, оскільки представляє не лише науковий, а й практичний інтерес, відкриваючи шляхи керованого створення матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями, що нині є актуальною науковою проблемою.

РОЗДІЛ 1

НУКЛЕАЦІЯ, ОГЛЯД СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ

З'ясування кінетики формування структури становить великий інтерес, як з теоретичної, так і з практичної точок зору. Початкові стадії кристалізації є основоположними у формуванні структури, а отже, і у формуванні фізико-хімічних властивостей, які матиме матеріал, що кристалізується. У першу чергу, початкові стадії кристалізації впливають на орієнтацію нової фази та адгезію.

Нуклеація є фазовим переходом першого роду, який пов'язаний зі стрибкоподібною зміною деяких властивостей середовища. Тому фазові переходи першого роду мають локальний характер, завжди пов'язані з появою центрів кристалізації або зародків, а потім відбуваються на межі розділу вихідної та нової фази. На даний час існує кілька методів опису процесів нуклеації. У цьому огляді коротко розглянуто основні теорії нуклеації та початкових стадій електроосадження металів.

1.1 Макроскопічна теорія гомогенної нуклеації

Спочатку теорія фазоутворення була розвинена для гомогенних систем, наприклад, для формування краплі рідини з пересиченої пари. Основи термодинамічної теорії утворення зародків нової фази було закладено ще Дж. Гіббсом [12]. Макроскопічна теорія гомогенної конденсації пересиченої пари розроблена у роботах Фольмера, Беккера, Дерінга, Френкеля, Зельдовича [13] – [15]. Теорія кристалізації з переохолоджених розплавів чи пересичених розчинів донедавна будувалася з урахуванням макроскопічної теорії нуклеації. До певного часу вона задовільно описувала нуклеацію. Однак ряд експериментів з початкових стадій електрокристалізації змушує переглянути принципи положення макроскопічної теорії нуклеації [16] – [18].

Процес нуклеації в термодинаміці описується наступним чином [12], [19] – [21]. У будь-якій системі перехід з одного стабільного стану в інший

розглядається як зміна умов, що відповідають мінімуму одного зі своїх термодинамічних потенціалів. Однорідна система може існувати й у метастабільному стані поблизу точки фазового переходу першого роду. Рано чи пізно речовина, яка перебуває у метастабільному стані, має перейти в іншу – стійку. Цей перехід утруднюється тим, що утворення в даній фазі об'єктів малих розмірів іншої фази через додатковий вклад поверхневої енергії цих об'єктів призводить до збільшення вільної енергії системи в цілому, і тому такий перехід термодинамічно не вигідний.

Для будь-якої метастабільної фази існує мінімальний розмір, яким повинен мати критичний зародок, що утворився. Критичний зародок перебуває у нестійкій рівновазі з метастабільною фазою. Початок фазового переходу визначається ймовірністю виникнення зародків саме цих розмірів.

Утворення нової фази пов'язане з утворенням поверхні поділу фаз. Гіббс приймав поверхневий шар за нову "поверхневу фазу", відмінну від об'ємної фази тим, що її товщина надзвичайно мала в порівнянні з протяжністю в двох інших вимірах, і тому розглядав поверхневий шар як геометричну поверхню, що розділяє, застосовуючи до неї загальні термодинамічні рівняння.

Площа поверхні (Σ) є поряд з об'ємом (V) новим параметром, що характеризує стан системи. Збільшення поверхні системи за сталих температурі та об'єму супроводжується витратою роботи. Позначимо σ узагальнену силу, що відповідає параметру Σ . Тоді елементарна робота зі збільшенням поверхні на $d\Sigma$ (за T і $V = \text{const}$) дорівнює:

$$\delta A = -dF = -\sigma d\Sigma, \quad (1.1)$$

де F - вільна енергія Гельмгольца. Диференціал енергії Гельмгольца можна записати як:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma d\Sigma. \quad (1.2)$$

Величина σ , що характеризує рівновагу між двома дотичними фазами, називається поверхневим натягом:

$$\sigma = dF_{\Sigma} / d\Sigma . \quad (1.3)$$

Умовою рівноваги в системі, що складається з двох фаз, з поверхнею розділу є:

$$T_1 = T_2 \text{ і } \mu_1 = \mu_2 . \quad (1.4)$$

Умова рівноваги першої та другої фаз:

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma d\Sigma . \quad (1.5)$$

У момент настання рівноваги $dF=0$ тоді, якщо прийняти, що $V_1+V_2=V=\text{const}$, тиск можна визначити за формулою:

$$p_2 = p_1 + \sigma d\Sigma / dV_2 . \quad (1.6)$$

Враховуючи, що у обраному припущенні розглядається нова фаза сферичної форми, то кривизна її поверхні:

$$d\Sigma / dV_2 = \frac{d(4\pi r^2)}{d(4/3\pi r^3)} = \frac{2}{r} . \quad (1.7)$$

Підставивши (1.7) у (1.6), отримуємо рівняння Лапласа:

$$p_2 = p_1 + 2\sigma / r \text{ або } \Delta p = 2\sigma / r . \quad (1.8)$$

З рівняння Лапласа вираз для радіусу критичного зародка має вигляд:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta p} . \quad (1.9)$$

Мінімальна робота утворення критичного зародка визначається зміною великого термодинамічного потенціалу Ω . До утворення зародку її потенціал дорівнює:

$$\Omega = -p_1(V_1 + V_2) . \quad (1.10)$$

Після утворення зародку:

$$\Omega = -p_1 V_1 - p_2 V_2 + \sigma \Sigma . \quad (1.11)$$

Вираз для роботи:

$$A = d\Omega = -(p_2 - p_1)V_2 + \sigma \Sigma . \quad (1.12)$$

Підставивши значення $r_{кр}$ із формули (1.19), отримаємо:

$$A = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_1 - p_2)^2}. \quad (1.13)$$

Якщо за p_0 позначити тиск обох фаз при плоскій поверхні розділу між ними, то при слабкому переохолодженні або перегріві $\delta p_1 = p_1 - p_0$, $\delta p_2 = p_2 - p_0$ відносно малі і пов'язані співвідношенням $v_1 \delta p_1 = v_1 \delta p_2$, де v_1 і v_2 - молекулярні об'єми зародку і метастабільної фази. Враховуючи це,

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 v_2^2}{3(v_1 - v_2)^2 (\delta p)^2}. \quad (1.14)$$

Вибір конкретного термодинамічного потенціалу залежить від того, які параметри у системі залишаються постійними. За постійних температурі та тиску зовнішнього середовища ($T = \text{const}$ і $p = \text{const}$) робота утворення зародку дорівнює зміні потенціалу Гіббса: $A = \Delta G$. Енергію Гіббса середовища можна виразити через хімічний потенціал:

$$G = \mu N, \quad (1.15)$$

де N - число молекул, μ - хімічний потенціал, віднесений до однієї молекули. До утворення зародку:

$$G = \mu_1 N, \quad (1.16)$$

після утворення зародка енергія Гіббса системи:

$$G^* = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \sigma \Sigma, \quad (1.17)$$

N_1 - число молекул пари, N_2 - число молекул у зародку, $(N_1 + N_2) = N$; μ_2 - хімічний потенціал речовини в новій фазі без урахування поверхневих ефектів (тобто для плоскої поверхні). Тоді вираз для роботи через зміну потенціалу Гіббса:

$$A = \Delta G = G^* - G = (\mu_2 - \mu_1) N_2 + \sigma \Sigma. \quad (1.18)$$

Для зародку сферичної форми, враховуючи, що $N_2 = 4\pi r^3 / 3v_2$,

$$A = 4\pi r^3 (\mu_2 - \mu_1) / 3v_2 + 4\pi r^2 \sigma. \quad (1.19)$$

Критичний розмір зародку знаходиться із умови максимуму зміни енергії Гіббса (умова нестійкої рівноваги):

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r=r_{кр}} = 0. \quad (1.20)$$

В результаті вираз для критичного зародку:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma v_2}{\Delta\mu}. \quad (1.21)$$

Враховуючи слабку зміну хімічного потенціалу та умову рівноваги, знаходимо:

$$\mu_2(T, p_2) = \mu_2(T, p_1) + \frac{\partial \mu_2}{\partial p_1} (p_2 - p_1). \quad (1.22)$$

Звідси

$$p_2 - p_1 = [\mu_1(T, p_1) - \mu_2(T, p_1)] / v_2. \quad (1.23)$$

У макроскопічній теорії нуклеації "пересичення" визначається через підвищення тиску пари або зниження температури нижче за точку фазового переходу. У цьому випадку $\Delta\mu$ виражають або у вигляді функції від p/p_∞ (p_∞ – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею розділу), або через ΔT .

Тиск пари, що знаходиться в рівновазі з краплею, збільшується із зменшенням розміру краплі. Підвищення хімічного потенціалу у такому випадку пов'язане з тиском пари і визначається за умовою рівноваги системи із зародком нової фази. Це рівняння називають рівнянням Томсона:

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right). \quad (1.24)$$

Нагадаємо, що тут хімічний потенціал береться для однієї молекули. Якщо перейти до хімічного потенціалу у розрахунок на моль, то у рівнянні (1.24) постійна Больцмана замінюється на газову постійну R , у такому випадку у інших рівняннях використовується молярний, а не молекулярний об'єм.

Якщо врахувати $v = v_2 N_A$ та рівняння Томсона, то формула для визначення критичного розміру має вигляд:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma v}{RT \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right)}. \quad (1.25)$$

З урахуванням останнього, вираз для роботи буде:

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3[RT \ln(p/p_\infty)]^2}. \quad (1.26)$$

На межі рідини та пари поверхневий натяг змінюється від 0,01 Дж/м² для легколетучих рідин до 2 Дж/м² для металів [22]. За перенасичення 1,5, що вважається звичайним у реальних експериментах, отримаємо значення критичного радіусу від 100 нм до 1 нм.

Зазначимо, що за таких розмірів втрачають сенс безперервні термодинамічні величини, однією з яких є поверхневий натяг. У критичному зародку навіть з макроскопічної теорії має бути кілька десятків сотень молекул. Важко в таких зародках визначити поверхню, що розділяє фази, розділити властивості на об'ємні та поверхневі. У цьому полягає один із важливих недоліків макроскопічної теорії, який неможливо подолати в рамках самої теорії. Але оскільки теорія якісно добре пояснює явища, що відбуваються насправді, інтерес до неї не слабшає, продовжуються спроби модифікувати її, зокрема, точніше визначити поверхневий натяг [23].

Швидкість утворення краплі пропорційна ймовірності її утворення. Ймовірність виникнення зародку залежить від мінімальної роботи утворення A та температури T :

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{A}{kT}\right), \quad (1.27)$$

де ω – коефіцієнт пропорційності.

Використовуючи (1.27), можна виразити швидкість зародкоутворення залежно від пересичення:

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (1.28)$$

де C – передекспоненційний множник, визначення якого залежить від вибору кінетичної схеми утворення кластеру. Враховуючи вирази (1.18) і (1.26), вираз для швидкості зародкоутворення набуде вигляду:

$$J = C \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3kT[RT \ln(p/p_\infty)]^2}\right). \quad (1.29)$$

Різноманітність одержуваних кінцевих виразів для швидкості зародкоутворення пов'язана з різноманітністю кінетичних схем і трактувань, що вибираються, при знаходженні передекспоненційного множника. Варіанти знаходження передекспоненційного множника представлено у роботах [24] – [28]. До цього часу немає суворого статистичного розв'язання задачі. Коли кластер, що утворюється, має кристалічну будову необхідно враховувати, що її енергія визначається як числом частинок, а й їх взаємним розташуванням, тобто. геометрією кластеру. Про необхідність урахування структури та форми кластера у процесах масової кристалізації йдеться у роботах [29] – [32].

У макроскопічній теорії конденсації пари передбачається, що насичена пара є суттєво мономірною. Схема вилучення зародку із системи, розщеплення на окремі атоми та введення в систему знову у вигляді мономерів належить Беккеру та Дерінгу [3]. Загальна кількість атомів залишається постійною, а кількість окремих мономерів не зменшується. Вдається задовольнити відразу двом вимогам: невичерпності вихідної фази, що необхідно для реалізації стаціонарної стадії процесу, і мінімального ступеня перетворення у ній будь-якої миті часу, оскільки великі центри із системи видаляються. Така схема процесу поширена і вважається класичною.

Кількість кластерів n -го розміру, що виникають флуктуаційним шляхом, згідно з принципом Больцмана, виражається рівнянням:

$$N_n = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right). \quad (1.30)$$

Відповідно до цього рівняння, у будь-якому газі повинні бути досить великі кластери. Френкель [33] називав їх гетерофазними флуктуаціями, на

відміну звичайних флуктуацій густини. Роль гетерофазних флуктуацій зростає з наближенням пари до насичення. Однак у ненасиченій парі кластери не можуть зрости до крапель туману. І лише у пересиченій парі розміри критичних зародків зменшуються настільки, що шляхом флуктуацій кластерам вдається подолати енергетичний бар'єр. Теорія Френкеля відрізняється від теорії Фольмера-Вебера-Беккера-Дерінга тим, що остання ігнорує можливість утворення кластерів у насиченій і, тим більше, у ненасиченій парі. Останнє є недоліком теорії, оскільки вже Больцман, Клаузіус, Ван-дер-Ваальс та інші сучасники пов'язували відхилення поведінки реальних газів від законів для ідеального газу з утворенням у газі асоційованих комплексів. Масспектрометричні дослідження підтверджують наявність димерів, тримерів і великих кластерів навіть у ненасиченій парі [34] – [37].

Спроба врахувати рівноважні концентрації кластерів різного розміру зроблена Майером [38]. Проте запропонована схема виявилася математично надто важкою і досі точно не реалізованою. З іншого боку, у ній не вводилося поняття кластера, як тривало існуючої агрегації, що було зроблено Френкелем та інших учених.

При кристалізації з розплавів, як пересичення, тобто. відхилення від точки фазового переходу розглядається переохолодження [4]. Якщо позначити через T_{nl} температуру плавлення, а через T_n ту ж величину частинок розміром n , переохолодження буде:

$$\Delta T = T_{nl} - T_n . \quad (1.31)$$

З умови $T_n = T_{nl}$ випливає:

$$\Delta \mu = \Delta S \cdot \Delta T , \quad (1.32)$$

де $\Delta S = S_{me} - S_p$, S_{me} і S_p – ентропії відповідно для рідкого та твердого станів. Відомо, що зміна ентропії при кристалізації може бути виражена через теплоту кристалізації (L_{kp}):

$$\Delta S = \frac{L_{kp}}{\Delta T} . \quad (1.33)$$

Тоді вираз зміни хімічного потенціалу при кристалізації з розплавів має вигляд:

$$\Delta\mu = \frac{L_{кр} \cdot \Delta T}{T_{кр}}. \quad (1.34)$$

Вирази для критичного зародка та швидкості нуклеації для кристалізації з розплавів з урахуванням (1.34) мають вигляд:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma v T_{кр}}{L_{кр} \cdot \Delta T}, \quad (1.35)$$

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 v^2 T_{кр}}{3[L_{кр} \cdot \Delta T]^2}. \quad (1.36)$$

Швидкість нуклеації за заданого переохолодження:

$$J = C \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2 T_{кр}}{3[L_{кр} \cdot \Delta T]^2}\right). \quad (1.37)$$

При кристалізації розчинів замість відносного пересичення, вираженого через тиск, використовується відношення концентрацій пересиченого розчину і рівноважного значення: c/c_p . Тоді зміна хімічного потенціалу виражається у вигляді:

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{c}{c_p}\right). \quad (1.38)$$

Більш детальний опис нуклеації з розчинів та виразу для знаходження розміру критичного зародка, роботи його утворення та швидкості нуклеації буде розглянуто у наступному розділі.

1.2 Термодинаміка та кінетика електрохімічної нуклеації

Великий інтерес представляє процес нуклеації у гетерогенних системах на присутніх у них сторонніх частинках або підкладках. Саме на цих гетерогенних центрах починає зароджуватися нова фаза. Гетерогенні центри мають різні властивості. Вони можуть бути зарядженими або нейтральними, поверхня

нерозчинного гетерогенного центру може бути повністю або частково змочуваною. Критичний розмір зародку при нуклеації на центрах, що змочуються, може визначатися товщиною плівки. Від цих параметрів істотно залежать характеристики процесу нуклеації, такі, як число центрів, що утворюються, і їх середній розмір.

Основним у термодинаміці гетерогенної нуклеації є знаходження роботи зародкоутворення чи хімічного потенціалу. Знання роботи утворення або хімічного потенціалу конденсату як функції від числа молекул конденсату дозволяє обчислити всі важливі для кінетики нуклеації термодинамічні характеристики. Щодо кінетики та термодинаміки гетерогенної нуклеації існує велика кількість робіт [39] – [43], у яких представлено огляди основних результатів досліджень проблеми гетерогенної нуклеації. Розвиток методів дослідження, зокрема скануючої зондової мікроскопії, дозволило провести перевірку раніше розробленої теорії та знайти межі її застосування [44], [45]. У роботі [46] показано, що за великих переохолоджень ОЦК фази у ретельно відпалених кристалах реалізується гомогенний механізм нуклеації, а при малих переохолодженнях — гетерогенний механізм, що характеризується значеннями активаційних коефіцієнтів, які на кілька порядків менші за гомогенні. У роботах Осіпова [47], [48] розглянуто коалесценцію кластерів у тонких плівках. Запропоновано теорію, яка описує докритичні, прикритичні та закритичні зародки незалежно один від одного, а отримані рішення «зшивають» на границях між собою.

Одним із випадків, де проявляється гетерогенна нуклеація, є електрокристалізація. Процес електрохімічного одержання металевих покриттів починається з виникнення зародків зростаючої плівки. Характер їх утворення та розростання значною мірою визначає властивості функціональних покриттів та плівок, тому проблемі вивчення початкових стадій електрокристалізації присвячено велику кількість оглядів та монографій [4], [49] – [53]. У цих роботах детально проаналізовано теоретичні моделі та найважливіші експериментальні дослідження в галузі вивчення електролітичної нуклеації металів.

При гетерогенній нуклеації, в рамках макроскопічної теорії, зародок рідини на поверхні підкладки має форму кульового сегмента, а зміна енергії Гіббса ΔG^* при його утворенні пропорційна роботі гомогенного зародження ΔG :

$$\Delta G^* = \Phi(\Theta) \cdot \Delta G. \quad (1.39)$$

де $\Phi(\Theta)$ – фактор форми, що дорівнює відношенню об'ємів кульового сегмента і кулі того ж радіусу і залежить від кута змочування Θ . Подібне співвідношення справедливе і під час утворення кристалічних зародків, проте вираз фактора форми залежить від конфігурації кристала.

Фазоутворення в електрокристалізації має специфічні особливості. Наявність подвійного електричного шару та електричного заряду на частинках (іонах), що надходять на поверхню електроду, потребує врахування кінетики перенесення заряду. Шари ад-атомів металу, що осаджується, і оксиди на поверхні підкладки істотно впливають на кінетику фазоутворення.

Для опису електрохімічного зародкоутворення розглянемо ідеальну систему, що представляє собою занурений в електроліт інертний електрод (термін "інертний" має на увазі відсутність хімічної взаємодії металу, що осаджується, з підкладкою). За відсутності зовнішньої різниці потенціалів на катоді встановлюється рівноважний потенціал φ_{eq} , а за наявності електричного струму на катоді - потенціал φ . Перенапряга катоду (η) визначається як різниця потенціалів:

$$\eta = \varphi - \varphi_{eq}. \quad (1.40)$$

При цьому змінюється і хімічний потенціал:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_{eq} = ze\eta, \quad (1.41)$$

де z – валентність іонів, що осаджуються, e – заряд електрона. Перенапряга електроду характеризує відхилення системи положення рівноваги, тобто. пересичення [54]. Цей вираз справедливий, якщо при протіканні струму не змінюється хімічний потенціал розчину. Такі умови реалізуються при незначній

зміні об'ємної концентрації електроліту та характерні для початкових стадій електрокристалізації металів.

Для утворення зародка металу необхідно витратити роботу, пропорційну різниці хімічних потенціалів. Даний вираз виходить з виразу для гомогенної нуклеації (1.26) та (1.39):

$$A = \Phi(\Theta) \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(\Delta\mu)^2}. \quad (1.42)$$

Радіус критичного зародка при електрокристалізації:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma v}{zF\eta}, \quad (1.43)$$

де F – стала Фарадея.

Однак є інша точка зору на природу пересичення при електрокристалізації металів. Автори [55] – [58] вважають, що енергетика нуклеації визначається не різницею електрохімічних потенціалів, а надмірною кількістю ад-атомів осаджуваного металу на поверхні електрода і вважають за необхідне віднімати від загальної перенапруги катода перенапругу переходу.

Такий підхід відповідає уявленням про незалежність стадій розряду іонів з утворенням ад-атомів і, власне, нуклеації розряджених атомів, що є на поверхні з підкладки, що фактично заперечує можливість формування зародка за механізмом прямого вбудовування, який, на думку ряду авторів [59] – [61], найбільш вірогідний для процесів електрохімічної нуклеації.

Аналіз співвідношень між роботою утворення зародку, його критичним розміром та швидкістю нуклеації проведено у роботі [62]. Незалежно від моделі фазоутворення можна записати такі вирази для роботи A та швидкості J нуклеації:

$$A = \Delta G = -n\Delta\mu + F(n, \Delta\mu), \quad (1.44)$$

$$J = K(\Delta\mu) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1.45)$$

де n – число атомів у зародку, $K(\Delta\mu)$ – кінетичний чинник у рівнянні швидкості нуклеації, $F(n, \Delta\mu)$ – зміна поверхневої енергії системи при утворенні комплексу з n атомів. Після логарифмування та диференціювання можна отримати формулу:

$$n_{кр} = RT \left(\frac{d(\ln J)}{d(\Delta\mu)} \right) - RT \left(\frac{d(\ln K)}{d(\Delta\mu)} \right) + \frac{d(F(n, \Delta\mu))}{d(\Delta\mu)}. \quad (1.46)$$

Під час розгляду процесів нуклеації у вузьких інтервалах пересичень зміною поверхневої енергії та кінетичного фактора можна знехтувати, тоді

$$n_{кр} = RT \left(\frac{d(\ln J)}{d(\Delta\mu)} \right). \quad (1.47)$$

Це рівняння дозволяє визначити розмір критичного зародка за експериментальною залежністю швидкості нуклеації від пересичення незалежно від використовуваної моделі зародкоутворення. Згідно з проведеним у роботі [63] аналізом впливу передекспоненційного множника у рівнянні (1.45) та поверхневої енергії $F(n, \Delta\mu)$ на критичний розмір зародка, помилка визначення $n_{кр}$ за рівнянням (1.47) не перевищує 1–2 атоми.

Для опису кінетики зародкоутворення в пересичених системах використовують рівняння (1.47). Існує різні підходи для встановлення конкретного виду функції $K(\Delta\mu)$ [59], [63], [64], що враховують стан підкладки та кінетику приєднання ад-атомів до зростаючого кластера. Обробка експериментальних даних у різних моделях електрохімічного зародження дає близькі значення роботи нуклеації і критичного розміру зародку, рівного, зазвичай, 1-10 атомів. Оскільки не можна гарантувати врахування усіх можливих ефектів під час побудови тієї чи іншої моделі нуклеації, не слід надавати великого значення абсолютним значенням $n_{кр}$. Важливо встановити закономірності відносної зміни роботи зародкоутворення у результаті впливу різних факторів (перенапряга, адсорбція компонентів розчину, енергетичний стан, природа та структура підкладки).

Розглянемо ранні стадії зародкоутворення. В умовах постійного пересичення процес нуклеації може бути описаний рівняннями Френкеля-Зельдовича [2], [33], найбільш точний розв'язок яких отримано Кашчієвим [65] у припущенні, що концентрація ад-атомів миттєво набуває значення, що відповідає даному пересиченню. Відповідно до цієї теорії, кінцева швидкість встановлення стаціонарного розподілу дозародкових кластерів за розмірами:

$$J(t) = J_0 \left[1 + 2 \sum \left((-1)^m \cdot \exp(-m^2 \cdot (t / \tau)) \right) \right], \quad (1.48)$$

де стаціонарна швидкість нуклеації:

$$J_0 = D_{кр} C_{ad} \sqrt{\frac{K}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1.49)$$

де J_0 – стаціонарна швидкість нуклеації, $D_{кр}$ – потік приєднання атомів до критичного зародка, C_{ad} – концентрація ад-атомів, $\tau = 4 / (D_{кр} K \pi^2)$ – час нуклеації, значення параметра визначається величиною другої похідної енергії нуклеації за кількістю атомів у зародку за $n = n_{кр}$:

$$K = -\frac{1}{2RT} \cdot \frac{d^2(\Delta G)}{dn^2}. \quad (1.50)$$

У роботах [66], [67] ця задача вирішена з урахуванням концентрації ад-атомів, яка змінюється у часі, при використанні різних математичних підходів. Згідно з Кашчієвим [65],

$$J(t) = (2J_0 / \tau) \sum \left\{ (-1)^{m+1} m^2 \int \left[C(u) \exp\left(-\frac{m^2(t-u)}{\tau}\right) \right] du \right\}, \quad (1.51)$$

де $C(t) = C_{ad}$ – концентрація ад-атомів, що змінюється в часі, u – допоміжна змінна. Підсумовування відбувається за цілим m від 1 до ∞ , інтегрування – від 0 до t . Рівняння для швидкості нуклеації, отримане у роботі [68] має вигляд:

$$J(t) = (J_0 / C_\eta) \left\{ C(t) - \exp(-t / \tau) \left[C_0 + \int \left[(dC(u) / du) \exp(u / \tau) du \right] \right] \right\}, \quad (1.52)$$

де $\tau = 16RT\sigma / i_0 z F \eta^2$ – час встановлення стаціонарного розподілу кластерів, i_0 – густина струму обміну, концентрація ад-атомів залежно від перенапруги:

$$C_n = C_0 \cdot \exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right). \quad (1.53)$$

Згідно з цією моделлю, за низьких перенапруг τ визначається процесом перерозподілу дозародкових агрегатів за розмірами, а за високих - накопиченням ад-атомів. До аналогічних висновків дійшли автори [67], [68] під час аналізу нестационарного зародкоутворення з дифузійним та кінетичним контролем.

Мілчев [69], [70] розробив теорію нестационарності електрохімічної нуклеації, основу на припущенні, що активні центри підкладки можуть "виявлятися" і деактивуватися під час дії імпульсу, що зароджує.

Ним було показано, що при аналізі експериментальних даних необхідно враховувати кінетику активації поверхні, інакше можлива неправильна інтерпретація залежності швидкості зародження від перенапруги, яка відображатиме кінетику фазоутворення лише у тому випадку, якщо процес не лімітується стадією прояву активних центрів.

Оскільки швидкість нуклеації пропорційна числу центрів, активних на даний час, стаціонарний стан настає лише після деякого періоду індукції. Якщо всі активні центри проявилися під час імпульсу зародження, кінетика нуклеації описується рівнянням:

$$J(t) = J_0 \{1 - \exp(-\frac{t}{\tau})\}. \quad (1.54)$$

Проведений у роботах [71], [72] імовірнісний аналіз нуклеації ртуті на платині показав хорошу відповідність моделі та експерименту.

Слід зазначити, що відхилення експериментальних даних від різних модельних кривих невеликі і зрівнянні з помилками експерименту, тому для встановлення природи нестационарності (перерозподіл дозародкових агрегатів за розмірами, повільне накопичення ад-атомів, прояв активних центрів підкладки та інше) потрібні комплексні дослідження у широкому діапазоні перенапруг. Для кожної конкретної системи нестационарність процесу нуклеації може бути зумовлена своїми власними причинами: станом та природою підкладки, умовами експерименту тощо.

На пізніх стадіях нуклеації швидкість процесу зменшується від величини J_0 (якщо вона була досягнута) до нуля. Причини цього явища проаналізовано на основі концепції про зародження агрегатів на активних центрах підкладки [73] – [75] та існування зон дифузійної (область зниженої концентрації іонів, що розряджаються) або електричної (локальне зменшення перенапруги) природи навколо зростаючих зародків [73], [76] – [81].

Інше пояснення цього явища запропоновано у роботах [82], [83], присвячених вивченню нуклеації срібла на скловуглеці. Після вирощування невеликої кількості великих (50-300 мкм) Ag кристалів [83] на електрод подавали високу катодну перенапругу для утворення безлічі дрібних зародків і спостерігали наступну картину: крім звичайної зони екранування поблизу великих кристалів, чітко видно ще дві кільцеві області - підвищеної та зниженої густини дрібних зародків. Автори [82] пов'язують цей ефект з виникненням мікроконвективних потоків навколо кристала, що росте.

Велике фундаментальне значення мають дослідження двовимірної електрокристалізації [64], [84] – [86]. Унікальні результати отримані на електролітично вирощених у капілярах моногранних монокристалах срібла та кадмію з контрольованою кількістю гвинтових дислокацій або вільних від них [87], [88]. Використання цих монокристалів як підкладки щодо нуклеації срібла і кадмію дозволило встановити просторовий і тимчасовий розподіл актив зародження моноатомних шарів, їх форму і швидкість поширення. Показано, що на бездислокаційних гранях Ag (111) шари росту мають форму правильного трикутника з дугоподібними сторонами, а Ag (100) - квадрата або кола. За відсутності гвинтових дислокацій зародок є випадковим стохастичним процесом.

Вплив стану підкладки на кінетику процесу приділяли увагу багато дослідників [47], [54], [59], [68], [69], [89] – [92]. Утворення зародків відбувається на активних центрах, роль яких можуть грати дефекти кристалічних ґрат, оксидних або ад-атомних шарів, часто присутніх на поверхні електроду.

1.3 Мікроскопічна теорія нуклеації

Мікроскопічна теорія гомогенної нуклеації, розроблена Уолтон [93], виникла внаслідок обмеженості застосування макроскопічної теорії нуклеації. Насамперед, це стосувалося використання моделі сферичної краплі та поверхневої енергії для зародка. Ці два припущення справедливі для великих кластерів і були перевірені для кластера розмірів близько 100 атомів [94], де спостерігалася хороша відповідність теорії та експерименту, в якому кристалізація проходила за малих значень пересичення. Однак у роботі [95] експериментально показано, що критичний зародок при конденсації з парової фази містить лише дев'ять атомів. Для таких маленьких кластерів використання поверхневої енергії для обчислення вільної енергії кристалізації не застосовується [96]. Крім того, постає питання про форму зародка. Так, наприклад, якщо кластер містить близько шести атомів, то його форма дуже далека від сферичної краплі, і енергія кластера сильно залежатиме від взаємного розташування атома у зародку. Отже, макроскопічна теорія нуклеації у таких випадках не працює.

За великих пересичень для кристалізації з парової фази Уолтен запропонував наступний підхід. Він запропонував новий критерій стійкості критичного зародка.

Розглянемо зародок, що містить n атомів. У разі коли розмір критичного зародка маленький, сума його потенційних енергій (E_n) носить переривчастий характер і сильно залежить від геометричної форми зародка. Через це неможливо отримати аналітичний вираз для потенційної енергії зародка залежно від n . Однак завдяки тому, що кількість атомів у зародку невелика, можна досліджувати всі можливі зміни атомів у зародку та встановити емпіричні критерії стабільності критичного зародка.

Вирішення цього завдання дуже складне, проте має сингулярну перевагу, в якій розглядається структура критичного зародка. При використанні існуючого підходу можна конкретизувати структуру зародка при цьому пересиченні, тим

самим набагато полегшити цю задачу. Основним критерієм стійкості Уолтен вважав енергію зв'язку (ΔE) атомів у кристалічному зародку, яка за рівної кількості атомів у зародку ще більше залежить від зміни кристалічного зародка. Кристалічні зародки, мають більш високу енергію зв'язку, ніж інші, що містять рівні числа атомів, мають більшу ймовірність зростання.

Це необхідно врахувати, щоб отримати вираз швидкості утворення зародків, яке справедливо для маленьких кластерів. Певна проблема полягає в тому, щоб отримати вираз, що пов'язує швидкість утворення зародків та температуру підкладки, а також швидкість доставки атомів із пари. Для цього спочатку необхідно обчислити рівноважну концентрацію кластерів. Функція розподілу матиме мінімум, що відповідає кластерам, які є критичними зародками. Швидкість утворення зародків можна отримати шляхом множення числа критичних ядер на швидкість приєднання окремих атомів.

Функція розподілу може бути подана у вигляді:

$$Z = A \sum \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.55)$$

де A – постійна при цьому обчисленні, і E – сума потенційних енергій ад-атомів. Підсумовування відбувається за всіма можливими конфігураціями N ад-атомів на поверхні.

Розглянемо член під знаком суми, що відповідає розподілу загальної кількості N атомів на N_1 одиночні атоми, N_2 пари, N_3 3-вимірні, і так далі. Його внесок у суму:

$$T = \prod_n \frac{1}{N_n!} \left[\beta_n N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \right]^{N_n}, \quad (1.56)$$

де $(\beta_n N_0 / N_n)^{N_n}$ є кількістю конфігурацій N_n кластерів розміру n на N_0 адсорбційних ділянках, ε_n - потенційна енергія кластера розміру n .

Функція розподілу буде сумою всіх цих членів:

$$Z = A \sum_{N_n} \prod_n \frac{1}{N_n!} \left[\beta_n N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \right]^{N_n}. \quad (1.57)$$

Найімовірніший розподіл буде відповідати найбільшому члену у сумі. Обмежимося нагодою, коли можлива лише одна конфігурація кластера. Це має місце у разі, коли зростаюча нова фаза повторює структуру підкладки, тобто. епітаксійне зростання, що спостерігається на початкових стадіях електрокристалізації. Експериментально виявлено, що фаза, що утворюється, має високий ступінь переважної орієнтації, так що дане обмеження справедливе.

Якщо число кластерів набагато менше, ніж кількість окремих ад-атомів, можна зробити таке наближення: $N \approx N_1$. Отже,

$$N_n \cong N_0 \left(\frac{N_1}{N_0} \right)^n \exp \left[\frac{(\varepsilon_n - n\varepsilon_1)}{kT} \right]. \quad (1.58)$$

У звичайній теорії утворення зародків критичний зародок – це кластер, який має рівну ймовірність росту чи розчинення. У мікроскопічній теорії критичний зародок - це кластер, чия ймовірність зростання менша або дорівнює 0,5, але яка після приєднання одного атома в кластері набуває ймовірність зростання більше 0,5. Кластер, отриманий додаванням окремого атома до критичного зародка, називатиметься найменшим стійким кластером. Таким чином, швидкість утворення зародків стає швидкістю, в якій кластери критичного розміру стануть "суперкритичними". Тоді швидкість утворення зародків буде:

$$I = N_{n^*} \Gamma_{n^*}^+, \quad (1.59)$$

де $\Gamma_{n^*}^+$ є швидкістю, з якою окремі атоми приєднуються до зародка розміру n^* . $\Gamma_{n^*}^+$ можна оцінити з кінетичної теорії. Якщо атоми дифундують по поверхні із середньою швидкістю v , то

$$\Gamma_{n^*}^+ = \sigma_{n^*} N_1 v, \quad (1.60)$$

де σ_{n^*} – ширина захоплення критичного зародка для окремого атома. У деякому наближенні:

$$v = a v \exp \left(\frac{-E_s}{kT} \right), \quad (1.61)$$

де a – відстань між адсорбційними ділянками, ν – частота приєднання та E_S – енергія активації для поверхневої дифузії. Таким чином,

$$\Gamma_n^+ = \sigma_n^* N_1 a \nu \exp(-E_S/kT). \quad (1.62)$$

Розглянемо розмір критичного зародка. Як було сказано вище, зародок може складатися з кількох атомів, тому має сенс відокремлювати двовимірні та тривимірні зародки. Припустимо, що утворюється кристалічний зародок та пересичення постійне. Залежно від пересичення (температури підкладки або перенапруги при електрокристалізації) критичний зародок має різну кількість атомів. Розглянемо випадок, коли формується пара атомів. Швидкість утворення зародків – це швидкість формування пари:

$$I = N_1 \Gamma_1^+, \quad (1.63)$$

де Γ_1^+ – швидкість, за якої окремі атоми захоплені іншими окремими атомами, може бути визначена формулою:

$$\Gamma_1^+ = \sigma_1 N_1 \nu. \quad (1.64)$$

Отримане рівняння справедливе лише у тому випадку, коли пара атомів не розпадеться. Тоді важливим параметром стає енергія взаємодії або енергія зв'язку пари атомів (ΔE_2). Отже, з урахуванням енергії зв'язку вираз для швидкості набуде вигляду:

$$\Gamma_2^+ = 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta E_2 + E_S}{kT}\right). \quad (1.65)$$

Для пари атомів геометрія кластера не важлива, так як визначена однозначно. За інших пересичень найменший стійкий кластер буде кластер з трьох атомів. Необхідно відзначити, що окремий атом повинен з'єднатися з парою так, щоб результуюча конфігурація мала найбільшу енергію зв'язку. Наприклад, три атоми на лінії менш стійкі, ніж з'єднані трикутником. Для зручності розрахунків енергії активації поверхневої дифузії двовимірних кластерів її величину беруть постійною. Необхідно відзначити, що для тривимірних

кластерів (а це може бути і кластер з 4 атомів) ад-атом, що приєднується до кластера, повинен робити додатковий стрибок дифузії до вершини кластера.

З усього вищевикладеного можна зробити висновок, що для застосування мікроскопічної теорії необхідно знати значення енергія зв'язку у кластері та енергію поверхневої дифузії, що буде предметом наших досліджень.

Застосування мікроскопічної теорії нуклеації при електрокристалізації має невелику кількість прикладів, більшість з яких пов'язані з поєднанням макроскопічної гетерогенної теорії нуклеації та мікроскопічної [97]. Так, наприклад, під час аналізу експериментальних даних щодо тривимірної нуклеації використовувався вираз для стаціонарної швидкості, отриманої в рамках мікроскопічної теорії [98]:

$$J = KN_0 \exp\left(\frac{(n_{кр} + \alpha)zF\eta}{RT}\right), \quad (1.66)$$

де K – параметр, що слабо залежить від перенапруги, N_0 – кількість активних центрів на підкладці, на яких може реалізуватися нуклеація, α – електрохімічний коефіцієнт перенесення.

Відповідно до цієї моделі, число атомів у критичному зародку може бути як завгодно малим і навіть рівним нулю. У цьому випадку критичним зародком є активний центр підкладки, приєднання одного атома до якого робить такий комплекс стабільним агрегатом, здатним довільно рости за цього пересичення.

У мікроскопічній теорії [97] пересичення приймається рівним перенапруженню катода η , а роботу утворення критичного зародка обчислюють за формулою:

$$A = \Delta G = -n_{кр}\Delta\mu + F(n_{кр}), \quad (1.67)$$

де функція $F(n_{кр})$ характеризує різницю енергією $n_{кр}$ -атомного комплексу та $n_{кр}$ атомів, що є частиною нескінченного кристала:

$$F(n) = n\varphi_{1/2} - \sum \varphi_i, \quad (1.68)$$

$\varphi_{1/2}$ – робота відокремлення атома від положення напівкристала, φ_i – робота відокремлення атома від i - атомного кластера. За своїм фізичним змістом $F(n)$ є

еквівалентом поверхневої енергії комплексу, що складається з n атомів. На відміну від макроскопічного підходу, у даному випадку робота утворення зародка не є безперервною функцією від n .

У роботі [99] у межах мікроскопічної теорії запропоновано модель стаціонарної нуклеації під час електрохімічного утворення сплавів. Показано, що для двокомпонентної системи, що містить катіони А і В з зарядами z_A і z_B ,

$$J = K_i a_i \exp\{[-\alpha_i z_i F E_\infty + F(n_{AB})]/RT\} \exp\{[n_A z_A + n_B z_B + \alpha_i z_i F \eta]/RT\}, \quad (1.69)$$

де $i=A$ чи $i=B$ залежно від того, як формується критичний зародок сплаву АВ, шляхом приєднання останнього атома А або В, K – константа швидкості, що слабо залежить від перенапруги, a - активність іона в електроліті, $n_{AB}=n_A + n_B$ – кількість атомів у критичному зародку, $F(n_{AB})$ – його поверхнева енергія, E_∞ – рівноважний потенціал сплаву. Це рівняння може бути приведено до вигляду, зручнішого для аналізу концентраційної залежності швидкості зародження.

1.4 Критика макроскопічних уявлень

Під час кристалізації з пари газ вважатиметься ідеальним, так як він містить кластери, і вирішення проблеми такого газу можливе методами статистичної механіки [25], [100], [101]. Ключовим є знання розподілу кластерів за розмірами та врахування цього розподілу під час знаходження швидкості нуклеації. У рамках макроскопічного наближення також робилися та робляться спроби покращення теорії [22], [102], [103]. Зельдович, Френкель заклали основи нестационарної теорії конденсації [33]. Зростання крапельок у пересиченій парі розглядається як нестационарний процес перекидання кластерів із групи з одним розміром у групу з іншим розміром і назад під дією зовнішньої сили, обумовленої різницею термодинамічних потенціалів, та під дією хаотичного руху.

Вираз швидкості утворення кластера, що складається з n мономерів (J_n), записується як:

$$J_n = -D \frac{\partial C_n^*}{\partial n} - \frac{D}{kT} \cdot \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n}, \quad (1.70)$$

де C_n^* – нестационарна концентрація n -мірних кластерів, D – коефіцієнт дифузії.

Вважаючи n безперервною величиною та замінюючи різницю швидкостей утворення ($J_n - J_{n+1}$) на $\partial J/\partial n$, можна отримати рівняння типу звичайного рівняння дифузії:

$$\frac{\partial C_n^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left(D \frac{\partial C_n^*}{\partial n} \right) + \frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial}{\partial n} \left(D C_n^* \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} \right). \quad (1.71)$$

Вираз (1.71) є результатом спільної дії дифузії і спрямованого потоку, що викликається градієнтом термодинамічного потенціалу для стаціонарного потоку $I(n) = \text{const}$.

При розв'язанні рівняння дифузії було виведено формулу [6]:

$$J(t) = J_0 [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})], \quad (1.72)$$

де J_0 – стаціонарна швидкість утворення зародків, яка залежить від пересичення. При раптовій зміні пересичення стаціонарний розподіл кластерів встановлюється не відразу, а за експоненційним законом із характерною постійною часом τ , яка називається часом затримки. Вирішуючи рівняння дифузії різними шляхами, використовуючи різні апроксимації, можна отримати різні вирази для τ .

Більш серйозна критика макроскопічних уявлень стосується застосування капілярного наближення. Переносити властивості масивної рідини на кластери, що складаються з кількох десятків молекул, неприйнятно. Концепція поверхневого натягу їм не застосовна.

Термодинамічні величини для кластерів слід обчислювати через знаходження статистичних сум $Z(n, T)$. Для системи з n частинок потенційну енергію в загальному випадку представляють розкладанням:

$$U(n) = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j U(r_i, r_j) + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k U(r_i, r_j, r_k) + \dots + \frac{1}{m!} \sum_i \dots \sum_m U(r_i, r_j, \dots, r_m) + \dots \quad (1.73)$$

У цьому розкладі беруться до уваги як парні, а й багаточасткові потенціали. Розрахунок цих потенціалів надзвичайно складний. Доводиться вдаватися до різних модельних спрощень. У більшості теоретичних робіт [93], [104], [105] використовують потенціал Леннарда-Джонса і враховують лише парні взаємодії. Таке наближення добре описує поведінку лише інертних газів. Потенційну енергію кластера тоді можна записати у вигляді:

$$U(n) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \left\{ 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad (1.74)$$

де r_{ij} - відстань між i та j атомами. Врахування сили тричастинної взаємодії для кластерів з $n < 13$ призводить до того, що енергетично вигіднішою стає не компактна структура, що передбачається лише двочастковою взаємодією, а двовимірні та одновимірні структури.

Статистична сума для окремої агрегації молекул записується через гамільтоніан цієї агрегації $H_n(p, q)$ рівнянням:

$$Z_n = \frac{1}{h^{3n} \cdot n!} \int \dots \int \exp \left[-\frac{H_n(p, q)}{kT} \right] dp dq. \quad (1.75)$$

Інтеграл береться за всіма складовими імпульсів p та узагальнених координат q , h^{3n} – елементарний об'єм фазового простору.

Одне з найчастіше використовуваних припущень у тому, що кластери у системі взаємодіють один з одним. Тоді гамільтоніан $H(p, q)$ можна подати у вигляді суми часткових гамільтоніанів $H_n(p, q)$. Статистична сума розпадається на окремі статистичні суми кластерів. N молекул можуть бути розподілені між різними кластерами, що містять від $n = 1$ до $n = n_{кр}$ молекул багатьма способами. Однак при цьому має виконуватися умова:

$$\sum_{n=1}^{n_{кр}} n N_n = N, \quad (1.76)$$

де N_n – кількість кластерів розміром n . При дотриманні цієї умови та з урахуванням числа різних способів групування N молекул у кластери отримаємо повну статистичну суму пари у вигляді:

$$Q_N = \sum_N \prod_n \frac{Z_n \cdot n^{N_n}}{N_n!}. \quad (1.77)$$

За умови теплової рівноваги у цій сумі сильно переважає член, що відповідає найбільш ймовірному розподілу молекул кластерами. Вільна енергія системи дається виразом:

$$F = -kT \ln Q_N. \quad (1.78)$$

Хімічний потенціал мономерів у системі:

$$\mu_1 = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}. \quad (1.79)$$

Подальший теоретичний розрахунок передбачає прийняття деяких додаткових наближень. Велика кількість публікацій та різноманітність результатів пов'язані з різними модельними наближеннями. Наприклад, як згадувалося, у багатьох роботах передбачається, що потенційна енергія системи дорівнює сумі парних потенціалів [35], [106], [107].

Багато дослідників намагалися зіставити капілярне наближення та статистичне трактування. Якщо припустити, що Z_n визначається вільною енергією, то:

$$F = n\mu_{жс} + \sum_n \sigma = -kT \ln Z_n, \quad (1.80)$$

тоді

$$N_n = \exp\{[(\mu_1 - \mu_{жс})n - \sum_n \sigma / kT]\} = \exp(-\Delta G / kT). \quad (1.81)$$

Тут, на відміну від макроскопічної формули, відсутній передекспоненційний множник. Френкель пояснював цей результат тим, що при обчисленні Z_n не враховувалися трансляційні та оберталні ступені свободи кластера. Залишається незрозумілим, чи допустимо у статистичній сумі виділення оберталної та коливальної компонент кластера і те, як врахувати колективну ентропію краплі.

Теорія Фольмера, Беккера, Дюрінга не враховувала те, що, утворена в парі крапля рухається. Спроби врахувати цю обставину робилися Френкелем, Куртом

і особливо Лоте і Паунд [108], з іменами яких пов'язаний трансляційно-обертальний парадокс.

Парадокс Лоте-Паунда пов'язаний з тим, що вони запропонували власну схему процесу конденсації, яка підміняє конденсацію іншою проблемою, саме: проблемою виведення співвідношень, що виникають при вириванні краплі з масивної рідини. Один з етапів цієї схеми - надання краплях трансляційного та обертального руху. Рейс та інші [28], [109] оцінили статистичну суму кластера, безпосередньо що виникає у парі. Вони перейшли до координат відносно центру мас краплі. Інтегрування за координатами під час розрахунку статистичної суми проводять за об'ємом кластера V_n . Складність полягає у тому, щоб визначити межі кластера. Рейс та інші обмежили об'єм V_n сферою, описаної з центру мас кластера, причому радіус вибрали таким чином, щоб густина речовини всередині V_n була б рівної густині масивної рідини (нової фази). Сфера вважається непроникною, нерухомою щодо лабораторної системи координат. Це положення не є зрозумілим і вимагає додаткового обґрунтування.

Расмуссен та інші [23] запропонували внести у макроскопічну теорію деякі модифікації. Кластер цієї теорії є кластером вихідної фази. Термодинамічний потенціал, який використовується для опису стабільності вихідної фази, є безпервною функцією вздовж лінії розділу. Кінетика кластероутворення відповідає дифузійному потоку мономерів за кластерним розподілом і формально подібна до макроскопічної з модифікацією в передекспоненційному множнику. Залежність швидкості нуклеації від пересичення має таку ж форму, як і макроскопічна, але вона виражена через поверхневий натяг, що залежить від розміру. Залежність поверхневого натягу від розміру виражається формулою:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty}(1 - \delta/r)^2, \quad (1.82)$$

де δ – міра відстані, подалі якої центр атома перетинає поверхню розділу крапля-пар і стає мономером пари. Бар'єр виходить менше, ніж у макроскопічній теорії.

Вся область перенасичення ділиться на дві. У першій області зародкутворення відбувається за макроскопічною процедурою

кластероутворення. Друга лежить за спинодальною межею, тобто екстремальної умови однофазної стабільності. У цій області трансформація відбувається безперервним чином із флуктуацією щодо середньої густини та концентрації. Таким чином, теорія Расмуссена доповнює макроскопічну теорію розглядом області спинодалі.

Діллманн і Мейер у своїй модифікованій теорії нуклеації [25] пропонують запровадити деякий поправочний коефіцієнт для поверхневої енергії, який залежить від речовини та визначається експериментально. Крім того, вони вводять поправки до ΔG , які також визначаються з експерименту.

Загалом у макроскопічній теорії та у всіх її модифікаціях швидкість потоку кластероутворення визначається ймовірністю подолання потенційного бар'єру ΔG , що має максимальне значення для критичного зародка. Величина та положення на осі розмірів максимуму ΔG сильно залежать від пересичення. Наявність кількох мінімумів-максимумів має внести певні корективи до розподілу кластерів за розмірами при кристалізації. Уббелоде, наприклад, висуває припущення, що, крім кристалічних зародків, у розплаві існують (складаючи значну частку загального об'єму розплаву) кластери, що не кристалізуються.

При визначенні енергетичного бар'єру або роботи утворення зародка критичного розміру у макроскопічній теорії використовується капілярне наближення. Незважаючи на критику цього наближення, деякі автори й досі намагаються підкоригувати теорію, залишаючись у межах капілярного наближення [23], [102], [103]. Так, у роботі Александрова В. Д. [110] розглядається модель гомогенного утворення зародків у рамках капілярної моделі, але пропонується врахувати коагуляційний механізм злиття кількох кластерів у кристалічний зародок. При цьому механізм зростання у зародку може виникнути певна густина дислокацій n_D . Тоді зміну вільної енергії Гіббса можна записати в такому вигляді:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S - \Delta G_D, \quad (1.83)$$

де ΔG_V – об'ємна частина, ΔG_S – поверхнева частина, ΔG_D – робота утворення дислокацій. Для кубічного кристала з ребром l :

$$\Delta G_V = \Delta \mu l^3, \quad \Delta G_S = 6\sigma_{SL} l^2, \quad \Delta G_D = W_e n_D l,$$

де W_e – енергія, що приходиться на одиницю довжини дислокації. Таке начебто невелике доповнення призводить до появи додаткової точки екстремуму. Крім максимуму, ΔG , залежно від розміру, має ще й мінімум. У роботі [99] робиться висновок, що у переохолодженому розплаві можливе співіснування зародків, які досягли критичних розмірів, і стійких кластерів. За відсутності переохолодження ($\Delta T = 0$) робота утворення кластерів відмінна від нуля, тобто. кластери існують і за $T > T_{пл}$.

У роботі [81] пропонується, залишаючись у межах термодинамічного підходу, відмовитися від капілярного наближення. Поверхневу енергію представляють як деяку функцію від розміру кластера n . Ця функція є різницею термодинамічних потенціалів молекул, коли вони є частиною нескінченної фази і коли вони утворюють окремий кластер. Розрахунок у роботі [81] проведено для металевих кластерів. Сам метод розрахунку чітко не описаний, можна припустити, що використовується підхід, розроблений Странським та Каїшевим. Запроваджується поняття термодинамічного потенціалу окремої молекули, який залежить від положення молекули на поверхні кристала. З огляду на це розраховуються характеристики помолекулярного пошарового зростання кристала.

Робилися спроби взагалі використовувати концепцію критичного зародка [111] – [114]. Процес конденсації розглядається з молекулярно-кінетичних позицій. У роботах [113] – [115] вважається, що димер є зародком. При його утворенні втрачається один ступінь свободи і, виходячи із закону збереження енергії, він виявляється збудженим. Подальша доля цього збудженого комплексу залежить від зіткнення з третім атомом протягом деякого часу $\sim 10^{-15}$ с. Якщо третій атом забере надлишок енергії, утворюється зв'язаний димер.

Ступінь зв'язку може бути різною. Якщо ж за цей час зіткнення не відбудеться, комплекс розпадеться. До димеру може приєднатися ще один атом, утворюючи тример і так далі.

Необхідною умовою зростання малих агрегацій є достатня кількість потрібних зіткнень. У міру укрупнення кластера роль потрібних зіткнень слабшає, натомість зростає роль прямої бімолекулярної реакції, а роль зворотної реакції розпаду зменшується. Це відбувається тому, що енергія збудження розподіляється за внутрішніми ступенями свободи агрегації та час її життя збільшується.

Розрахунок кінетичної моделі, як і статистичний розрахунок, вимагає прийняття деяких припущень. В основному такий підхід розроблено для інертних газів та їх сумішей. У конденсованих середовищах такий шлях розрахунку практично не використовується.

Останнім часом інтенсивно розвивається інший підхід до теорії кристалізації та плавлення. Передбачається, що рідина має локальну структуру, близьку до кристалічної [116], [117]. У роботах Паташинського і Шумило [118], [119] основне припущення теорії полягає в тому, що в елементі конденсованої речовини (як у твердій, так і в рідкій фазі) відносно положення атомів корелюється і має кристалічну локальну симетрію. У кристалі поблизу його температури плавлення може існувати структура, що складається з дислокацій та розорієнтованих кристалічних кластерів. Плавлення є руйнування далекого порядку з утворенням лінійних дефектів, які локально збігаються з дислокаціями у кристалі. Рідина представляється як системи лінійних дефектів і кристалічних кластерів, орієнтаційно розпорядкованих щодо один одного. Кластери мають таку ж кристалічну структуру, як і у твердій фазі.

У роботі Риждова [120] розвивається новий підхід до опису кристалізації простих тривимірних рідин – метод функціоналу густини. У цьому методі основна ідея – отримання термодинамічних властивостей твердого тіла та обчислення кривої кристалізації з використанням лише структурних властивостей рідини.

З умови екстремуму функціоналу вільної енергії можна отримати нелінійне рівняння для локальної густини, яке завжди має постійне рішення, що відповідає рідкій фазі. За деяких значень термодинамічних параметрів (температура, густина) виникає рішення, що має симетрію заданих кристалічних ґрат і відповідне кристалічній фазі. Отримане таким чином рішення характеризує деякий локальний стан. Для того, щоб визначити справжнє положення переходу, необхідно залучити додаткову умову, яка у разі фазового переходу 1-го роду є умовою рівності тисків і хімічних потенціалів. В результаті виходить замкнута система рівнянь, що дозволяє визначити параметри кристалізації, виходячи із знання рівноважних структурних властивостей рідини.

Зауважимо, що міжмолекулярний потенціал і температура не входять у явному вигляді у отримані рівняння, а властивості рідкої фази включені через структурний фактор рідини, що вказує на універсальність і "геометричний" характер кристалізації. Конкретні розрахунки проведено у системах з потенціалом твердих сфер та Леннард-Джонсонівським потенціалом. Було показано, що для рідин з потенціалом Леннарда-Джонса нестабільність виникає у метастабільній ділянці, що відповідає переохолодженій рідині.

Окстобі називає свою теорію не макроскопічною [121]. Параметри вводяться для того, щоб знайти можливий бар'єр нуклеації. Цей підхід свідчить про значне відхилення від макроскопічної теорії нуклеації. У цих теоріях суттєвим моментом є припущення про структурні властивості рідини. На відміну від добре розробленої теорії газового стану та теорії твердого тіла, строга теорія рідини відсутня, не кажучи вже про перехідні стани. Найчастіше розрахунок проводиться для систем з потенціалом Леннарда-Джонса, що значно звужує область застосування розробленої теорії до різних реальних систем, особливо якщо йдеться про кількісні передбачення.

Як і раніше, широко використовуються напівемпіричні рівняння, засновані на макроскопічній теорії [122]. Замість поняття "поверхнева енергія" дедалі частіше використовується "ефективна поверхнева енергія". У це поняття входить різниця енергій того ж числа частинок, коли вони перебувають усередині

великого об'єму і коли вони становлять окрему малу частинку. У роботі [123] розглянуто математичні методи опису явищ конденсації та кристалізації, особливу увагу приділено рішенням систем диференціальних рівнянь, що описують процес. В основних модельних рівняннях зростання нової фази розглядається лише з термодинамічних позицій як рівноважний процес. Початковий етап зародження розглянуто у рамках макроскопічної теорії.

Інтерес представляє, на наш погляд, стохастична теорія нуклеації. Швидкість зародкоутворення $J(t)$ тут знаходиться через функцію розподілу числа зародків, що виникають протягом заданого відрізка часу $\xi(t)$. Позначимо математичне очікування числа центрів кристалізації через $M(\xi(t))$, тоді

$$J(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dM(\xi(t))}{dt}. \quad (1.84)$$

Першочергова задача стохастичної теорії – визначення загального теоретичного виразу функції розподілу моментів появи зародків. Вона може бути вирішена в рамках схеми ймовірності побудови зародка (схеми Сцилларда). Подібний підхід раніше використовувався у теорії багатостадійних хімічних процесів. Якщо вважати, що ймовірності приєднання та відриву не залежать від часу, то кінетика процесу описується однорідною системою диференціальних рівнянь із постійними коефіцієнтами. Щоб система мала єдине рішення, треба встановити початкові умови. З фізичної точки зору початковий стан процесу є функцією розподілу кластерів за розмірами у вихідному пересиченому (переохолодженому) стані середовища. При приєднанні до кластера кожен мономер повинен долати певний бар'єр. Розв'язання системи диференціальних рівнянь для двох-, трибар'єрних процесів знайти не складно. Важко провести аналіз у разі багатобар'єрних процесів (100 і більше мономерів у зародку).

У зв'язку з тим, що розрахунок ефективної поверхневої енергії залежить від характеристик окремої малої частинки, представляє інтерес розгляд різних методів розрахунку, отриманих результатів та їх згода з експериментом.

РОЗДІЛ 2

ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК ПІД ЧАС ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ

Кінетику реакцій кристалізації можна описати за допомогою процесів зародження та зростання. Макроскопічна теорія нуклеації задовільно описує кінетику зародження за невеликих значеннях перенапруги, а за великих значень необхідно використовувати мікроскопічну теорію нуклеації. Підтвердженням цього є дослідження кінетики зародкоутворення в адсорбованих шарах, що протікає з великими перенапругами на катоді [124], і структури металів і сплавів, отриманих, у тому числі, і за допомогою імпульсного струму [125] – [131], які показали значне розходження теоретичних та експериментальних результатів.

Крім того, на формування структури електроосаджених плівок сильний вплив мають різні види зовнішнього впливу, наприклад, лазерного випромінювання [132] – [136]. Дослідження структури металевих покриттів, отриманих при лазерно-стимульованому електроосадженні (ЛСО), показали, що застосування лазерного випромінювання в процесі електроосадження дозволило отримати більш рівноважну структуру: збільшення розміру блоків, зменшення густини дислокацій.

У цьому розділі наведено результати дослідження кінетики зародкоутворення за різних значень перенапруг катоду, на підставі значень швидкості зародкоутворення встановлено межу застосування макроскопічної теорії електрокристалізації, а також вивчено вплив лазерного випромінювання на кінетику нуклеації в адсорбованих шарах металевих плівок.

2.1 Основні закономірності початкових стадій електрокристалізації металевих плівок

Початкові стадії формування структури плівок визначаються складом, концентрацією та кислотністю електроліту, режимом електролізу, геометрією

електрохімічної ванни та іншими факторами. Істотний вплив на процес формування структури та властивості тонкої плівки надає природа матеріалу, структура та стан поверхні підкладки. На індиферентних підкладках формування суцільного покриття відбувається у чотири послідовні стадії: виникнення окремих зародків, які, розростаючись, перетворюються на кристаліти; об'єднання кристалітів у агрегати; зростання кристалічних агрегатів та утворення плівки. На першій стадії зростання зародків відбувається через приєднання окремих атомів та їх кластерів за рахунок поверхневої дифузії із зон екранування [137], [138]. Зростання кристалітів починається з утворення з-поміж них містків, що мають меншу товщину, ніж самі кристаліти. Початкові стадії зародження нікелю на аморфних графітових та вугільних підкладках вивчалися у роботах [139], [140]. Початкові стадії зародження плівок кобальту та її сплавів вивчалися у роботах [141], [142]. Встановлено, що на аморфних підкладках формуються переважно зародки з хаотичною орієнтацією. Вплив кристалічної підкладки на процес осадження тонких електролітичних плівок нікелю досліджено у низці робіт [143], [144]. Осадження нікелю на гранях (111), (100) і (110) монокристала нікелю проводилося в роботі [144] при рН 4,5 і 50. Знайдено, що на гранях спостерігалось утворення епітаксійних шарів, якщо умови електролізу сприяли розвитку відповідної текстури. У роботі [143] досліджувалися орієнтація та морфологія кристалів нікелю, що виникають на початкових етапах електрокристалізації на поверхні тонких фольг міді, що мають монокристалічну будову. Встановлено, що на початкових стадіях електрокристалізації нікелю на грані (100) монокристала міді виникали окремі тривимірні епітаксійно пов'язані з підкладкою зародки, які, в міру зростання, зливалися в суцільний шар.

Формування структури електролітичних плівок на поверхні підкладки починається з утворення на ній центрів зародження. Залежно від умов електрокристалізації зародок може мати кристалічну будову або аморфну. Цей процес описується в рамках макроскопічної теорії зародкоутворення і задовільно узгоджується з експериментальними спостереженнями за низьких перенапруг на

катоді. Для високих перенапруг застосуємо мікроскопічний підхід. Застосування мікроскопічної теорії вимагає знання таких параметрів кристала, що важко визначаються, такі як його енергія і ентропія, тому рідко використовується на практиці.

Розглянемо загальні положення теорії утворення центрів зародження [139], [144]:

1. Під час утворення зародків на поверхні поділу фаз відбувається гетерогенне зародкоутворення.

2. Надходження ад-атомів відбувається з подвійного електричного шару (ПЕШ).

3. Наявність на частинках, що надходять на поверхню та підкладку, електричного заряду.

4. На початкових стадіях вбудовування ад-атомів у кристалічну решітку підкладки носить епітаксійний характер.

Формування структури перехідних шарів «плівка – підкладка» відбувається в умовах високого термодинамічного пересичення і процесу осадження, що не встановився. У зв'язку з цим при описі процесу отримання перехідних шарів не завжди можна користуватися загальними закономірностями електролізу, встановленими при осадженні одиничних кристалів, а також масивних полікристалічних плівок (15-30 мкм) металів і сплавів. Тому дослідження процесу зародження плівок на підкладках представляє великий науковий та практичний інтерес.

2.2 Швидкість зародкоутворення при електрокристалізації

Кінетика зародкоутворення за великих перенапруг на катоді було розглянуто у роботах [3], [145] – [150]. Найбільш вдалі, на наш погляд, результати отримані у роботах [146] – [149]. У цих роботах теоретичний розгляд кінетики зародкоутворення ґрунтується на рівнянні Зельдовича [3], процес зародкоутворення проходить за наведеною нижче схемою

$$\begin{array}{ccc}
 \xrightarrow{D^+(N-1, t) Z(N-1, t)} & \xrightarrow{D^+(N, t) Z(N, t)} & N+1, \\
 \xleftarrow{D^-(N, t) Z(N, t)} & \xleftarrow{D^-(N+1, t) Z(N, t)} &
 \end{array} \quad (2.1)$$

де $Z(N, t)$ - функція розподілу для зародків, що містять атомів N (або молекул) в момент часу t ; $D^+(N, t)$ і $D^-(N, t)$ - ймовірності, що залежать від часу приєднання або від'єднання, відповідно, одного атома до зародка, що містить атомів N в одиницю часу.

Виходячи з [3] і відповідно до виразу (2.1), можна написати

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Z(N, t)}{\partial t} = & D^+(N-1, t)Z(N-1, t) + D^-(N+1, t)Z(N+1, t) \\
 & - D^+(N, t)Z(N, t) - D^-(N, t)Z(N, t)
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

У першій частині рівняння (2.2) замість $D^-(N, t)$ введена функція $Z_e(N, t)$, яка визначається наступним виразом

$$D^+(N, t)Z_e(N, t) - D^-(N+1, t)Z_e(N+1, t) = 0. \quad (2.3)$$

Підставляючи (2.3) у (2.2) і розглядаючи N як безперервний ряд значень, отримаємо добре відоме рівняння Зельдовича у вигляді

$$\frac{\partial Z(N, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left\{ D(N, t)Z_e(N, t) \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{Z(N, t)}{Z_e(N, t)} \right] \right\}, \quad (2.4)$$

де $D(N, t) = D^+(N, t)$; $Z_e(N, t)$ відповідає рівноважній функції розподілу, отриманій Френкелем [5]:

$$Z_e(N, t) = N_1(t) \exp \left[- \frac{\Delta G(N, t)}{kT} \right], \quad (2.5)$$

де k - стала Больцмана, T - абсолютна температура, $N_1(t)$ - кількість одиночних атомів, коли система знаходиться у квазірівноважному стані, $\Delta G(N, t)$ - робота, яка потрібна для утворення зародку, що містить N атомів за час t , коли значення пересичення дорівнює $s(t)$.

Для $\Delta G(N, t)$ вираз записується, як

$$\Delta G(N, t) = -kTs(t)N + aN^{2/3}, \quad a = \text{const.}, \quad (2.6)$$

у якому

$$s(t) = \ln \left[\frac{p(t)}{p_e} \right], \quad (2.7)$$

$p(t)$ – тиск у системі в момент часу t , p_e – рівноважний тиск та $aN^{2/3}$ – загальна поверхнева енергія зародка, що містить x атомів. Тоді ймовірність того, що в одиницю часу деякий атом адсорбується на поверхні зародку, визначається добутком площі поверхні цього зародку на зіткнення, що дорівнює $p/(2\pi mkT)^{1/2}$. Це співвідношення відоме з кінетичної теорії [151], де p – тиск, m – маса атома. Вираз для ймовірності приєднання атома до зародка сферичної форми, що містить N атомів, можна записати у вигляді:

$$D(N, t) = \frac{(4\pi)^{1/3} (3V)^{2/3}}{(2\pi mkT)^{1/2}} p(t) N^{2/3}, \quad (2.8)$$

де m – маса атома, V – його об'єм у рідкій фазі.

Знаючи $Z(N, t)$, можна знайти швидкість зародкоутворення ($J(t)$):

$$J(t) = -D[N_k(t), t] Z_e[N_k(t), t] \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{Z(N, t)}{Z_e(N, t)} \right] \right\}_{N=N_k(t)}, \quad (2.9)$$

де $N_k(t)$ – критичний зародок, що входить у вираз Томсона-Гіббса:

$$kTs(t) = \frac{2a}{3N_k^{1/3}(t)}. \quad (10)$$

Стационарна швидкість зародкоутворення визначається з виразу:

$$J_{st}(t) = A \exp \left[-\frac{B}{s(t)^2} \right], \quad (2.11)$$

де A і B – сталі величини, s -пересичення:

$$\frac{B}{s(t)^2} = \frac{\Delta G[N_k(t), t]}{kT}. \quad (2.12)$$

Для роботи, необхідної для утворення зародка, що містить N атомів за час t , маємо вираз:

$$\Delta G(N, t) = -kTs(t)N + aN^{2/3}, \quad a = \text{const} \quad (2.13)$$

Слід зазначити, що, коли $s(t) \rightarrow s_c = \text{const}$, то $J(t) \rightarrow J_{st}(s_c) = \text{const}$. Підставляючи (2.10) і (2.12) у (2.11), отримаємо:

$$J_{st} = A \exp\left[N\left(S_c - \frac{a}{\kappa T N^{1/3}}\right)\right]. \quad (2.14)$$

При електрокристалізації пересичення (S) може бути виражене через перенапругу (η) [40]

$$S_c = \frac{zF\eta}{RT}, \quad (2.15)$$

де z – валентність іонів, що розряджаються, F – постійна Фарадея, R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, η – перенапруга.

Підставивши (2.15) (2.14), отримаємо вираз для швидкості зародкоутворення:

$$J_{st} = A \exp\left[-\frac{NzF\eta}{RT} + \frac{aN^{2/3}}{\kappa T}\right]. \quad (2.16)$$

Для визначення всіх постійних, що входять до цього виразу, було зроблено такі припущення:

– поява центрів зародження відбувається не у об'ємі, а на поверхні, переважно на межах зерен. Враховуючи це і виходячи з робіт [151], константу A у виразі (2.16) прийняли $10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$;

– зародки, що утворюються, мають форму напівсфери, що дозволяє оцінити у виразі (2.16)

$$a = 2\pi\sigma r_{am}^2, \quad (2.17)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу, r_{am} – радіус атома.

У табл. 2.1 наведено вихідні дані для розрахунку швидкості зародкоутворення та розміру критичного зародка.

Вихідні дані для розрахунку швидкості зародкоутворення та розміру критичного зародка

Метал	σ , Дж/м ²	r_{am} , нм	$V_0, \times 10^{-6}$ м ³ /моль	$a, \times 10^{-20}$ Дж
Ni	1,75	0,124	6,6	16,9
Cu	1,35	0,128	7,1	13,9
Fe	1,25	0,126	7,1	12,5
Co	1,8	0,125	6,7	17,7
Zn	0,75	0,138	9,2	8,97

Зазначимо, що для визначення кількості атомів у критичному зародку використовували вираз [152]:

$$N = \frac{1}{2} \left[\frac{2\sigma V_0}{zF r_{am} \eta} \right]^3, \quad (2.18)$$

де V_0 – молярний об'єм. Константа A може бути визначена, виходячи з потоку іонів на поверхню катода.

$$A = J_o = \frac{j}{ze}, \quad (2.19)$$

де j – густина струму для відповідної перенапруги, що визначається експериментально з вольт-амперних характеристик.

Після підстановки (2.17), (2.18) і (2.19) у (2.16) отримуємо остаточну формулу для розрахунку швидкості зародкоутворення

$$J_{st} = \frac{j}{ze} \exp \left(- \frac{4\sigma^3 V_0^2 C}{F^2 z^2 \eta^2 kT} \right), \quad (2.20)$$

де C – коефіцієнт, що залежить від форми зародка.

Для перевірки отриманих вище теоретичних результатів було оцінено швидкість зародкоутворення, виходячи з розмірів субзерен (L) [124], [146]. З цією метою були приготовлені фольги для електронно-мікроскопічного аналізу

таким чином, щоб можна було оцінити розмір субзерен, найближчих до підкладки. На рис.2.1 та 2.2 наведено фотографії кобальтових та нікелевих фольг, отриманих за допомогою електронного мікроскопа, які були використані для визначення розміру субзерен. Розрахунки побудовані на тому, що з електрокристалізації з кожного критичного зародка виростає субзерно. Алгоритм розрахунку був наступним. Моношар металевої плівки з розмірами кристалітів L виростає за час τ . Час τ визначався з виразу для швидкості осадження плівки:

$$d = \frac{jk\tau}{\rho}, \quad (2.21)$$

де d – товщина плівки; j – середня густина струму; κ – електрохімічний еквівалент; τ – час осадження; ρ – густина металу, що осаджується.

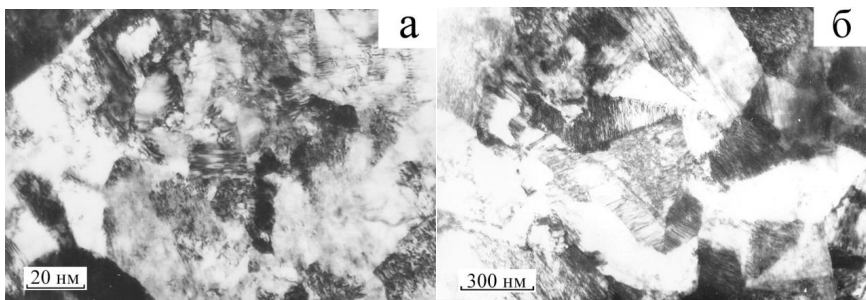


Рис. 2.1 Мікрофотографії кобальтових плівок:

$a - \eta=0,6\text{В}, f=30 \text{ Гц}, Q=32$, $b - \eta=0,09, f=100 \text{ Гц}, Q=2$

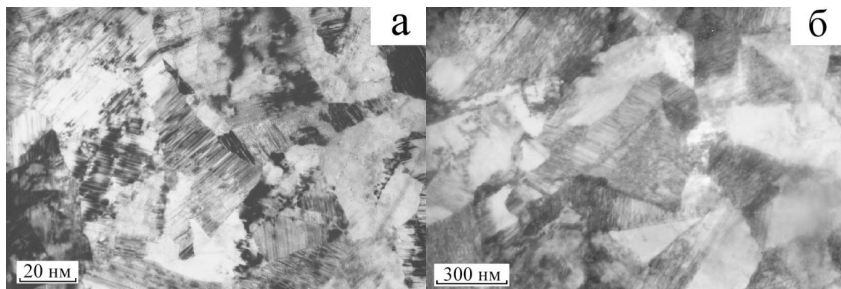


Рис. 2.2 Мікрофотографії нікелевих плівок:

$a - \eta=0,5\text{В}, f=30 \text{ Гц}, Q=32$, $b - \eta=0,1, f=200 \text{ Гц}, Q=2$

Далі визначалася кількість кристалітів, що виростили за одиницю часу на одиничній поверхні. Це і було швидкістю зародкоутворення. У табл. 2.2 наведено дані про швидкість зародкоутворення, отримані за виразом (2.20) та з експериментальної оцінки.

Таблиця 2. 2

Швидкості зародкоутворення

Метал	η , В	J_{theor} , $M^{-2} c^{-1}$	J_{exp} , $M^{-2} c^{-1}$	L , нм
Co	0,6	$8,5 \cdot 10^{14}$	$(1,2 \pm 0,16) \cdot 10^{17}$	14 ± 2
	0,3	$1,1 \cdot 10^{14}$	$(2,1 \pm 0,21) \cdot 10^{16}$	33 ± 3
	0,15	$1,4 \cdot 10^{13}$	$(1,5 \pm 0,12) \cdot 10^{15}$	110 ± 8
	0,09	$7,5 \cdot 10^{12}$	$(1,3 \pm 0,11) \cdot 10^{14}$	270 ± 20
	0,07	$1,5 \cdot 10^{12}$	$(5,3 \pm 0,45) \cdot 10^{13}$	328 ± 27
Ni	0,5	$9,7 \cdot 10^{14}$	$(8,4 \pm 1,2) \cdot 10^{16}$	17 ± 3
	0,3	$4,2 \cdot 10^{14}$	$(8,1 \pm 0,74) \cdot 10^{15}$	62 ± 5
	0,1	$2,2 \cdot 10^{12}$	$(6,1 \pm 0,57) \cdot 10^{13}$	331 ± 28
	0,06	$5,7 \cdot 10^{11}$	$(9,3 \pm 0,67) \cdot 10^{12}$	468 ± 32

Як видно з таблиці, між теоретичними та експериментальними значеннями швидкості зародкоутворення спостерігається деяка закономірність, яка виконується тільки за перенапруг, що не перевищують 0,1 В. При великих перенапругах розбіжність між теоретичними та експериментальними значеннями швидкості зародкоутворення стає суттєвим. Це може бути пов'язано, у першу чергу, з визначенням перенапруги та неврахуванням у розрахунках ефектом вторинного зародкутворення [153] – [156].

Іншим методом перевірки теоретично отриманої швидкості зародкоутворення була спроба оцінити швидкість зародкоутворення з урахуванням величини максимального переохолодження [157], що досягається для кобальту. Відповідно до [158], максимальне переохолодження склало 310К. Виразивши пересичення через переохолодження, нами було отримано швидкість

зародкоутворення $J \sim 10^{16} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$. При переохолодженні $\Delta T = 310 \text{ К}$ кобальт, що кристалізується, має тільки ГЦК решітку. Це дозволило порівняти швидкість зародкоутворення при металургійних процесах зі швидкістю зародкоутворення при електрокристалізації, яка становить $8,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, при цьому формуються кобальтові плівки тільки з ГЦК решітками. Рентгеноструктурні дослідження фазового складу електроосаджених плівок кобальту повністю підтверджують сказане вище. На рис. 2.3 наведено дифрактограми плівок кобальту, отримані при частоті 30 Гц і шпаруватості 32, частоті 100 Гц і шпаруватості 2.

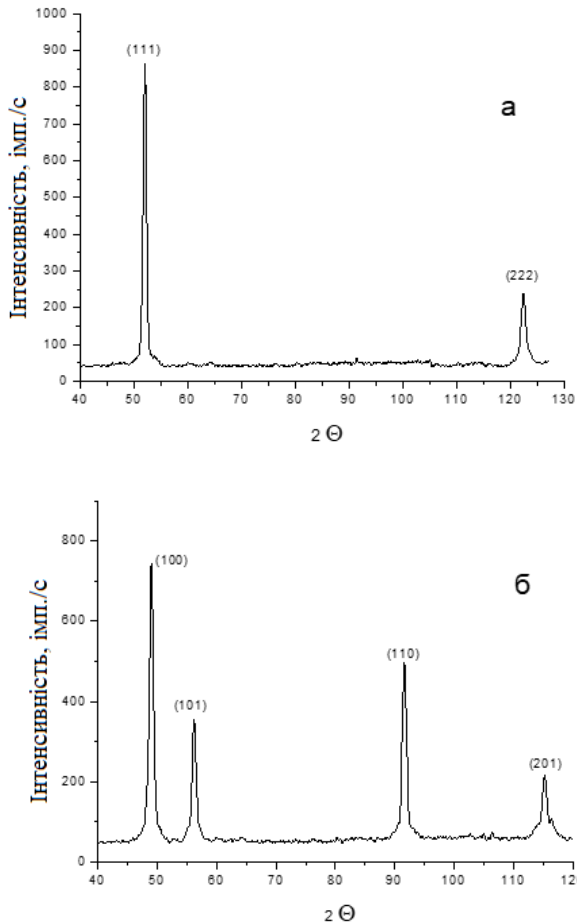


Рис.2.3 Рентгенограми плівок кобальта: а – β -Со; б – α -Со

Ідентифікація даних дифрактограм дозволяє стверджувати, що перша являє собою β -Co з ГЦК решіткою, а друга - α -Co з ГПУ решіткою.

Проведений порівняльний аналіз теоретичних та експериментальних даних показує, що отримані значення швидкості зародкоутворення в рамках запропонованої теорії при малих пересичення $\eta < 0,1$ В задовільно корелюють з результатами експерименту. При великих пересиченнях розбіжність між теоретичними і експериментальними значеннями стає помітним. Застосування макроскопічної теорії нуклеації дозволяє коректно описувати нуклеацію за низьких значеннях пересичень. На наш погляд, говорити про поверхневу енергію для критичного зародка, який містить кілька атомів, некоректно. На рис. 2.4 наведено залежності кількості атомів у критичному зародку від перенапруги, розраховані за формулою (2.18).

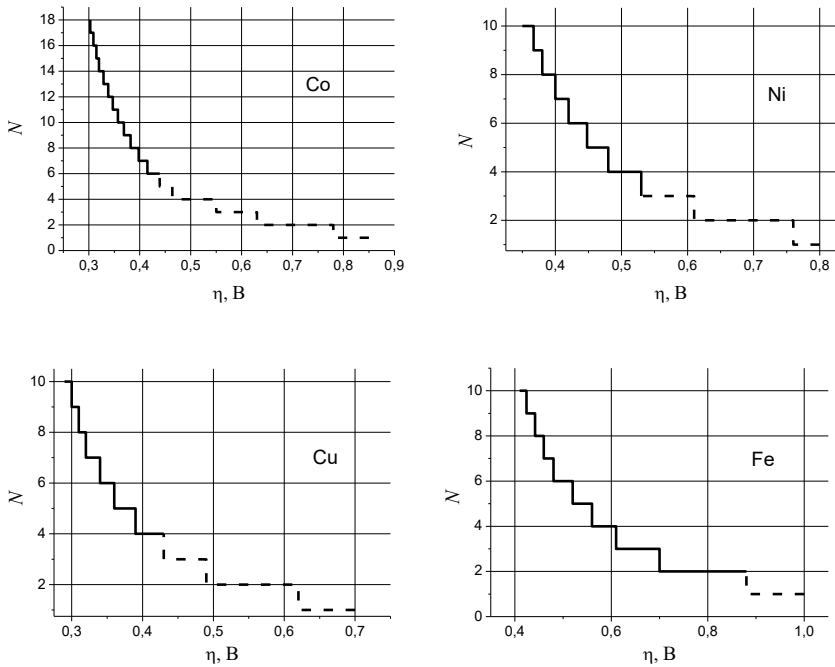


Рис. 2.4 Залежність кількості атомів у критичному зародку від перенапруги катоду

З рис. 2.4 видно, що зародок містить один атом відповідно: для кобальту за перенапруги 0,78 В; нікелю – 0,76 В; міді – 0,6 В; заліза - 0,87 В. Крім того, критичний зародок для нікелю має розмір 1,4 нм.

Відомо [159], що в межах інтервалу η кількість атомів у зародку залишається постійною і визначити це число можна залежно від логарифму швидкості нуклеації від перенапруги, яка повинна бути ламаною лінією в координатах $\ln J$, η [8], [160]. Тангенс кута нахилу кожної ділянки дає значення числа атомів у критичному зародку (N), причому критичний розмір зародка в сусідніх інтервалах не обов'язково має відрізнятися на одиницю [161].

На рис. 2.5 та 2.6 наведено такі залежності для кобальту та нікелю.

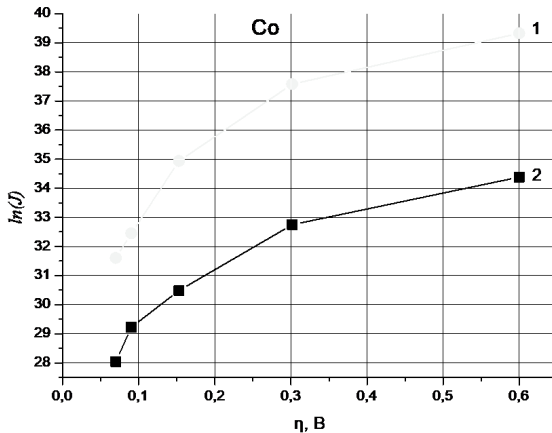


Рис.2.5 Залежність логарифму швидкості нуклеації від перенапруги для кристалізації кобальту (1 – експериментальні дані, 2 – теоретичні значення)

На залежностях $\ln(J)=f(\eta)$ можна виділити ділянки різного нахилу, якими було розраховано кількість атомів у зародку (табл. 2.3).

Отримані таким чином значення кількості атомів у зародку задовільно узгоджуються з результатами, представленими на рис. 2.4 і ще раз підтверджують, що за великих перенапруг кількість атомів зародків може бути як завгодно малими.

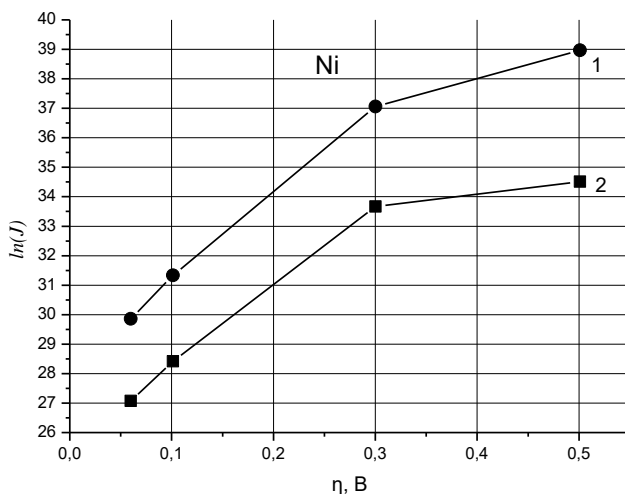


Рис.2.6 Залежність логарифму швидкості нуклеації від перенапруги для кристалізації нікелю (1 – експериментальні дані, 2 – теоретичні значення)

Таблиця 2.3

Кількість атомів у зародку

Co	η , В	0,07÷0,15	0,15÷0,3	0,3÷0,6
	N_{exp}	41	17	5
	N_{theor}	30	15	5
Ni	η , В	0,06÷0,3	0,3÷0,5	
	N_{exp}	30	5	
	N_{theor}	27	4	

З вищевикладеного можна дійти невтішного висновку у тому, що за великих перенапруг $\eta > 0,1$ В макроскопічна теорія нуклеації не застосовна й у опису швидкості зародкоутворення необхідно використовувати інші теорії, наприклад, мікроскопічну.

2.3 Вплив лазерного випромінювання на кінетику процесу електроосадження металевих плівок

При протіканні через електрохімічну систему електричного струму порушується рівноважний стан, що існує на електроді без зовнішнього струму. Взаємне перетворення електричної та хімічної форм енергії в нерівноважних умовах у процесі фазового переходу роблять процес електроосадження металів особливо сприйнятливим до зовнішніх енергетичних впливів. З цього погляду становить особливий інтерес використання як додаткового чинника зовнішнього на процес електроосадження лазерного випромінювання [162] – [168].

Під час непружної взаємодії іон не тільки переходить на збуджений стан, а й отримує збільшення швидкості у бік падаючого пучка випромінювання світла [169]. Сумарний імпульс, переданий іонам металів цинку та нікелю, дорівнює відповідно $0,172 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с та $0,048 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с.

Одним із кінетичних параметрів електрохімічної реакції є енергія ад-атомів металу в подвійному електричному шарі.

Для протікання електрохімічних процесів атомам реагуючих речовин необхідно подолати енергетичний бар'єр, для чого атоми (молекули) повинні мати надмірну енергію, тобто перейти у збуджений стан. Таким чином, енергію іонів металу, що розряджаються, можна представити у вигляді [168], [169]

$$W = W_e + W_T + \Delta W, \quad (2.22)$$

де W_e – енергія електричного поля, W_T – теплова енергія, ΔW – додаткова енергія, пов'язана з дією лазерного випромінювання на іони металу у подвійному електричному шарі.

У таблиці 2.4 подано значення енергії ад-атомів металу. Розрахунки енергії ад-атомів побудовані на експериментальних даних вольт-амперних залежностей (рис. 2.7 і 2.8), в яких поточне значення потенціалу, що відповідає певному значенню густини струму при потенціостатичному режимі осадження,

визначали шляхом нормування на вольт-амперну залежність для режиму осадження за допомогою постійного струму [136].

Таблиця 2.4

Енергії іонів металу, що розряджаються

Режим осадження	T, К		ω , Вт/м ²		W, еВ/іон	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
постійний струм	293	293	–		0,51	0,21
лазерно-стимульований	351	356	$3,2 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^7$	0,63	0,40

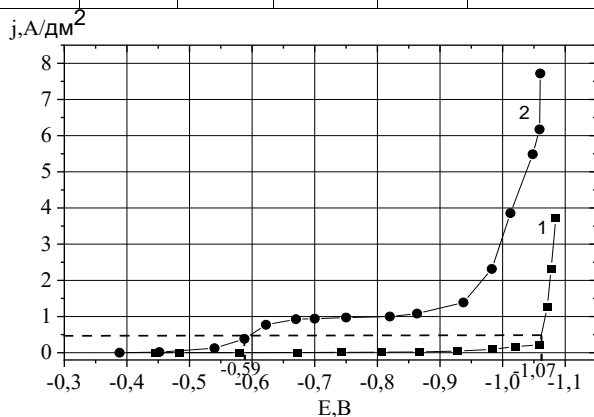


Рис. 2.7 Вольт-амперні залежності, отримані у простому сульфатному електроліті нікелювання: 1 – постійний струм, 2 – лазерно-стимульований режим електроосадження ($\lambda=10,6$ мкм)

У таблиці 2.5 представлено порівняльні дані енергії кванта лазерного випромінювання (W_γ) і складових енергій іонів металу, що розряджаються: а) енергії, пов'язаної з дією електричного поля, (W_e); б) енергії, зв'язаної з тепловим чинником впливу лазерного випромінювання (W_T); в) додаткової енергії, пов'язаної з дією лазерного випромінювання на іони металу у подвійному електричному шарі (ΔW).

З результатів розрахунків, наведених у табл. 2.5 додаткову енергія іонів металу, передана у вигляді імпульсу електромагнітного поля, можна порівняти з енергією кванта лазерного випромінювання.

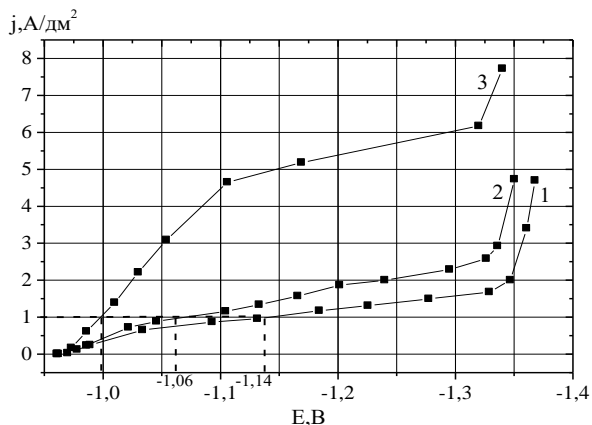


Рис. 2.8 Вольтамперні залежності, отримані у простому сульфатному електроліті цинкування: 1 – постійний струм; лазерно-стимульоване електроосадження: 2 – $\omega = 8 \cdot 10^7$ Вт/м², 3 – $\omega = 70 \cdot 10^7$ Вт/м²

Таблиця 2.5

Енергії кванта лазерного випромінювання і іонів металу, що розряджаються

Розчин електроліту	T, K	ω , Вт/м ²	W_e , (eV/іон)	W_T , (eV/іон)	ΔW , (eV/іон)	W_γ , eV
нікелювання	351	$3,2 \cdot 10^5$	0,18	0,33	0,116	0,117
цинкування	356	$70 \cdot 10^7$	0,14	0,07	0,19	1,79

Таким чином, дія лазерного випромінювання у приповерхневій області катода, що спрямована на збільшення швидкості електроосадження, дозволяє зняти гальмування стадії електрохімічного процесу - розряду іонів металу та сприяє збільшенню енергії іонів металу на 11,2 кДж/моль (0,116 eV/іон) та 18,3 кДж /моль (0,19 eV/іон) відповідно для нікелю та цинку.

При електроосадженні за допомогою постійного струму на структуру плівок найбільше впливає величина катодної перенапруги (η), яка є мірою пересичення. З підвищенням величини катодної перенапруги, отже, і пересичення зростає нерівноважність процесу кристалізації, що полягає у збільшенні швидкості утворення кристалічних зародків.

При лазерно-стимульованій електрокристалізації у гальваностатичних умовах (при постійній густині струму) загальна катодна перенапруга зменшується, а у потенціостатичних умовах (при постійному катодному потенціалі) збільшення густини струму веде до збільшення катодної перенапруги, при цьому структура металу, що осаджується, може змінюватися від рівноважної крупнокристалічної до нерівноважної дрібнокристалічної структури.

Кінетику реакцій кристалізації можна описати за допомогою двох процесів, що протікають паралельно: появи нових центрів кристалізації і росту раніше утворених кристалічних зародків [155], [161]. Дрібнокристалічна структура спостерігається у тому випадку, якщо виникнення центрів кристалізації відбувається з великою швидкістю, а їх зростання – з малою швидкістю. При зворотному співвідношенні швидкостей на катоді формується крупнокристалічна структура [155], [157], [170] – [172].

Розглянемо процес утворення двовимірних зародків при електроосадженні у гальваностатичному режимі, тобто густина струму в процесі осадження підтримувалася постійною, що дорівнює 50 А/м² та 100 А/м² відповідно для нікелю та цинку.

Для порівняння отриманих теоретичних значень експериментально оцінили швидкість зародкоутворення. З цією метою були приготовлені нікелеві і цинкові плівки та отримані торцеві шліфи таким чином, щоб можна було оцінити розміри зерен, найближчих до підкладки. На рис. 2.9 та 2.10 наведено фотографії торцевих шліфів нікелевих та цинкових покриттів, отриманих за допомогою оптичного мікроскопа, які були використані для визначення розміру зерен та товщини осадженого покриття.

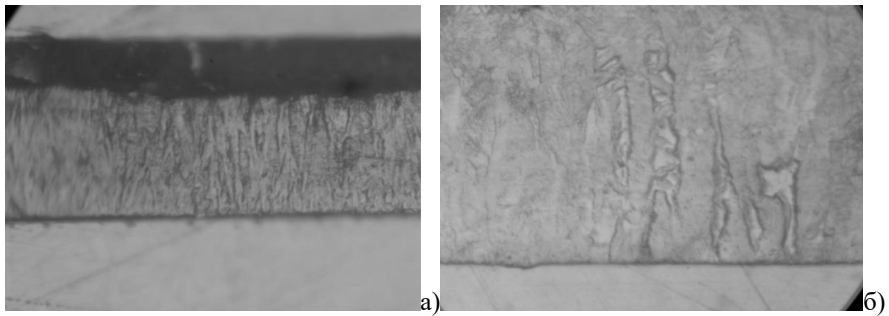


Рис. 2.9 Структура нікелевого покриття у поперечному перерізі, осадженого за гальваностатичних умов: а) постійний струм; б) лазерно-стимульований режим ($\times 600$)

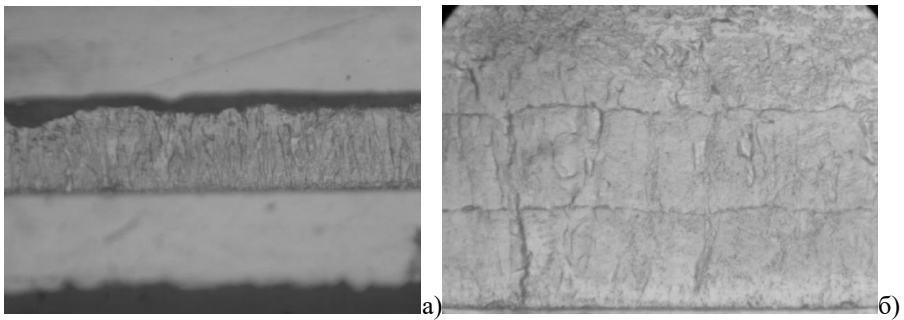


Рис. 2.10 Структура цинкового покриття у поперечному перерізі, осадженого за гальваностатичних умов: а) постійний струм; б) лазерно-стимульований режим ($\times 600$)

У табл. 2.6 та 2.7 наведено теоретичні та експериментальні значення швидкостей зародкоутворення плівок нікелю та цинку.

З таблиць 2.6 і 2.7 видно, що при лазерно-стимульованому режимі електроосадження швидкість зародкоутворення менше, ніж при осадженні за допомогою постійного струму навіть при підвищених температурах розчинів електролітів, що говорить про відносну рівноважність умов росту.

Згідно з металографічними дослідженнями, було помічено, що застосування лазерного опромінювання прикатодної області у процесі

електроосадження за постійного значення катодного потенціалу помітно впливає на структуру нікелю у поперечному перерізі.

Таблиця 2. 6

Залежність швидкості зародкоутворення від умов електроосадження
плівок нікелю

Режим осадження	Умови осадження		η , мВ	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² с ⁻¹
постійний струм	j, А/м ²	Т, К	62	0,57·10 ¹²	0,55·10 ¹²
		293			
постійний струм	50	328	50	0,48·10 ¹²	0,42·10 ¹²
постійний струм		351	42	0,44·10 ¹²	0,38·10 ¹²
лазерно-стимульований		351	14	0,22·10 ¹²	0,19·10 ¹²

Таблиця 2. 7

Залежність швидкості зародкоутворення від умов електроосадження плівок
цинку

Режим осадження	Умови осадження		η , мВ	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² с ⁻¹
постійний струм	j, А/м ²	Т, К	18	1,34·10 ¹²	1,28·10 ¹²
		293			
постійний струм	100	324	12	1,18·10 ¹²	1,16·10 ¹²
постійний струм		356	10	0,96·10 ¹²	0,90·10 ¹²
лазерно-стимульований		356	4	0,57·10 ¹²	0,46·10 ¹²

Так для нікелю, осадженого за допомогою постійного струму за значення катодного потенціалу, що дорівнює $-1,06$, характерною є стовпчаста структура (рис. 2.11а). Під час переходу до лазерно-стимульованого потенціостатичного режиму електроосадження характер росту не змінюється, спостерігається також стовпчаста структура, проте переріз стовпчиків зменшується, що говорить про більш нерівноважні умови росту (рис. 2.11 б).

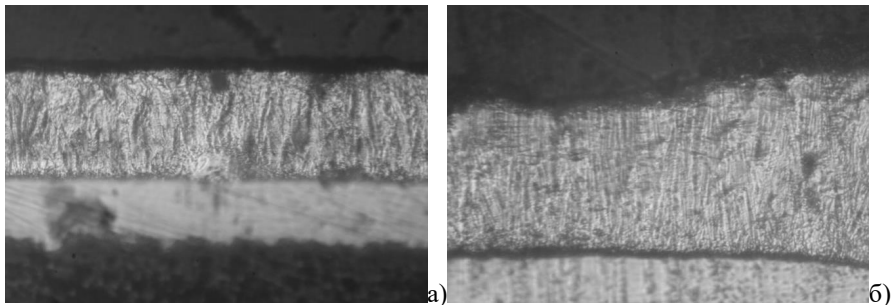


Рис. 2.11 Структура нікелевого покриття у поперечному перерізі, осадженого за потенціостатичних умов: а) постійний струм; б) лазерно-стимульований режим ($\times 600$)

Таблиця 2. 8

Залежність швидкості зародкоутворення від умов електроосадження плівок нікелю

Режим осадження	Умови осадження		$\eta, \text{В}$	$J_{theor}, \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$	$J_{exp}, \text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$
	$j, \text{А/м}^2$	$T, \text{К}$			
постійний струм	50	293	$0,062$	$0,51 \cdot 10^{12}$	$0,32 \cdot 10^{12}$
	770	351			
лазерно-стимульований	770	351	$0,067$	$1,23 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{12}$

Для порівняння отриманих теоретичних значень експериментально оцінили швидкість зародкоутворення. Розрахунки побудовані на припущенні, що при електрокристалізації з кожного критичного зародка виростає зерно, тому швидкість зародкоутворення оцінювалась за розміром зерен плівок.

РОЗДІЛ 3

ЕНЕРГІЯ ЗВ'ЯЗКУ АД-АТОМІВ З ПІДКЛАДКОЮ

Проведені вище дослідження кінетики зародкоутворення показали, що застосування макроскопічної теорії зародкоутворення має ряд обмежень [124], основним з яких є те, що макроскопічна теорія задовільно описує процес утворення центрів кристалізації в адсорбованих шарах за низьких значень пересичення на фронті кристалізації, яке виникає за перенапруги в кілька мілівольт. Найчастіше електрокристалізація протікає за перенапруги на катоді у сотні, а іноді тисячі мілівольт, тобто, за умов, далеких від рівноважних [173]. Одним із суттєвих обмежень макроскопічної теорії є спосіб визначення розміру критичного зародку, який ґрунтується на розрахунку поверхневої енергії. Відома формула для розрахунку розміру критичного зародка при електрокристалізації [152] $r = \frac{2\sigma V}{zF\eta}$. Розрахунок радіусу критичного зародку для осадження нікелю за перенапруги 1В (така перенапруга може досягатися при імпульсних режимах осадження) дає в результаті те, що критичний зародок повинен мати розмір менший за розмір атома нікелю.

У ряді робіт з теорії кристалізації [156], [174] було висунуто ідею можливості застосування мікроскопічної теорії кристалізації. Атомні теорії зародкоутворення описують роль індивідуальних атомів та їх невеликих асоціацій на ранніх стадіях утворення плівки. Важливим досягненням мікроскопічного підходу до зародкоутворення була теорія, запропонована Уолтоном [9], яка розглядала кластери як макромолекули та використовувала концепції статистичної механіки для їх опису. Вони запровадили критичну енергію E_i , яку визначили як енергію, яка потрібна для поділу критичного кластера, що містить i атомів на i окремих ад-атомів, тобто енергію зв'язку.

Одним із важливих додатків цієї теорії була проблема епітаксії, де кристалографічна геометрія стабільних кластерів була пов'язана з різними умовами перенасичення та температурою підкладки.

За високого значення перенасичення і низької температури часто спостерігається квадратична залежність ймовірності зародкоутворення від швидкості осадження, що вказує на те, що $i=1$. Це означає, що одиночний ад-атом і є по суті критичним ядром. За високих температур два або три атомні ядра є критичними, і стабільні кластери передбачають плоску структуру, яка передбачає (111) або (100) упаковку відповідно. Однак застосування даної теорії для електрокристалізації дуже утруднено, що в основному пов'язане з визначенням енергії зв'язку атомів у кластерах.

Розвиток методів квантової механіки, квантової хімії, обчислювальної техніки та відповідного програмного забезпечення дають можливість зараз розраховувати енергію зв'язку в кластерах металів і тим самим сприяти створенню теорії електрокристалізації на основі мікроскопічної теорії.

3.1 Розрахунок характеристик кластерів та малих частинок методом теорії функціоналу густини

Теорія функціоналу густини (ТФГ) останнім часом міцно зайняла місце однієї з найпопулярніших методів розрахунку електронної структури атомів, молекул, кластерів, твердих тіл, тощо. [175], [176]. Зростаюча популярність ТФГ обумовлена, перш за все, поєднанням досить високої точності одержуваних результатів, що конкурує, у ряді випадків, з точністю ab initio методів врахування електронної кореляції, і з помірними вимогами до обчислювальних ресурсів, що дозволяють проводити розрахунки систем, що складаються з сотень атомів і представляють інтерес для сучасної нанотехнології [177].

Крім того, метод ТФГ використовується для дослідження адсорбційних характеристик перехідних металів [178] – [180], кінетика електрокристалізації яких досліджується у цій роботі.

Фундаментом сучасної ТФГ служать дві теореми Хоенберга-Кона [181], перша з яких встановлює взаємно-однозначну відповідність між електронною густиною багатоелектронної системи в її основному стані і "зовнішнім"

потенціалом, тобто електростатичним потенціалом нерухомих ядер. Друга теорема є варіаційним принципом квантової механіки, сформульованим для функціонала густини і стверджує, що енергія електронної підсистеми, записана як функціонал електронної густини, має мінімум, рівний енергії основного стану. Найбільш вдалим виявилось наближення Кона-Шема [182], в якому деяка уявна багатоелектронна система має такий же розподіл електронної густини, що й розглядана реальна система, але з відсутністю міжелектронної взаємодії. Така фиктивна система описується одноклеточним хвильовим функцією, що складається з одноелектронних орбіталей. У теорії функціоналу густини повна енергія (W) визначається наступним чином

$$W = U - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{зано.м}}} \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr - \sum_K Z_K \int \frac{\rho(r)}{|r - R_K|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho], \quad (3.1)$$

де Z_K і R_K – заряд та просторові координати нерухомого ядра з номером K відповідно та електронна густина:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{зано.м}}} |\varphi_i(r)|^2, \quad (3.2)$$

де $\varphi_i(r)$ – одноелектронна Кон-Шемівська (молекулярна) орбіталь.

У згорнутому вигляді вираз (3.1) має вигляд:

$$W = U + T_s \{ \phi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{зано.м}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.3)$$

У правій частині рівняння (3.3) перший член U – потенційна енергія взаємодії ядер, другий – T_s , описує електронну кінетичну енергію, третій V_{ne} – тяжіння електронів до ядер, четвертий J – класичний внесок у енергію міжелектронного відштовхування, E_{xc} – обмінно-кореляційний функціонал, що включає статичну електронну кореляцію.

Численні дослідження характеристик молекул та кластерів методом ТФГ [183] – [185] показали хороші результати за правильного вибору обмінно-кореляційного функціоналу. У наявних монографіях та оглядах, наприклад [177], [185], викладено фізичні основи вибору того чи іншого функціоналу.

Як зазначено в [186], [187], найбільш підходящим для розрахунків структурних та термодінамічних характеристик комплексів металів є трипараметричний гібридний функціонал B3LYP [188] – [190]. У роботі [191] методом ТФГ були вивчені структура та енергетика утворення макроциклічних комплексів. Показано, що метод ТФГ з використанням гібридного функціоналу B3LYP дає точну інформацію про структурні, енергетичні та кінетичні характеристики. Відомо також, що теорія функціоналу густини з використанням гібридних обмінно-кореляційних функціоналів дозволяє успішно розраховувати структурні та електронні характеристики комплексів перехідних та важких металів із прийнятними витратами машинного часу [191] – [194]. У роботі [195] показано, що процес збіжності при оптимізації геометрії надійніше реалізується під час використання функціонала B3LYP з мінімальними витратами процесорного часу.

Визначенню типу функціоналу, що дозволяє найбільш точно розрахувати характеристики перехідних металів, присвячено ряд оглядових та оригінальних робіт [196] – [203]. Показано, що при використанні функціоналу B3LYP для розрахунку характеристик структури перехідних металів точність забезпечується на рівні *ab initio* методів.

Крім того, необхідно враховувати, що у поставлених у роботі завданнях, таких як розрахунок енергій зв'язку, визначення енергій активації поверхневої дифузії, роботи переходу, використовуються не абсолютні значення енергій та ентропій, а їх різницеві величини. На прикладі найпростіших систем (Ni-Cu, Zn-Cu) проведено тестування обмінно-кореляційного функціоналу M062X та гібридних функціоналів B3LYP та PBE1PBE у базисі 6-31g.

З аналізу даних, які представлено у таблиці 3.1, видно, що значення енергій зв'язку, розраховані в різних функціоналах мало відрізняються один від одного.

Таблиця 3.1

Тестування різних функціоналів для опису енергетичних характеристик ад-атомів Ni та Zn з мідною підкладкою потенціалом 1 В

Система	Розрахункові величини	Функціонали		
		M062X	B3LYP	PBE1PBE
Ni-Cu	W_{subs}, au	22962,63498	22964,0716	22960,002
	W_I, au	1506,953258	1506,998924	1506,732737
	W_{subs+I}, au	24470,60728	24472,18348	24467,8227
	$\Delta E, au$	1,01904233	1,11295073	1,08796914
Zn-Cu	W_{subs}, au	22962,63498	22964,0716	22960,002
	W_I, au	1778,072474	1778,107014	1777,831717
	W_{subs+I}, au	24741,73911	24743,24683	24738,8847
	$\Delta E, au$	1,03165977	1,06821438	1,05099115

W_{subs} – енергія мідної підкладки; W_I – енергія одного ад-атома; W_{subs+I} – енергія кристалічної підкладки разом із одним ад-атомом; ΔE – енергія зв'язку; au – атомні одиниці

Передбачувана точність функціоналу може бути оцінена кількома підходами, зокрема, якщо відомо значення величини, що розраховується (наприклад, виміряно експериментально), то помилка становить абсолютне відхилення цих величин. Так, у роботі [204], передбачувана точність функціоналу B3LYP при розрахунку енергії перехідних металів становила $0,016 \div 0,019 au$ ($10 \div 12$ ккал/моль). У цій роботі показано, що з розрахунках з допомогою функціоналу B3LYP середня помилка $0,01 au$ (6,6ккал/моль), а максимальна $0,06 au$ (37,6ккал/моль). Проведений аналіз значень енергії зв'язку, отриманих розрахунками з використанням різних функціоналів (таблиця 3.1), показав, що середньоквадратичне відхилення становило $0,03 au$, а відносна помилка 2,5%.

Виходячи з літературного огляду [188] – [213], застосування функціоналів для розрахунку енергетичних характеристик перехідних металів, результатів тестування на системах Ni-Cu, Zn-Cu та передбачуваної точності, а також враховуючи мінімальні витрати процесорного часу, було обрано функціонал V3LYP.

Вибір базисного набору ґрунтувався на тому, що розрахунок енергетичних та термодинамічних величин проводився для металів, для яких найбільшу роль відіграє взаємодія валентних електронів. Для опису таких взаємодій використовуються валентно-розщеплені набори базових орбіталей. З них для опису взаємодії багатоелектронних системах рекомендується базис 6-31g або розширений 6-31-g(d), що містить атомні орбіталі d-типу для врахування поляризації електронної густини важких металів.

На прикладі системи Ni-Cu проведено тестування базисів 6-31g та розширеного 6-31-g(d).

Таблиця 3.2

Тестування базисів для опису енергетичних характеристик адатомів Ni з мідною підкладкою потенціалом 1В

Система	Розрахункові величини	Базис	
		6-31g	6-31g(d)
Ni-Cu	W_{subs} , au	22964,0716	22964,09934
	W_1 , au	1506,998924	1506,999669
	W_{subs+1} , au	24472,18348	24472,2137
	ΔE , au	1,11295073	1,11468838

W_{subs} – енергія мідної підкладки; W_1 – енергія одного ад-атома; W_{subs+1} – енергія кристалічної підкладки разом із одним ад-атомом; ΔE – енергія зв'язку

З таблиці 3.2 видно, що застосування розширеного базису 6-31-g(d) не призводить до суттєвої зміни значень енергій. Відносна помилка обчислень становить менше ніж 1%.

Для металів з ще більшою кількістю електронів рекомендується валентно-розщеплений базовий набір lanl2dz з ефективним потенціалом остову (Effective Core Potentials - ECP) [205]. Розрахунок ентропії проводили за таким виразом:

$$S = (E_{elec} + ZPE_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + RT - G)T^{-1}, \quad (3.4)$$

де $E_{elec} + ZPE_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$ – сума електронної енергії, енергії нульових коливань, коливальної, обертальної та поступальної енергії ядер, G – вільна енергія всього канонічного ансамблю, T -абсолютна температура.

Для проведення розрахунків енергій молекул, їх структур та частот коливань у конденсованому стані [206] – [208] був використаний пакет програм GAUSSIAN 03 [209]. Температура при розрахунках вибиралася 295 К, тиск 10^5 Па.

3.2 Розрахунок енергії зв'язку

У початковий момент на поверхню підкладки осаджується певна кількість атомів речовини плівки, що росте. Згідно з мікроскопічною теорією кристалізації, навіть один окремий атом може стати центром кристалізації тільки в тому випадку, якщо його енергія зв'язку (ΔE) більша за енергію теплового руху (kT). Дана умова застосовується для випадку кристалізації з пари, для якої була розроблена мікроскопічна теорія. Відмінною особливістю електрокристалізації є те, що адсорбовані атоми (ад-атоми) взаємодіють як між собою, утворюючи кластер, так й з атомами підкладки. Крім того, енергію ад-атома при електрокристалізації не можна порівнювати з енергією теплового руху. При електрокристалізації енергію ад-атома можна визначити через перенапругу катоду:

$$E_{ad} = ze\eta, \quad (3.5)$$

де z – валентність іонів, що розряджаються, e – заряд електрона, η – перенапруга на катоді. Тоді в рамках розвиненої мікроскопічної теорії зародкоутворення критерієм стійкості при електрокристалізації є:

$$\Delta E \geq E_{ad}. \quad (3.6)$$

При цьому енергія зв'язку визначається наступним виразом:

$$\Delta E = \Delta E_{nucl} + \Delta E_{subs}, \quad (3.7)$$

де ΔE_{nucl} – енергія зв'язку між ад-атомами у зародку, ΔE_{subs} – енергія зв'язку ад-атомів зародка з атомами підкладки. Під енергією зв'язку ми розумітимемо різницю між повною енергією кристала (W_{total}) і сумою енергій його складових частин (W_0) [158], [195]:

$$\Delta E = |W_{total} - W_0|. \quad (3.8)$$

Повна енергія кристала завжди менше суми енергій його складових частин, тому енергія зв'язку негативна. Проте найчастіше за вказівки чисельних значень знак мінус опускають [158]. Крім того, під енергією зв'язку розуміється енергія зв'язку ад-атома одного або декількох атомів підкладки, тому в даному випадку можна говорити про залежність ΔE від кристалографічних напрямків $[hkl]$. Хоча в класичному розумінні енергія зв'язку - це енергія, яку необхідно витратити, щоб розділити кристал на атоми і видалити їх на нескінченність [210], при цьому не можна говорити про залежність ΔE від кристалографічних напрямків $[hkl]$.

Для розрахунку енергій кристалічних утворень та енергії ад-атомів було запропоновано квантово-механічний підхід. Початковими умовами при моделюванні були наступні:

- 1) ад-атоми взаємодіють з монокристал-підкладкою та іншими ад-атомами;
- 2) ад-атоми продовжують структуру підкладки, параметри решітки зростаючої плівки близькі до параметрів кристалічної решітки підкладки;
- 3) розрахунок енергії проводився з урахуванням заряду комірки, що визначається потенціалом катода;
- 4) ад-атоми, приєднуючись до підкладки, не змінюють її заряд (потенціостатичний режим);
- 5) ад-атоми мають заряд, який визначається валентністю.

Для розрахунку повної енергії кристала (W_{total}) та енергії його складових частин (W_o) було обрано метод функціоналу густини, в якому енергія визначається виразом (3.3).

Повна енергія кристала визначається однозначно і залежить тільки від методу її розрахунку. Визначення енергії складових частин неоднозначно залежить від механізму, яким відбувається утворення центрів кристалізації.

Розглянемо одиночний ад-атом на підкладці. У цьому випадку його енергія зв'язку – це різниця між повною енергією, якою володіє кристалічна підкладка разом з одним ад-атомом (W_{subs+1}), та енергією складових частин: енергією кристалічної підкладки (W_{subs}) та енергією одного ад-атома (W_1):

$$\Delta E_1 = |W_{subs+1} - (W_{subs} + W_1)|. \quad (3.9)$$

Припустимо, що енергія зв'язку, яку має одиночний ад-атом менше його повної енергії, отже, він не може стати центром кристалізації. Для утворення центру кристалізації необхідно розглянути пару ад-атомів, яка може бути утворена за рахунок додаткових ад-атомів, що надходять з подвійного шару або шляхом дифузії ад-атомів по підкладці. Незалежно від способу отримання пари ад-атомів їх енергія зв'язку може бути визначена такими способами:

1) Енергія зв'язку – це різниця між повною енергією, якою володіє кристалічна підкладка разом з двома ад-атомами (W_{subs+2}) та енергією складових частин: енергією кристалічної підкладки разом з одним ад-атомом (W_{subs+1}) та енергією одного ад-атома (W_1):

$$\Delta E_2^* = |W_{subs+2} - (W_{subs+1} + W_1)|, \quad (3.10)$$

це у разі, коли на підкладку ад-атоми осідають по черзі.

2) Енергія зв'язку – це різниця між повною енергією, якою володіє кристалічна підкладка разом з двома ад-атомами (W_{subs+2}) та енергією складових частин: енергією кристалічної підкладки (W_{subs}) та двох енергій одного ад-атома (W_1):

$$\Delta E_2^{**} = |W_{subs+2} - (W_{subs} + 2W_1)|, \quad (3.11)$$

при цьому механізм кристалізації одночасно осаджується кілька ад-атомів, які не взаємодіють між собою.

3) Енергія зв'язку – це різниця між повною енергією, якою володіє кристалічна підкладка разом з двома ад-атомами (W_{subs+2}) та енергією складових частин: енергією кристалічної підкладки (W_{subs}) та енергією зв'язаної пари ад-атомів (W_2):

$$\Delta E_2^{***} = |W_{subs+2} - (W_{subs} + W_2)|, \quad (3.12)$$

у цьому випадку на підкладку осідає кластер з двох ад-атомів.

У випадку, якщо енергія зв'язку пари ад-атомів менша за повну енергію атома, необхідно розглянути кластер з трьох ад-атомів і т.д. Для розрахунку енергії зв'язку кластера, який містить 2 і більше ад-атомів, необхідно розглядати різні варіанти розташування ад-атомів. У загальному випадку для N ад-атомів формули (3.10), (3.11) та (3.12) мають вигляд відповідно:

$$\Delta E_N^* = |W_{subs+N} - (W_{subs+(N-1)} + W_1)|, \quad (3.13)$$

$$\Delta E_N^{**} = |W_{subs+N} - (W_{subs+N} + NW_1)|, \quad (3.14)$$

$$\Delta E_N^{***} = |W_{subs+N} - (W_{subs} + W_N)|. \quad (3.15)$$

Однак, у разі електрокристалізації, найімовірнішим процесом появи центру кристалізації є послідовне приєднання ад-атомів [159], [211]–[214], тобто, для розрахунку енергії зв'язку використовувався вираз (2.13).

3.3 Енергія зв'язку ад-атомів з мідними підкладками

Розглянемо механізм електрокристалізації ад-атомів на мідній підкладці з ГЦК ґратами. Вважатимемо, що ад-атоми нікелю утворюють нову фазу на підкладці, виконаної з монокристала міді, орієнтованого в напрямку [100]. Тоді ад-атоми осаджуються у площині (200) і цим продовжують добудовувати ГЦК ґрати у напрямку [100]. Електрокристалізація протікає у потенціостатичних умовах, коли на підкладці підтримується постійний потенціал. Цей потенціал забезпечує заряд міді, що використовується при розрахунку енергії зв'язку.

Наприклад, при осадженні нікелю з простих сірчаноокислих водних розчинів електролітів на катоді підтримувався потенціал: $0 \div 0,5$ В для осадження нікелю; $0 \div 0,3$ В для осадження заліза; $0 \div 0,4$ В для осадження цинку; $0 \div 0,2$ В для осадження міді. Температура у процесі кристалізації була постійною і дорівнювала 295 К та використовувалася також при розрахунках енергії зв'язку. Розглянемо три різні випадки, коли осідає один ад-атом (рис. 3.1 *а*) і два ад-атома, мають різну конфігурацію (рис. 3.1 *б, в*).

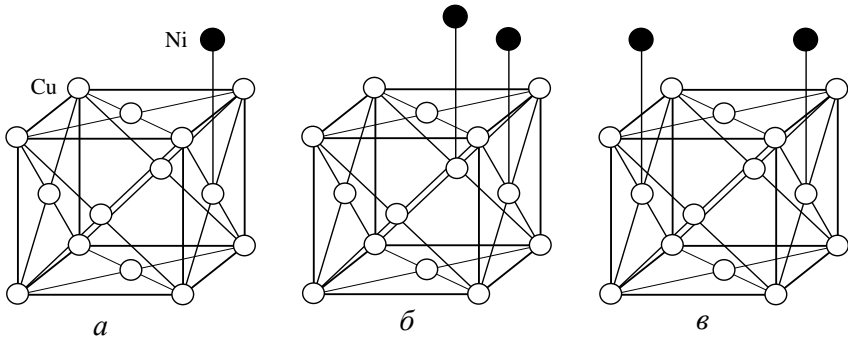





Рис. 3.1 Різні конфігурації осадження ад-атомів на поверхню ГЦК кристала

На прикладі електрокристалізації нікелю на міді розглянемо результати розрахунків енергії зв'язку за виразом (2.9). Розрахунки показали (табл. 3.3), що значення енергії зв'язку за своєю абсолютною величиною є більшими за наведених у літературі; так, наприклад, у [158] значення енергії зв'язку для нікелю дорівнюють 3,7 еВ, для міді - 3,51 еВ. Відмінною особливістю електрокристалізації є те, що вона проходить під постійним зовнішнім впливом. Підкладка знаходиться під постійним потенціалом, який призводить до збільшення енергії зв'язку.

Таблиця 3.3

Енергія зв'язку ад-атомів Ni з атомами підкладки Cu

Тип структури	Розташування атомів	W_{subs} , eB	W_{subs+N} , eB	$W_{subs+(N-1)}$, eB	W_l , eB	ΔE , eB
Cu+1Ni		620114,05	660816,63		40713,57	10,9
Cu+2Ni			701557,38	660816,63	40713,57	27,14
Cu+2Ni			701557,33	660816,63	40713,57	27,08



Cu



Ni

W_{subs} , W_{subs+N} , $W_{subs+(N-1)}$ – повні енергії мідної підкладки, мідної підкладки з N ад-атомами нікелю, мідної підкладки з $(N-1)$ ад-атомами нікелю; W_l - повна енергія ад-атома нікелю

Збільшення кількості ад-атомів призводить до збільшення ΔE . Крім того, треба розуміти, що другий ад-атом приєднується вже не до гладкої поверхні. Перший ад-атом створює атомарну шорсткість, яка може стати сходинкою росту. Тому другий ад-атом у своєму оточенні має вже більше атомів, з якими він взаємодіє. Все це призводить до збільшення ΔE .

Для з'ясування механізму електрокристалізації необхідно розраховані значення ΔE порівняти з повною енергією ад-атомів, яка для перенапруги 0,5 В дорівнює 1 eB (енергія теплового руху ад-атомів 0,025 eB). Це говорить про те, що навіть один ад-атом нікелю, не кажучи про два ад-атоми, утворюючи зв'язок з атомами підкладки, міцно зв'язується і продовжує добудовувати кристалічні ґрати, тобто, у початковий момент спостерігається епітаксійне зростання. При цьому є дуже мало ймовірним те, що ад-атом може розірвати зв'язок і залишити підкладку, рухаючись вглиб розчину електроліту.

Для з'ясування впливу потенціалу підкладки на енергію зв'язку були виконані розрахунки повної енергії кристала та енергії підкладки за різних потенціалів. У таблицях 3.4 і 3.5 наведено значення енергії мідної підкладки за різних перенапруг та значень повної енергії ад-атомів Ni, Zn, Fe та Cu, які використовувалися для розрахунку енергії зв'язку.

Таблиця 3.4

Енергія мідної підкладки за різних перенапруг

η , В	W_{subs} , eВ
0	620112,42
0,1	620112,57
0,2	620112,76
0,3	620113,04
0,4	620113,56
0,5	620114,05

Таблиця 3.5

Значення повної енергії ад-атомів Ni, Zn, Fe і Cu

Елемент	W_i , eВ
Ni	40713,57
Zn	48008,89
Fe	34086,04
Cu	44258,75

Як видно з таблиці 3.5, повна енергія підкладки зі збільшенням потенціалу на ній зростає. Для розрахунку енергії зв'язку розраховувались повні енергії підкладки з ад-атомом за різних перенапруг підкладки. Значення за нульового потенціалу дуже важливі, так як при імпульсному електроосажденні під час паузи можливі процеси, пов'язані з поверхневою дифузією. На рис. 3.2 наведено залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn і Cu з мідною підкладкою за її різних перенапруг.

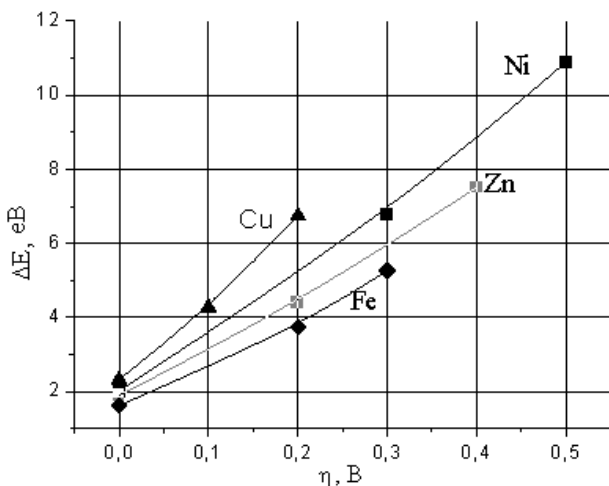


Рис. 3.2 Залежність енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn і Cu з мідною підкладкою за її різних перенапруг

З рисунку 3.2 видно, що енергія зв'язку зростає нелінійно. Значення перенапруги визначали з вольт-амперних характеристик розчинів електролітів, де серед інших визначалось і максимальна перенапруга. Хоча для розрахунків енергії зв'язку потенціал підкладки нічим не обмежений. Так, наприклад, якщо потенціал підкладки 1 В, який практично не досяжний для реальних процесів електрокристалізації, то енергія зв'язку ад-атома нікелю з мідною підкладкою дорівнюватиме 30,78 еВ.

Відомо [215], що електроосадження іонів металу відбувається з подвійного електричного шару (ПЕШ), товщина якого залежить від багатьох факторів, таких як температура, концентрація основної солі і т.п. На думку багатьох дослідників [216], [217] товщина ПЕШ може змінюватися від кількох до сотень атомних шарів. З іншого боку, ад-атом на поверхні підкладки також не завжди відразу займає положення у вузлі кристалічної решітки, тому цікавить залежність енергії зв'язку від відстані до підкладки (d виражено в одиницях параметра кристалічної решітки міді). На рис. 3.3 наведено залежності енергії зв'язку ад-атомів нікелю (а), заліза (б), цинку (в) та міді (г) з мідною підкладкою за різних перенапруг. З

рисунків видно, що значення ΔE при віддаленні ад-атомів на відстань більше $1,5 \cdot a$ ($a = 3,615 \text{ \AA}$ - параметр кристалічної решітки міді) стає менше 1 еВ. Це значення вже близьке до енергії ад-атомів; тобто, якщо ад-атом розташовувався на такій відстані, то його ймовірність стати центром зародження мала і, швидше за все, ад-атом буде дифундувати по поверхні, хоча не виключена можливість, що ад-атом залишить поверхню підкладки і проникне назад в розчин електроліту. З іншого боку, ад-атоми, розташовані на відстані менше $1,5 \cdot a$, мають енергію зв'язку значно більшу, ніж енергії ад-атомів і, тим більше, енергії теплового руху; тобто, з повною впевненістю можна говорити, що ці ад-атоми, перебуваючи на підкладці, будуть центрами зародження і росту нових фаз.

При електрокристалізації в реальних умовах підкладка не є монокристалом, найчастіше полікристал.

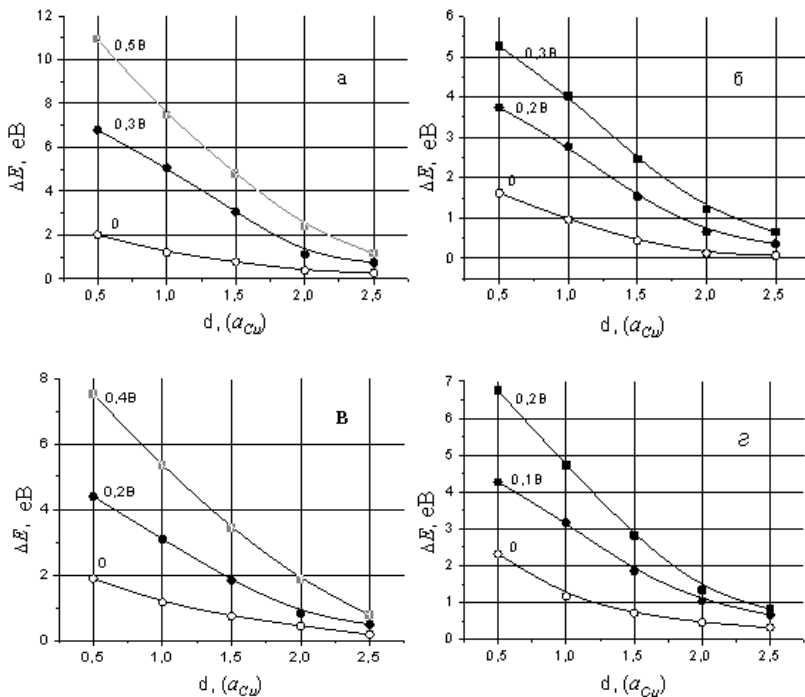


Рис. 3.3 Залежності енергії зв'язку від відстані ад-атомів нікелю (а), заліза (б), цинку (в) та міді (г) з мідною підкладкою за різних перенапруг

Однак у деякому наближенні кристаліти, з яких і складається полікристал, можна розглядати як монокристали, що мають різну орієнтацію у просторі, тобто, поверхня полікристалічної підкладки є «набір» поверхонь монокристалів з різними кристалографічними площинами. Винятком є підкладки, що мають яскраво виражену текстуру, яка може бути отримана в результаті прокатки. Все це говорить про те, що в реальних умовах кристалізації поява центрів зародження відбуватиметься на площинах із різними кристалографічними індексами $[hkl]$. Усі попередні розрахунки були проведені для площини (100), для площини (110) з іншою геометрією розрахунку. На рис 3.4 (вид збоку) показано ГЦК грати з площиною (110) (а) та мідна підкладка з ад-атомом (б). Ад-атом розташовувався в найближчому до підкладки вузлі.

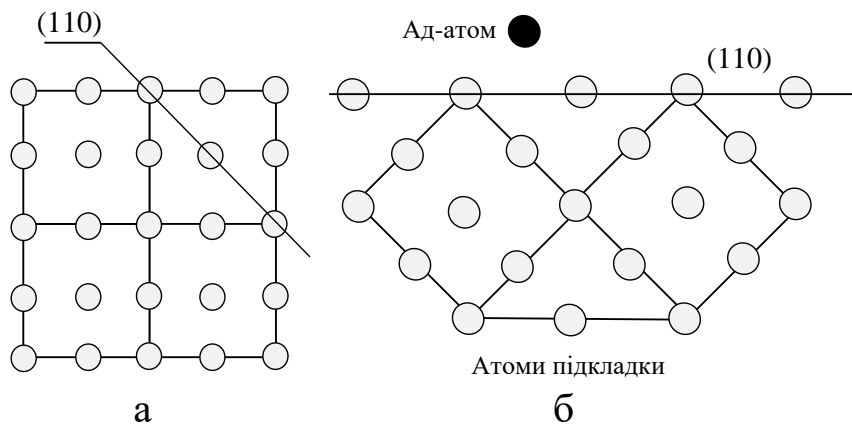


Рис. 3.4 ГЦК решітка з площиною (110) (а) та мідна підкладка з ад-атомом (б)

Розрахунки повної енергії мідної підкладки проводились у тому самому базисі та інші рівними початковими умовами, такими як температура і тиск. У таблиці 3.6 наведено значення повної енергії мідної підкладки, розраховані для різних перенапруг.

Таблиця 3.6

Енергія мідної підкладки за різних перенапруг (площина (110))

η , В	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
W_{subs} , eВ	620021,37	620021,65	620022,12	620022,87	620023,67	620024,71

У таблиці 3.7 наведено результати розрахунку енергії зв'язку ад-атомів нікелю, заліза, цинку та міді з мідною підкладкою для різних перенапруг і при електрокристалізації на площинах (100) та (110). Для розрахунку енергії зв'язку за формулою (3.5) необхідно також скористатись даними таблиць 3.5 і 3.6.

Таблиця 3.7

Результати розрахунку енергії зв'язку ад-атомів нікелю, заліза, цинку та міді з мідною підкладкою для різних перенапруг на площинах (100) та (110)

Елемент	W_1 , eВ	η , В	(100)		(110)	
			W_{total} , eВ	ΔE , eВ	W_{total} , eВ	ΔE , eВ
Ni	40713,57	0	660823,98	2,01	660732,57	2,37
		0,3	660819,82	6,79	660728,29	8,15
		0,5	660816,72	10,9	660726,01	12,27
Fe	34086,04	0	654196,84	1,62	654105,42	1,99
		0,2	654195,06	3,74	654103,60	4,56
		0,3	654193,46	5,62	654102,11	6,81
Zn	48008,89	0	668119,42	1,89	668027,90	2,36
		0,2	668117,26	4,39	668025,56	5,45
		0,4	668114,42	7,51	668023,32	9,24
Cu	44258,75	0	664368,85	2,32	664277,21	2,92
		0,1	664367,05	4,27	664275,09	5,31
		0,2	664364,77	6,74	664272,65	8,22

З наведеної таблиці видно, що енергія зв'язку у всіх елементів з мідною підкладкою зростає під час переходу від площини (100) до площини (110). Це

пов'язано зі зміною оточення ад-атома із боку найближчих сусідів. Наприклад, для ГЦК решітки, якщо відстань від ад-атома до найближчих атомів підкладки на площині (100) дорівнює $a\sqrt{0.5}$, то для площини (110) – $0,5 \cdot a$.

3.4 Енергія зв'язку ад-атомів із залізними підкладками

Розглянемо процес електрокристалізації на залізній підкладці, яка має ОЦК грати. На рис. 3.5 показана залізна підкладка з ад-атомом, що кристалізується на площині (100).

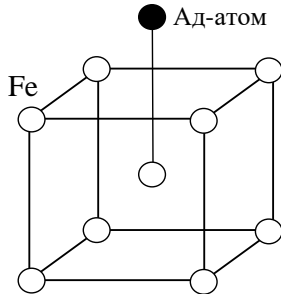


Рис. 3.5 Залізна підкладка з ад-атомом, що кристалізується на площині (100)

Варто відзначити, що при кристалізації на площині (100) ОЦК решітки число найближчих сусідів (перша координаційна сфера) дорівнює 4 і розташовані вони на відстані $a\sqrt{3/4}$ (тут $a=2,87$ - параметр кристалічної решітки заліза). Крім того, число атомів у другій координаційній сфері в ОЦК гратах менше, ніж у ГЦК. У таблиці 3.8 наведено значення повної енергії залізної підкладки за різних перенапруг.

Таблиця 3.8

Енергія залізної підкладки за різних перенапруг (площина (100))

$\eta, \text{В}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$W_{\text{subs}}, \text{eВ}$	307071,44	307071,58	307071,82	307072,14	307072,53	307072,98

На рис. 3.6 показані залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Zn, Fe та Cu із залізною підкладкою за різних перенапруг.

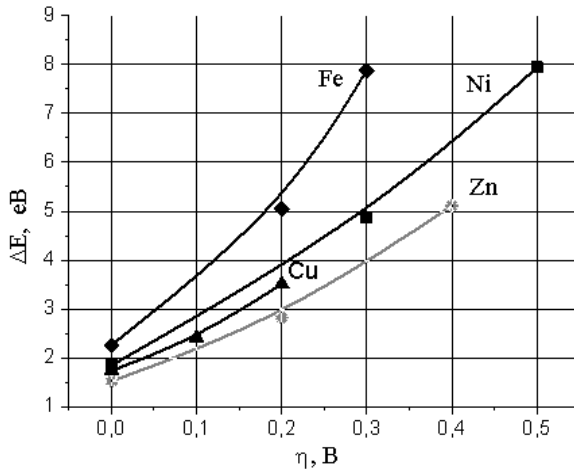


Рис. 3.6 Залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Zn, Fe та Cu із залізною підкладкою за різних перенапруг

З рисунку 3.6 видно, що енергія зв'язку так само, як у випадку з мідною підкладкою, збільшується зі збільшенням перенапруги на підкладці. Крім того, мінімальні значення енергії зв'язку (при $\eta=0$) для заліза - 2,26 eV, для нікелю - 1,84 eV, для цинку - 1,52 eV і для міді - 1,73 eV перевищують значення енергій, які набувають ад-атоми, потрапляючи на підкладку. Отже, можна зробити висновок, що при електрокристалізації на залізній підкладці ад-атоми міцно зв'язуються, а також спостерігається механізм прямого вбудовування.

На рис. 3.7 наведено залежності енергії зв'язку ад-атомів нікелю (а), заліза (б), цинку (в) та міді (г) із залізною підкладкою за різних перенапруг від відстані до підкладки. Відстань між ад-атомом і підкладкою дано в частках періоду кристалічної решітки підкладки.

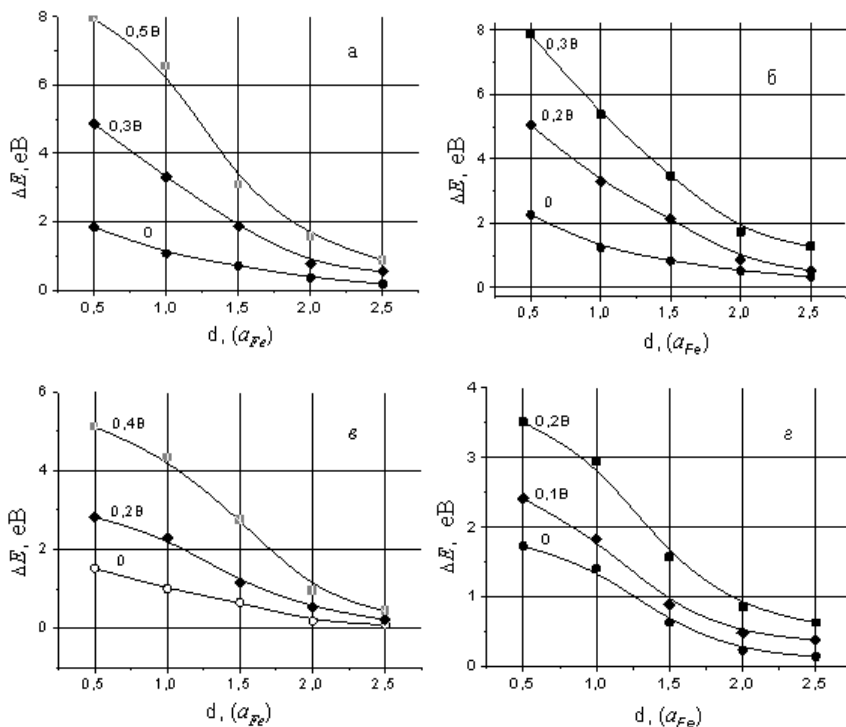


Рис. 3.7 Залежності енергії зв'язку від відстані ад-атомів нікелю (а), заліза (б), цинку (в) та міді (г) з мідною підкладкою за різних перенапруг

З рисунків видно, що енергія зв'язку зменшується з відстанню, причому для більшості ад-атомів значення енергії зв'язку менше 1 еВ досягається після $2 \cdot a$, а у деяких випадках і після $1,5 \cdot a$. Наприклад, для міді: ($\eta=0; 1,5 \cdot a$) $\Delta E=0,63$ еВ; для нікелю: ($\eta=0; 1,5 \cdot a$) $\Delta E=0,71$ еВ; для цинку: ($\eta=0; 1,5 \cdot a$) $\Delta E=0,65$ еВ.

3.5 Енергія зв'язку ад-атомів з танталовими підкладками

У практиці електроосадження металів часто з'являється необхідність отримання плівки, а не покриття. Відомо [218], що під час електроосадження металів на підкладки з танталу, молібдену та вольфраму адгезія практично

відсутня. Такі електроосажені плівки під легким зусиллям відриваються від підкладки. Дослідження перехідного шару на межі розділу «плівка-підкладка» для цих підкладок показало, що повністю відсутня дифузійна область. Все це повинно свідчити про малу енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою. Для розрахунку енергії зв'язку було обрано танталову підкладку. Тантал має ОЦК ґратку, тому геометрія для розрахунку енергії підкладки та підкладки разом з атомом була обрана така сама, як і для заліза. У наших розрахунках завданням було отримання різниці значень енергій, а не їх абсолютних значень, тому базис до розрахунку був обраний $lanl2dz$, який більше підходить для танталу. Тому значення енергії ад-атома нікелю відрізняється від значень, що використовуються вище. У таблиці 3.9 наведено значення енергії, яку має танталова підкладка за різних перенапруг.

Таблиця 3.9

Енергія танталової підкладки за різних перенапруг (площина (100))

η , В	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
W_{subs} , eВ	14046,84	14046,92	14047,13	14047,35	14047,65	14048,09

Розглянемо електрокристалізацію нікелю на танталовій підкладці на площині (100). За перенапруги підкладки 0,5 В її енергія дорівнює $W_{subs}=14048,0919$ eВ, а енергія одного ад-атома нікелю $W_I=4572,9684$ eВ. При приєднанні одного ад-атома нікелю до танталової підкладки на відстані $0,5 \cdot a$ (тут $a=3,31\text{\AA}$ – параметр кристалічної решітки танталу) повна енергія цього кристалічного кластера дорівнює $W_{total}=18620,7203$ eВ. Розрахунок енергії зв'язку за виразом (3.9) дає значення 0,34 eВ. Повна енергія ад-атома за перенапруги підкладки 0,5 В дорівнює 1 eВ. Отже, даний ад-атом не буде центром зародження і може або дифундувати по поверхні, або навіть залишити поверхню і спрямувати у глиб електроліту. У цьому випадку енергію зв'язку можна розраховувати за виразами (3.9), (3.10) і (3.11). При електрокристалізації можливість об'єднання ад-атомів в кластер на підході до підкладки, тобто у ПЕШ, практично можна виключити. З двох механізмів, що залишилися при

електрокристалізації на танталі, де енергія зв'язку одного ад-атома дуже мала, вірогіднішим є механізм, коли два або більше ад-атомів не взаємодіють між собою. Припустимо з більшою ймовірністю, що даний ад-атом дифундує по поверхні до тих пір, поки не зустрінеться з іншим ад-атомом, який перейшов з ПЕШ, або так само дифундував по поверхні. Тоді енергію зв'язку необхідно розраховувати за формулою (3.10). На рис. 3.8 показана схема розташування ад-атомів нікелю на площині (100) поверхні танталової підкладки.

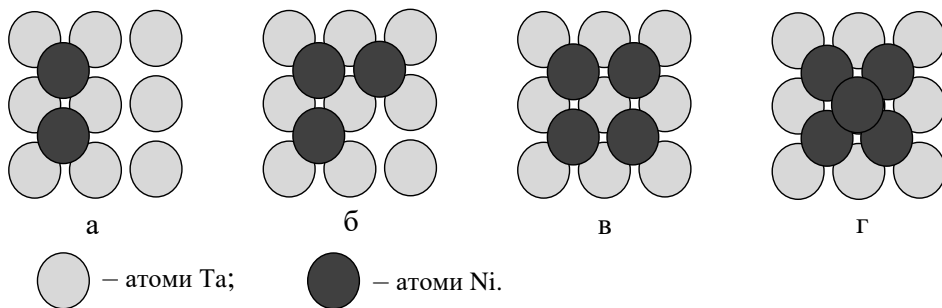


Рис. 3.8 Схема розташування ад-атомів нікелю на площині (100) поверхні танталової підкладки

При цьому N ад-атомів нікелю взаємодіють як між собою, так і з атомами підкладки. Чотири ад-атома нікелю добудовують кристалічну решітку в площині (200), а п'ятий ад-атом - над ними в площині (100).

У таблиці 3.10 наведено значення енергій зв'язку, розраховані за формулою (3.10) танталової підкладки з 1, 2, 3, 4 і 5 ад-атомами нікелю за перенапруги 0 і 0,5 В. Для розрахунку енергії зв'язку значення енергії одного ад-атома нікелю дорівнює $W_I=4572,9684$ еВ, значення енергії підкладки наведено у таблиці 3.6.

Розраховані значення енергії зв'язку, на перший погляд, є достатніми для того, щоб вже два ад-атома нікелю стали центром зародження, виходячи з критерію стійкості (3.2), враховуючи, що енергія ад-атома за перенапруги катоду 0,5 В дорівнює $E_{ad}=1$ еВ (3.1). Однак розраховані за формулою (3.10) значення

показують енергію зв'язку N ад-атомів з підкладкою, тому в цьому випадку справжнє значення енергії зв'язку на один атом дорівнюватиме $\Delta E/N$.

Таблиця 3.10

Значення енергії зв'язку танталової підкладки з ад-атомом нікелю за перенапруги 0 і 0,5 В

N	η , В	W_{total} , eВ	ΔE , eВ
1	0	18619,6353	0,17
	0,5	18620,7203	0,34
2	0	23192,2937	0,48
	0,5	23193,0887	0,94
3	0	27764,7221	1,02
	0,5	27765,2571	1,74
4	0	32336,7505	1,96
	0,5	32336,9255	3,04
5	0	36907,0289	4,65
	0,5	36907,1339	5,80

У таблиці 3.11 наведено значення енергії зв'язку, яка припадає на один ад-атом від кількості ад-атомів для нікелю, міді та заліза при осадженні на танталову підкладку.

Таблиця 3.11

Значення енергії зв'язку, яка припадає на один ад-атом від кількості ад-атомів

	Ад-атом	η , В	E_{ad} , eВ	N				
				1	2	3	4	5
$\Delta E/N$, eВ	Ni	0	0	0,17	0,24	0,34	0,49	0,93
		0,5	1	0,34	0,47	0,58	0,76	1,16
	Cu	0	0	0,14	0,18	0,23	0,34	0,64
		0,2	0,4	0,24	0,29	0,44	0,59	0,96
	Fe	0	0	0,23	0,31	0,42	0,56	0,92
		0,3	0,6	0,29	0,42	0,57	0,76	1,19

З таблиці видно, що за перенапруги підкладки 0,5 В тільки 5 ад-атомів нікелю створюють енергію зв'язку 1,16 еВ, яка більше енергії ад-атома, що свідчить про стабільність даного кристалічного утворення. У той самий час при знеструмленому катоді енергія зв'язку 0,93 еВ менша за енергію ад-атома. Отже, при електроосажденні за допомогою імпульсного струму, коли під час паузи між імпульсами потенціал підкладки дорівнює нулю, ад-атом може залишити даний кластер. У той же час стабільний кластер міді може містити 3 атоми, які взаємодіють між собою та підкладкою за перенапруги 0,2 В та 5 атомів для підкладки з нульовою перенапругою при енергії ад-атома $E_{ad}=0,4$ еВ. Для заліза з енергією ад-атома $E_{ad}=0,6$ еВ стабільним буде кластер із 4 атомів при $\eta=0,3$ В, а також 5 атомів для знеструмленого катода.

3.6 Енергія зв'язку ад-атомів із «реальними» підкладками

Вище було розглянуто взаємодію ад-атомів з підкладками, що являють собою монокристали. Осадження моделювали на гладких та бездефектних поверхнях. У реальних умовах підкладки мають нерівності на атомарному рівні, точкові та лінійні дефекти кристалічних ґрат і, можливо, пасивування поверхні підкладки. Це основні проблеми, які необхідно враховувати для моделювання процесів електрокристалізації.

3.6.1 Вплив пасивної плівки на енергію зв'язку

У процесі електрокристалізації важливу роль відіграє стан підкладки. Зокрема, відомо [219], що металева підкладка може пасивуватися, причому пасивна плівка може перебувати на підкладці як у початковій стадії електрокристалізації, так і утворюватися в кристалізації. При осажденні з простих водних розчинів пасивна плівка являє собою оксиди, нітриди, сульфати, завтовшки кілька атомних шарів [220]. Для дослідження пасивних плівок на поверхні катода було проведено дослідження мідної підкладки за допомогою

електронного мікроскопа TESLA BS 500. Необхідну інформацію можна отримати тільки в результаті дифракції електронів при відбитті від поверхні. При таких дослідженнях підкладки повинні мати високий рівень паралельності. Для цього підкладки готувалися таким чином. Були взяті скляні підкладки, що мають високу паралельність, на які за допомогою вакуумного посту ВУП-4 були нанесені плівки з міді, що використовуються надалі в ролі підкладок. На рис. 3.9 (а) наведена електронограма, одержана в результаті дифракції електронів при відбитті від мідної поверхні. Ідентифікація даної електронограми дозволяє стверджувати, що вона належить ГЦК решітці міді [221], тобто. поверхня вільна від різних домішок. Потім дана підкладка була поміщена в стандартний розчин нікелювання на 1 с і знову була отримана електронограма (рис. 3.9 б). Ця електронограма суттєво відрізняється від попередньої, ідентифікація якої утруднена, але з великим ступенем ймовірності можна говорити, що це деяка неорганічна сполука міді.

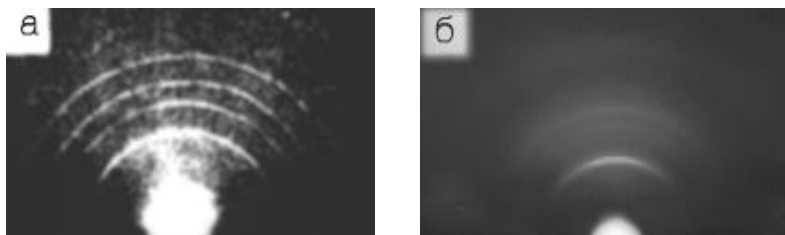


Рис. 3.9 Електронограми мідної підкладки до (а) та після (б) занурення в електроліт

Проте пасивні плівки утворюються не на всіх підкладках. При використанні підкладки з нержавіючої корозійностійкої сталі марки 40X13 на електронограмах сліди утворення пасивної плівки не виявлено.

У реальних умовах електроосадження для боротьби з пасивними плівками існує безліч способів. Це, насамперед, занурення катода під напругою [222], при цьому на чистій поверхні відразу починає утворюватися нова фаза і пасивна плівка не встигає утворитися. Іншим ефективним методом боротьби з пасивними

плівками є пакет зворотних імпульсів струму [126] невеликої тривалості порядку $200\div 300$ мс, який розчиняє поверхню катода, видаляючи при цьому з її поверхні домішки. Однак у ряді випадків не вдається повністю позбавитися пасивної плівки, і тому представляє науковий і практичний інтерес досліджувати вплив пасивної плівки на енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою за наявності на ній пасивної плівки.

З'єднання, які можуть утворюватися на поверхні катода (оксиди, гідриди, сульфіди тощо) є діелектриками, які зменшують напруженість електричного поля у ПЕШ і можуть поляризуватися. Доказом цього можуть бути залежності катодної перенапруги від часу при імпульсному електроосажденні. На рис. 3.10 наведені фотографії осцилограм імпульсів струму (зверху) та залежностей катодного потенціалу від часу, отримані у результаті імпульсного електроосаждення нікелю на мідну (а) та з нержавіючої сталі (б) підкладки. Обидві осцилограми отримані з одного електроліту у постійних умовах за однакових параметрів імпульсного струму.

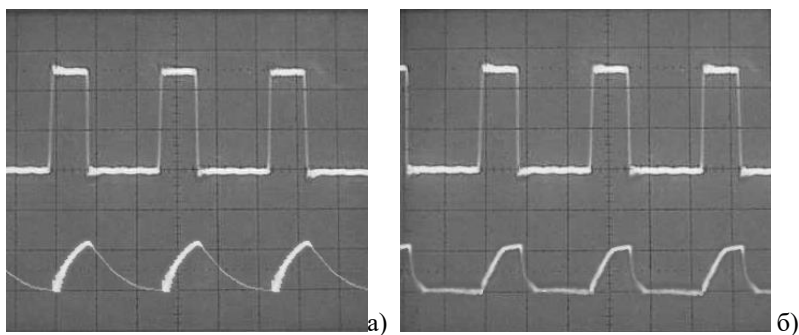


Рис. 3.10 Фотографії осцилограм залежностей катодного потенціалу від часу, отримані в результаті імпульсного електроосаждення нікелю на мідну (а) та з нержавіючої сталі (б) підкладки

Дані осцилограми відрізняються одна від одної, насамперед, поведінкою катодного потенціалу під час паузи. На підкладці з нержавіючої сталі потенціал

практично відразу спадає до нульового значення, тоді як на підкладці з міді спадання потенціалу відбувається повільніше, що пояснюється наявністю пасивної плівки з діелектрика. Це призводить до збільшення електроємності ПЕШ.

Розглянемо вплив пасивної плівки на енергію зв'язку ад-атомів нікелю з підкладкою на прикладі оксиду міді – Cu_2O . Оксид міді має кубічну сингонію кристалічних ґрат, просторова група $Pn\bar{3}m$, $a = 0,4270$ нм.

Вище було сказано, що пасивні плівки можуть мати товщину від одного до декількох атомних шарів. Розглянемо два випадки. Перший, коли пасивна плівка має товщину один період кристалічних ґрат оксиду міді (рис. 3.11 а). Другий випадок, коли пасивна плівка має товщину - два періоди кристалічних ґрат оксиду міді (рис. 3.11 б). Розглядати товщину більшу немає сенсу, бо на таких відстанях взаємодією з металевою підкладкою вже можна знехтувати, а розгляд електрокристалізації на діелектриках не входило до цієї роботи. Крім того, практика показує, що електроосадження на поверхні, які покриті оксидною плівкою, неможливе. У кращому випадку покриття виходять острівкового типу з нульовою адгезією [218].

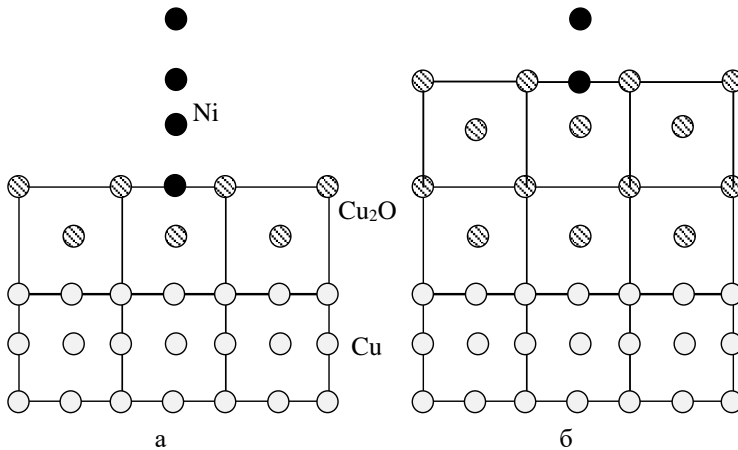


Рис. 3.11 Пасивна плівка оксиду міді на мідній підкладці

На двох показаних схемах відстань від мідної підкладки до двох положень ад-атомів нікелю залишається постійною для того, щоб можна було провести порівняння енергії зв'язку підкладки. Розрахунок енергії зв'язку проводили у базисі b3lур/6-31. У таблиці 3.12 наведено значення енергії зв'язку ад-атомів нікелю для різних товщин пасивної плівки Cu_2O за різних перенапруг катода.

Отримані результати свідчать, що пасивна плівка зменшує енергію зв'язку. Так, наприклад, пасивна плівка товщиною в один період кристалічних ґрат Cu_2O зменшує енергію зв'язку в порівнянні енергією зв'язку на чистій міді (рис. 3.2). Ці значення залишаються більшими за значення енергії ад-атома, що говорить про велику ймовірність механізму прямого вбудовування. Однак, пасивна плівка товщиною вже в два періоди кристалічних ґрат Cu_2O , зменшує енергію зв'язку ад-атомів нікелю до значень менших, ніж енергія ад-атома. Ця обставина призводить до зміни механізму прямого вбудовування на поверхневий механізм дифузії.

Таблиця. 3.12

Значення енергії зв'язку ад-атомів нікелю з мідною підкладкою при різній товщині пасивної плівки ($a(\text{Cu}_2\text{O})$ -період кристалічної решітки оксиду міді)

Підкладка	Товщина пасивної плівки	ΔE , eV		
		$\eta=0$	$\eta=0,3$ В	$\eta=0,5$ В
Cu+Cu ₂ O	$a(\text{Cu}_2\text{O})$	1,12	1,95	2,86
	$2a(\text{Cu}_2\text{O})$	0,08	0,16	0,34

3.6.2 Вплив дефектів кристалічної будови підкладки на енергію зв'язку

Підкладки, що використовуються для електроосадження, мають полікристалічну структуру з певною кількістю точкових та лінійних дефектів. Крім того, деякі електроосажені плівки мають шарувату структуру, тоді межа шару є підкладкою для наступного шару, що росте. Відомо [214], що електроосажені плівки мають велику густину лінійних дефектів порядку

$10^{14} \div 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Вивчення впливу дефектів кристалічних ґрат підкладки на енергію зв'язку з ад-атомом представляє інтерес. У цих розрахунках, на жаль, немає можливості повністю врахувати всі дефекти через обмежену кількість атомів, що враховуються в розрахунках. Тому розглянемо вплив лише точкового дефекту – вакансії мідної підкладки на енергію зв'язку з ад-атомами.

На рис. 3.12 показана кристалічна решітка міді, яка має одну вакансію та ад-атом нікелю. Вакансію розташували у першій координаційній сфері, тобто. тепер ад-атом має 3 найближчих атоми підкладки.

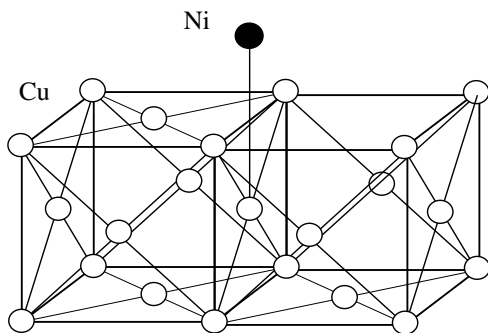


Рис. 3.12 Кристалічні ґрати міді з вакансією та ад-атомом

У таблиці 3.13 наведено значення повної енергії мідної підкладки з вакансією за різних перенапруг. Розрахунки проводились у базисі b3lyp/6-31.

Таблиця 3.13

Енергія мідної підкладки з вакансією за різних перенапруг (площина (100))

η , В	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
W_{subs} , eВ	974462,37	974462,68	974463,02	974463,62	974464,47	974465,86

Значення енергій ад-атомів нікелю, заліза, цинку та міді наведено в таблиці 3.4. На рис. 3.12 наведено залежності енергії зв'язку ад-атомів з мідною підкладкою, що має вакансію за різних перенапруг.

Провівши порівняльний аналіз залежностей на рис. 3.13 та на рис. 3.2, які отримані для мідної підкладки без дефектів, видно, що вакансія у першій

координаційній сфері зменшує енергію зв'язку. Так, наприклад, за перенапруги підкладки 0,5 В енергія зв'язку з підкладкою для ад-атомів нікелю дорівнює 10,9 еВ, а за наявності вакансії - 7,86 еВ; для заліза ($\eta=0,3$ В) - 7,67 еВ, з вакансією - 4,76 еВ; для цинку ($\eta=0,4$ В) - 8,62 еВ, з вакансією - 6,22 еВ і для міді ($\eta=0,2$ В) - 6,24 еВ і 5,45 еВ відповідно. Розглядаючи всі значення енергії зв'язку за різних перенапруг, видно, що всі вони більші за енергію ад-атома E_{ad} . Інакше кажучи, одиночна вакансія біля положення, де відбувається нуклеація, значно змінює умови і механізм кристалізації. Можна стверджувати, що поблизу вакансії електрокристалізація відбувається за механізмом прямого вбудовування.

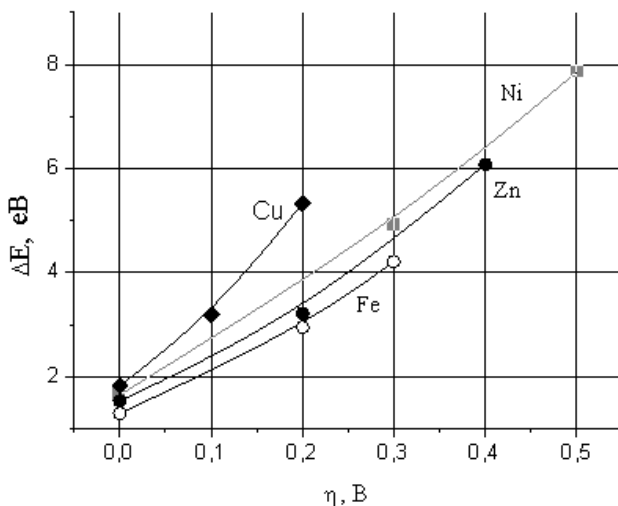


Рис. 3.13 Залежність енергії зв'язку ад-атомів з мідною підкладкою, що має вакансію за різних перенапруг

3.6.3 Вплив атомної шорсткості підкладки на енергію зв'язку

Поверхня кристалітів, з яких складається полікристалічна підкладка, не є гладкою на атомарному рівні. Виступаючі атоми створюють сходинки росту, приєднання до яких ад-атомів є енергетично вигідним [223]. Пошаровий механізм росту реалізується за наявності на поверхні підкладки сходинок,

джерелом яких є, зокрема, природна шорсткість граней. Ці грані представляються у вигляді сукупності атомних сходинок, утворених ділянками щільноупакованих площин з малими індексами.

Відомо [224], що під час кристалізації з парової фази на підкладці при пошаровому механізмі відсутня потреба у утворенні зародків, так що процес росту плівки складається з наступних послідовних стадій, схематично показаних на рисунку 3.14:

- 1) адсорбція частинок на поверхні підкладки у вигляді ад-атомів;
- 2) поверхнева дифузія ад-атомів до сходинки із закріпленням у її кутку;
- 3) міграція атомів вздовж сходинки з остаточним закріпленням у зламі.

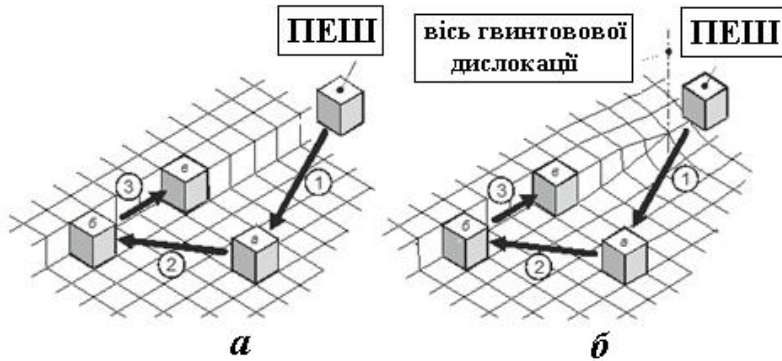


Рис. 3.14 Схема осадження частинки первинної фази на підкладку з моноатомною сходиною (пошаровий ріст) (а) та з гвинтовою дислокацією (спіральне ріст) (б): 1 – адсорбція, 2 – поверхнева дифузія, 3 – міграція вздовж сходинки; а – ад-атом на поверхні підкладки, б – атом у кутку сходинки, в – атом у зламі сходинки

Оскільки сходинка утворює двогранний кут, а злам - тригранний, то атом *v*, що знаходиться у зламі, сильніше пов'язаний з підкладкою, ніж атом *б*, розташований у куті сходинки, а останній сильніше, ніж атом *а*, адсорбований гладкою поверхнею. У процесі осадження кожна сходинка на шорсткій поверхні підкладки послідовно забудовується частинками, що безпосередньо надходять з

первинної фази, минаючи стадію зародкоутворення. Результатом послідовного забудовування та переміщення сходинок є новий атомний шар. Перераховані вище стадії показані у вигляді стрілок з цифрами 1, 2 і 3 на рис. 3.14 (а) де відповідно до моделі Странського-Каїшева атом зображений у формі кубика [225].

При електрокристалізації, коли енергія зв'язку одного ад-атома з підкладкою на гладкій поверхні більша, ніж його енергія, ймовірність вищеописаного механізму малоймовірна. Однак розгляд впливу атомної шорсткості на енергію зв'язку становить інтерес.

Розглянемо підкладку з ГЦК ґратами, що має моноатомну сходинок росту, що складається з 1, 2 або 3 атомів (рис. 3.15 а, б і в). Розрахуємо енергію зв'язку ад-атома з підкладкою для цих трьох випадків. Розрахунки проводились у базисі b31up/6-31g.

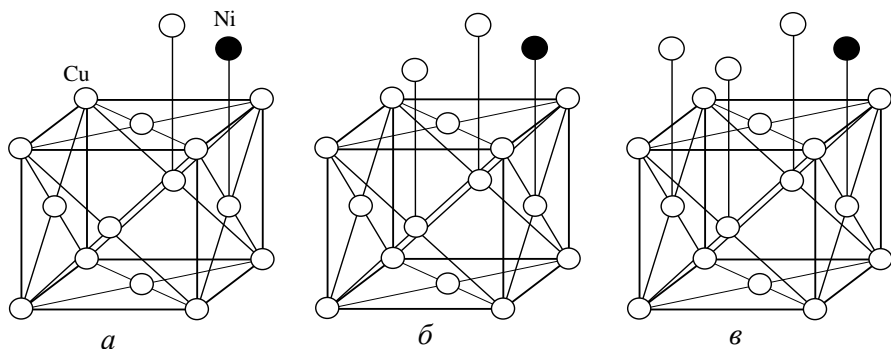


Рис. 3.15 Підкладка з ГЦК ґратами, що має моноатомну сходинок росту, що складається з 1 (а), 2 (б) або 3 (в) атомів

У таблицях 3.14 та 3.15 наведено значення повної енергії мідної та нікелевої підкладок відповідно для різної кількості атомів у моноатомній сходинокі росту за різних перенапруг підкладок. З таблиць видно, що повна енергія росту, що має впливати і енергію зв'язку ад-атомів з атомами підкладки.

Таблиця 3.14

Енергія мідної підкладки з атомарною шорсткістю за різних перенапруг
(площина (100))

η , В	0	1 атом	2 атома	3 атома
	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ
0	620112,42	664406,57	708699,95	752993,84
0,1	620112,57	664406,77	708700,22	752994,17
0,2	620112,76	664406,97	708700,46	752994,42
0,3	620113,04	664407,27	708700,79	752994,73
0,4	620113,56	664407,55	708701,21	752995,04
0,5	620114,05	664407,91	708701,82	752995,72

Таблиця 3.15

Енергія нікелевої підкладки з атомарною шорсткістю за різних
перенапруг (площина (100))

η , В	0	1 атом	2 атома	3 атома
	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ	W_{subs} , eВ
0	570153,88	610878,14	651603,67	692330,93
0,1	570154,03	610878,29	651603,92	692331,17
0,2	570154,22	610878,41	651604,14	692331,48
0,3	570154,45	610878,63	651604,48	692331,98
0,4	570154,83	610879,16	651604,99	692332,43
0,5	570155,36	610879,76	651605,46	692332,97

На рис. 3.16 та 3.17 показані залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn та Cu з мідними та нікелевими підкладками відповідно від кількості атомів у сходинки росту. На представлених рисунках видно, що енергія зв'язку ад-атома

з підкладкою збільшується зі збільшенням числа атомів у сходинки росту. Це зумовлено збільшенням кількості атомів у найближчому оточенні ад-атома.

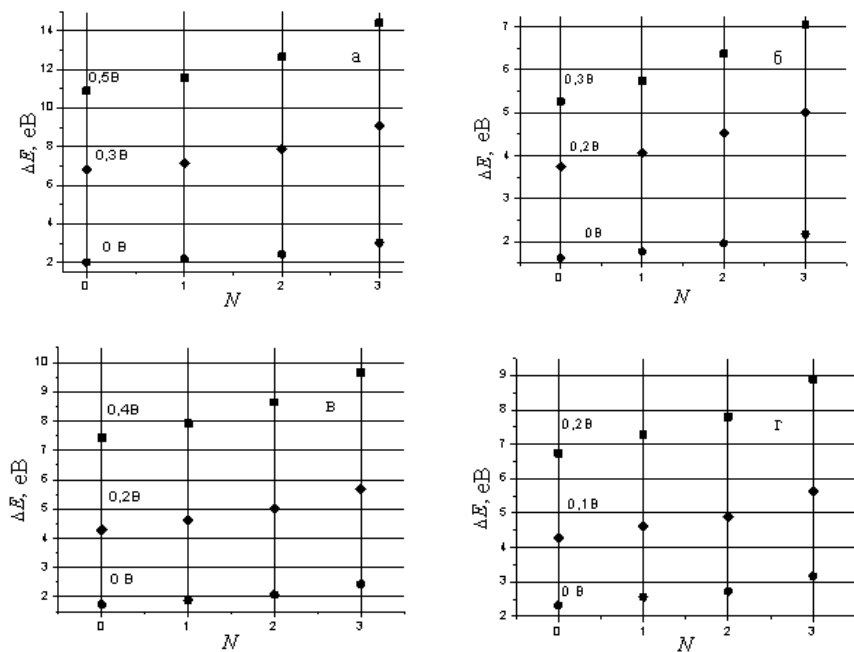


Рис. 3.16 Залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni (а), Fe (б), Zn (в) та Cu (г) з мідною підкладкою від кількості атомів у сходинки росту

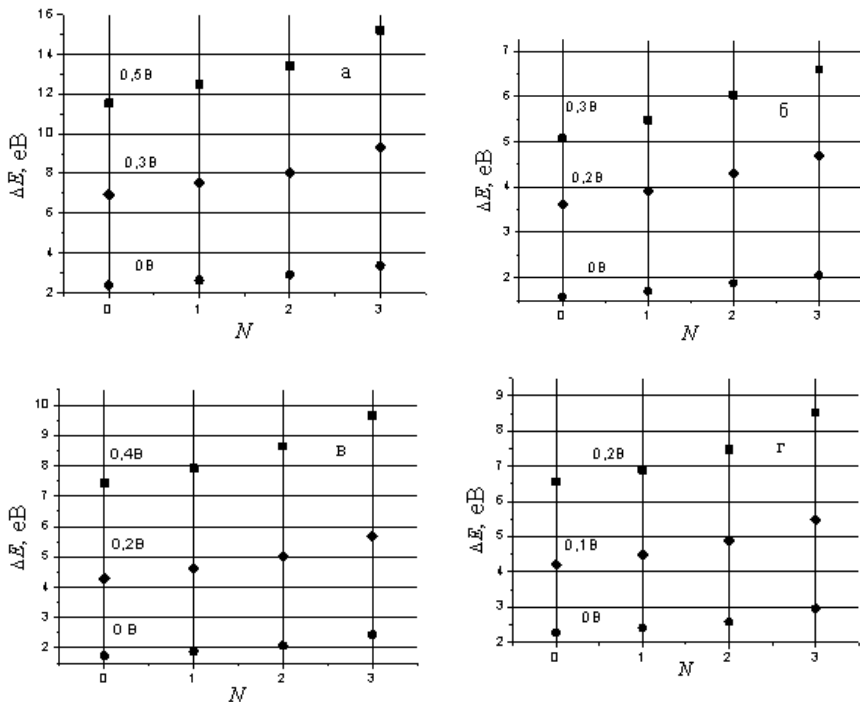


Рис. 3.17 Залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni (а), Fe (б), Zn (в) та Cu (г) з нікелевою підкладкою від кількості атомів у сходинки росту

3.7 Мікровикривлення, спричинені невідповідністю періодів ґрат

На початкових стадіях електрокристалізації спостерігається епітаксійне зростання, яке прийнято розділяти на автоепітаксію (або гомоепітаксію – орієнтоване зростання на власній підкладці) та гетероепітаксію (орієнтоване зростання на чужорідній підкладці) [224], [225]. У міру зростання плівки гетероепітаксія замінюється автоепітаксією. На початку, припускали, що епітаксійне зростання можливе лише для речовин з розбіжністю періодів ґрат не більше 15% [226]. Проте дослідження останніх років показали, що епітаксійне зростання можливе для кристалів різної кристалграфічної симетрії за невідповідності періоду решіток аж до 90-100% [227]. При цьому зростання

плівки пояснюється утворенням псевдоаморфних шарів, в яких зміна періоду решітки плівки, що росте, призводить до пружної деформації так, що об'єм елементарної комірки зберігається незмінним. Вимушена деформація плівки забезпечує поєднання її кристалічних ґрат з ґратами підкладки, зване псевдоморфізмом.

Якщо невідповідність періодів ґрат становить кілька відсотків, то зростаюча плівка пружно деформується так, що кристали зростаються когерентно. У межах псевдоаморфного шару відбувається плавний перехід від періоду ґрат підкладки до періоду ґрат об'ємного матеріалу плівки з відповідним зменшенням пружних деформацій. Наприклад, при електрокристалізації нікелю ($a=0,3524\text{нм}$) на мідній підкладці ($a=0,3615\text{нм}$) невідповідність періодів ґрат становить 2,6%. Про величину деформацій, що виникають, в псевдоаморфних шарах можна судити за величиною мікрвикривлень ($\Delta a/a$), що визначаються методами рентгеноструктурного аналізу. На рис. 3.18 наведено значення $\Delta a/a$ для плівок нікелю, отриманих за різних перенапруг, залежно від товщини плівки під час осадження на мідну підкладку.

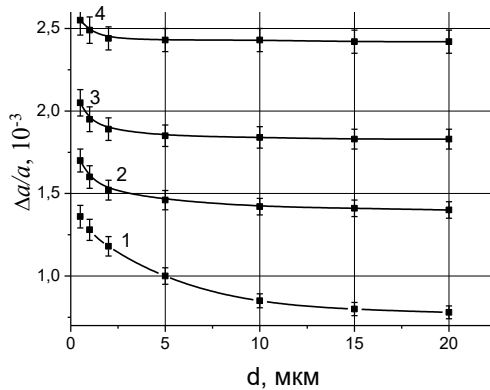


Рис. 3.18 Значення мікрвикривлень ($\Delta a/a$) для плівок нікелю, отриманих за різних перенапруг, залежно від товщини плівки (d) під час осадження на мідну підкладку: 1 - $\eta=0,08$ В; 2 - $\eta=0,2$ В; 3 - $\eta=0,3$ В; 4 - $\eta=0,5$ В

З рисунку 3.18 видно, що, по-перше, мікрвикривлення зростають із збільшенням перенапруги.

У роботі [228] показано, що мікрвикривлення невідповідності кристалічних решіток тонких плівок нікелю і мідної підкладки, які виникають, відбуваються за рахунок точкових і лінійних дефектів, шляхом утворення дефектів упаковки віднімання. По-друге, зі збільшенням товщини плівки мікрвикривлення зменшують свої значення, а з певної товщини практично не змінюють значення. За малих товщин мікрвикривлення мають велике значення за рахунок товщини шару епітаксійного росту. Причому чим менше перенапруги, тим більше шар епітаксійного росту. Так, за перенапруги 0,08 В вплив епітаксійного шару поширюється до 10 мкм, а за перенапруги 0,5В до 2 мкм.

Подібні залежності спостерігаються під час осадження кобальту ($a=0,2505\text{нм}$, $c=0,4089\text{нм}$) на мідну підкладку (рис. 3.19).

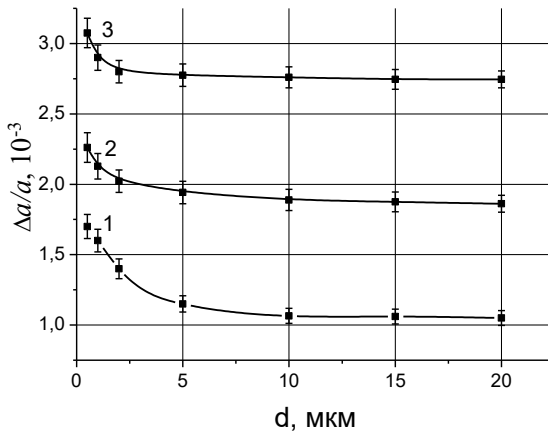


Рис. 3.19 Значення мікрвикривлень ($\Delta a/a$) для плівок кобальту, отриманих за різних перенапруг, залежно від товщини плівки (d) під час осадження на мідну підкладку: 1 – $\eta=0,1$ В; 2 – $\eta=0,2$ В; 3 – $\eta=0,3$ В

У випадку невідповідності періодів ґрат $>10\%$, пружні деформації плівки зростають настільки, що когерентне зрощення кристалів стає неможливим. І тут утворюється напівкогерентна межа розділу, де зароджуються крайові дислокації, звані дислокаціями невідповідності. Під час осадження нікелю на вольфрамову підкладку ($a=0,316$ нм) невідповідність періодів решіток дорівнює $11,5\%$. На рис. 3.20 наведено значення $\Delta a/a$ для плівок нікелю, одержаних за різних перенапруг, залежно від товщини плівки під час осадження на вольфрамову підкладку.

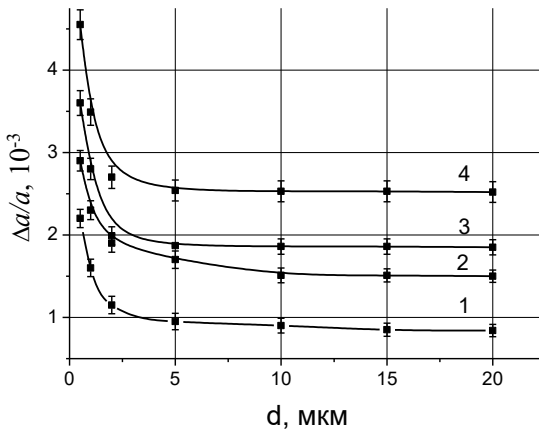


Рис. 3.20 Значення мікрОВикривлень ($\Delta a/a$) для плівок нікелю, отриманих за різних перенапруг, залежно від товщини плівки (d) під час осадження на вольфрамову підкладку: 1 – $\eta=0,08$ В; 2 – $\eta=0,2$ В; 3 – $\eta=0,3$ В; 4 – $\eta=0,5$ В

На рис. 3.20 видно, що за малих товщин плівок мікрОВикривлення під час осадження на вольфрам більше ніж під час осадження на мідній підкладці. Це пов'язано з великою невідповідністю періодів ґрат. За збільшенням товщини плівки значення $\Delta a/a$ під час осадження на вольфрамову підкладку наближаються до мікрОВикривлень, отриманих під час осадження на мідну підкладку.

РОЗДІЛ 4

КВАНТОВО-МЕХАНІЧНІ РОЗРАХУНКИ ВЗАЄМОДІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР З ІОНАМИ МЕТАЛІВ

Розвиток сучасної науки і техніки пред'являє підвищені вимоги до матеріалів конструкційного та функціонального призначення. Значних успіхів у цій галузі досягнуто з розвитком композиційних матеріалів (КМ) на основі металів [229] – [232]. Серед безлічі існуючих способів отримання металевих композиційних плівок найбільшого поширення набув метод конденсації речовини на підкладці з пари або розчинів, який дає можливість керувати утворенням і зростанням металевої плівки в широких межах. З метою інтенсифікації та стабілізації процесів співосадження металів (Me^{2+}) та вуглецевого наноматеріалу (ВНМ) цей процес може протікати за умови накладення імпульсного струму, ультразвуку, магнітного поля та зовнішнього лазерного випромінювання [233] – [237].

Особливе положення серед потенційних матеріалів, що зміцнюють, займають вуглецеві наноструктури: фулерени C_{60} , одностінні (ОВНТ) та багатостінні нанотрубки, оніони (сферичні «цибулини»), наноалмази та графени. Ці об'єкти мають високі значення тепло- і електропровідності, надпружності та мають міцність, близьку до теоретичної, що може забезпечити отримання КМ з унікальним комплексом фізико-механічних властивостей.

Унікальні фізико-хімічні властивості електроосаджуваних металевих плівок значною мірою залежать від концентрації частинок ВНМ у металевій матриці. Тому особливу увагу останнім часом викликає контроль та керування вмістом частинок ВНМ у композиційних металевих плівках. Вирішення подібного завдання неможливе без вивчення механізму формування структури вуглецевмісних композиційних металевих плівок. Проте процес спільного співосадження на підкладці іонів металу та частинок ВНМ залишається до кінця не вивченим. Насамперед не з'ясовано механізм транспортування частинок ВНМ з об'єму розчину на підкладку. Характер взаємодії ВНМ з металевою матрицею багато в чому визначається структурними особливостями застосовуваного ВНМ.

4.1 Розрахунок енергії зв'язку

Використання напівемпіричних методів дозволяє виконувати розрахунок енергетичних параметрів, аналіз заселеності атомних орбіталей та сканування поверхні потенційної енергії для порівняно великих атомно-молекулярних систем (до 1000 атомів). Оскільки результати напівемпіричних методів у багатьох випадках лише якісно відображають хімічні взаємодії, для розрахунку енергій зв'язків використовувався метод функціоналу густини, який є більш строгим.

Для подальшого проведення квантово-хімічних розрахунків зробимо кілька необхідних уточнень:

- адсорбція відбувається у розчинах електролітів, зокрема у водних розчинах, що потребує вибору моделі розчинника. У наших розрахунках обрано модель Polarizable continuum model (PCM) [238];
- внаслідок виконання закону збереження заряду на поверхні частинок ВНМ відбувається адсорбція іонів металів і, як результат, отримані комплекси ВНМ- Me^{2+} повинні мати заряд вихідного іону металу;
- приєднання іонів металу до частинки ВНМ відбувається послідовно, тобто, кожен наступний іон металу адсорбується на частинці ВНМ, яка має заряд, отриманий за попередньою адсорбцією.

Розрахунки енергії зв'язку перехідних металів проводилися з використанням функціоналу B3LYP. Вибір базисного набору був заснований на тому, що розрахунки енергетичних та термодинамічних величин проводилися для металів, для яких найважливішу роль відіграє взаємодія валентних електронів. Для порівняння використовувались три базисні набори, включаючи 6-31G, розширений 6-31-G(d) і 6-31-G(d,p). Для правильної оптимізації геометрії комплексів ми також зважили на дисперсійні поправки [239], [240]. Усі розрахунки проводилися за допомогою пакета програм GAUSSIAN 09.

Попередній відбір фактичних розрахунків був проведений серед сполук з різною мультиплетністю, щоб перевірити, який їхній основний стан є

енергетично більш сприятливим. Для комплексів з парним числом електронів (комплекси, що містять цинк та нікель) використовували кратності 1, 3 і 5, а для комплексів з непарним числом електронів (комплексів, які містять мідь та кобальт) були протестовані структури з мультиплетностями 2, 4 та 6. Результати цього тестування показали, що основний стан цинку є синглетним, а основний стан міді - дуплетним. Більш мультиплетності характерні для комплексів кобальту і нікелю, які є в основному стані квадруплетом і триплетом, що можна пояснити їх феромагнітними властивостями. Таким чином, усі подальші розрахунки проводилися з кратностями 1, 2, 3 та 4 для Zn, Cu, Ni та Co відповідно.

Енергії зв'язку (ΔW) між адсорбованим іоном металу та ВНМ розраховували як різницю між повною енергією комплексу з адсорбованим іоном металу ($W_{ВНМ-Ме^{2+}}$) та сумою енергій його складових частин ($W_{ВНМ}, W_{Ме^{2+}}$):

$$\Delta W = \left| W_{ВНМ-Ме^{2+}} - (W_{ВНМ} + W_{Ме^{2+}}) \right|, \quad (4.1)$$

де $W_{ВНМ}$ – енергія частинки ВНМ, $W_{Ме^{2+}}$ – енергія іона металу.

За таким самим принципом розраховувались ентальпії, ентропії та вільні енергії Гіббса. Для розрахунку орбіталей природних зв'язків використовували GAUSSIAN NBO версії 3.1. Найвищу заселену молекулярну орбіталь (НЗМО) і нижчу незайняту молекулярну орбіталь (ННМО) та поверхні молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) візуалізували за допомогою пакету програм GaussView6.

4.1.1 Енергія зв'язку іонів металів з фулереном C₆₀

На рис. 4.1 наведено оптимізована за мінімумом енергії геометрія структури комплексу фулерен C₆₀ з іонами Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ та Zn²⁺ у водному розчині.

Мінімальна енергія структури комплексів C₆₀-Ме у разі іонів кобальту, цинку та нікелю відповідають положенню над одним із атомів вуглецю. У той

час як положення іона над серединою зв'язку C-C, що з'єднує кільця C₆ та C₅, було найбільш енергетично вигідним для комплексу C₆₀-Cu²⁺.

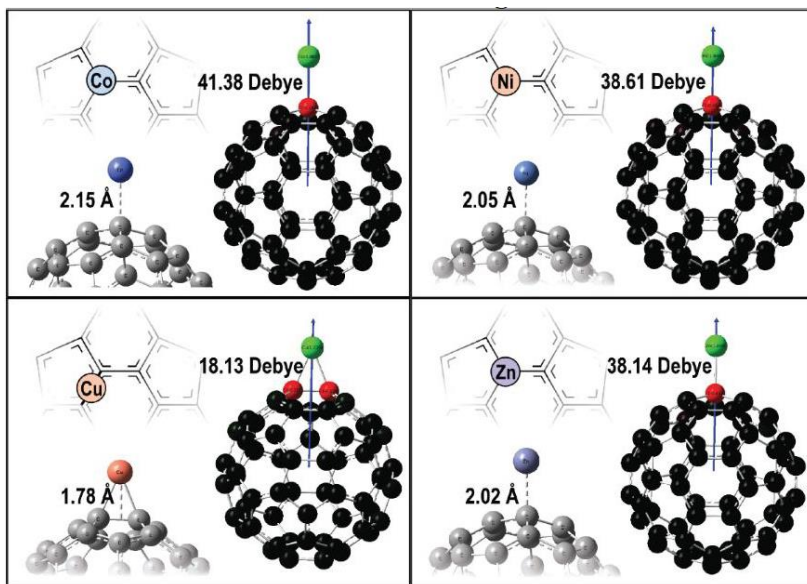


Рис. 4.1 Розташування іона металу, адсорбованого на поверхні фулерена C₆₀, відстань та напрямок вектора дипольного моменту

Оптимізовані відстані між іонами перехідних металів та поверхнею фулерену C₆₀ мають наступну тенденцією зростання у ряді Cu<Zn<Ni<Co. Що стосується дипольного моменту, то в більшості випадків його вектор перпендикулярний поверхні ВНМ і направлений через іон металу (рис. 4.1).

У табл. 4.1 приведено термодинамічні параметри, розраховані з використанням трьох базисних наборів. З аналізу результатів розрахунків видно, що всі іони металів міцно зв'язані з фулереном C₆₀, оскільки енергія зв'язку (ΔW) перевищує енергію теплового руху 0,025 eV (0,58 ккал/моль).

Таблиця 4.1

Термодинамічні параметри комплексів $C_{60}-Me^{2+}$

Комплекс	ΔW , ккал/моль			ΔH_f , ккал/моль			ΔS_f , ккал/моль·К			ΔG_f , ккал/моль		
	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)
$C_{60}-Co$	-56,75	-9,26	-8,93	-57,00	-8,94	-8,67	-30,26	-28,11	-27,31	-47,98	-0,56	-0,52
$C_{60}-Ni$	-73,89	-8,33	-27,16	-74,11	-8,28	-26,82	-30,94	-25,74	-28,70	-64,88	-0,61	-18,26
$C_{60}-Cu$	-133,38	-86,90	-98,42	-134,98	-86,24	-98,99	-27,19	-27,28	-27,79	-126,87	-78,11	-90,71
$C_{60}-Zn$	-66,05	-19,97	-19,97	-66,23	-19,46	-19,49	-28,67	-26,63	-26,62	-57,68	-11,52	-11,55

Значення енергій зв'язку, розрахованих з використанням розширеного базису 6-31G(d,p), показали зниження енергії в ряді $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$. Цікавим є те, що енергії зв'язку комплексів, що містять мідь, принаймні вдвічі більше за модулем, ніж для комплексів ВНМ з нікелем та іншими металами.

Оскільки теоретично існує ймовірність того, що на поверхні ВНМ адсорбується більше одного іона металу, ми розглянули моделі, в яких один фулерен C_{60} зв'язаний з іонами металів кількістю до шести. Згідно з припущеннями, з додаванням кожного нового іона металу заряд комплексу ВНМ-Me^{2+} повинен збільшуватися на $2e$. Запропоновано та оптимізовано моделі комплексів з 1, 2, 3, 4 та 5 зв'язаними іонами металів, які мають заряди $+2e$, $+4e$, $+6e$, $+8e$ та $+10e$ відповідно (рис. 4.2).

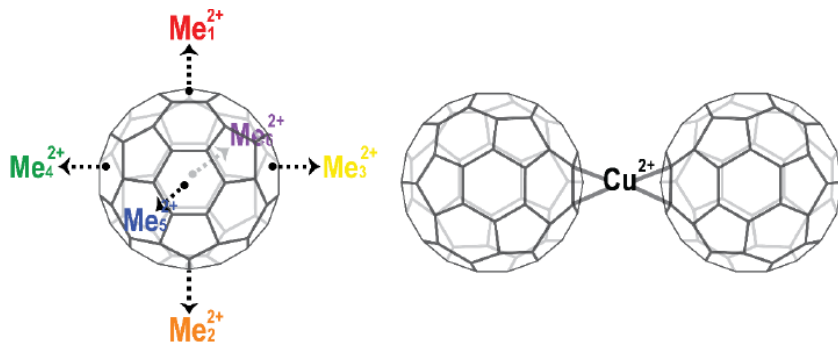


Рис. 4.2 Моделі: а – однієї наночастинки вуглецю та кількох іонів металу, б – двох наночастинок вуглецю та одного іону металу

Показано, що під час послідовного додавання іонів металу до фулерену C_{60} енергії зв'язку комплексу ВНМ-Me^{2+} зменшуються. Видно, що додавання другого іона Co^{2+} та другого іону Ni^{2+} призводить до термодинамічно нестійкої структури з вільною енергією Гіббса відповідно 64,34 ккал/моль і 3,80 ккал/моль. Тим часом, додавання другого іону Zn^{2+} і іону Cu^{2+} давало негативні значення вільної енергії Гіббса, незважаючи на те, що вони значно вищі порівняно з вільною енергією адсорбції першого іона металу. Системи із сумарним зарядом $+6e$ за рахунок адсорбції третього іону металу були стабільні для Cu^{2+} та

виявилися несприятливими для комплексу Zn^{2+} . У разі міді на поверхні фулерену C_{60} може адсорбуватися до 5 іонів із сумарним зарядом $+10e$, а приєднання шостого іону є термодинамічно невигідним. Враховуючи надзвичайно високу спорідненість іону міді до наночастинки фулерену, була виконана модель, що містить два фулереми та один іон Cu^{2+} , внаслідок чого було отримано стабільний комплекс із вільною енергією Гіббса $-24,48$ ккал/моль. Додавання третьої наночастинки фулерену не мало б сенсу через стеричні зіткнення між наночастинками.

Щоб обґрунтувати різницю у спорідненості приєднання, було проведено дослідження електронної структури. Поверхні МЕСП, які представлено на рис. 4.3, показали, що, на відміну від інших комплексів ВНМ- Me^{2+} , комплекси міді характеризуються сильною делокалізацією електронної густини, що стабілізує комплекс в цілому. Розрахунок (NBO) підтвердив це спостереження, показавши, що позитивний заряд $+2$ був компенсований, що дало часткові заряди на частинці ВНМ $+0,93$ і $+0,77$ та часткові заряди $+1,23$ для комплексу $C_{60}-Cu^{2+}$ (табл. 4.2). Інші іони металів, як і Cu , виявляли сильні акцепторні властивості, проте делокалізація в цьому випадку була не настільки сильною.

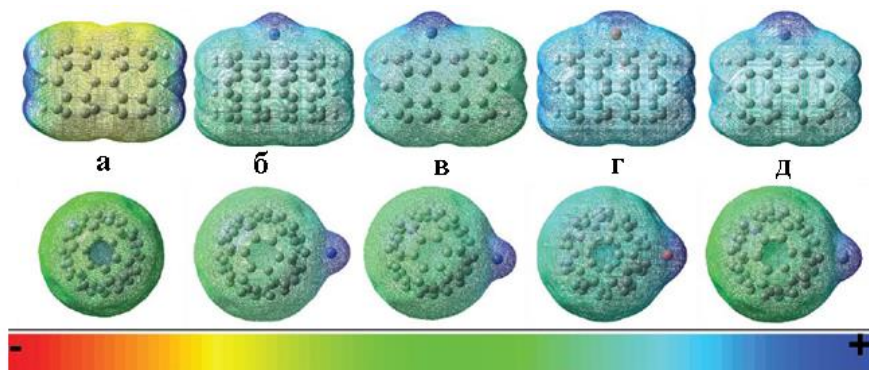


Рис. 4.3 Поверхні МЕСП: а – ВНМ, б – ВНМ- Co^{2+} , в – ВНМ- Ni^{2+} , г – ВНМ- Cu^{2+} , д – ВНМ- Zn^{2+}

Стійкість комплексів, що містять одну наночастинку фулерену та декілька іонів металів

Комплекс	ΔG , ккал/моль					
	$2e$	$4e$	$6e$	$8e$	$10e$	$12e$
Co	-0,52	>0	>0	>0	>0	>0
Ni	-18,26	>0	>0	>0	>0	>0
Cu	-90,71	-67,57	-53,29	-30,56	-10,97	>0
Zn	-11,55	-5,57	>0	>0	>0	>0

З огляду на головні орбіталі, які беруть участь у хімічній стабільності (найвища заселена молекулярна орбіталь (НЗМО) та нижча незайнята молекулярна орбіталь (ННМО)) необхідно враховувати, що тільки комплекс ВНМ- Zn^{2+} є синглетом, тоді як для інших комплексів, що вводяться з більш високою кратністю, необхідно враховувати як спини вгору (α), так і спини вниз (β).

У випадку моделі з відкритою оболонкою (необмежена ТФГ) термін НЗМО - ННМО більше не застосовується. Натомість можна розглянути два різні збудження: від одноразово зайнятої молекулярної орбіталі до нижньої незайнятої (перехід ОЗМО-ННМО), характерний для β -спину, і перехід ВЗМО-ОЗМО або перехід d-d, характерний для β -спину.

Ширина a ВЗМО (ОЗМО)-ННМО виявилась найменшою (3,26 eV) для комплексу $C_{60}-Cu^{2+}$ (рис. 4.4). Як і слід очікувати, зі збільшенням значень ширини a комплекси стають менш стійкими. Єдиний виняток спостерігається для комплексів $C_{60}-Me^{2+}$, де ширина забороненої зони комплексу $C_{60}-Ni^{2+}$, більша, ніж у комплексу $C_{60}-Zn^{2+}$. У цьому переході приймають участь однакові орбіталі для обох комплексів $C_{60}-Ni^{2+}$ і $C_{60}-Co^{2+}$, що призводить до того, що вони мають однакову за енергією ширину забороненої зони. Цікаво, що мідь – єдиний іон металу, орбіталі якого не беруть участь у збудженні фулеренового комплексу.

Не тільки ширина забороненої зони, а й інші параметри, включаючи відстань між іоном металу та поверхнею ВНМ (r), дипольний момент (d) та заряд орбіталей природних зв'язків (NBO) (q), мають хорошу кореляцію з вільними енергіями Гіббса (табл. 4.3).

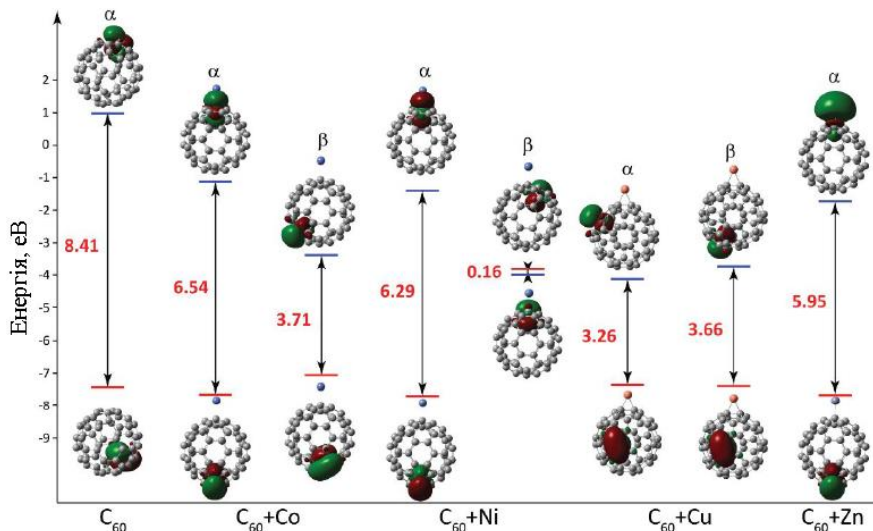


Рис. 4.4 Візуалізація НЗМО (ОЗМО) та ННМО для комплексів $C_{60}-Me^{2+}$ та значень ширини забороненої зони: α -позначає спин вгору (ОЗМО - ННМО), β -позначає спин вниз (перехід НЗМО - ОЗМО)

Таблиця 4.3

Відстань між іоном металу та поверхнею ВНМ, дипольний момент та заряд орбіталей природних зв'язків

Комплекс $C_{60}-Me$	r , Å	d , дебай	q (ВНМ), e	q (Me), e	НЗМО (ОЗМО) – ННМО зона, eV
Co	2.15	41.38	0.11	1.89	6.54
Ni	2.05	38.61	0.16	1.84	6.29
Cu	1.78	18.13	0.77	1.23	3.26
Zn	2.02	38.14	0.15	1.85	5.95
R	0.8075	0.8757	-0.9486	0.9486	0.8803

Показано, що спорідненість приєднання збільшується із зменшенням відстані між іоном та поверхнею наночастинки, що забезпечує краще перекриття орбіталей. Більш висока спорідненість приєднання також характеризується кращою деколізацією електронної густини, при цьому іон металу є акцептором, а сполучена π -система наночастинки - донором електронів. Цікаво, що спостерігалася добра відповідність між вільною енергією зв'язку та другим потенціалом іонізації металу (рис. 4.5).

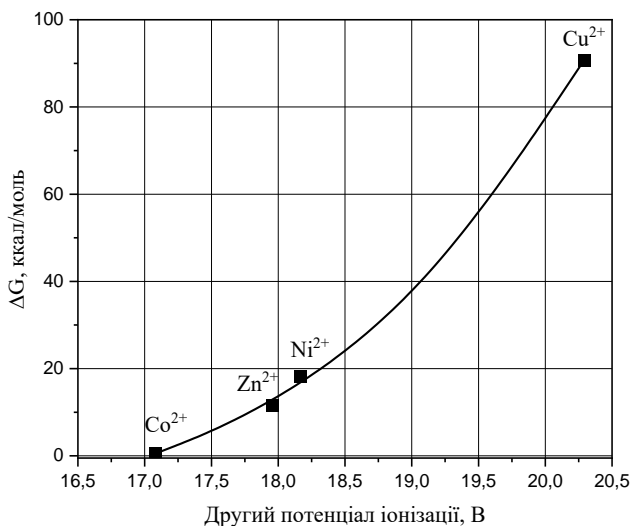


Рис. 4.5 Залежність вільної енергії зв'язку від другого потенціалу іонізації

4.1.2 Енергія зв'язку іонів металів з ОВНТ C₄₈

Результати оптимізації відстані від іонів Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ та Zn²⁺ до поверхні ОВНТ C₄₈ наведені на рис. 4.6. Для зниження впливу граничних ефектів обірані зв'язки ОВНТ C₄₈ замкнуті атомами водню Н. Для комплексів C₄₈-Me²⁺ виявилось більш вигідним розташування для іонів Ni²⁺ над серединою зв'язку С-С, для іонів Zn²⁺ - у середині комірки C₆, а положення іонів Co²⁺ та Cu²⁺ над коміркою C₆ було зміщене у бік одного із зв'язків. Розрахунки за всіма трьома базисними наборами показали однакові положення іонів металів на поверхні ОВНТ C₄₈.

Оптимізовані відстані між іонами перехідних металів та поверхнею ВНМ значно менші у разі ОВНТ C₄₈ (рис. 4.2) з тенденцією збільшення оптимізованої відстані у ряді Cu<Co<Zn<Ni.

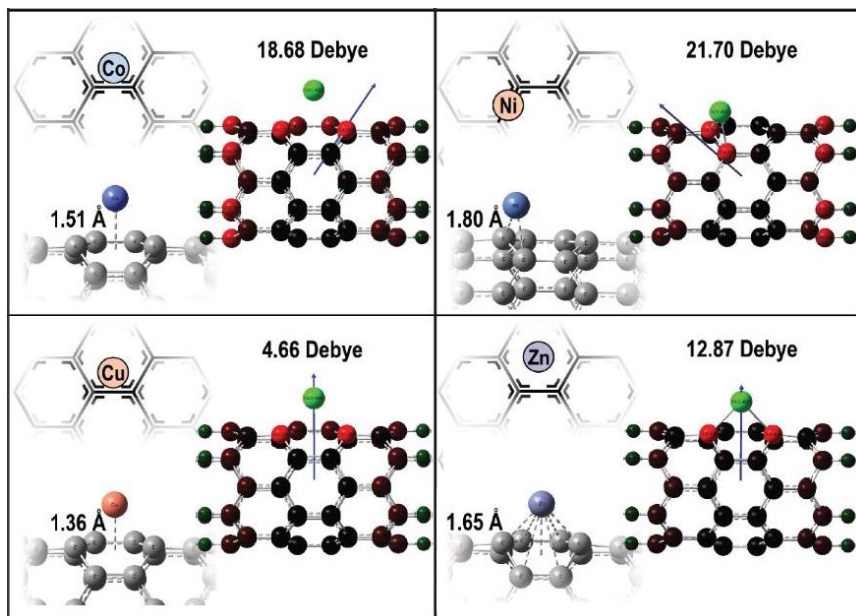


Рис. 4.6 Розташування іона металу, адсорбованого на поверхні ОВНТ C₄₈, відстань та напрямок вектора дипольного моменту

У більшості випадків вектор дипольного моменту перпендикулярний поверхні ВНМ і направлений через іон металу, за винятком C₄₈-Co²⁺ і C₄₈-Ni²⁺. Положення Ni²⁺ над зв'язком С-С спрямовує дипольний момент від середини нанотрубки до однієї зі сторін нанотрубки і, отже, викликає локалізацію заряду, роблячи протилежну сторону більш негативною. Хоча комплекс C₄₈-Co²⁺ візуально більше схожий на комплекс ОВНТ C₄₈ з іоном Cu²⁺, але він трохи зміщений в одну зі сторін (з відхиленням 0,1 Å), що призводить до такого ж розподілу заряду, як і у випадку комплексу C₄₈-Ni²⁺. Розрахунок НВМО - орбіталі показав, що позитивний заряд +2 був компенсований, що дало часткові заряди +1,07 для комплексу C₄₈ +Cu²⁺ (табл. 4.4).

Можна помітити, що значення ширини забороненої зони (a) значно менші у випадку іонів металів, адсорбованих на поверхні ОВНТ C_{48} (рис. 4.7), порівняно з розрахованими для комплексів $C_{60}-Me^{2+}$ (рис. 4.4). Ширина a НЗМО (ОЗМО)-ННМО виявилась найменшою (0,0025 еВ) для комплексу $C_{48}-Cu^{2+}$.

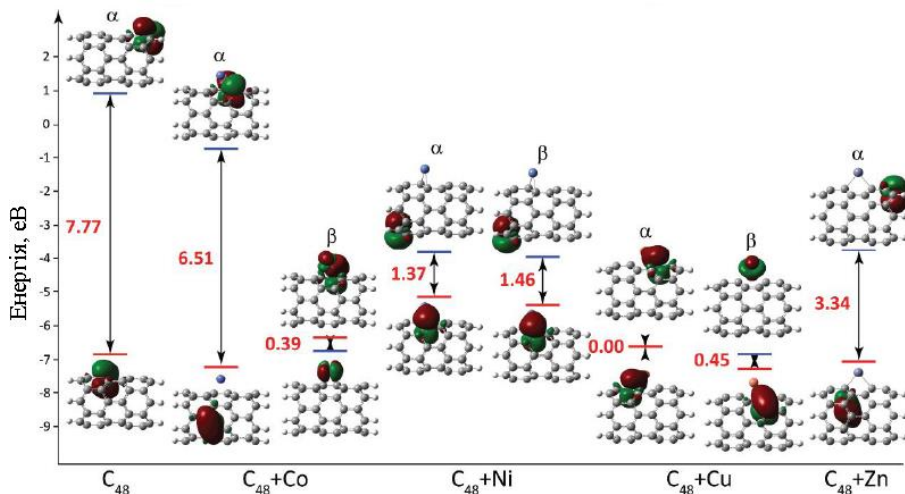


Рис. 4.7 Візуалізація ВЗМО (ОЗМО) та ННМО для комплексів $C_{48}-Me^{2+}$ та значень ширини забороненої зони: α -позначає спин вгору (ОЗМО - ННМО), β -позначає спин вниз (перехід d-d)

Стосовно β -спінових збуджень, то тільки у випадку комплексу $C_{48}-Co^{2+}$ мав місце перехід d-d. Інші збудження включають переходи з d-орбіталів іону металу на іншу частину комплексу і навпаки або взагалі не включають d-орбіталі ($C_{60}-Cu^{2+}$).

Спостерігається добра відповідність між вільною енергією зв'язку та другим потенціалом іонізації металу (рис. 4.8).

Не тільки ширина забороненої зони, а й інші параметри, мають хорошу кореляцію з вільними енергіями Гіббса (табл. 4.5).

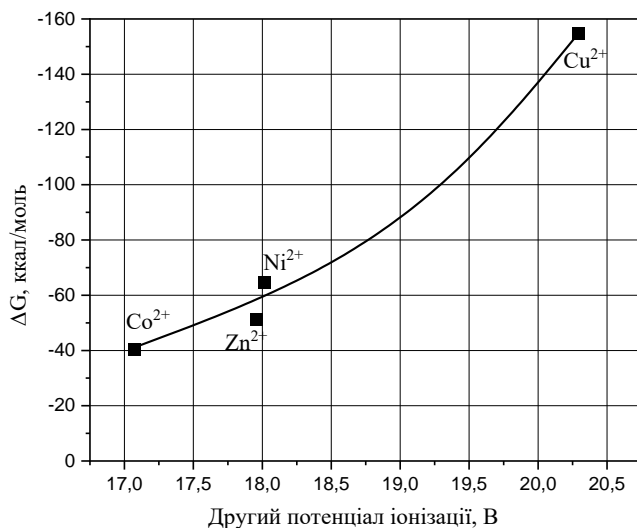


Рис. 4.8 Залежність вільної енергії зв'язку від другого потенціалу іонізації

Таблиця 4.5

Відстань між іоном металу та поверхнею ВНМ, дипольний момент та та заряд орбіталей природних зв'язків

Комплекс C ₄₈ -Me	<i>r</i> , Å	<i>d</i> , дебай	<i>q</i> (ВНМ), е	<i>q</i> (Me), е	НЗМО (ОЗМО) – ННМО зона, еВ
Co	1.51	18.68	0.52	1.48	6.51
Ni	1.8	21.7	0.60	1.40	1.37
Cu	1.36	4.66	0.93	1.07	0.00
Zn	1.65	12.87	0.51	1.49	3.34
R	0.8075	0.8757	-0.9486	0.9486	0.8803

Підсумовуючи, можна сказати, що високі значення енергій зв'язку між іонами металів та ВНМ підтверджують можливість адсорбції катіонів на поверхні ВНМ у водному розчині електроліту, до того, як усі комплекси зможуть перейти до поверхні катоду.

РОЗДІЛ 5

ПОВЕРХНЕВА ДИФУЗІЯ ПРИ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК

5.1 Атомні механізми поверхневої дифузії

Поверхнева дифузія, яка полягає у масоперенесенні по поверхні твердого тіла, є важливим етапом у багатьох поверхневих процесах, особливо при кристалізації [227].

При електрокристалізації поверхнева дифузія відбувається поверхнею електрода, який є екіпотенційною поверхнею, і рушійною силою такого процесу є не тільки тепловий рух, а й надмірна енергія ад-атома.

Слід зазначити, що раніше, до освоєння техніки скануючої тунельної мікроскопії, пряме спостереження процесу дифузії було неможливим. Основним методом визначення коефіцієнта дифузії служив метод вимірювання профілю, що полягає у вивченні розмиття спочатку різкого профілю концентрації адсорбату. Пізніше з'явилася можливість прямого спостереження за рухом атомів.

Експерименти, що дозволяють прямо спостерігати випадкові рухи окремих атомів та визначати власний коефіцієнт дифузії, ґрунтуються на методах польової іонної та скануючої тунельної мікроскопії. Результати експериментальних та теоретичних досліджень свідчать, що поверхнева дифузія може протікати за рахунок різних атомних механізмів [227]. Вирізняють такі механізми дифузії: стрибковий механізм, механізм атомного обміну, механізм тунелювання, вакансійний механізм, поверхнева дифузія кластерів. Найбільш ймовірним при електрокристалізації є стрибковий механізм.

Елементарним актом дифузійного механізму є термічно активований перескок ад-атома з одного рівноважного адсорбційного положення до іншого. Хоча стрибковий механізм є найпростішим із можливих механізмів, він дає правильний загальний опис самодифузії та гетеродифузії у реальних системах.

Слід зазначити, що фізика, що стоїть за стрибковою дифузією, не така проста, як це може здатися з першого погляду.

Стрибковий механізм має різновиди. Деякі адсорбовані атоми поверхні дуже рухливі. Образно кажучи, вони котяться по поверхні, як кульки, зміщуючись на відстань, що багато разів перевищує міжатомну, тому такий спосіб пересування і отримав назву механізму «перекотиполе». Цей механізм краще вакансійного або обмінного. Однак для поверхонь (100) та (110) треба розірвати вже 4 та 5 зв'язків відповідно без урахування наступних сусідів. З іншого боку, слід враховувати енергію утворення ад-атома. Однак дифузія ад-атомів не припиняється, вона йде за механізмом твердофазного розтікання домішки по поверхні, так званому механізму килима, що «розгортається». Завдяки переміщенню атомів змінюється рельєф поверхні: відбувається заліковування подряпин, розвиток міжзеренних кордонів тощо. Рушійною силою процесу є прагнення системи зменшити вільну енергію

Дифузія поверхнею металів сильно залежить від структури поверхні [241]. Поверхня реального кристала неоднорідна та характеризується складним мікрорельєфом. Насправді на поверхні безліч чужорідних атомів, які адсорбувалися або вийшли на поверхню із твердої фази. Поверхні, що обмежують кристал, можуть бути гладкими лише за низьких температур. При високих температурах ці поверхні покриваються системою одно- або багатоатомних сходинок та зламів на них. Так поведуться поверхні кристала, якими він огранований у разі рівноважної форми. Щодо гладкості – це найкращі поверхні. А на поверхнях довільного перерізу кристала, крім нерівностей на атомному рівні, виникають ще й макроскопічні сходинок шорсткості, що виникають внаслідок того, що ад-атом, осаджуються на гладку поверхню. У разі йдеться про стан, у якому ад-атом, який не оточений сусідніми атомами, виявляється на гладкій ділянці поверхні. Другому атому за першим, який раніше був поруч, перейти у стан адсорбції вже легше. В результаті цього процесу виникають сходинок росту і формується рельєф поверхні. Середня відстань між сходинками росту (λ_0) визначається наступним виразом [242]:

$$\lambda_0 = \frac{a}{2} e^{\frac{U}{kT}}, \quad (5.1)$$

де U – енергія утворення сходинки росту, a – параметр кристалічних ґрат. На поверхні кристала, а у разі електрокристалізації і на підкладці, концентрація ад-атомів (n) визначається виразом [243]:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (5.2)$$

де E_a – енергія утворення ад-атома, тобто енергія, необхідна для переведення атома з положення у зламу на сходинці в положення адсорбції на атомно гладкій ділянці поверхні; $n_0 \approx a^{-2}$ – поверхнева концентрація ад-атомів. За час життя в стані адсорбції (τ_a) на поверхні атом пройде шлях (λ_a):

$$\lambda_a = \sqrt{D_s \tau_a}, \quad (5.3)$$

де D_s – коефіцієнт поверхневої дифузії ад-атомів.

Оцінки показують, що $\lambda_a > \lambda_0$, отже, сходинка росту можна розглядати як безперервний стік або джерело ад-атомів. Цей висновок має важливе значення розуміння механізму перенесення речовини вздовж поверхні.

У принципі коефіцієнт поверхневої дифузії (D_s) слід розраховувати, як і в разі об'ємної дифузії, у вигляді добутку коефіцієнта дифузії (D_d) дефектів, що переміщуються (адсорбованого атома – ад-атома, вакансії) на їх рівноважну концентрацію (n_d), оскільки поверхневі дефекти, які визначають мікрорельєф поверхні, та які виникають при термічних флуктуаціях і є рівноважними. Таким чином:

$$D_s = n_d D_d = \frac{n_0}{2} p v_d \Delta^2 e^{-\frac{U_d^f + U_d^m}{kT}}. \quad (5.4)$$

У рівнянні (5.4) p – кількість сортів стрибків, які може здійснювати дефект на поверхні; вона може бути більшою за кількість найближчих сусідів; v_d , U_d^f і U_d^m – частота коливань, енергія утворення та енергія переміщення дефекту. Рівняння (5.4) отримано в припущенні, що поверхня ізотропна і всі стрибки мають ту саму довжину (Δ). На відміну від розрахунків об'ємного коефіцієнта

дифузії у рівняння для D_s входить n_0 – концентрація джерел дефектів. Якщо адсорбовані атоми виникають у результаті емісії зі сходів, то n_0 – рівноважна концентрація сходів.

Найважливішим параметром поверхневої дифузії є енергія активації (E_s). Поверхнева дифузія досліджується експериментально різними методами, що реєструють результат переміщення частинок (мічені атоми, вимірювання роботи виходу). Однак найбільше даних по поверхневій дифузії, у тому числі достатньо певних і деталізованих, отримано методами польової емісійної мікроскопії: електронної [244] та іонної [245]. У цьому випадку крім вимірювання енергії активації (E_s), коефіцієнта дифузії (D_n), передекспоненційного множника в рівнянні дифузії (D_0), однозначно визначається механізм переміщення частинок.

Температурний інтервал вимірювання енергії активації в експериментах з використанням польового іонного мікроскопа, як правило, невеликий, так як при низьких температурах дифузія утруднена, а при високих ад-атоми занадто швидко йдуть з вістря мікроскопа. Тому навіть малі помилки у визначенні коефіцієнта дифузії призводять до великого розкиду значень E_s та D_0 [246].

Розрахунок E_s - завдання надзвичайно складне, оскільки для його вирішення необхідно знати поверхневий енергетичний рельєф системи «підкладка - ад-атом». В даний час найбільш популярним теоретичним методом розрахунку E_s для металів є метод впровадженого атома (embedded atom method, або ЕАМ) [247], який заснований на локальному методі функціоналу густини та поданні повної енергії системи у вигляді суми, так званої енергії впровадження (залежної тільки від локальної густини електронів) та короткодіючої електростатичної енергії. Цей метод вимагає визначення характеристичних параметрів процедури підгонки. Однак і цей метод не вільний від недоліків і часом призводить до якісно неправильних результатів [248].

5.2 Когезійне наближення

В роботі [249] на підставі наближення когезійного до розрахунку адсорбційних властивостей атомів був запропонований підхід, що дозволяє обчислити енергію активації поверхневої дифузії. Результати розрахунку E_s для дифузії атомів всіх перехідних, а також рідкісноземельних металів по поверхні (110) вольфраму опинилися у досить хорошій відповідності з наявними достатньо нечисленними експериментальними даними.

Сутність даного методу полягає у кореляції, що експериментально спостерігається між енергією ад-атомів і енергією когезії кристалів, утворених цими ж атомами. Було запропоновано описувати енергію ад-атомів, як енергію когезії "перенормованого атома". Показано також, що для атомів перехідних металів можна знехтувати перенесенням заряду і безпосередньо враховувати взаємодію ад-атома лише з найближчими атомами підкладки, кількість яких, природно, залежить від структури поверхні та положення адсорбованого атома. З великої кількості теорій когезії була обрана теорія Харрісона і Уїлса [250], в якій електронна густина металу представляється у вигляді суперпозиції квазівільних станів з урахуванням їхньої гібридизації та електронної взаємодії, що описується моделлю Томаса-Фермі.

Поверхневу дифузію можна розглядати як стрибок з однієї поверхневої комірки до сусідньої [251], [252]. На рис. 5.1 наведено схематичну картину такої дифузії на поверхні ОЦК решітки на площині (100).

Передбачається, що в процесі стрибка з однієї поверхневої комірки до іншої (сусідньої) довжина адсорбційного зв'язку залишається незмінною. Для поверхневої комірки, що відповідає, наприклад, площині (100) для ОЦК решітки, у початковій та кінцевій стадіях стрибка (рис. 5.1 *а, в*) ад-атом має чотирьох найближчих сусідів. У момент переходу між комірками (рис. 5.1 *б*) число сусідів зменшується до двох. У цьому випадку енергія активації поверхневої дифузії дорівнює:

$$E_{an} = E_{coh}(n_a) - E_{coh}(n_b). \quad (5.5)$$

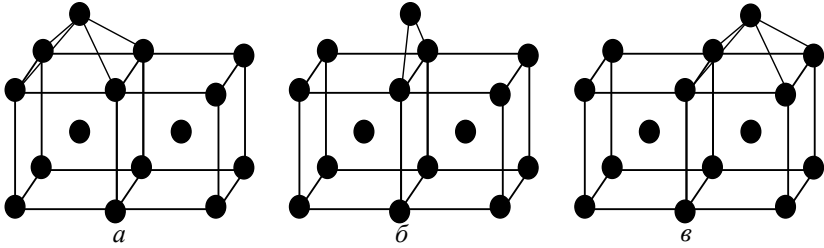


Рис. 5.1 Схema дифузії: *a* - вихідне положення ад-атома, *b* - положення ад-атома при перетині межі сусідніх поверхневих комірок, *c* - кінцеве положення ад-атома

5.3 Енергії активації поверхневої дифузії

5.3.1 Енергія активації ад-атомів Ni, Cu, Fe на власних підкладках

Розглянемо тепловий рух ад-атома на кристалічній поверхні. В атомному масштабі поверхня є періодичним масивом адсорбційних положень, які відповідають положенням мінімумів енергії. Завдяки термічним збудженням ад-атоми можуть перескакувати з одного адсорбційного положення в інше. Рух ад-атома по поверхні може бути представлений як процес випадкових перескоків, для якого середньоквадратичне зміщення атома за час t дорівнює:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \nu b^2 t, \quad (5.6)$$

де b – довжина перескоку (тобто відстань між адсорбційними місцями), ν – частота стрибків. Зазначимо, що νt дає кількість стрибків. Для одного ад-атома Δr^2 – це значення, усереднене для великої кількості спостережень із періодом тривалістю t .

Незалежно від часу відношення середньоквадратичного зміщення Δr^2 до часу zt відомо, як коефіцієнт дифузії D :

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{zt} = \frac{vb^2}{z}, \quad (5.7)$$

де z – кількість сусідніх положень, куди може перескочити атом. Очевидно, що $z=2$ для одновимірної дифузії, де атом може перескочити або в ліве, або в праве сусіднє положення, $z=4$ для поверхневої дифузії на кубічній решітці та $z=6$ для поверхневої дифузії на гексагональній решітці.

Перескок атома з одного адсорбційного положення до іншого вимагає подолання потенційного бар'єру, тобто це активаційний процес. Якщо частота коливань атома в потенційній ямі (яка по суті є частотою спроб подолати бар'єр) дорівнює ν_0 , а висота бар'єру становить E_s , то частота перескоків може бути представлена у вигляді:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_s}{kT}}, \quad (5.8)$$

де k – стала Больцмана, а T – температура.

Вище сказано, що енергія активації поверхневої дифузії (E_s) є важливою фізичною величиною у розумінні всього процесу дифузії. Крім того, вона необхідна для розрахунку коефіцієнта поверхневої дифузії, наприклад, у рівнянні Арреніуса [253]. Енергію активації поверхневої дифузії визначали через повну енергію кристала, яку, своєю чергою, пропонується розраховувати квантово-механічним методом функціоналу густини.

Процес поверхневої дифузії розглядався, як переміщення ад-атома металу, що осаджується, по поверхні підкладки. Положення ад-атома змінювалося від одного вузла кристалічних ґрат до іншого через рівні відстані. Для визначення енергії активації, на відміну від когезійного наближення, розраховували повну енергію підкладки з ад-атомом у кожному з цих положень. Для розрахунку будувалася геометрична модель кристала з ад-атомом, число атомів у кристалічній решітці бралось з розрахунком необхідності взаємодії ад-атома з атомами підкладки, як мінімум, у п'яти координаційних сферах. Тоді енергія активації поверхневої дифузії дорівнює різниці повної енергії кристала з ад-

атомом в рівноважному адсорбційному стані, в якому енергія мінімальна (W_{\min}) і в перехідній сідловій точці (W_{\max}) [253]:

$$E_S = W_{\max} - W_{\min}. \quad (5.9)$$

Розглянемо поверхневу дифузію ад-атомів металу по підкладці, яка не має сходинок росту на прикладі нікелю, міді, що мають ГЦК ґрати, та заліза з ОЦК ґратами. Дані випадки реалізуються при електрокристалізації як за початкових стадіях кристалізації, і при зростанні плівок. На рисунку 5.2 показано поверхню ГЦК кристала, площину (100). Атомом розташовується у вузлі кристалічної решітки А в площині (200) на відстані $0,5a$ (a - параметр кристалічної решітки).

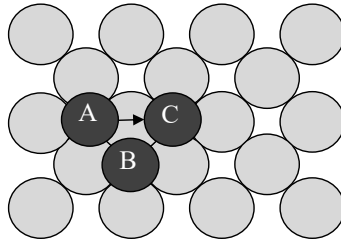


Рис. 5.2 Дифузія по поверхні ГЦК кристала, площина (100): А - початкове положення ад-атома, В і С - кінцеві положення ад-атома

Дифузія може проходити в найближче положення В, відповідне вузлу, в якому довжина перескоку дорівнює $b = a\sqrt{0,5}$, а також розглядається переміщення у вузол з довжиною перескоку $b=a$ (положення С).

Розглянемо самодифузію ад-атомів нікелю на нікелевій підкладці, яка відбувається під час електрокристалізації при потенціостатичному режимі, при якому на підкладці підтримується постійна перенапряга (η).

На рис. 5.3 наведено залежності значень повної енергії кристала нікелю (W), розраховані за формулою (2.3), для різних положень дифундируючого ад-атома нікелю при дифузії з положення А в В.

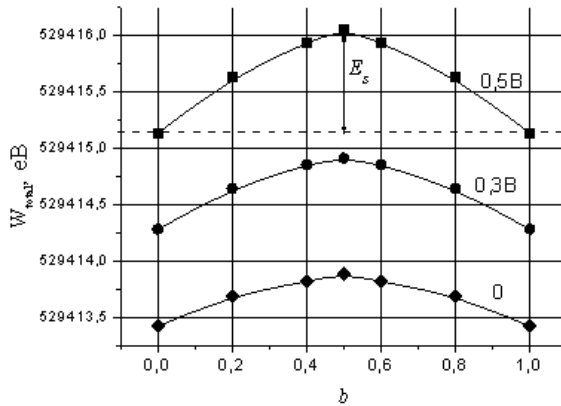


Рис. 5.3 Залежності значень повної енергії кристала нікелю (W) від довжини перескоку (b) для різних положень дифузійного ад-атома при дифузії з положення А до В

Значення енергії активації цієї геометрії поверхневої дифузії, розраховані за формулою (5.9), для перенапруги підкладки 0,5 В і 0,3 В відповідно рівні 0,92 еВ та 0,63 еВ. Також цікавить визначення енергії активації для незаряджених підкладок. Значення енергії активації поверхневої дифузії для такого випадку дорівнює 0,46 еВ.

Тепер розглянемо самодифузію ад-атомів нікелю з положення А в положення С за таких самих потенціостатичних умов. На рис.5.4 наведено залежності значень повної енергії кристала нікелю (W), розраховані за формулою (2.4) за допомогою пакета програм GAUSSIAN 03 для різних положень ад-атома нікелю, , що дифундує, при дифузії з положення А у С.

Даний перескок має велику довжину і проходить над атомом, розташованим у вузлі кристалічних ґрат, це призводить до збільшення повної енергії кристала і, як наслідок, збільшення енергії активації такого перескоку. Значення енергії активації для перескоку, для перенапруги підкладки 0,5 В і 0,3 В, відповідно рівні 2,63 еВ і 2,39 еВ. Для незарядженої підкладки енергія активації дорівнює 2,07 еВ.

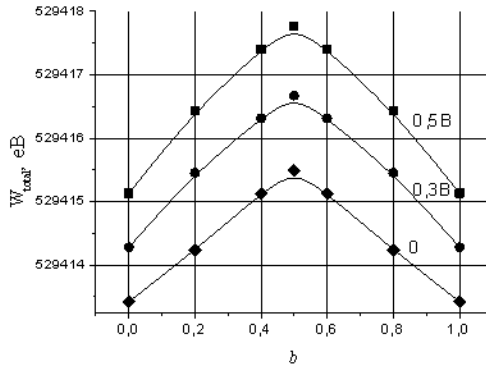


Рис. 5.4 Залежності значень повної енергії кристала нікелю (W) від довжини перескоку (b) для різних положень дифузного ад-атома при дифузії з положення А до С

У таблиці 5.1 наведено всі значення повної енергії кристала нікелю з дифузійним ад-атомом нікелю для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку.

Проведено порівняння з результатами інших дослідників, зокрема розраховані внаслідок когезійного наближення [251].

Аналогічні дослідження були проведені за дослідженням самодифузії міді мідною підкладкою. У таблиці 5.2 наведено результати таких досліджень.

Самодифузія заліза, за аналогічних умов, відрізняється кількістю зв'язків із найближчими сусідами. При найкоротшому перескоку з А в В його довжина дорівнює параметру кристалічної решітки $b = a$, а при перескоці з А в С - $b = a\sqrt{2}$ (рис.5.5).

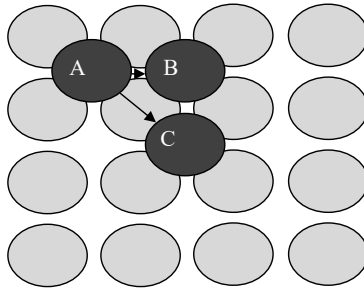


Рис. 5.5 Дифузія по поверхні ОЦК кристала, площина (100): А - початкове положення ад-атома, В і С - кінцеві положення ад-атома

Таблиця 5.1

Значення повної енергії кристала нікелю з ад-атомом нікелю, що дифундує, для різних перенапруг на підкладці

	b	$\eta=0,5$ В		$\eta=0,3$ В		$\eta=0$		Посилання
		W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	
АВ	0	529415,14	0,92	529414,28	0,63	529413,42	0,46	0,20 eВ [139], (0,63÷0,68) eВ [134], 0,47 eВ [40]
	0,2	529415,63		529414,64		529413,69		
	0,4	529415,94		529414,86		529413,82		
	0,5	529416,06		529414,91		529413,89		
	0,6	529415,94		529414,86		529413,82		
	0,8	529415,63		529414,64		529413,69		
	1	529415,14		529414,28		529413,42		
АС	0	529415,14	2,63	529414,28	2,39	529413,42	2,07	
	0,2	529416,43		529415,45		529414,24		
	0,4	529417,39		529416,32		529415,13		
	0,5	529417,77		529416,67		529415,49		
	0,6	529417,39		529416,32		529415,13		
	0,8	529416,43		529415,45		529414,24		
	1	529415,14		529414,28		529413,42		

Таблиця 5.2

Значення повної енергії кристала міді з ад-атомом міді, , що дифундує, для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

	b	$\eta=0,2$ В		$\eta=0,1$ В		$\eta=0$		Посилання
		W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	
AB	0	575731,16	0,26	575730,94	0,19	575730,74	0,16	0,01 eВ [139], 0,38 eВ [134]
	0,2	575731,25		575731,01		575730,79		
	0,4	575731,36		575731,07		575730,86		
	0,5	575731,42		575731,14		575730,89		
	0,6	575731,36		575731,07		575730,86		
	0,8	575731,26		575731,01		575730,79		
	1	575731,16		575730,94		575730,74		
AC	0	575731,16	2,11	575730,94	1,76	575730,74	1,13	
	0,2	575732,26		575731,92		575731,23		
	0,4	575732,91		575732,50		575731,76		
	0,5	575733,27		575732,69		575732,02		
	0,6	575732,91		575732,50		575731,76		
	0,8	575732,26		575731,92		575731,23		
	1	575731,16		575730,94		575730,74		

У таблиці 5.3 наведено всі значення повної енергії кристала заліза з ад-атомом заліза, , що дифундує, для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку.

Таблиця 5.3

Значення повної енергії кристала заліза з ад-атомом заліза, що дифундує, для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

	b	$\eta=0,3$ В		$\eta=0,2$ В		$\eta=0$	
		W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ
AB	0	443463,38	0,14	443462,93	0,095	443462,67	0,063
	0,2	443463,44		443462,97		443462,70	
	0,4	443463,49		443463,02		443462,73	
	0,5	443463,52		443463,03		443462,734	
	0,6	443463,49		443463,02		443462,73	
	0,8	443463,44		443462,97		443462,70	
	1	443463,38		443462,93		443462,67	
AC	0	443463,38	0,53	443462,93	0,35	443462,67	0,23
	0,2	443463,54		443463,12		443462,81	
	0,4	443463,82		443463,24		443462,87	
	0,5	443463,91		443463,28		443462,89	
	0,6	443463,82		443463,24		443462,87	
	0,8	443463,54		443463,12		443462,81	
	1	443463,38		443462,93		443462,67	

З даних, поданих у таблицях 5.1-5.3, можна дійти висновку: по-перше, що значення енергії активації поверхневої дифузії залежить від потенціалу поверхні (підкладки у разі електрокристалізації): зі збільшенням потенціалу значення енергії активації також зростає. Так, наприклад, при збільшенні перенапруги від 0,3 В до 0,5 В значення енергії активації зростає для нікелю від 0,63 eВ до 0,92 eВ для перескоку AB і від 2,39 eВ до 2,63 eВ для перескоку AC; для міді при збільшенні перенапруги від 0,1 В до 0,2 В E_S зростає від 0,19 eВ до 0,26 eВ для перескоку AB і від 1,76 eВ до 2,11 eВ для перескоку AC; для заліза зі збільшенням перенапруги від 0,2 В до 0,3 В E_S зростає від 0,095 eВ до 0,14 eВ для перескоку

AB і від 0,35 eV до 0,53 eV для перескоку AC; по-друге, на значення енергії активації впливає довжина перескоку. За рівної кількості найближчих сусідів зі збільшенням довжини перескоку енергія активації також збільшується. Так для перескоків AB і AC ($b_{AC} = \sqrt{2}b_{AB}$) значення E_s : для нікелю при потенціалах 0,5 В, 0,3 В і 0, відповідно: 0,92 eV та 2,63 eV, 0,63 eV та 2,39 eV, 0,46 eV та 2,07 eV ; для міді при потенціалах 0,2 В, 0,1 В і 0 - 0,26 eV та 2,107 eV, 0,19 eV та 1,76 eV, 0,16 eV та 1,13 eV; для заліза при потенціалах 0,3 В, 0,2 В і 0 - 0,14 eV та 0,53 eV, 0,095 eV та 1,77 eV, 0,063 eV та 0,23 eV.

Збільшення енергії активації поверхневої дифузії зі збільшенням потенціалу поверхні, насамперед, пов'язані з збільшенням енергії зв'язку ад-атома з підкладкою. Варто відзначити відмінність у значеннях енергії активації для металів з ГЦК та ОЦК ґратами, що також пов'язано з різницею довжини перескоку та кількості найближчих атомів.

Отримані значення енергій активації добре узгоджуються з результатами інших дослідників [247], [251], [254].

5.3.2 Залежність енергії активації від відстані до підкладки

Розглянуті вище випадки відбувалися, коли адатом дифундував на відстані $0,5a$ від поверхні підкладки. На поверхні підкладки може бути пасивна плівка, яка відсуває ад-атоми від поверхні підкладки. Крім того, як було показано в попередньому розділі, пасивна плівка значно зменшує енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою в порівнянні з енергією зв'язку, якою володів би ад-атом, перебуваючи на такій самій відстані від підкладки, але без пасивної плівки. Нижче наведені повні енергії та значення енергії активації при дифузії на відстанях $1a$ та $2a$, для ад-атомів Cu (табл. 4.4) та Ni (табл. 5.5) на власних підкладках у напрямку AB.

Таблиця 5.4

Значення повної енергії кристала міді з ад-атомом міді, , що дифундує, на різних відстанях від підкладки (d)

		$\eta=0,2$ В				
d	$0,5a$		$1a$		$2a$	
	W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ
0	575731,16	0,26	575731,64	0,1	575732,35	0,03
0,2	575731,25		575731,66		575732,36	
0,4	575731,36		575731,72		575732,37	
0,5	575731,42		575731,74		575732,38	
0,6	575731,36		575731,72		575732,37	
0,8	575731,26		575731,66		575732,36	
1	575731,16		575731,64		575732,35	
			$\eta=0$			
0	575730,74	0,16	575731,19	0,06	575731,723	0,023
0,2	575730,79		575731,21		575731,735	
0,4	575730,86		575731,24		575731,743	
0,5	575730,89		575731,25		575731,746	
0,6	575730,86		575731,24		575731,743	
0,8	575730,79		575731,21		575731,735	
1	575730,74		575731,19		575731,723	

Таблиця 5.5

Значення повної енергії кристала нікелю з ад-атомом нікелю, що дифундує, на різних відстанях від підкладки (d)

		$\eta=0,5 \text{ B}$					
d	$0,5a$		$1a$		$2a$		
	W_{total}, eB	E_s, eB	W_{total}, eB	E_s, eB	W_{total}, eB	E_s, eB	
0	529415,14	0,92	529415,69	0,49	529416,48	0,19	
0,2	529415,63		529415,87		529416,58		
0,4	529415,94		529416,10		529416,61		
0,5	529416,06		529416,18		529416,66		
0,6	529415,94		529416,10		529416,61		
0,8	529415,63		529415,87		529416,58		
1	529415,14		529415,69		529416,48		
$\eta=0$							
0	529413,42	0,46	529413,88	0,19	529414,51	0,084	
0,2	529413,69		529413,97		529414,56		
0,4	529413,82		529413,00		529414,58		
0,5	529413,89		529414,08		529414,598		
0,6	529413,82		529413,00		529414,58		
0,8	529413,69		529413,97		529414,56		
1	529413,42		529413,88		529414,51		

З наведених таблиць видно, що енергія активації поверхневої дифузії зі збільшенням відстані до підкладки зменшується, що добре узгоджується з даними залежності енергії зв'язку ад-атомів до підкладки (Розділ 2). Зі збільшенням відстані екстремальна залежність $W_{total}=f(d)$ вироджується і на великих відстанях випрямляється (рис. 5.6), а енергія активації поверхневої дифузії прямує до нуля.

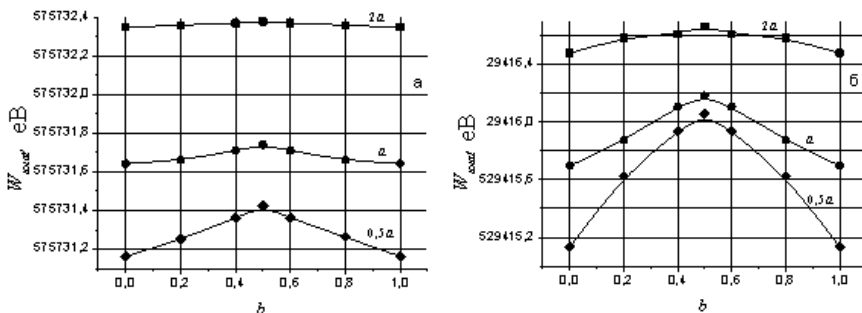


Рис. 5.6 Повна енергія мідного (а) та нікелевого кристала (б) при різних відстанях ад-атома до підкладки

5.3.3 Енергія активації ад-атомів Ni, Cu, Fe та Zn на мідних, нікелевих, залізних та танталових підкладках

Розглянуті вище випадки самодифузії ад-атомів по поверхні тих самих атомів мають місце при електрокристалізації під час зростання плівок. Однак цікавить випадок початкових стадій електрокристалізації ад-атомів на підкладках інших металів, що часто зустрічається для реалізації практичних завдань. Нижче наведено значення енергій активації поверхневої дифузії для електрокристалізації в потенціостатичних умовах ад-атомів нікелю, міді, заліза та цинку на підкладках міді, танталу та заліза (табл.5.6-9).

Всі залежності повної енергії кристала (W) для різних положень дифузійного ад-атома, представлено в таблицях 5.6-5.9, мають вигляд подібних показаних на рис. 5.3 та 5.4. Винятком є залежності для ад-атомів Ni, Cu, Fe та Zn при дифузії по поверхні танталу і тільки в напрямку АВ (рис. 5.7).

Таблиця 5.6

Значення повної енергії кристала міді, танталу та заліза з дифузійним ад-атомом нікелю для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

	Підкладка Cu						Підкладка Ta						Підкладка Fe	
	$\eta=0,5$ В			$\eta=0$			$\eta=0,5$ В			$\eta=0$			$\eta=0,5$ В	
	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ
b	0	572161,6686		572160,6481		29487,8331	29486,5782		450067,8341		450067,8341			
	0,2	572161,9492		572160,7598		29487,9214	29486,6165		450068,1874		450068,1874			
	0,4	572162,1328	0,5284	572160,8652	0,2376	29487,9755	29486,6634	0,0852	450068,3654	0,0852	450068,3654	0,0852	450068,3654	0,6915
	0,5	572162,1971		572160,8857		29487,9653	29486,6404		450068,5256		450068,5256			
	0,6	572162,1328		572160,8652		29487,9755	29486,6634		450067,8654		450067,8654			
	0,8	572161,9492		572160,7598		29487,9214	29486,6165		450068,1874		450068,1874			
AB	1	572161,6686		572160,6481		29487,8331	29486,5782		450067,8341		450067,8341			
	0	572161,6686		572160,6481		29487,8331	29486,5782		450067,8341		450067,8341			
	0,2	572162,7323		572161,7619		29488,0742	29486,6724		450068,7672		450068,7672			
	0,4	572163,7828	2,249	572162,3225	1,8452	29488,1905	29486,7128	0,2183	450070,0661	0,2183	450070,0661	0,2183	450070,0661	2,539
	0,5	572163,9182		572162,4933		29488,2993	29486,7965		450070,3731		450070,3731			
	0,6	572163,7828		572162,3225		29488,1905	29486,7128		450070,0661		450070,0661			
AC	0,8	572162,7323		572161,7619		29488,0742	29486,6724		450068,7672		450068,7672			
	1	572161,6686		572160,6481		29487,8331	29486,5782		450067,8341		450067,8341			

Таблиця 5.7

Значення повної енергії кристала міді, танталу та заліза з дифузійним ад- атомом міді для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

	<i>b</i>	Ta				Fe	
		$\eta=0,2$ В		$\eta=0$		$\eta=0,2$ В	
		W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ
AB	0	29832,0435	0,052	29830,6875	0,032	453674,0659	0,5154
	0,2	29832,0651		29830,6971		453674,2427	
	0,4	29832,0955		29830,7195		453674,4746	
	0,5	29832,0827		29830,7078		453674,5813	
	0,6	29832,0955		29830,7195		453674,4746	
	0,8	29832,0651		29830,6971		453674,2427	
	1	29832,0435		29830,6875		453674,0659	
AC	0	29832,0435	0,186	29830,6875	0,1027	453674,0659	2,471
	0,2	29832,1551		29830,7328		453675,2214	
	0,4	29832,2027		29830,7627		453676,2581	
	0,5	29832,2295		29830,7902		453676,5370	
	0,6	29832,2027		29830,7627		453676,2581	
	0,8	29832,1551		29830,7328		453675,2214	
	1	29832,0435		29830,6875		453674,0659	

Таблиця 5.8

Значення повної енергії кристала міді, танталу та заліза з дифузійним ад-атомом заліза для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

<i>b</i>	Підкладка Cu				Підкладка Ta				
	$\eta=0,3\text{ В}$		$\eta=0$		$\eta=0,3\text{ В}$		$\eta=0$		
	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	
AB	0	565556,9181	0,3508	565555,8969	0,1782	28701,7425	0,027	28700,4515	0,017
	0,2	565557,1673		28701,7534		28700,4608			
	0,4	565557,2375		28701,7695		28700,4685			
	0,5	565557,2689		28701,7612		28700,4647			
	0,6	565557,2375		28701,7695		28700,4685			
	0,8	565557,1673		28701,7534		28700,4608			
	1	565556,9181		28701,7425		28700,4515			
	0	565556,9181		565555,8969		28701,7425		28700,4515	
AC	0,2	565558,2355	2,228	565556,7143	1,254	28701,7829	0,0921	28700,4723	0,0512
	0,4	565559,0027		565557,0815		28701,8174		28700,4907	
	0,5	565559,1461		565557,1509		28701,8346		28700,5027	
	0,6	565559,0027		565557,0815		28701,8174		28700,4907	
	0,8	565558,2355		565556,7143		28701,7829		28700,4723	
	1	565556,9181		565555,8969		28701,7425		28700,4515	

Таблиця 5.9

Значення повної енергії кристала міді, танталу та заліза з дифузійним ад-атомом цинку для різних перенапруг на підкладці та різних напрямків перескоку

	Підкладка Cu						Підкладка Ta						Підкладка Fe	
	$\eta=0,4\text{ В}$		$\eta=0$		$\eta=0,4\text{ В}$		$\eta=0$		$\eta=0,4\text{ В}$		$\eta=0,4\text{ В}$		$\eta=0,4\text{ В}$	
	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$	$W_{total}, \text{ eВ}$	$E_s, \text{ eВ}$
b	0	579480,4676		579479,4464		30248,7264		30247,5794		457386,0874		457386,0874		
	0,2	579480,5861		579479,5049		30248,7487		30247,5838		457386,2515		457386,2515		
	0,4	579480,7125		579479,5613		30248,7744		30247,6054		457386,4246		457386,4246		
	0,5	579480,7589	0,2913	579479,5917	0,1453	30248,7607	0,048	30247,5958	0,026	457386,5235		457386,5235		0,4361
	0,6	579480,7125		579479,5613		30248,7744		30247,6054		457386,4246		457386,4246		
	0,8	579480,5861		579479,5049		30248,7487		30247,5838		457386,2515		457386,2515		
AC	1	579480,4676		579479,4464		30248,7264		30247,5794		457386,0874		457386,0874		
	0	579480,4676		579479,4464		30248,7264		30247,5794		457386,0874		457386,0874		
	0,2	579481,7114		579480,3602		30248,7726		30247,6317		457387,1273		457387,1273		
	0,4	579482,4671		579480,6959		30248,8512		30247,6508		457388,0927		457388,0927		
	0,5	579482,7997	2,3321	579480,7734	1,327	30248,8724	0,146	30247,6636	0,0842	457388,3292		457388,3292		2,2481
	0,6	579482,4671		579480,6959		30248,8512		30247,6508		457388,0927		457388,0927		
	0,8	579481,7114		579480,3602		30248,7726		30247,6317		457387,1273		457387,1273		
	1	579480,4676		579479,4464		30248,7264		30247,5794		457386,0874		457386,0874		

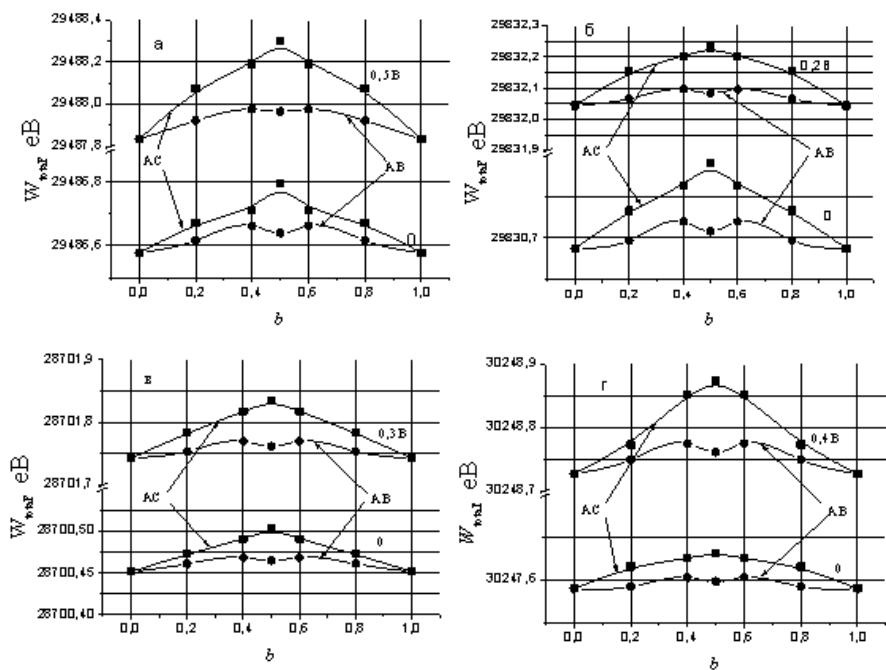


Рис. 5.7 Залежності повної енергії кристала (W_{total}) для різних положень ад-атомів Ni (а), Cu (б), Fe (в) та Zn (г), що дифундують по поверхні танталу

Відмінною особливістю дифузії ад-атомів Ni, Cu, Fe і Zn по поверхні танталу в напрямку АВ є присутність метастабільного мінімуму в містковому положенні, яке відповідає сідловій точці. Подібні результати були виявлені в ряді робіт інших дослідників [255] – [257]. Наприклад, у роботі [255] досліджувалась дифузія ад-атома азоту по поверхні заліза і було виявлено наявність мінімуму в сідловій точці. На рис. 5.8 представлена форма потенційного бар'єру між двома адсорбційними станами атома азоту у ґратах заліза.

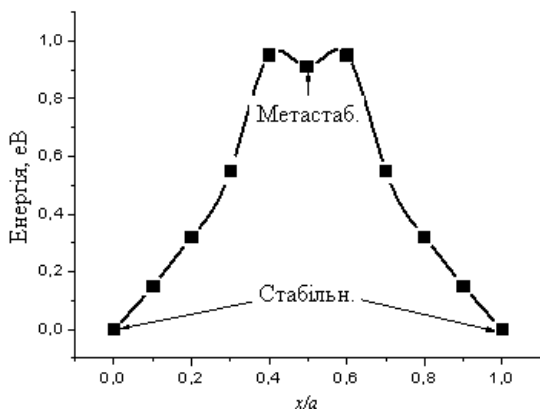


Рис. 5.8 Форма потенційного бар'єру між двома адсорбційними станами ад-атомів азоту [255]

Усі попередні розрахунки були виконані для дифузії за площиною (100) для ГЦК та ОЦК ґрат. Цікавим є значення енергії активації для іншої площини. Нижче в таблиці 4.10 наведено результати значень E_s самодифузії ад-атомів міді ($\eta=0,2$ В), нікелю ($\eta=0,5$ В), заліза ($\eta=0,3$ В) та цинку ($\eta=0,4$ В) на мідній підкладці за площиною (110) (рис. 5.9).

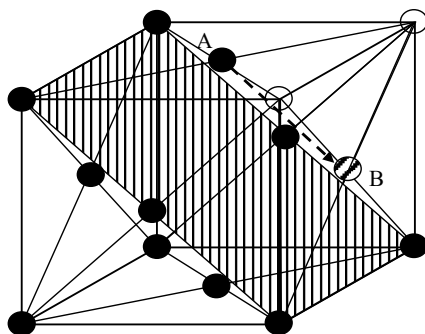


Рис. 5.9 Схема дифузії по поверхні ГЦК кристала, площина (110): А - початкове положення ад-атома, В - кінцеве положення ад-атома

Таблиця 5.10

Значення повної енергії кристала з дифузійним ад-атомом міді ($\eta=0,2$ В), нікелю ($\eta=0,5$ В), заліза ($\eta=0,3$ В) та цинку ($\eta=0,4$ В) на мідній підкладці по площині (110) мідної підкладки

<i>b</i>	Cu		Ni		Fe		Zn	
	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ
0	487162,14	0,39	483592,44	0,77	476987,83	0,55	490910,89	0,42
0,2	487162,29		483592,79		476988,09		490911,02	
0,4	487162,46		483592,99		476988,23		490911,22	
0,5	487162,54		483593,21		476988,38		490911,31	
0,6	487162,46		483592,99		476988,23		490911,22	
0,8	487162,29		483592,79		476988,09		490911,02	
1	487162,14		483592,44		476987,83		490910,89	

5.3.4 Енергія активації близько сходинки росту

Вище були розглянуті випадки самодифузії нікелю по нікелевій підкладці на гладкій ділянці, коли ад-атом, що дифундує, не оточений іншими атомами. Розглянемо випадок, коли підкладка має сходинку росту і, отже, ад-атом, що дифундує, оточений сусідніми атомами. На рис. 5.10 показаний один із можливих випадків. Атоми, що утворюють сходинку росту, розташовані у площині (200) і показані сірим кольором. Самодифузія ад-атома нікелю відбувається вздовж сходинки росту. У таблиці 5.11 наведено значення повної енергії кристала нікелю (W_{total}) для різних положень ад-атома нікелю, що дифундує, при дифузії з положення А в В.

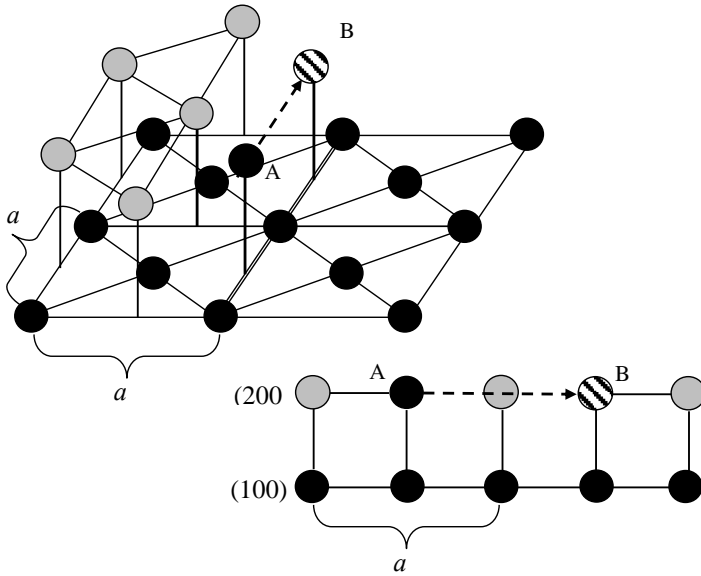


Рис. 5.10 Схема дифузії по поверхні ГЦК кристала, площина (100) і сходинка росту (200): А - початкове положення ад-атома, В - кінцеве положення ад-атома

Таблиця 5.11

Значення повної енергії кристала нікелю з ад-атомом нікелю, що дифундує вздовж сходинки росту, для різних потенціалів підкладки

	b	$\eta=0,5$ В		$\eta=0,3$ В		$\eta=0$	
		W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ	W_{total} , eВ	E_S , eВ
АВ	0	570049,59	3,17	569993,27	2,84	569919,27	2,52
	0,2	570050,62		569994,29		569920,33	
	0,4	570052,47		569995,73		569921,42	
	0,5	570052,76		569996,11		569921,79	
	0,6	570052,47		569995,73		569921,42	
	0,8	570050,62		569994,29		569920,33	
	1	570049,59		569993,27		569919,27	

Значення енергії активації в цьому випадку змінюються від 3,167 еВ до 2,517 еВ при зміні перенапруги від 0,5 В до 0. Збільшення енергії активації пов'язано, в першу чергу, зі збільшенням числа найближчих сусідів, що збільшує енергію зв'язку.

З отриманих результатів видно, що самодифузія ад-атомів біля нерівностей кристалічних поверхонь утруднена в порівнянні з гладкою поверхнею. Отже, при електрокристалізації ад-атом, що потрапив на гладку поверхню, може дифундувати по поверхні, в той час як, перебуваючи біля сходинки росту, ймовірність його дифузії помітно зменшується. При цьому можливість механізму прямого вбудовування збільшується.

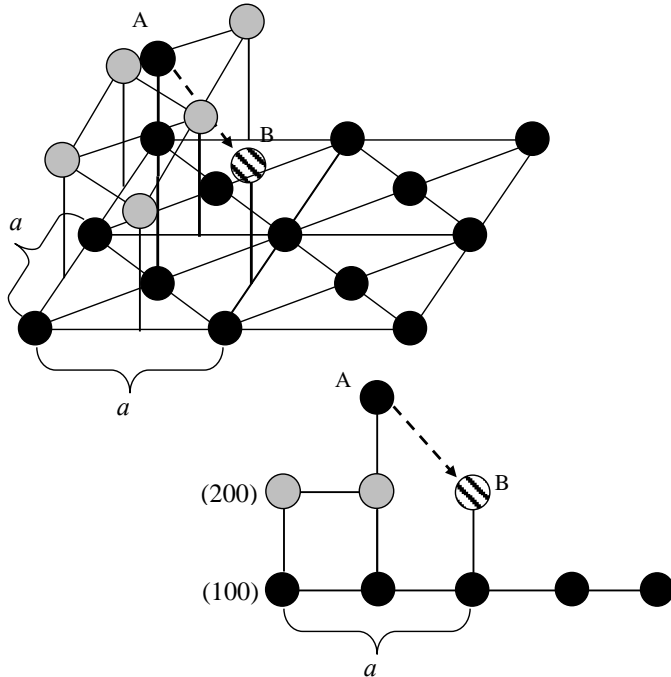


Рис. 5.11 Схема дифузії поверхнею ГЦК кристала (ад-атом, що дифундує, над сходинкою росту (200)): А – початкове положення ад-атома, В – кінцеве положення ад-атома

Розглянуто дифузію для випадку, коли дифузний ад-атом, розташований над атомною неоднорідністю у вигляді сходинки росту, переміщається по поверхні, займаючи положення в площині (200), тим самим продовжуючи зростання, і де його положення більш стійке. На рис. 5.11 наведено схему такої дифузії. У таблиці 5.12 наведено значення повної енергії кристала нікелю та міді (W) для різних положень дифузного ад-атома нікелю та міді відповідно при дифузії з положення А в В.

Таблиця 5.12

Значення повної енергії кристала нікелю та міді (W) для різних положень ад-атома, що дифундує, нікелю та міді відповідно, для різних перенапруг на підкладці

	b	$\eta=0,5$ В		$\eta=0,3$ В		$\eta=0$	
		W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ	W_{total} , eВ	E_s , eВ
Ni	0	732918,89	2,31	732917,78	1,85	732916,55	1,25
	0,2	732917,78		732916,88		732916,34	
	0,4	732917,76		732916,65		732916,20	
	0,5	732917,75		732916,50		732916,13	
	0,6	732917,69		732916,43		732916,07	
	0,8	732917,59		732916,29		732915,85	
	1	732916,58		732915,93		732915,78	
Cu		$\eta=0,2$ В		$\eta=0,1$ В		$\eta=0$	
	0	797169,95	1,61	797169,05	1,15	797168,37	0,76
	0,2	797169,40		797168,59		797168,18	
	0,4	797169,39		797168,47		797167,95	
	0,5	797169,32		797168,42		797167,89	
	0,6	797169,23		797168,35		797167,86	
	0,8	797169,05		797168,21		797167,75	
	1	797168,35		797167,89		797167,61	

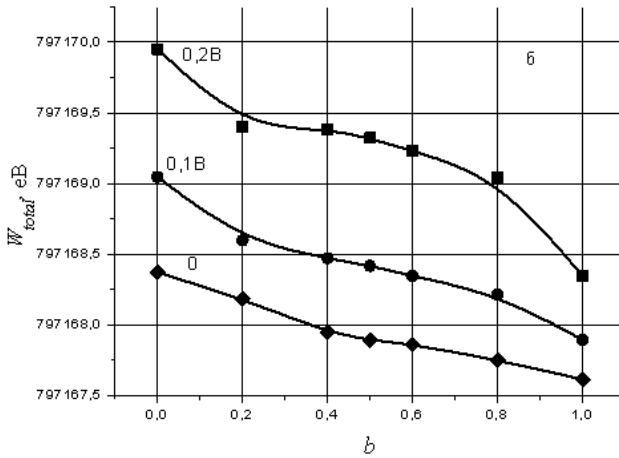
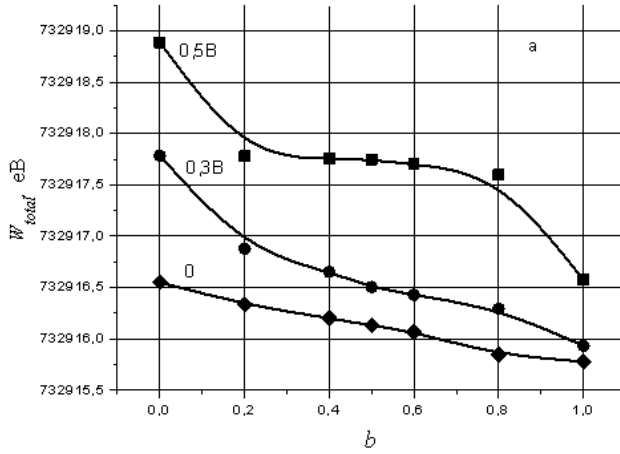


Рис. 5.12 Залежність повної енергії кристала нікелю (W_{total}) для різних положень ад-атома, що дифундує, нікелю (а) і міді (б) при дифузії з положення А (ад-атом, що дифундує, над сходинкою росту) в В

З даних, представлених у таблиці 5.12 і рис. 5.12, видно, що при такій дифузії енергія кристала в початковому (А) і кінцевому (В) станах не рівні, на відміну від усіх попередніх випадків, в яких ад-атом після дифузії по поверхні займав рівнозначне нове становище. У даному випадку ад-атом прагне зайняти

стан, у якому весь кристал матиме меншу енергію, а ад-атом матиме більшої енергією зв'язку. Така дифузія відбувається без подолання потенційного бар'єру і можлива, якщо ад-атом має енергію більшу, ніж його енергія зв'язку в положенні А. Однак отримані значення енергії кристала з початковим і кінцевим положенням ад-атома можна розглядати як значення енергії активації поверхневої дифузії з положення В у положення А.

5.4 Коефіцієнти поверхневої дифузії

Отримані значення енергії активації поверхневої дифузії (E_s) дозволяють розрахувати коефіцієнти поверхневої дифузії, використовуючи відоме рівняння Арреніуса [243]:

$$D_s = D_0 \exp(-E_s/kT), \quad (5.10)$$

де E_s – енергія активації поверхневої дифузії, k – постійна Больцмана, T – температура за Кельвіном. Під час дифузії на поверхні при електрокристалізації рівняння для коефіцієнта дифузії має вигляд [258]:

$$D_s = D_0 \exp(-E_s/E_{ad}), \quad (5.11)$$

де $E_{ad} = ze\eta$ – енергія ад-атома. Однак використання виразу (5.11) утруднено через складність визначення значень передекспоненційного множника D_0 . У таблиці 5.13 наведено значення коефіцієнтів поверхневої дифузії, розраховані з використанням значень D_0 , взятих із джерела [259].

Варто зазначити, що значення коефіцієнта поверхневої дифузії розраховувалися за виразом (5.10) для випадку, коли перенапряга на підкладці дорівнювала 0, і тоді ад-атом мав тільки енергію теплового руху. В інших випадках значення D розраховувалися за формулою (5.11). Однак можливий такий випадок, коли ад-атом, що має енергію, знаходиться на незарядженій підкладці. Це може відбуватися під час імпульсного електроосадження під час паузи між імпульсами струму. У таблиці 5.14 наведено значення коефіцієнтів

поверхневої дифузії на підкладках, коли перенапряга на них дорівнює 0, а ад-атоми мають енергію, яка залежить від η .

Таблиця. 5.13

Коефіцієнти поверхневої дифузії

Підкладка	Ад-атом, що дифундує	η , В	Напрямок	E_s , еВ	E_{ad} , еВ	D_0 , м ² /с	D_s , м ² /с
Cu	Cu	0	AB	0,16	0,025	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$
		0,1	AB	0,19	0,2		$7,57 \cdot 10^{-6}$
			AC	1,76			$3,08 \cdot 10^{-8}$
		0,2	AB	0,26	0,4		$1,04 \cdot 10^{-5}$
	AC		2,11	$1,03 \cdot 10^{-7}$			
	Zn	0	AB	0,15	0,025	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$
		0,4	AB	0,29	0,8		$2,36 \cdot 10^{-5}$
			AC	2,33			$1,84 \cdot 10^{-6}$
Fe	Fe	0	AB	0,063	0,025	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,47 \cdot 10^{-7}$
			AC	0,22			$1,48 \cdot 10^{-9}$
		0,2	AB	0,095	0,4		$7,89 \cdot 10^{-6}$
			AC	0,35			$4,19 \cdot 10^{-6}$
		0,6	AB	0,14	0,6		$7,91 \cdot 10^{-6}$
			AC	0,53			$4,16 \cdot 10^{-6}$

Порівнюючи дані, подані в таблицях 5.13 і 5.14, бачимо, що значення D_s у другій таблиці на 2÷3 порядки вище, ніж у першій. Ця обставина підтверджується експериментальними дослідженнями початкових стадій електрокристалізації. Було досліджено появу конденсованої фази плівки, що росте на підкладці.

Як об'єкт дослідження було взято систему Ni-Cu. Спостереження острівців нікелю та їхнє подальше зростання на мідній підкладці проводилося через довгофокусний мікроскоп з реєстрацією на відеокамеру. Електроосадження проводили постійним та імпульсним струмом ($f=30$ Гц, $Q=50$) в однакових умовах осадження: постійна густина струму, стандартний водний розчин

електроліту, постійна температура. Для експерименту було обрано невелику густину струму ($j=20 \text{ A/m}^2$), яка забезпечувала малу швидкість росту острівців фази нікелю. Нижче наведено фотографії початкових стадій конденсації нікелю на поверхні мідної підкладки з використанням постійного струму (рис. 5.13 а) та імпульсного струму (рис. 5.13 б), зроблені через однакові проміжки часу.

Таблиця. 5.14

Коефіцієнти поверхневої дифузії

Підкладка	Ад-атом, що дифундує	Напрямок	E_s , eV	E_{ad} , eV	D_0 , м ² /с	D_s , м ² /с
Cu	Cu	AB	0,16	0,2	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,16 \cdot 10^{-6}$
				0,4		$1,35 \cdot 10^{-5}$
		AC	1,13	0,2		$7,21 \cdot 10^{-8}$
				0,4		$1,20 \cdot 10^{-6}$
	Zn	AB	0,15	0,8	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
		AC	1,33	0,8		$6,47 \cdot 10^{-6}$
Fe	Fe	AB	0,063	0,4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,55 \cdot 10^{-6}$
				0,6		$9,01 \cdot 10^{-6}$
		AC	0,22	0,4		$5,71 \cdot 10^{-6}$
				0,6		$6,88 \cdot 10^{-6}$

З рис. 5.13 видно, що під час електроосадження імпульсним струмом швидкість росту «острівців» нікелю вище, ніж із використанням постійного струму. Це пояснюється тим, що при використанні постійного струму підкладка постійно знаходиться під певною напругою і поверхнева дифузія утруднена. У той час, як при імпульсному струмі, особливо при низьких частотах і високих шпаруватості, ад-атом під час імпульсу отримує енергію, а під час паузи коефіцієнт дифузії різко зростає і ад-атом може дифундувати по поверхні з нульовим потенціалом.

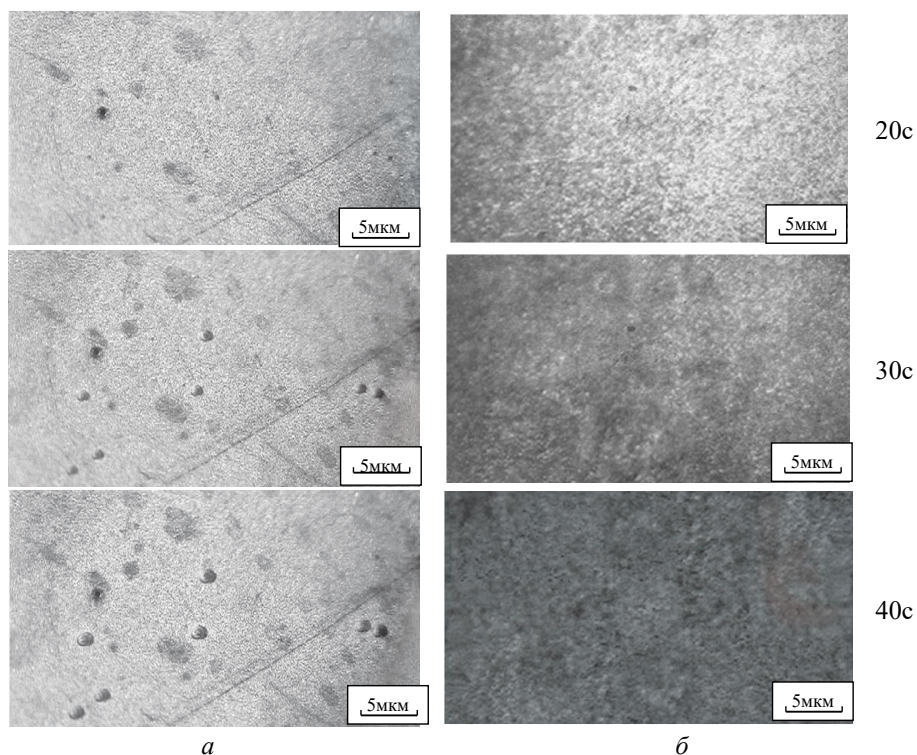


Рис. 5.13 Фотографії початкових стадій конденсації нікелю на поверхні мідної підкладки з використанням постійного (а) та імпульсного (б) струму

Залежно від енергії зв'язку ад-атома з підкладкою, яка залежить від перенапруги підкладки, при електрокристалізації може спостерігатися той чи інший механізм поверхневої дифузії. Так, наприклад, при електрокристалізації імпульсним струмом під час імпульсу можливий механізм «килима, що розгортається», а під час паузи - «перекати-поле».

5.5 Швидкість зародкоутворення за мікроскопічної теорії

У другому розділі було показано, що для опису кінетики нуклеації в адсорбованих шарах за великих перенапруг необхідно використовувати

мікроскопічну теорію. З урахуванням (2.19) було отримано вираз для швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах [260]:

$$J = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{\Delta E + E_s}{E_{ad} + kT}\right), \quad (5.12)$$

де j – густина струму, що визначається експериментально з вольт-амперної характеристики, ΔE та E_s – енергія зв'язку та енергія активації адсорбованого атома, енергія якого $E_{ad} = ze\eta$. Варто зазначити, що в початковому варіанті під експонентою в знаменнику стоїть тільки kT , тобто енергія теплового руху. У разі електрокристалізації, як згадувалося вище, необхідно до енергії теплового руху додавати ще енергію, отриману ад-атомом у зовнішньому електричному полі. Значення енергій зв'язку та активації поверхневої дифузії отримані в 2 та 4 розділах дозволяють розрахувати швидкості зародкоутворення в рамках мікроскопічної теорії.

Для зародків, які складаються з кількох атомів, необхідно враховувати їх геометрію. У розрахунках геометрія зародку врахована під час визначення енергії зв'язку. Значення енергій зв'язку та енергій активації поверхневої дифузії взято з попередніх розділів.

Розглянемо зародкоутворення нікелю на мідній підкладці, коли до активного центру підкладки, в адсорбованому шарі, приєднується один ад-атом і два ад-атоми (N), що робить такий кластер стабільним агрегатом, здатним зростати за даної перенапруги за рахунок підведення нових ад-атомів.

У табл. 5.15 наведено значення ΔE , E_s та швидкість зародкоутворення (J_{theor}) розрахована за формулою (5.12). Наведено для порівняння значення швидкості зародка (J_{theor}^*), отримані в рамках макроскопічної теорії зародкоутворення і експериментальне значення, отримане виходячи з розміру зерен.

З таблиці видно, що значення швидкості зародкоутворення розраховані в рамках мікроскопічної теорії для зародка, що містить тільки один атом, за виразом (5.12) ближчі до експериментальних результатів. Це також доводить

справедливість механізму прямого вбудовування, який відбувається за великих перенапруг. У той час, як для зародка, що містить два атоми, значення J_{theor} набагато гірше узгоджуються з експериментом.

Таблиця 5.15

Швидкість зародкоутворення нікелю на мідній підкладці ($\eta=0,5$ В)

N	ΔE , eV	E_S , eV	J_{theor} , $\text{M}^{-2} \text{c}^{-1}$	J_{theor}^* , $\text{M}^{-2} \text{c}^{-1}$	J_{exp} , $\text{M}^{-2} \text{c}^{-1}$
1	10,9	0,53	$4,54 \times 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{14}$	$(8,4 \pm 1,2) \cdot 10^{16}$
2	13,57		$3,36 \times 10^{14}$		

Таблиця 5.16

Швидкості зародкоутворення на мідній та залізній підкладках

Підкладка	Ад-атом	ΔE , eV		E_S , eV		J_{theor} , $\text{M}^{-2} \text{c}^{-1}$	
		η , В		η , В		η , В	
Cu	Cu	4,2	6,6	0,19	0,26	$9,1 \times 10^{11}$	$1,11 \times 10^{13}$
		0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
	Ni	6,6	11,9		0,53		$1,25 \times 10^{15}$
		0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
	Zn	4,3	7,5		0,3		$1,82 \times 10^{16}$
		0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
Fe	3,8	6,1		0,35		$6,72 \times 10^{15}$	
	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	
Fe	Cu	2,5	3,5		0,52		$1,35 \times 10^{16}$
		0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
	Ni	4,9	8		0,7		$5,22 \times 10^{16}$
		0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
	Zn	2,8	5,1		0,43		$3,12 \times 10^{17}$
		0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4
	Fe	5	7,8	0,095	0,14	$1,11 \times 10^{13}$	$5,59 \times 10^{14}$
		0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3

У табл. 5.16 наведено значення швидкості зародкутворення для різних ад-атомів на мідних і залізних підкладках, розраховані в рамках мікроскопічної теорії зародкоутворення за виразом (4.15). З таблиці видно, що за великих пересичень розрахункові і експериментальні значення задовільно узгоджуються.

РОЗДІЛ 6

РОБОТА ПЕРЕХОДУ АД-АТОМА З ПЕШ НА ПОВЕРХНЮ ПІДКЛАДКИ

6.1 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на власні підкладки

При електролітичному осадженні утворення та зростання відбувається шляхом приєднання одиночних атомів до кристалітів. Тоді процес утворення та розростання зародку необхідно розглядати, як деякі елементарні роботи (роботи переходу) ад-атомів на підкладку. Перехід ад-атомів відбувається з ПЕШ і залежить від стану підкладки: кристалографічної орієнтації граней кристалітів, дефектності підкладки та потенціалу на ній [261], [262]. Ймовірність (W) приєднання ад-атома до кристала з урахуванням кристалографічного напрямку експоненційно залежить від енергії зв'язку атома (ΔE) у цьому положенні. Нова фаза зростає за допомогою приєднання атомів у місцях, де це супроводжується найбільшим вирашем енергії, тобто, де більша ймовірність приєднання атомів. Чим більше виявиться сусідів у ад-атома, тим більше виявиться вираш енергії зв'язку його з кристалом і тим ймовірніше, що саме в цьому місці він приєднається до кристала.

Відповідно до кристалохімічної теорії електрокристалізації [263] – [265] формування кристалітів відбувається шляхом утворення двовимірних зародків. Очевидно, що з найбільшою швидкістю утворюватимуться ті зародки, для яких робота A_{hkl} є найменшою.

Вираз роботи утворення A_{hkl} будь-якого типу двовимірного зародку на індіферентній підкладці має такий вид [265]:

$$A_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{ze\eta + \psi_0 - C_{hkl}}, \quad (6.1)$$

де B_{hkl} і C_{hkl} – коефіцієнти, z – заряд ад-атома, e – заряд електрона, η – перенапруга, ψ_0 – робота відриву атома від поверхні кристала.

Робота утворення двовимірних зародків на власній підкладці визначається за такою формулою:

$$A = \frac{B_{hkl}}{ze\eta}, \quad (6.2)$$

так як в цьому випадку $\psi_0 = C_{hkl}$.

6.1.1 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на атомарно-гладку поверхню підкладки

Робота утворення зародка обумовлена теплотою фазового переходу 1-го роду. Відомо, що робота утворення зародка на підкладці, має вигляд [262]:

$$A = \frac{b(S_g - S_{kp})^2 T^2}{ze\eta N_a^2}, \quad (6.3)$$

де S_g та S_{kp} – зміна ентропії в газовій фазі та ентропія плавлення відповідно; T – температура переходу; z – заряд іона; e – заряд електрона; η – перенапруга; b – коефіцієнт, що залежить від кристалографічного напрямку (hkl). У роботі [266] нами було запропоновано розглядати процес електрокристалізації, як процес перетворення «пар - тверде тіло», тобто, минаючи рідку фазу. Це дозволило привести формулу (6.1) до такого виду:

$$A^* = \frac{b \left(\frac{TL_s}{3N_a T_s} \right)^2}{ze\eta}, \quad (6.4)$$

де L_s – питома енергія сублимації; T_s – температура сублимації; N_a - стала Авогадро; T – кімнатна температура. Однак формули (5.3) та (5.4) мають ряд недоліків, зокрема, у визначенні константи b , яка відповідає за різні кристалографічні напрямки (hkl). Розвиток методів квантової механіки, квантової хімії, обчислювальної техніки та відповідного програмного забезпечення дають можливість зараз розраховувати термодинамічні параметри

фазового переходу, зокрема, ентропію. Це дозволило нам отримати новий вираз для розрахунку роботи вбудовування ад-атома в кристалічні ґрати підкладки:

$$A = \frac{\Delta S^2 T^2}{ze \eta N_a^2}, \quad (6.5)$$

де ΔS - зміна ентропії при вбудовуванні ад-атома в кристалічні ґрати підкладки.

За допомогою пакету квантово-механічних програм Gaussian03 було проведено термодинамічний аналіз згаданого вище процесу та обчислення ентропії за формулою (3.4).

Зміну ентропії розраховували під час переходу ад-атома з ПЕШ на поверхню підкладки за потенціостатичних умов електрокристалізації. У якості підкладки вибиралися грані монокристала ГЦК (100), (110) та (111). Потенціал підкладки відповідав значенням, які реалізуються за реальних умов електроосадження, температура була постійною і дорівнювала 295 К.

Зміну ентропії під час переходу ад-атома з ПЕШ на поверхню підкладки (ΔS) розраховували за такою формулою:

$$\Delta S = S_{ad} + S_{subs} - S_{ad+subs}, \quad (6.6)$$

де S_{ad} – ентропія окремого ад-атома, S_{subs} – ентропія підкладки та $S_{ad+subs}$ – ентропія комплексу ад-атома з підкладкою.

На рис.6.1 схематично показаний перехід ад-атома металу з ПЕШ на атомарно-гладку поверхню підкладки.

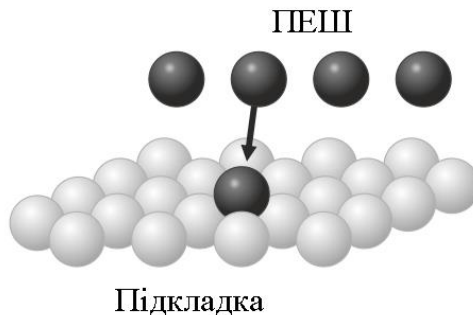


Рис. 6.1 Схематичне зображення переходу ад-атома з ПЕШ на поверхню підкладки

У таблиці 6.1 наведено результати розрахунку зміни ентропії (ΔS) та роботи (A) під час переходу ад-атомів нікелю та міді з ПЕШ на власні підкладки (площина (100)). Робота розраховувалась через зміну ентропії за формулою (5.5) та для порівняння за (5.4) (A^*). Іони міді та нікелю мали валентність, рівну 2; температури сублімації: $T_{Cu}=2560$ К; $T_{Ni}=2915$ К; питома енергія сублімації: $L_{Cu}=341,2$ кДж/моль, $L_{Ni}=429,6$ кДж/моль, $b=1,52$ [4]. З таблиці видно, робота переходу з ПЕШ на поверхню катода зменшується зі збільшенням перенапруги, що добре узгоджується з результатами інших дослідників [223], [224], [226], [227], [241], [242], [267]. Однак значення, розраховані за формулами (6.4) та (6.5), різняться на порядок. Це можна пояснити тим, що у формулі (6.4) взято аналог енергії зв'язку – енергія сублімації, що і вносить похибку. Крім того, значення, розраховані за виразом (6.5), це значення переходу ад-атома на гладко атомарну поверхню, які мають максимальні значення.

Таблиця 6.1

Зміна ентропії та робота переходу ад-атомів нікелю та міді з ПЕШ на власні підкладки

Метал	S_{ad} , Дж/ /(моль К)	η , В	S_{subs} , Дж/ /(моль К)	$S_{ad+subs}$, Дж/ /(моль К)	ΔS , Дж/ /(моль К)	A , 10^{-19} Дж	A^* , 10^{-19} Дж
Cu	166,41	0,1	680,65	669,68	177,38	2,41	0,228
		0,2	676,81	671,08	172,14	1,13	0,12
Ni	159,98	0,3	702,33	704,11	158,21	0,64	0,094
		0,5	691,94	699,23	152,69	0,35	0,056

При дослідженні залежності потенціалу на катоді від часу було виявлено, що на початкових стадіях потенціал на катоді зростає від рівноважного (φ_0) до максимального (φ_{max}), потім спадає до значення, що встановилося (φ_{st}), за якого

безпосередньо і відбувається зростання плівки. На рис. 6.2 представлена така залежність, отримана при електроосажденні міді.

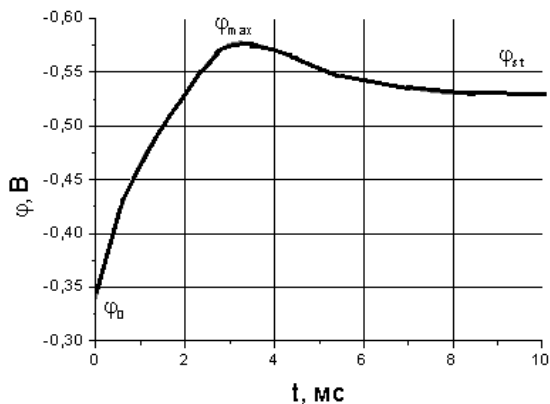


Рис. 6.2 Залежність потенціалу на катоді від часу, отримана при електроосажденні міді із сульфатного електроліту

Основною величиною, що відповідає за початкові стадії кристалізації, є максимальна перенапряга на катоді, яка визначається як $\eta_{max} = \varphi_{max} - \varphi_0$. Можна припустити, що додаткова перенапряга на катоді обумовлена витратами енергії для утворення центру кристалізації на підкладці. Надалі робота переходу ад-атома з ПЕШ зменшується, що й призводить до зниження потенціалу до певного значення.

6.1.2 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на атомарно-шорстку поверхню підкладки

Розглянемо перехід ад-атома з ПЕШ на поверхню монокристала, де є атоми. На рис. 6.3 показані такі переходи, коли ад-атом вбудовується в кристалічну решітку підкладки, маючи у своєму оточенні 1 атом (а), 2 атома (б) і 3 (в).

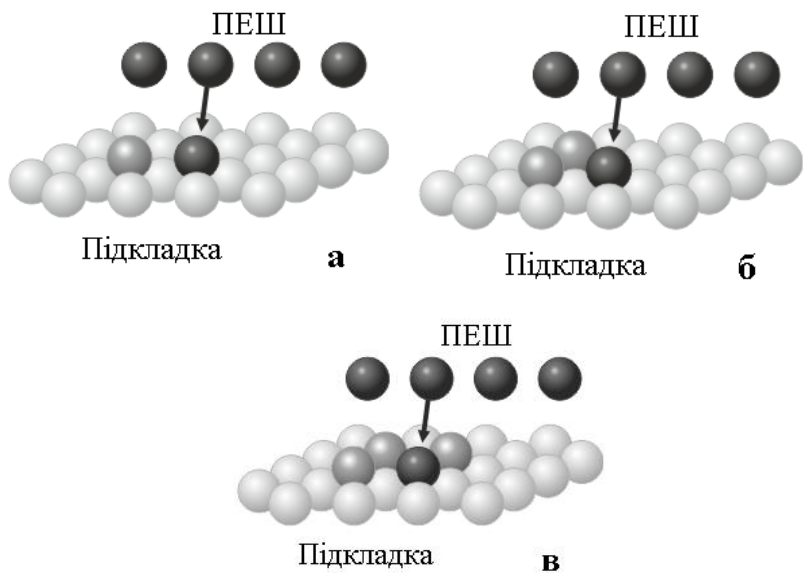


Рис. 6.3 Схематичне зображення переходу ад-атома з ПЕШ на атомно-шорстку поверхню підкладки

У таблиці 6.2 наведено результати розрахунку роботи переходу ад-атомів нікелю та міді на шорстку поверхню за різних потенціалів підкладок.

З таблиці видно, що при осадженні на атомарно-шорстку поверхню робота переходу зменшується: для міді (0,1 В) з $2,41 \times 10^{-19}$ Дж до $0,29 \times 10^{-19}$ Дж; для нікелю (0,5В) з $0,35 \times 10^{-19}$ Дж до $0,047 \times 10^{-19}$ Дж. Ці значення вже добре узгоджуються з даними розрахунку за формулою (5.4), $0,228 \times 10^{-19}$ Дж та $0,056 \times 10^{-19}$ Дж відповідно. Формула (6.4) дозволяє розрахувати роботу утворення зародку, який, згідно з макроскопічними уявленнями про нуклеацію, повинен мати деяке критичне значення атомів. Однак, як було показано в розділі 2, електрокристалізація нікелю або міді на власних підкладках відбувається без утворення критичного зародка. Тому у нашому випадку робота переходу з ПЕШ на підкладку є роботою утворення зародку.

Таблиця 6.2

Значення роботи переходу ад-атомів нікелю та міді на шорстку поверхню
за різних потенціалів підкладок

Метал	Число атомів на поверхні	S_{ad} , Дж/ / (моль К)	η , В	S_{subs} , Дж/ / (моль К)	$S_{ad+subs}$, Дж/ / (моль К)	ΔS , Дж/ / (моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Cu	1	166,41	0,1	873,54	887,94	152,01	1,77
			0,2	867,11	884,91	148,61	0,85
	2		0,1	882,63	936,45	112,59	0,97
			0,2	864,45	927,37	103,49	0,41
	3		0,1	887,94	992,45	61,91	0,29
			0,2	884,91	990,23	61,09	0,14
Ni	1	159,98	0,3	704,11	730,01	134,08	0,46
			0,5	674,09	703,99	130,08	0,26
	2		0,3	708,82	768,12	100,68	0,26
			0,5	706,14	766,91	99,21	0,15
	3		0,3	716,84	820,40	56,42	0,081
			0,5	715,43	819,88	55,53	0,047

6.1.3 Робота переходу ад-атома з ПЕШ на індиферентні підкладки

Вираз роботи A_{hkl} на індиферентних підкладках (5.1), зручно переписати так [268]:

$$A_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{ze\eta + A}, \quad (6.7)$$

де $A = \psi_0 - C_{hkl}$. За $A > 0$, W_{hkl} набуває мінімального значення, за $A < 0$, W_{hkl} зростає і нуклеація уповільнюється. Робота відриву атомів на гранях ГЦК грат залежить від щільності розміщення атомів на гранях. Отже, можна припустити, що в тих місцях, де грати розширені (тобто щільність розміщення атомів нижче),

робота відриву зменшується, і робота утворення повинна збільшувати своє значення, і навпаки, в місцях грані, де грати стиснуті – зменшувати своє значення. Зміна $W_{\text{вкл}}$ може призвести до зміни зародків, що утворюються, тобто. на деформованих ділянках граней кристаліта відбудеться некогерентне зародоутворення, але в гранях (111) можуть утворитися двійники [126], [269] – [271].

Зародження на деформованих підкладках можна спостерігати, коли власна плівка, що росте, є підкладкою для осаджуваних ад-атомів. Відомо [126], [214], [218], [272], [273], що електроосаджені плівки мають сильно дефектну структуру. Це, в першу чергу, позначається на періоді кристалічних ґрат, який може, як збільшувати своє значення за рахунок впроваджених атомів, насамперед водню [273], [274], так і зменшувати значення за рахунок точкових та лінійних дефектів [272], [274]. У таблиці 6.3 наведено результати дослідження періоду ґрат електроосаджених металевих плівок.

З таблиці видно, що жорсткі режими осадження призводять до зменшення періоду кристалічної решітки, що пов'язано з великою густиною точкових і лінійних дефектів. Перевірку цього факту було проведено на прикладі розрахунку роботи переходу для нікелю та міді, які мали деформовану підкладку, як у бік розтягування, так і у бік стиснення. У таблиці 6.4 наведено результати розрахунку ентропії та роботи переходу на власну деформовану підкладку.

Так само характерним прикладом є електроосадження ад-атомів нікелю на мідну підкладку. При епітаксійному зростанні нікель продовжує кристалічну решітку міді, що має період 0,3615 нм (для нікелю 0,3524 нм), тобто. для ад-атомів нікелю грати міді сильно деформовані у бік розтягування. Енергія зв'язку ад-атомів нікелю менша, ніж для міді з мідною підкладкою за однакового потенціалу (рис. 6.2). У таблиці 6.5 наведено значення зміни ентропії та роботи переходу ад-атома нікелю на мідну підкладку. Для коректного порівняння потенціал підкладки брали таким, як і для осадження міді при 0,1 В і 0,2 В. Дані до розрахунку у попередніх таблицях.

Таблиця 6.3

Період кристалічної решітки електроосаджених металевих плівок за різних умов осадження

Метал		Тип решітки	a , нм	ρ , см ⁻²
Ni	монокристал	ГЦК	0,3524	---
	Постійний струм		0,3520	2×10^{11}
	Імпульсний струм: $f=10\text{Гц}$, $Q=32$		0,3516	10^{12}
Cu	монокристал	ГЦК	0,3615	---
	Постійний струм		0,3613	3×10^9
	Імпульсний струм: $f=50\text{Гц}$, $Q=32$		0,3611	7×10^{10}
Fe	монокристалл	ОЦК	0,2866	---
	Постійний струм		0,2868	8×10^{10}
	Імпульсний струм: $f=30\text{Гц}$, $Q=16$		0,2861	7×10^{11}
Co*	монокристал	ГПУ	0,4089	---
	Постійний струм		0,4115	3×10^{10}
	Імпульсний струм: $f=30\text{Гц}$, $Q=32$		0,4045	$1,1 \times 10^{11}$

* для кобальта параметр c

Таблиця 6.4

Зміна ентропії та робота переходу ад-атомів нікелю та міді з ПЕШ на власні деформовані підкладки

Метал	S_{ad} , Дж/ / (моль К)	η , В	a , нм	S_{subs} , Дж/ / (моль К)	$S_{ad+subs}$, Дж/ / (моль К)	ΔS , Дж/ / (моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Cu	166,41	0,2	0,3618	682,15	673,05	175,51	1,18
			0,3611	670,72	670,29	166,84	1,06
Ni	159,98	0,5	0,3527	699,82	702,52	157,28	0,38
			0,3520	683,23	696,54	146,57	0,33

Зміна ентропії та робота переходу ад-атомів нікелю з ПЕШ на мідну підкладку

Метал	η , В	ΔS , Дж/(моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Ni→Cu	0,1	194,36	2,89
	0,2	188,17	1,36

Дані, наведені у таблицях 6.4 та 6.5, повністю підтверджують вищеописані припущення та ще раз доводять справедливність та правомірність квантово-механічних розрахунків для розрахунку характеристик процесу нуклеації. Відомо [265], що відносну ймовірність формування зародків у даному кристалографічному напрямку за даної перенапруги можна розрахувати як:

$$W_{hkl} = \frac{\exp\left(-\frac{A_{hkl}}{kT}\right)}{\sum_{hkl} \exp\left(-\frac{A_{hkl}}{kT}\right)}, \quad (6.8)$$

де A_{hkl} – робота утворення зародку у певному кристалографічному напрямі. За умови нормування:

$$\sum_{hkl} W_{hkl} = 1. \quad (6.9)$$

За даним алгоритмом були розраховані W_{hkl} для низки кристалографічних напрямів, які експериментально спостерігаються при електроосаженні плівок міді та нікелю. На рис. 6.4 наведено залежності для низки кристалографічних напрямків. З рисунку видно, що за малих значень катодної перенапруги ймовірність утворення зародків з малими кристалографічними індексами менше, ніж ймовірність із великими індексами. Зі збільшенням перенапруги, ймовірність утворення зародків із малими кристалографічними індексами збільшується, а з більшими – зменшується. Однак, у межах реалізованих перенапруг, ймовірність утворення зародків з великими кристалографічними

індексами залишається набагато більшою, ніж ймовірність утворення зародків з малими індексами.

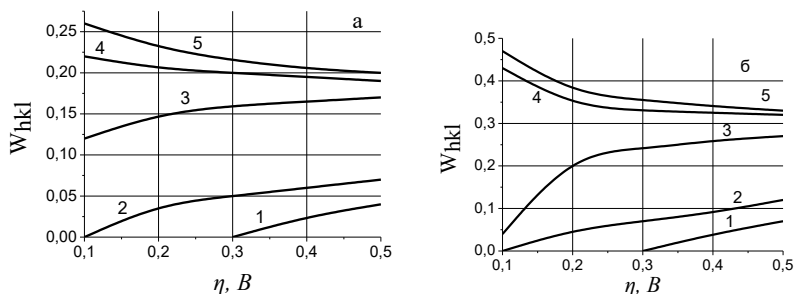


Рис. 6.4 Залежність відносної ймовірності формування зародків за даної перенапруги для міді (а) і нікелю (б) для кристалографічних напрямків: 1 - [111]; 2 - [100]; 3 - [100]; 4 - [210]; 5 - [211]

6.2 Робота переходу при лазерно-стимульованому електроосадженні

Дослідження структури металів і сплавів, отриманих лазерно-стимульованим електроосадженням, показали, що на формування структури істотно впливають умови електролітичного осадження. Так застосування лазерного випромінювання у процесі електроосадження дозволило отримати більш рівноважну структуру: збільшити розмір блоків мозаїки, зменшити густину дислокацій [132] – [136], [275] – [280]. Крім того, застосування ЛСО дозволило отримати локальне осадження металу, коли електроосадження відбувається в основному в зоні дії лазерного випромінювання [135], [281] – [284].

На рис. 6.5 наведено фотографії локального осадження нікелю в зоні дії нерухомого променя і підкладки та цинку під час переміщення підкладки відносно нерухомого променя. Залежно від перенапруги та швидкості переміщення підкладки, можна домогтися, що осадження відбувалося лише у зоні опромінювання.

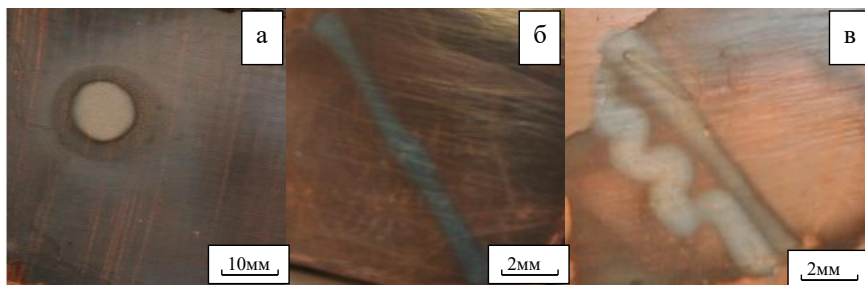


Рис. 6.5 Фотографії локального осадження нікелю (а) та цинку (б, в):

а - локальне осадження нікелю, промінь лазера нерухомий; *б* - локальне осадження цинку, підкладка переміщувалась під лазерним променем

У роботах [132], [135] наведено результати дослідження спектрів водяних розчинів електролітів. Встановлено, що в ІЧ діапазоні випромінювання водні розчини електролітів нікелювання та цинкування мають низький коефіцієнт пропускання: на довжині хвилі випромінювання газорозрядного CO₂ лазера ($\lambda=10600$ нм) коефіцієнт пропускання становить 10%, твердотільного рубінового лазера ($\lambda=694$ нм) – 58%. Але завдяки сильному локальному розігріву, тобто. високому температурному градієнту прикатодної області при опромінюванні джерелом з досить високою потужністю випромінювання, має місце не тільки ефект мікрозмішування, але і локальне кипіння водного розчину електроліту, що значно посилює процес електроосадження в області опромінювання катодної поверхні.

Один із механізмів локального осадження може бути пояснений у термодинамічному підході до процесу електрокристалізації. Електроосадження відбуватиметься в тих місцях катодної поверхні, для яких робота утворення зародка буде меншою. Наявність області термічного впливу (ОТВ) у прикатодній поверхні, що обумовлене взаємодією лазерного випромінювання з розчином електроліту, сприяє зміні температури на фронті фазового переходу, і це має вплинути на термодинаміку даного переходу. Визначення температури в ОТВ було проведено за допомогою мідь – константанової термопари. Для цього на фіксованій глибині в області прикатодної проводили вимірювання температури радіально через ОТВ (рис. 6.6).

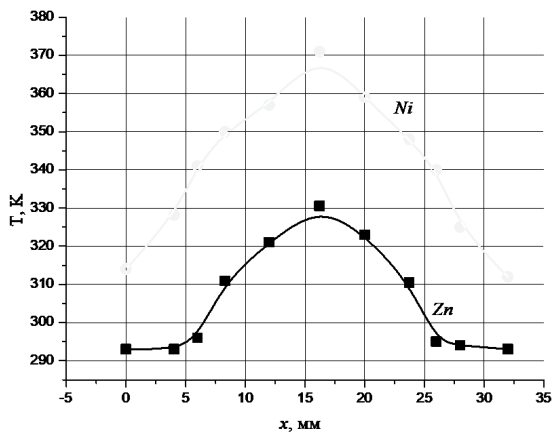


Рис. 6.6 Розподіл зміни температури в ОТВ

Вимірювання показали, що нагрівання центральної області термічного впливу склало 371 К для нікелю і 330 К для цинку, кімнатна температура 293 К. На рис. 6.7 та 6.8 наведено вольт-амперні залежності для різних температур.

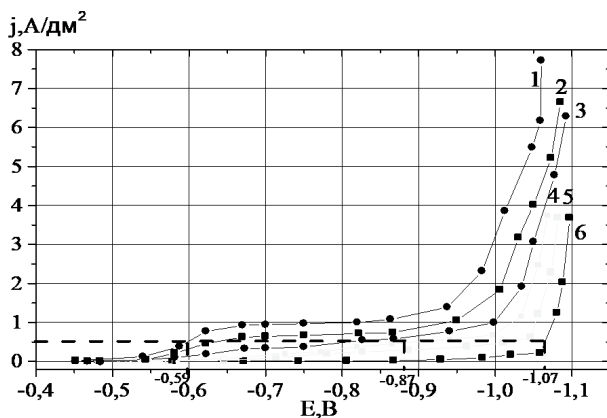


Рис. 6.7 Вольт-амперні залежності, отримані в сульфатному електроліті нікелювання: при ЛСО ($\lambda=10,6$ мкм): 1- $\omega=3,2 \times 10^5$ Вт/м², 2- $\omega=8 \times 10^3$ Вт/м², 3- $\omega=3,2 \times 10^3$ Вт/м²; при постійному струмі: 4 - $T=351$ К; 5 - $T=328$ К; 6 - $T=293$ К

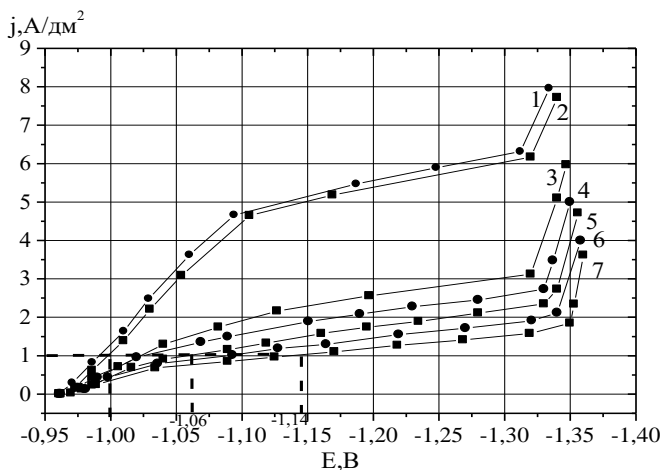


Рис. 6.8 Вольт-амперні залежності, отримані в сульфатному електроліті цинкування: при ЛСО ($\lambda=694$ нм): 1- $\omega=95 \times 10^7$ Вт/м²; 2- $\omega=70 \times 10^7$ Вт/м²; 3- $\omega=10 \times 10^7$ Вт/м²; 4- $\omega=8 \times 10^7$ Вт/м²; при постійному струмі: 5 - $T=356$ К; 6 - $T=324$ К; 7 - $T=293$ К

З поданих залежностей видно, що зі збільшенням температури відбувається збільшення густини струму. Ця обставина може свідчити про зміну багатьох факторів: зменшення в'язкості водного розчину, збільшення швидкості руху іонів і т.д. Одним із важливих факторів, що впливають на нуклеацію, є робота утворення зародку, або, у нашому випадку, робота переходу. Розрахунок роботи за формулою (6.4) для ЛСО нікелю, $0,078 \times 10^{-19}$ Дж та $0,047 \times 10^{-19}$ Дж, для потенціалів 0,3 В та 0,5 В, відповідно. У той час як відповідні значення для осадження нікелю без ЛСО рівні $0,094 \times 10^{-19}$ Дж і $0,056 \times 10^{-19}$ Дж. Згідно з проведеними розрахунками, робота утворення зародків при потенціостатичному лазерно-стимульованому режимі електроосадження нікелю в 1,2 рази менше роботи струмі.

Роботу в ОТВ для різних температур обчислювали за виразом (6.5). Для цього знаходили зміну ентропії ΔS під час переходу ад-атомів нікелю з ПЕШ на

мідну поверхню (площина (100)). У таблиці 6.6 наведено результати розрахунку зміни ентропії (ΔS) та роботи (A) такого переходу.

Таблиця 6.6

Зміна ентропії та робота переходу ад-атомів нікелю з ПЕШ на мідну підкладку за різних температур

T, K	$S_{ad},$ Дж/ /(моль К)	η, V	$S_{subs},$ Дж/ /(моль К)	$S_{ad+subs},$ Дж/ /(моль К)	$\Delta S,$ Дж/ /(моль К)	$A \times 10^{19},$ Дж
293	159,98	0,3	702,33	704,11	158,21	0,64
		0,5	691,94	699,23	152,69	0,35
371	170,83	0,3	758,52	853,68	75,67	0,23
		0,5	744,45	849,47	65,81	0,103

З таблиці видно, що робота переходу ад-атомів нікелю з ПЕШ на поверхню катода при ЛСО в центрі ОТВ в середньому зменшується в 2,5 рази. Ця обставина, поряд з пандематорними силами та збільшенням енергії ад-атомів, пояснює локальне (в зоні дії лазерного променя) електроосадження металів.

6.3 Формування аксіальної текстури при електрокристалізації металів

Сучасні вимоги до металевих покриттів і плівок призводять до створення функціональних матеріалів з прогнозованими фізичними властивостями, багато з яких є структурночутливими і залежать від типу кристалічних ґрат, розміру кристалітів, їх орієнтування у просторі. При цьому багато уваги приділяється текстурі металевих плівок.

Умови електролітичного осаження сприяють утворенню плівок переважної орієнтації кристалітів [285]. Кристаліти ростуть таким чином, що одна з їх граней розташовується перпендикулярно до підкладки або вздовж напрямку струму на катоді, за якого певний кристалографічний напрямок $[hkl]$ у

більшості кристалітів перпендикулярний до підкладки. Лінія перетину таких граней представляє вісь аксіальної текстури. Залежно від умов осадження нею може бути одна чи кілька кристалографічних вісей [286].

Реальне металеве покриття складається з багатьох кристалітів, однотипно збудованих, але по-різному орієнтованих у просторі. За деяких умов утворення полікристалічного тіла та його подальшої обробки можливе виникнення певної орієнтації кристалів (текстури). При цьому кристаліти вибудовуються так, що в розташуванні їх елементарних кристалографічних комірок настає відносний загальний порядок. Один із кристалографічних напрямів багатьох кристалів стає паралельним деякому загальному напрямку, яке називається віссю текстури. У полікристалічному тілі може бути кілька різних орієнтувань кристалітів. І тут для кожної групи кристалітів існуватиме своя вісь текстури [287]. Виникнення текстур може бути зумовлене різними причинами. Відповідно до цього виникають текстури зростання, деформації, текстури рекристалізації. Згідно [287] у разі кристалічних зерен різняться: а) аксіальна текстура, тобто наявність переважного напрямку одного з трансляційних векторів; б) плоска текстура - наявність переважної площини одного з векторів; в) повна текстура, тобто плоска текстура з додатковим переважним напрямком у цій площині другого трансляційного вектора.

У електролітичних плівках найчастіше зустрічаються аксіальні текстури зростання [288]. Текстура електролітичних плівок значною мірою визначає механічні, електричні та магнітні властивості. При дослідженні кращих орієнтувань в гальванічних плівках можна отримати інформацію про реальні перенапруги осадження, а в деяких випадках - механізм електроосадження. На текстуру електролітичного покриття впливає орієнтуюча дія катода, спрямовані сили прикладеного електричного поля та умови в електролітичній ванні [288]. Кристалічні орієнтування електролітичних плівок, що спостерігаються у залежності від умов осадження, дуже різноманітні, та систематизація їх становить великі труднощі. Довгий час питання визначення переважної орієнтації при електроосадженні було основним щодо вивчення залежності текстур від умов

осадження. Надалі велика увага приділялася також дослідженню механізму розвитку текстур у металевих плівках [288] – [292]. У роботі [293] робиться висновок, що віссю текстури при електролітичному осадженні нікелю є напрям найбільш швидшого зростання кристалітів. Швидкість їх зростання визначається головним чином величиною густини струму, яка, своєю чергою, характеризує кількість металу, що виділяється в одиницю часу на одиниці поверхні катода. За більш високих густин струму швидкість осадження більша і створюються умови для зростання граней з меншою поверхневою енергією. Однак утворення текстури з віссю [110] за низьких густин струму не може пояснити механізм виникнення орієнтації. Основними чинниками, які впливають процес зростання плівок, є швидкість надходження катіонів через дифузний шар до поверхні катода, товщина цього шару, швидкість розряду катіонів, наявність на поверхні катода адсорбційних шарів. Коли швидкість доставки іонів металу до катода більша за швидкість їх розряду, плівки ростуть таким чином, що грані з найбільш щільною упаковкою атомів (грані низьких індексів) розташовуються паралельно поверхні підкладки. Якщо ж швидкість доставки іонів до катода недостатня, прикатодний шар збіднюється іонами металів, що розряджаються, і кристали у покритті ростуть так, що найбільш щільноупаковані площини розташовуються перпендикулярно поверхні катода.

Процес геометричного відбору у зростаючому агрегаті кристалів та теорія геометричного відбору описані у роботах [289], [290]. Показано, що за умов, коли фронт зростання покриття нестійкий, швидкість підведення речовини більше до вершин зерен, що виступають, тому вони ростуть швидше за інші, в результаті утворюються текстури, віссю яких є напрям найбільш довгої просторової діагоналі кристала. В умовах стійкості (наприклад, коли мікророзподіл струму визначається доставкою електронів через тверду фазу до межі розділу плівка - розплав), найбільш швидко ростуть найпоглибленіші ділянки покриття. У результаті розвиваються текстури, віссю яких є напрям від центру кристала до його найближчої грані; у ГЦК ґратах такими площинами є площини {111}, тобто утворюється текстура з віссю [111]. Проте теорія

геометричного відбору неспроможна пояснити виникнення основний текстури (текстури зростання) зі збільшенням товщини осаду, оскільки передбачає, що зародження кристалів відбувається на основі, а у процесі зростання збільшується лише їх розмір. Отже, теорією геометричного відбору можна пояснити формування текстури стовпчастих плівок. Нині у низці публікацій орієнтація кристалітів пов'язують із роботою утворення двовимірних зародків кристалографічних граней на поверхні катода [291], [292]. Для тієї грані грати, для якої робота утворення двовимірних зародків найменша, швидкість утворення двовимірних зародків найбільша, тобто дана грань визначатиме переважну орієнтацію кристала.

У роботі [294] запропоновано механізм утворення текстури в електролітичних покриттях, згідно з яким текстуровання відбувається за допомогою акомодатійного укрупнення зерен (субзерен) основного текстурного компонента за рахунок їх коалесценції, а також за рахунок коалесценції сусідніх зерен основного та інших компонентів текстури із зникненням зі зростанням електролітичного покриття. Цей механізм може пояснити формування текстури крупнокристалічного покриття, у якому великі зерна складаються з субзерен. Однак цей механізм не може пояснити формування текстури дрібнодисперсного покриття, що складається з блоків-кристалітів. У роботі [295] розроблена термодинамічна модель текстуроутворення електролітичних покриттів. Визначальними факторами процесу формування текстури є термодинамічні фактори: на стадії утворення зародків основного текстурного компонента - зерногранична енергія (при дрібнокристалічній структурі безладного компонента) або поверхнева енергія (при крупнокристалічній структурі), від співвідношення яких залежить вісь текстури, а на стадії зростання зерен основного текстурного компоненту - об'ємна енергія, що впливає на ступінь досконалості текстури.

Більшість робіт [286] – [292], з теорії текстуроутворення в електроосаджених плівках, так чи інакше пов'язані з роботою [262], яка дозволяє передбачити умови, за яких очікується поява текстури із заданим напрямом.

Головним положенням цієї теорії є те, що основним чинником, який визначає вісь переважної орієнтації, є перенапруга кристалізації. Так як при електроосаженні перенапруга кристалізації еквівалентна пересиченню, то перенапруга кристалізації визначає тип двовимірного зародку, який утворюється за відповідних умов кристалізації. Звідси випливає, що основним положенням теорії є те, що двовірний зародок визначає аксіальну текстуру, яка не змінюється за подальшого зростання плівки.

Однак проведені нами дослідження аксіальної текстури електроосаджених плівок нікелю та міді показали, що їх текстура не постійна, а змінюється у залежності від товщини плівки за інших рівних умов отримання [296]. Використовували режими електроосадження на постійному та імпульсному струмі, в яких середня густина струму (j) підтримувалась 0,5 А/дм² для нікелювання і 4 А/дм² для отримання плівок міді. Варто зазначити, що отримувані плівки мали стовпчасту структуру у поперечному перерізі. На рис. 6.9 та 6.10 наведені відповідні текстурограми для плівок нікелю та міді, отриманих на постійному струмі, зняті при різних товщинах.

З текстурогам видно, що для всіх металів відбувається зміна текстури, причому спостерігається така закономірність: чим менше товщина металевої плівки, тим текстура має більші кристалографічні індекси $[hkl]$, зі збільшенням товщини – кристалографічні індекси напрямів мають менші значення. У таблиці 6.7 наведено результати дослідження аксіальної текстури плівок нікелю та міді залежно від їх товщини.

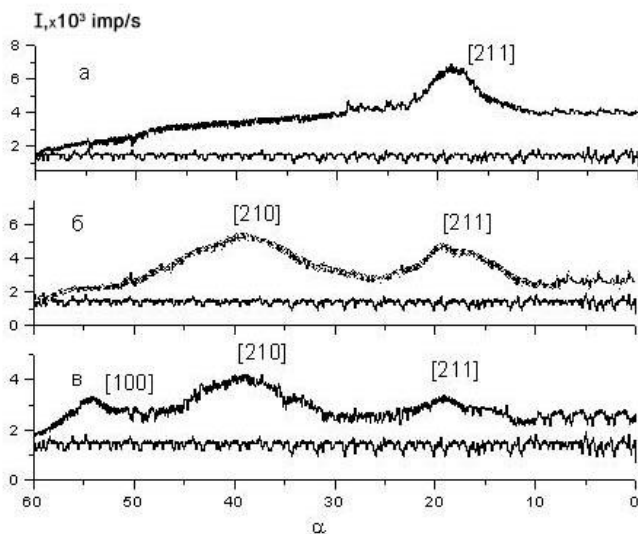


Рис. 6.9 Зміна аксіальної текстури нікелевих плівок, отриманих імпульсним струмом залежно від їх товщини у процесі зростання: а – 0,5 мкм; б – 10 мкм; в – 20 мкм

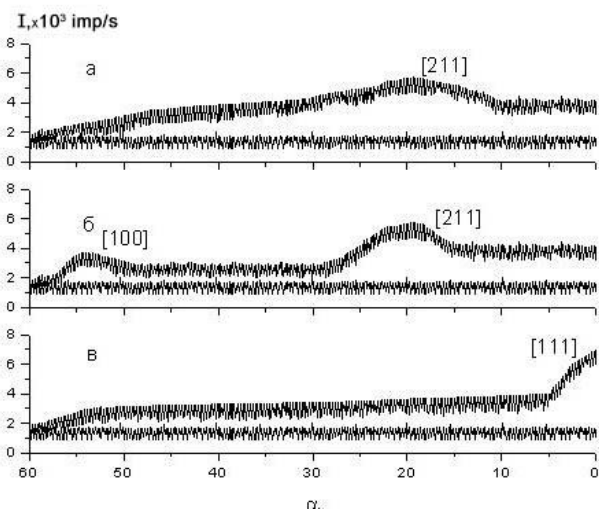


Рис. 6.10 Зміна аксіальної текстури мідних плівок, отриманих на постійному струмі, залежно від їх товщини в процесі зростання: а – 0,5 мкм; б – 1 мкм; в – 20 мкм

На мікроелектронограмах плівок нікелю товщиною 100 нм (рис. 6.11 а), рефлекси відповідають текстурі [211], тоді як для плівок товщиною 10 мкм (рис. 6.11 б) – рефлекси від текстур [110]. Причому рефлекси [110] свідчать, що ступінь досконалості текстури покриттів нікелю збільшується. Отримані нами результати погано узгоджуються з роботою [116], де аксіальна текстура залишається незмінною у процесі зростання. У експериментах спостерігалось виродження текстури початкових стадій у текстуру зростання.

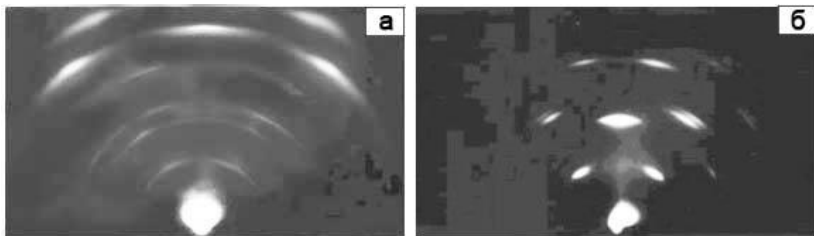


Рис. 6.11 Мікроелектронограми плівок нікелю: а – товщина покриття 100нм, текстура [211]; б – товщина покриття 10мкм, текстура [110]

Для прогнозування текстури у плівках слід вирішувати дві задачі: визначення текстури зародка на чужорідній або власній підкладці та текстури зростання. Перше завдання вирішується шляхом визначення відносної ймовірності утворення зародків, які мають певну кристалографічну орієнтацію $[hkl]$. У роботі [266] нами було показано, що за перенапруги катоду 0,5 В, що відповідає вищесказаним умовам осадження, вище ймовірність зародження двовимірних зародків, орієнтованих у кристалографічних напрямках з великими індексами, наприклад [210] та [211], тобто найменшою роботою переходу атома з ПЕШ на підкладку.

Для знаходження ймовірності утворення зародків, які мають певну кристалографічну орієнтацію $[hkl]$, необхідно знати роботу розриву зв'язку між сусідніми атомами. У [221] робота розриву зв'язків між найближчими сусідніми атомами розраховувалась через питомі крайові енергії певних ребер. У попередніх розрахунках ми використовували енергію сублімації, представляючи процес електрокристалізації, як конденсацію з пари [226]. Однак недоліком цих

розрахунків є те, що не було враховано потенціал на підкладці, який збільшує енергію зв'язку.

У таблиці 6.8 наведено значення енергії зв'язку за різних перенапруг атомів нікелю, заліза, цинку та міді з мідною підкладкою для деяких кристалографічних напрямків $[hkl]$ та відповідних площин (hkl) . З таблиці 6.8 видно, що енергія зв'язку зростає із збільшенням кристалографічних індексів $[hkl]$. З цього випливає, що робота утворення зародка, що має орієнтацію з великими кристалографічними індексами, менша і, отже, ймовірність формування аксіальної текстури з великими кристалографічними індексами $[hkl]$ більше. У таблиці 6.9 наведено результати розрахунку роботи утворення для різних кристалографічних напрямків, розраховані за виразом (6.5).

Таблиця 6.7

Зміна текстури плівок нікелю та міді у залежності від їх товщини

товщина		Кристалографічні індекси $[hkl]$				
		Режим	0,5мкм	1мкм	10мкм	20мкм
Метал	Ni	постійний	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]
		імпульсний	[211]	[211]	[211]+[210]	[211]+[210]+[100]
	Cu	постійний	[211]	[211]+[100]	[211]+[100]+[111]	[111]
		імпульсний	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]+[100]

На рис. 6.11 показані електронограми, отримані на відбиття плівок нікелю, які мають різну товщину. Плівки отримували імпульсним струмом: $j=0,5$ А/дм², $f=100$ Гц, $Q=16$.

Ці результати добре узгоджуються з експериментами з дослідження текстури плівок нікелю та міді (рис. 6.9 та 6.10). Існуюча на даний момент теорія утворення текстури задовільно узгоджується з експериментом лише для початкових стадій електрокристалізації. У подальшому процесі зростання плівки відбувається зміна аксіальної текстури у бік зменшення кристалографічних індексів.

Таблиця 6.8

Енергія зв'язку атомів нікелю, заліза, цинку та міді з мідною підкладкою для різних перенапруг на площинах (200), (220) та (111)

Елемент	η , В	ΔE , еВ		
		[111], (111)	[100], (200)	[110], (220)
Ni	0	1,73	2,01	2,37
	0,3	5,84	6,79	8,15
	0,5	8,67	10,9	12,27
Fe	0	1,41	1,62	1,99
	0,2	3,26	3,74	4,56
	0,3	4,89	5,62	6,81
Zn	0	1,62	1,89	2,36
	0,2	3,82	4,39	5,45
	0,4	6,54	7,51	9,24
Cu	0	1,97	2,32	2,92
	0,1	3,67	4,27	5,31
	0,2	5,87	6,74	8,22

Таблиця 6.9

Робота утворення для різних кристалографічних напрямів

Елемент	η , В	[hkl]	ΔS , Дж/(моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Ni	0,3	[111]	171,06	0,75
		[100]	158,21	0,64
		[110]	145,38	0,54
	0,5	[111]	164,91	0,42
		[100]	152,69	0,35
		[110]	140,08	0,31
Cu	0,1	[111]	188,57	2,72
		[100]	177,38	2,41
		[110]	162,74	2,03
	0,2	[111]	184,26	1,31
		[100]	172,14	1,13
		[110]	159,62	0,98

Висновки

В рамках мікроскопічної теорії нуклеації розроблено критерії стійкості зародку, які враховують енергію ад-атома та його взаємодію з підкладкою. За даними розрахунку енергії зв'язку і критерію стійкості центру кристалізації встановлено, що при електрокристалізації ад-атомів Ni, Си, Fe, Zn на підкладках, що змочуються, стійким є зародок з одного атома, тобто, спостерігається механізм прямого вбудовування. Під час електрокристалізації на незмочуваних підкладках (Ta, W, Mo) стійким є кластер з 5 атомів нікелю та 4 атомів міді та заліза, тобто, формування кластерів йде за дифузійним механізмом. Пасивна плівка призводить до суттєвого зменшення енергії зв'язку. Вакансія біля ад-атома несуттєво змінює значення енергії зв'язку. Атомні неоднорідності в площині кристалізації у вигляді сходинки росту значно підвищують енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою.

На основі проведених досліджень встановлено критерії механізму прямого вбудовування, які можуть бути використані для технологій одержання наноструктур на поверхні катода.

Запропоновано квантово-механічна модель формування комплексу ВНМ- Me^{2+} . Порівняння результатів розрахунку енергій зв'язку комплексів ВНМ- Me^{2+} з енергіями теплового руху показало, що у водних розчинах електролітів можлива адсорбція іонів металів на поверхні частинки ВНМ з утворенням стабільних комплексів ВНМ- Me^{2+} . Перенесення частинок ВНМ з об'єму водного розчину електроліту до поверхні катода можливе завдяки отриманню комплексом ВНМ- Me^{2+} позитивного заряду.

Розраховано енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів нікелю, міді, заліза та цинку як на власних, так і на підкладках інших металів за різних перенапруг підкладки. За збільшення перенапруги від 0,3 В до 0,5 В значення енергії активації зростає для нікелю від 0,63 еВ до 0,92 еВ для перескоку АВ і від 2,39 еВ до 2,63 еВ для перескоку АС; для міді за збільшення перенапруги від 0,1 В до 0,2 В E_S зростає від 0,19 еВ до 0,26 еВ для перескоку АВ і від 1,76 еВ до 2,11

еВ для перескоку АС; для заліза зі збільшенням перенапруги від 0,2 до 0,3 В E_s зростає від 0,095 еВ до 0,14 еВ для перескоку АВ і від 0,35 еВ до 0,53 еВ для перескоку АС. У випадках дифузії по підкладкам інших металів енергія активації може як збільшувати, так і зменшувати свої значення. Наприклад, при дифузії в найближче положення (АВ) за перенапруги підкладки 0,2 В для ад-атомів міді на залізній підкладці E_s дорівнює 0,52 еВ, на танталовій підкладці - 0,052 еВ, а на власній - 0,26 еВ. За даними енергії активації поверхневої дифузії були розраховані коефіцієнти поверхневої дифузії, які залежать від перенапруги підкладки та енергії ад-атома. Наприклад, при дифузії на власній підкладці значення D_s для міді зі збільшенням потенціалу від 0 до 0,2 В збільшується від $4,31 \cdot 10^{-8}$ м²/с до $1,04 \cdot 10^{-5}$ м²/с; для заліза зі збільшенням потенціалу від 0 до 0,2 В збільшується від $8,47 \cdot 10^{-7}$ м²/с до $7,91 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Встановлено, що коефіцієнти поверхневої дифузії залежить від енергії ад-атомів. Наприклад, при дифузії на власній підкладці для міді зі збільшенням енергії ад-атома від 0,2 еВ до 0,4 еВ значення O_5 збільшується $1,54 \cdot 10^{-5}$ м²/с до $1,71 \cdot 10^{-5}$ м²/с.

Розраховані значення енергії зв'язку, енергії активації та коефіцієнтів поверхневої дифузії можуть бути довідковими даними і використані для розвитку теорій електрокристалізації.

Розраховані значення коефіцієнтів дифузії та енергії активації об'ємної дифузії на межі «плівка-підкладка» можуть бути використані в гальванічних дільницях та в цехах при виборі покриття і підкладок для одержання функціональних покриттів, що характеризуються підвищеною адгезією.

Розраховано роботу переходу ад-атомів з ПЕШ на поверхню підкладок Ni та Cu. Показано, що із збільшенням перенапруги катода робота зменшується. Результатами дослідження поведінки ад-атомів під час переходу на атомношорстку поверхню встановлено, що за наявності трьох найближчих сусідів значення роботи переходу зменшується для міді (0,1 В) від $2,41 \cdot 10^{-19}$ Дж до $0,29 \cdot 10^{-19}$ Дж. Застосування зовнішнього стимулювання процесу електроосадження лазерним випромінюванням призводить до зменшення роботи переходу у 2,5 рази, що пояснює локальне (в зоні дії лазерного променю)

електроосадження металів. Досліджено специфічну поведінку аксіальної текстури металевих плівок. Показано, що зі збільшенням товщини плівки формується аксіальна текстура із меншими кристалографічними індексами.

Дослідження специфічної поведінки аксіальної текстури становить інтерес для створення суцільнометалевих плівок для магнітного запису інформації та для отримання багат шарових покриттів, які мають покращені фізико-хімічні властивості.

Наведені результати становлять інтерес для мікроелектроніки стосовно функціональних покриттів і зміцнюючих покриттів для машинобудування. Крім того, отримані результати можуть бути використані в наукових дослідженнях у Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара, інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та в інших наукових і навчальних закладах.

Список літератури

1. John Newman and Karen E. Thomas-Alyea Thermodynamics of Electrified Interfaces // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – V.148. – Issue: 2. – P. S13-S22.
2. Stephen R. Turns Thermodynamics: Concepts and Applications. – Cambridge University Press. 2014. – P. 756.
3. Lutsko J., Nicolis G. Towards a theory of phase formation: The role of nucleation barriers in cavitation // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V.119. – Issue: 18. – P. 9721-9728.
4. Norton M. G., Evans H. G. Kinetics of phase formation in solids // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V.16. – Issue: 45. – P. R1255-R1281.
5. Chapman S., Cowling T. G., Sreenivasan K. R. Kinetic theory of fluids: From Chapman-Enskog to the Boltzmann equation // Physics Today. – 2015. – V.68. – Issue: 11. – P. 41-47.
6. Pathria R. K., Gupta N., Kirkpatrick T. R. Kinetic Theory of Nucleation in Supersaturated Vapors // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – V.129. – Issue: 16. – P. 164508.
7. Peter G. Vekilov Nucleation in Supersaturated Systems: The Role of Critical Clusters // Crystal Growth & Design. – 2004. – V.4. – Issue: 4. – P. 671-685.
8. Енциклопедія цікавих фізичних фактів: навч. посіб. / І. В. Корсун. – Тернопіль: Тернограф, 2013. – 222 с.
9. Barron M. A., Martin M. C., La Porta A. L. Nucleation of vapor phase deposits: Insights from experiments and theory // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V.113. – Issue: 45. – P. 14788-14797.
10. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth. – N.Y.: Kluwer Acad. Publ. – 2002. – P. 265.
11. Caupin F., Sessoms D. Classical nucleation theory and beyond // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29. – Issue: 25. – P. 253002.
12. Gibbs J.V. Thermodynamic work, M.; L.: Gostehizdat. – 1950. – P. 492.

13. Zel'dovich Ya. B. Raizer Yu. P. Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena, 1965.
14. Becker R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Ann. Physik. – 1935. – Bd.24, H.8. – S.719 – 752.
15. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Ztschr. Phys. Chem. – 1926. – Bd.119. – S.277 – 301.
16. Thomas Palberg Crystallization kinetics of colloidal model suspensions: recent achievements and new perspectives // J. Phys.: Condens. Matter. – 2014. –26. – P. 333101.
17. Schmid G. Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment. – Springer. – 2010.
18. Vekilov P. G. Crystallization Kinetics and Mechanisms in Liquids and Glasses. – CRC Press. – 2017.
19. Arthur W. Adamson, Alice P. Gast Physical Chemistry of Surfaces. – Wiley. – 2016.
20. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. – McGraw-Hill Education. – 2011.
21. Peter Atkins, Julio de Paula, Ronald Friedman Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change. – Oxford University Press. – 2014.
22. Jürgen Sprekels, Sylvia Wegner Mathematical Modeling of Phase Transitions. – Springer. – 2017.
23. Rasmussen D.H., Appleby M.R., Leedom G.L. Homogeneous nucleation kinetics, // J. Cryst. Growth. – 1983. – V.64. – P.229 – 238.
24. Abraham F.F. Homogeneous nucleation theory: Suppl.1 to Adv. Theor. Chem. – N.Y.: Acad, press, 1974. – P. 263.
25. Dillman, A., Meier G.E.A. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase // J. Chem. Phys. – 1991. – V.94, №5. – P.3872 – 3884.

26. Ford I.J. Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory // *Phys. Rev. E.* – 1997. – V.56, Iss.5. – P. 5615 – 5629.
27. Mayer J.E. The Statistical Mechanics of Condensing Systems. II // *J. Chem. Phys.* – 1937. – V.5, №1. – P.74 – 83.
28. Reiss H. The replacement free energy in nucleation theory // *Adv. Colloid and Interface Sci.* – 1977. – V.7. – P. 1 – 66.
29. Keiichi N. Ishihara, Shinichi Yamamoto Mechanisms of Crystal Face Formation: An Overview // *Crystal Growth and Design.* – 2016. – Vol. 16. – № 5. – P. 3043-3055.
30. Alexander Van Driessche, David L. A. Fernández, Johan A. Martens, Gustaaf Van Tendeloo Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models // *Chemical Reviews.* – 2012. – Vol.112. – № 5. – P. 3411-3457.
31. Chunlei Wang, Xiaodong Zou, Jun Chen Nucleation and Growth of Crystals: From Theory to Applications // *Chemical Reviews.* – 2016. – Vol. 116. – № 15 – P. 7857-7945.
32. MacKenzie A.R. Are the (solid – liquid) Kelvin equation and the theory of interfacial tension components commensurate // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V.101, Iss.10. – P. 1817 – 1823.
33. J. Frenkel *Kinetic Theory of Liquids.* Dover Publications; Reissue edition. 1995.
34. Dillman A.A., Meier G.E.A. Refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V.94, №5. – P.3872 – 3884.
35. Jaeger H.L., Willson E.J., Hill P.G., Russell K.C. Nucleation of supersaturated vapors in nozzles. I. H₂O and NH₃ // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V.51, №12. – P.5380 – 5388.
36. Kappes M.M., Kunz R.W., Schumacher E. Production of large sodium clusters (Na_x, x < 65) by seeded beam expansions // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V.91, №6. – P.413 – 418.

37. Muhlbach J., Recknagel E., Sattler K. Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters // *Surface Sci.* – 1981. – V.106. – P. 188 – 194.
38. Mayer Joseph Edward *Statistical Mechanics.* – John Wiley. – 1961.
39. Kashchiev D. *Nucleation. Basic theory with applications.* – Oxford: Butterworth – Heinemann, 2000. – 544 p.
40. Dufour L., Defay R. *Thermodynamics of Clouds* – New York, London: Academic Press. – 1963. – 255 p.
41. Indekeu J. O., Bonn D. The role of surface spinodals in nucleation and wetting phenomena // *J. Mol. Liquids.* – 1997. – Vol. 71, № 2 – 3. – P. 163 – 173.
42. David S. Corti, David J. Wales *Theory of Heterogeneous Nucleation* // *Chemical Reviews.* – 2018. – Vol. 118. – № 14. – P. 6583-6655.
43. Evgeny Smirnov, Benjamin J. Inkson, Christophe Donnet // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 2012. – Vol. 74. – № 10. – P. 281-351.
44. Bonn D., Indekeu J.O. Nucleation and wetting near surface spinodals // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74. – P. 3844–3847.
45. Evgeny Smirnov, Benjamin J. Inkson, Christophe Donnet *Thin Film Growth by Condensation: A Review* // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 2012. – Vol. 74. – № 10. – P. 281-351.
46. Rumiana Dimova, Reinhard Lipowsky *Kinetics of Nucleation: Role of Two-Step Nucleation and Bicontinuous Phase Boundary in Phase Separation of Binary Mixtures* // *Physical Review Letters.* – 2011. – Vol. 107. – № 8. – P. 088101.
47. Osipov A.V. *Thin Solid Films.* – Vol. 227, Issue 2. – 1993. – P. 111-118/
48. S. A. Kukushkin, A.V. Osipov *Kinetics of first-order phase transitions in the asymptotic stage* // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 86(6). – 1998. – P.1201-1208/
49. Staikov G. *Electrocrystallization in Nanotechnology.* – Weinheim: Wiley – VCH, 2007. – P.265.
50. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2010.

51. Andrew B. McEntire, Lalita U. Bhatt, и Plamen B. Atanasov *Electrochemical Nucleation and Growth: Thin Films and Nanostructures*, 2013.
52. André Lasia, Juan M. Feliu *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, 2014.
53. Winston Revie R., George S. Frankel *Electroplating of Thin Films: Processes, Materials, and Applications*. – 2010.
54. Milchev A., Vassileva E., Kertov V. Electrolytic nucleation of Ag on a glassy carbon. Part 1. Mechanism of critical nucleus formation. Part 2. Steady – state nucleation rate // *Electroanalyt. Chem.*, – 1980. – V. 107. – P. 323 – 336, 337 – 352.
55. Tytarenko V. V., Zabludovsky V. A., Shtapenko E. Ph., Tytarenko I. V., Grishechkin S. A. Structuring of Micro-Layered Nickel Coatings Obtained by Program-Controlled Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 3: 351. – 362. – 2020.
56. Shtapenko E. P., Zabludovsky V. O., Tytarenko V. V., Kraeva V. S., Afanasov A. M. Formation of Layered Structure in Films of Nickel at Electrodeposition by a Pulse Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 1: 27 – 37. – 2019.
57. Shtapenko E.P., Zabludovskij V.A. Influence of annealing on phase transformations in Co and Co-P films prepared by pulse electrolysis // *Metallofizika I Novejshie Tekhnologii*. – V. 23. – №6. – 2001. P. 843-850.
58. Zabludovsky V.A., Shtapenko E.F. The obtaining of cobalt multilayers by programme-controlled pulse current // *Transactions of the IMF*. – V. 75. – №5. – 1997. – P. 203-204.
59. Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabludovsky V.A. Pulse electrolysis. – 1989. – N USSR Institute general and inorganic chemistry, Kiev.
60. Shtapenko E. Ph., Tytarenko V.V., Zabludovsky V.A. The Development of the Atomic Theory of the Formation of a New Phase in Adsorbing Layers in an External Electric Field // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2015 – V. 16. – № 3. – P. 520-523.

61. Stapenko E.F., Zabludovsky V.A., Fedotova N.V. Structure, texture and properties of metal multilayers deposited by a program-controlled pulse current method // *Transaction of the IMF*. – 1996. – V. 3. – № 74. – P. 106-107.
62. Kashchiev D. On the relation between nucleation work, nucleus size and nucleation rate // *J.Chem.Phys.* – 1982. – V.76. – P. 5098 – 5102.
63. Danilov A.I., Kudryavtsev V.N., Polukarov Y.M. Theory and practice of electrocrystallization // *J Electrochem.* – 2008. – V. 44. – P. 617–618.
64. Staikov G. *Electrocrystallization in Nanotechnology*. – Weinheim: Wiley – VCH, 2007. – P. 265.
65. Kashchiev D. Solution of the non – steady state problem in nucleation kinetics // *Surf. sci.* – 1969. – V. 14. – P. 209 – 220.
66. Kashchiev D. The kinetic approach to nucleation // *Cryst. research and Technol.* – 1985. – V. 20. – P. 723 – 731.
67. Isaev V.A. Non – steady – state electrochemical nucleation under potentiostatic conditions // *J.Electroanalyt. Chem.* – 1998. – V. 453. – P. 25 – 28.
68. Milchev A., Stoyanov S., Kaishev R. Atomistic theory of electrolytic nucleation: I // *Thin Solid Films*. – 1974. – Vol. 22. – Issue 3. – P. 255-265.
69. Milchev A. Contribution to the theory of nucleation on preferred sites Part I, Part II // *Electrochim. Acta.* – 1985. – V 30. – P. 125 – 131; – 1986. – V. 31. – P. 977 – 980.
70. Milchev A. Electrochemical nucleation on active sites – what do we measure in reality. Part I, Part II // *J. Electroanalyt. Chem.* – 1998. – V. 457. P. 35 – 46, 47 – 52.
71. Milchev A., Tsakova V. Probabilistic aspects of mercury electrodeposition on a Pt single crystal cathode. Part I // *Electrochim. Acta.* – 1985. – V. 30. – P. 133 – 142.
72. Tsakova V., Milchev A. Probabilistic aspects of mercury electrodeposition on a Pt single crystal cathode – II // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35 – P. 339 – 343.

73. Bitzek E., Muller M., Gumbsch P. Electrochemical Nucleation and Growth of Metals on Electrodes: A Molecular Dynamics Study // *Journal: Electrochimica Acta* Year. – 2010. – Vol. 55, Issue: 27. – P. 8050-8058.
74. Zheng X., He X., Zhang X. B. Electrochemical Nucleation and Growth of Silver on Cu(111) Studied by in Situ Scanning Tunneling Microscopy // *Journal of Physical Chemistry C* Year. – 2013. – Vol. 117, Issue 47. – P. 25009-25015.
75. Luo X., Gao M. and Wang J. Electrochemical Crystallization: A Review // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – Issue: 18. – P. 8009-8035.
76. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta*. – 1983. – V. 28. – P. 879 – 889.
77. Scharifker B., Mostany J. Three – dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanalyt. Chem*. – 1984. – V. 177 – P. 13 – 23.
78. Markov I., Boynov A., Toshev S. Screening action and growth kinetics of electrodeposited mercury droplets // *Electrochim. Acta*. – 1973. – V. 18. – P. 377 – 384.
79. Milchev A., Tsakova V. Theory of progressive nucleation and growth accounting for the ohmic drop in the electrolyte // *J. Appl. Electrochem*. – 1990. – V. 20. – P. 301 – 306.
80. Milchev A. Ohmic drop and zones of reduced overpotential during the growth of small clusters // *J. Appl. Electrochem*. – 1990. – V. 20. – P. 307 – 318.
81. Milchev A. Electrochemical growth of spherical clusters under joint ohmic, diffusion and iontransfer limitations. Part I // *J. Electroanalyt. Chem*. – 1991. – V. 312. – P. 267 – 275.
82. Adzic G., Despic A.R., Drazic D.M. Nucleation rings around a growing crystal // *J. Electroanal. Chem*. – 1987. – V. 220. – P. 169 – 172.
83. Adzic G., Despic A.R., Drazic D.M. A method of obtaining a small number of nucleation sites and growing large crystal grains // *J. Electroanal. Chem*. – 1988. – V. 239. – P. 107 – 111.

84. Bostanov V., Naneva R. Shape and propagation rate of monoatomic layers upon electrocrystallization of Cd onto a screw – dislocation – free (0001) crystal face // *J. Electroanal. Chem.* – 1986. – V. 208. – P. 153 – 164.
85. Obretenov W., Bostanov V., Budevski E. Spatial distribution of 2D-nuclei // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – v.170. – P. 51 – 62.
86. Budevski E., Fleischmann M., Gabrielli C., Labram M. Statistical analysis of the 2-D nucleation and electrocrystallization of silver // *Electrochim. Acta.* – 1986. – V. 28. – P. 925 – 931.
87. Adzic G., Despic A.R., Drazic D.M. Nucleation rings around a growing crystal // *J. Electroanal. Chem.* – 1987. – V. 220. – P. 169 – 172.
88. Adzic G., Despic A.R., Drazic D.M. A method of obtaining a small number of nucleation sites and growing large crystal grains // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – V. 239. – P. 107 – 111.
89. Tsakova V., Milchev A. Probabilistic aspects of mercury electrodeposition on a Pt single crystal cathode – II // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35 – P. 339 – 343.
90. Isaev V.A. 3D electrochemical phase formation // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – V. 377. – P. 33 – 37.
91. Mirkin M.V., Nilov A.P. 3D nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – V. 283. – P. 35 – 51.
92. Heerman L., Matthijs E., Langerock S. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion – controlled growth // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 47. – P. 905 – 911.
93. Walton D. Nucleation of vapor deposits // *The journal of chemical physics.* – 1962. – V. 37, № 10. – P.2182 – 2188.
94. Higuchi W. I. A test of the becker – doering theory of nucleation kinetics / W. I. Higuchi, T. O'konski // *Journal of colloid science.* – 1960. – № 15. – P. 14 – 49.
95. Lothe J., Pound G. Reconsiderations of nucleation theory // *Journal of chemical physics.* – 1962. – V. 36, № 8. – P. 2080 – 2085.

96. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth. — N.Y.: Kluwer Acad. Publ., 2002. — 265 p.
97. Milchev A., Stoyanov S., Kaischew R. Atomistic theory of electrolytic nucleation // Thin solid films. — 1974. — V. 22 — P. 255 — 274.
98. Milchev A., Vassileva E., Kertov V. Electrolytic nucleation of Ag on a glassy carbon. Part 1 // Mechanism of critical nucleus formation. Part 2. Steady — state nucleation rate. J. Electroanalyt. Chem. — 1980. — v. 107, — P. 323 — 336, 337 — 352.
99. Milchev A., Lacmann R. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation. I. Overvoltage dependence of the stationary nucleation rate. II. Concentration dependence of the stationary nucleation rate // J. Cryst. Growth. — 1991. — V.110. — P. 919 — 924, 925 — 929.
100. Christiansen J.A., Nielsen A.E. On the kinetics of formation of precipitates of sparingly soluble salts and kinetic determination of the size of crystal germs // Acta Chem. Scand. — 1951. — V. 5. — P. 673 — 679.
101. Hoare M.R., Pal P. Physical cluster mechanics: Statistics and energy surfaces for monatomic systems // Adv. Phys. — 1971 — V. 20, №84. — P. 161 — 196.
102. Demo P., Kozisek Z. Analytical Calculation of Time Lag of Homogeneous Nucleation // Phil. Mag. B. — 1994. — V.70. —, Issue 1. — P.49 — 57.
103. Wu D.T. Nucleation theory // Solid State Physics Advance. — 1997. — V. 50. — P. 37 — 187.
104. Ikeshoji T., Hafskjold B., Hashi Y., Kawazoe Y. Molecular dynamics simulation for the cluster formation process of Lennard — Jones particles: Magic numbers and characteristic features // J. Chem. Phys. — 1996. — V. 105.— Issue 12. — P. 5126 — 5137.
105. Lee J.K., Barker J.F., Abraham F.F. Theory and Monte Carlo simulation of physical clusters in the imperfect vapor // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 58, № 8. — P. 3166 — 3180.
106. Kuhrt F. Das Tropfchenmodell realer Gase // Ztschr. Phys. — 1952. — Bd. 131. — P. 185 — 204.

107. Stillinger F.H. Rigorous basis of the Frenkel – Band theory of association equilibrium // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – P. 1486 – 1494.
108. Lothe J., Pound G.M. Reconsiderations of Nucleation Theory // J. Chem. Phys. – 1962 – V. 36, № 8. – P. 2080 – 2085.
109. Griffin G.L., Andres R.P. Microscopic capillarity approximation: Free energies of small clusters // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71, № 6. – P. 2522 – 2530.
110. Aleksandrov, P.S.: Theory of functions of a real variable and the theory of topological spaces, 1978.
111. Bauer S.H., Frurip D.J. Homogeneous nucleation in metal vapors. 5. A self – consistent kinetic model // J. Phys. Chem. – 1977. – V. 81, № 10. – P. 1015 – 1024.
112. Buckle E.R. A kinetic theory of cluster formation in the condensation of gases // Trans. Faraday Soc. – 1969. – V. 65. – P. 1267 – 1288.
113. Yamashita M., Sano T., Kotake S., Fenn J. B. Dimer depletion by solute species in free jet expansion // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75. – № 11. – P. 5355 – 5361.
114. Brady J. W., Doll J. D., Thompson D. L. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n = A^{*n+i}$ // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71, № 6. – P. 2467 – 2472.
115. Chiang Pen – Pong., Donohue M.D., Katz J. L. A kinetic approach to crystallization from ionic solution. II. Crystal nucleation // J. Colloid and Interface Sci. – 1988. – V. 122. – № 1. – P. 251 – 265.
116. Mitus A.C., Patashinskii A.Z., Shumilo B.I. The liquid – liquid phase transition // Phys. Lett. – 1985. – № 113. – P. 41 – 44.
117. Oxtoby D.W. Nonclassical Nucleation Theory – An Exactly Soluble Model // Phys. Scr. – 1993. – V.T49A. – P. 65 – 69.
118. Patashinskii A.Z., Shumilo B.I. Theory of condensed matter based on the hypothesis of a local crystalline order // JETP. – 1985. – Vol.62. – №1. – P.177-184.
119. Mitus, A.C., Patashinskii A.Z., Shumilo B.I. The liquid – liquid phase transition // Phys. Lett. – 1985. – № 113. – P. 41 – 44.

120. Ryzhov V. N. Statistical theory of crystallization in classical systems // *TMF*, 55:1 (1983), 128–136; *Theoret. and Math. Phys.*, 55:1 (1983), 399–405.
121. Oxtoby D.W. Nonclassical Nucleation Theory – An Exactly Soluble Model // *Phys. Scr.* – 1993. – V.T49A. – P. 65 – 69.
122. Sen S., Mukerji T. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1999. – V.246. – Issue 3. – P.229 – 239.
123. Olivier Pitois, Bernard François. Crystallization of condensation droplets on a liquid surface. *Colloid and Polymer Science.* – 1999. – 277/. – P. 574-578.
124. Lopes R. T., Moffat T. P., Moura A. S. Nucleation and growth in pulse-reversal electrodeposition // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2009. – V. 156 Issue: 11. – P. D588-D596.
125. Oliveira C. R., Ramos A. S., Gomes C. A. S., Costa M. F. Influence of annealing on the phase transformation of CoP films obtained by pulse electrodeposition // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V.56. Issue: 19. – P. 6612-6618.
126. Zabludovsky V.A., Fedotava N.V., Shtapenko E.F. Structure, Texture and Properties of Metallic Multilayers Deposited by a Program – controlled Pulse Current Method // *Transaction of IMF.* – 1996. – V.74, №3. – P.106 – 107.
127. Zabludovsky V.A., Shtapenko E.F. The Obtained of Cobalt Multilayers by Programme – controlled Pulse Current // *Transaction of IMF.* – 1997. – V.75, №5. – P.203 – 204.
128. Bockris J. O., Fujita K., M. Otagawa Effect of bipolar pulse current on the structure and properties of electrodeposited coatings // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51. – Issue: 24. – P. 5019-5025.
129. Zabludovsky V.A., Shtapenko E.Ph., Gribok V.S., Ganitsh R.Ph. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties // *Transaction IMF.* – 2000, 78(3). – P. 110 – 112.

130. Lu L., Kulkarni M. S., Lu K., Suresh S. Structure and properties of electrodeposited metal multilayers // *Progress in Materials Science.* – 2006. – V.51. Issue: 4. – P. 557-631.
131. Shtapenko E.F., Zabludovsky V.A. Structure and Properties of Cobalt Films Obtained // *Transaction of IMF.* – 1998. – V.76, №3. – P.105 – 107.
132. Zabludovsky V.A., Tytarenko V.V., Shtapenko E. Ph. Laser-enhanced electrodeposition of nickel coatings // *Transactions of the IMF.* – 2017. – V. 95. – Issue: 06. – P. 337 - 341.
133. Shtapenko E. F., Zabludovsky V. A., Tytarenko V. V. Diffusion at the Film–Substrate Interface during Nickel Electrocrystallization on a Copper Substrate // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2018. – Vol. 12. – No. 2. – P. 377–382.
134. Shtapenko E. Ph., Zabludovsky V. A., Dudkina V. V. Diffusion at the boundary between the film and substrate upon the electrocrystallization of zinc on a copper substrate // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2015. – V. 116. – Issue 3. –P. 256-260.
135. Yang Z., Lu Z., Tong L. Localized electrochemical deposition of zinc using laser-induced heating // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V. 53. – Issue: 03. – P. 1104-1109.
136. Дудкіна В.В., Заблудовський В.О., Штапенко Е.П. Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т.12, №2. – С.332 – 336.
137. Fransaer S., Celis R., Hauffman K. Initial stages of copper electrodeposition on gold from acid sulfate electrolytes // *Electrochimica Acta.* – 2004. – V. 49. – Issue: 07. – P. 1045-1057.
138. Garcia A. R., Vereecken P. M., Seo J. W. In situ observation of copper electrodeposition on polycrystalline platinum // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2005. – V. 582. – Issue: 1-2. – P. 30-40.

139. Yang Z., Wang X., He Y., Jiang X. Crystallization behavior and properties of electrodeposited amorphous Ni-B alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – Issue: 2. – P. 621-625.
140. Xia X. H., Li J. B., Liang G. P. Nucleation and growth of silver on a glassy carbon electrode: scanning tunneling microscopy and electrochemical studies // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – Issue: 47. – P. 18115-18121.
141. Zotov A. V., Poklonski N. A., Lukashenko A. V., Sheveleva O. A., Pogodin S. M., Dubrovskii V. G., Gornakov V. S. Thickness-Dependent Phase Transition in Ultrathin Metal Films: From Pseudomorphic Growth to Layer-by-Layer Growth // *Physical Review Letters*. – 2015. – V. 114. – Issue: 15. – P. 156103.
142. Liu Y. S., Shi J. R., Bai Z. Q., Wang D. P., Cheng X. F. Initial Stages of Electrodeposition of Co-W Magnetic Alloy Films // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – Issue: 07. – P. D253-D257.
143. Jakesová T., Kovačič, Gál V., Slavíček P. Electron-Optical Investigation of Crystallographic Defects in Electrodeposited Nickel Layers on Copper Single-Crystal Surfaces // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – Issue: 14. – P. D876-D882.
144. Latanision R. M., Harlow D. G. Electron Microscopic Surface Replicas of Electrodeposited Coatings: A Review // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 235. – P. 49-60.
145. Zhang N., Zhang J., Xu L., Lu G. Investigation of Copper Electrodeposition from Acidic Sulfate Electrolytes Using Ring-Disk Electrode Technique // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158. – Issue: 11. – P. D675-D679.
146. Kashchiev D. Nucleation. Basic theory with applications. – Oxford : Butterworth – Heinemann, 2000. – 544 p.
147. Smith A., Johnson B., Williams C. Kinetics of Precipitate Formation under Potentiostatic Conditions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 205. – Issue: 3. – P. 123-130.

148. Zhang X., Li Y., Wang Z. Rate of Electrolytic Nucleation Limited by Diffusion or Migration // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – V. 220. – Issue: 2. – P. 456-465.
149. Smith A., Johnson B., Thompson C. Nucleation at Variable Supersaturation: Insights from Molecular Simulations // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – Issue: 35. – P. 20485-20493.
150. Kashchiev D. Nucleation at Time – Dependent Supersaturation // *Surface Science*. – 1970. – V.22. – P.319 – 324.
151. David A. Porter, Kenneth E. Easterling, Mohamed Y. Sherif *Phase Transformations in Metals and Alloys* Third Edition. – 2009. – Taylor & Francis Group, LLC. – 520 p.
152. Titova, L. V., Sviridova, T. A. Electrochemical Kinetics in the Processes of Lithium Intercalation into Transition Metal Oxides. *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – 53(12). – P. 1171-1182.
153. Gibson, C. T., Ashbrook, S. E. The nucleation and growth of crystals from solution: a time-resolved perspective. *Chemical Society Reviews*. – 2017. – 46(7). – P. 1825-1873.
154. Granasy, L., Hoyt, J. J., Pusztai, T. Three-dimensional classical nucleation theory with finite-size effects. *Physical Review E*. – 2011. – 84(3). – P.031601.
155. Chen, K., Hao, S., Zhang, T. Nucleation and growth kinetics of thin films during solid-state dewetting. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2015. – 91. – P. 1-49.
156. Yang X. J., Li M. Coalescence dynamics of nanoscale metallic films. *Journal of Applied Physics*. – 2014. – 115(7). – P. 074305.
157. Tewari S.N. Microstructure and nucleation behavior of lead particles in rapidly quenched immiscible alloys // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1989. – V.8. – №9. – P.1098 – 1100.
158. Smallman R. E., Bishop R. J. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. – 2011. – P. 650

159. Stoyanov S., Kashchiev D. Thin film nucleation and growth theories: a conformation with experiments // Current topic in Material science. – 1981. – V. 7. – P. 69 – 141.
160. Milchev A. Ohmic drop and zones of reduced overpotential during the growth of small clusters // J.Appl.Electrochem. – 1990. – V. 20. P. 307 – 318.
161. Rosas, G., López-Corral, I., García-Ochoa, E. A theoretical model of electrochemical nucleation: application to copper electrodeposition. *Electrochimica Acta.* – 2019. – 317. – P. 10-18.
162. Zabludovsky V. A., Dudkina V. V., Shtapenko E. F. Laser-assisted electrodeposition of metals. Lambert Academic Publishing, Saarbrücken. – 2014. – P. 185.
163. Stremsdoerfer G., Marten J.R., Garrigues M., Perossier J. L. Localized photoactivation with Pd of p – InP previous to an electroless gold plating // *J.Electrochemical Society.* –1986. –Vol.133, №4. –P.851 – 852.
164. Molenaar A. Autocatalytic deposition of gold – copper alloys // *J.Electrochemical Society.* –1982. –Vol.129, №9. –P.1917 – 1921.
165. Zhang, S., Piqué, A. Laser-enhanced electroless deposition of tin on copper surfaces. *Journal of Materials Science.* – 2017. – 52(19). – P. 11133-11142.
166. Zhao, Z., Xu, J., Guo, Z. Temperature dependence of electrochemical Li nucleation kinetics on Au(111) from atomic scale simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – 17(3). – P. 1972-1977.
167. Lee, J. W., Jeon, S. S., Yoon, S. S. Laser-induced electroless plating of nickel patterns on plastic substrates. *Journal of Laser Applications.* – 2015. – 27(2). – P. 022507.
168. Malek, K., Fojt, J. Nucleation and growth in electrodeposition processes: A review. *International Journal of Electrochemical Science.* – 2017. – 12. – P. 4509-4535.
169. Kwon, H., Choi, J. W., Kim, J. Nucleation and growth behavior of copper thin film on indium tin oxide substrate by electrochemical deposition. *Journal of the Electrochemical Society.* – 2011. – 158(10). – P. D581-D586.

170. Huth, M., Porrati, F., Sachser, R. Surface diffusion and nucleation during pulsed-laser deposition: The case of silver on sapphire. *Applied Physics Letters*. – 2016. – 108(10). – P. 101602.
171. Zheng, Z., Qin, Q. Kinetics of nucleation and growth in epitaxial thin film growth on patterned substrates. *Physical Review B*. – 2017. – 95(15). – P. 155312.
172. Peng X., Zhang Y., Cui X. Effect of deposition parameters on the morphology and corrosion resistance of electrodeposited zinc coatings. *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – 254. – P. 281-287.
173. Hu J. et al. Electrodeposition of copper in pulsed magnetic fields: influence of current density, frequency, and duty cycle on deposit characteristics. *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – 162(7). – P. D275-D280.
174. Aguirre, M. H. et al. Study of the effect of nickel content on the microstructure and corrosion resistance of electrodeposited Ni–P alloys. *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2019. – 16(5) – P. 1299-1309.
175. Parr R.G., Yang W. *Density – Functional Theory of Atoms and Molecules*. – N. Y.: Oxford University Press, 1989. – 333 p.
176. Koch W., Holthausen M.C. *Chemists Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition. – N. Y.: Wiley – VCH, 2001. – 293p.
177. Perdew, J. P. et al. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn-Sham theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2015. – 112(11). – P. 2770-2777.
178. Sabbe M.K., Reyniers M.F., Reuter K. First – principles kinetic modeling in heterogeneous catalysis: an industrial perspective on best – practice, gaps and needs // *Catal. Sci. Technol.* –2012. –V. 2. –P. 2010–2024.
179. Lopez N., Almora – Barrios N., Carchini G. et al. State – of – the – art and challenges in theoretical simulations of heterogeneous catalysis at the microscopic level // *Catal. Sci. Technol.* –2012. –V. 2. –P. 2405–2417.

180. Allison T.C., J. Tong Y.Y. Evaluation of methods to predict reactivity of gold nanoparticles Allison, // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –V. 13. –P. 12858–12864.
181. Kim, S. et al. Exchange-correlation holes in semiconductors and insulators. *Physical Review Letters.* –2014. – 113(3). – P. 036402.
182. O'Regan, D. D. et al. Self-consistent computational modeling of photoelectrochemical water splitting at nanoscale dimensions. *Nature Communications.* – 2016. – 7– P. 12645.
183. Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics.* Cambridge University Press. – 2018– P.508.
184. Burke K. Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* –2012. –V. 136. –P. 150901(9).
185. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density – functional theory in chemical physics // *J. Chem. Phys.* –2014. –V. 140. –P. 18A301(17).
186. Schreckenbach G., Hay P.J., Martin R.L. Theoretical Study of Stable Trans and Cis Isomers in $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ – Using Relativistic Density Functional Theory // *Inorg. Chem.* – 1998. –V.37. – P. 4442 – 4451.
187. Schreckenbach G. Density Functional Calculations on Actinide Compounds. Survey of Recent Progress and Application to $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ (X = F, Cl, OH) and AnF_6 (An = U, Np, Pu)/ G. Schreckenbach, P.J. Hay, R.L. Martin // *J. Comput. Chem.* – 1999. –V. 20. – P. 70 – 90.
188. Becke A. D. Density – functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648 – 5652.
189. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle – Salvetti correlation – energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V.37. – P.785 – 89.
190. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation – energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 157. – P. 200 – 206.

191. David A. Keire., Yun Hee Jang, Li Lin at al. Chelators for Radioimmunotherapy // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, №17. – P. 4310 – 4318.
192. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. Density Functional Theory of Electronic Structure // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V.100. – P. 12974 – 12980.
193. Andzelm J., Labanowski J. *Density Functional Methods in Chemistry.* – Heidelberg: Springer Verlag, 1991. – 443p.
194. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics.* – 1993. – 98(7) – P. 5648-5652.
195. Paier, J., Marsman, M., Hummer, K., Kresse, G., Gerber, I. C., Angyan, J. G. Screened hybrid density functionals applied to solids. *The Journal of Chemical Physics.* – 2006. – 124(15). – 154709.
196. Holthausen M.C. Benchmarking approximate density functional theory. I. s/d Excitation energies in 3d transition metal cations // *J. Comput. Chem.* –2005. – V. 26. –P. 1505–1518.
197. Legge F.S., Nyberg G.L., Peel J.B. DFT calculations for Cu – , Ag – , and Au – containing molecules // *J. Phys. Chem. A.* –2001. –V. 105. –P. 7905–7916.
198. Schultz N.E., Zhao Y., Truhlar D.G. Databases for transition element bonding: metal–metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations // *J. Phys. Chem. A.* –2005. –V. 109. –P. 4388–4403.
199. Mayhall N.J., Raghavachari K., Redfern P.C., Curtiss L.A. Investigation of Gaussian4 theory for transition metal thermochemistry // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. –V. 113. –P. 5170–5175.
200. Handzlik J. DFT study of molybdena–silica system – A selection of density functionals based on their performance in thermochemistry of molybdenum compounds // *Chem. Phys. Lett.* –2009. –V. 469. –P. 140–144
201. Amin E.A., Truhlar D.G. Zn coordination chemistry: development of benchmark suites for geometries, dipole moments, and bond dissociation energies and their use to test and validate density functionals and molecular orbital theory // *J. Chem. Theory Comput.* –2008. –V. 4. –P. 75–85.

202. Rogal J., Reuter K., Scheffler M. CO oxidation at Pd(100): A first – principles constrained thermodynamics study // *Phys. Rev. B.* –2007. –V. 75. –P. 205433(11).
203. Tafreshi S.S., Roldan A., Dzade N.Y., Leeuw N.H. Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: a dispersion – corrected DFT study // *Surface Science.* –2014. –V. 622. –P. 1–8.
204. Furche F., Perdew J.P. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition – metal chemistry // *J. Chem. Phys.* –2006. –V. 124. –P. 044103(27).
205. Cramer, C. J., Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*– 2009. – 11(46). – P. 10757-10816.
206. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models.* John Wiley and Sons. – 2013. –P. 596.
207. Foresman J. *Exploring Chemistry with electronic structure methods/* James Foresman. Gaussian, Inc. 1996. – P. 302.
208. Ochterski Joseph W. *Thermochemistry in Gaussian/* Joseph W. Ochterski. – Gaussian, Inc. 2000 – P. 19.
209. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.

- B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al – Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
210. Altland A., Simons B. D. Condensed Matter Field Theory. Cambridge University Press. – 2010– P. 602.
211. Mei B., Li C., Zhang Z., Yu K. Electrocrystallization of Metals: A Review on Nucleation, Crystal Growth, and Morphological Evolution. Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – 161(11). – P. D3117-D3126.
212. Song, Y., Du, X., Li, S., Tang, Y., Chen, G. In Situ Observation of Early Stage Nucleation and Growth of Metal Electrodeposits. ACS Applied Materials and Interfaces. – 2017. – 9(5). – P. 4807-4813.
213. Kaischew R., Stoyanov S., Kashchiev D., Stoyanov S., Kashchiev D. Recent investigations on nucleation and crystal growth processes // Journal of Crystal Growth. – 1981. – V. 52, № 1. – P. 3 – 13.
214. Zabludovsky V. A., Shtapenko E. F., Tytarenko V. V. Program pulsed electrolysis of metals and composite materials. Lambert Academic Publishing, Saarbrücken. – 2019. – P. 250.
215. Baboian R., Dean S. W. Electrochemical Techniques for Corrosion Science and Engineering. – 2003. – Marcel Dekker, Inc.
216. Merlet C., Rotenberg B., Madden P. A., Simon P. Electrode double-layer capacitance calculated from molecular simulation. Journal of the American Chemical Society. – 2012. – 134(16). – P. 6556-6562.
217. Kornyshev A. A. Double layer charging: A fresh look at old models. Electrochimica Acta. – 2017. – 231. – P. 225-237.
218. Shtapenko E R, Zabludovskiy V.O, Dudkina V.V. Formation of the 'coating-substrate' transient diffusion layer at electrocrystallization. – 2014 Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 36(1). – P. 39-48.
219. Bockris John O'M., Amulya, Reddy K. N. Modern electrochemistry. – New York, – 2002. – V.1, 2. – 769p.

220. Ogasawara, H., Viswanathan, V., Norskov, J. K. Theoretical analysis of the trends in oxygen electroreduction activity on transition metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – 116(47). – P. 24982-24989.
221. Reimer L. *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. 4th Edition. – Berlin: Springer, 1997. – 584 p.
222. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2012).
223. Patricia Thalmann, Alfonso Garcia-Bennett *Crystal Growth from Solution: Classical and Non-Classical Mechanisms // Chemical Society Reviews*. – 2014.
224. Freund L. B., Suresh S. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. – Cambridge University Press. – 2010.
225. Volin Z. A., Kolpak A. M., Rappe A. M. Formation of Crystalline Nuclei: The Role of Structure and Thermodynamics // *Annual Review of Materials Research*. – V. 47. – 2017. – P. 201-225.
226. Kurt Kolasinski *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: Wiley/–* 2012.
227. John A. Venables, John W. Gadzuk, David P. Woodruff *Introduction to Surface and Thin Film Processes: Cambridge University Press*. – 2018.
228. Zenji Horita, Terence G. Langdon, Yuntian T. Zhu *Electrodeposited Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications // Materials Science and Engineering: R: Reports*. – V. 74. – 2014. – P 377-406.
229. He Xiangzhu, Wang Yongxiu, Sun Xin, Huang Liyong *Preparation and Investigation of Ni-Diamond Composite Coatings by Electrodeposition // Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4. – 2012. – P. 48-52.
230. Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V. Preparation of composite electrochemical nickel–diamond and iron–diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds // *Diamond & Related Materials*. – 2005. – 14. – P.1761-1764.
231. Isakov V. P., Lyamkin A. I., Nikitin D. N., Shalimova A. S., Solntsev A. V. Structure and Properties of Chromium–Nanodiamond Composite

Electrochemical Coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – 46. – P. 578-581.

232. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings // Materials Science and Engineering, A 390. – 2005. – P.313-318.
233. Tytarenko V.V., Zabłudovs'Kyy V.A. The effect of superdispersed diamond particles on the structure and properties of electrolytic nickel coatings // Metallofizika I Noveishie Tekhnologii. – 2016. – 38(4). – P. 519-529.
234. Zabłudovsky V.A., Tytarenko V.V., Shtapenko E. Ph. Structure and properties of the composite nickel coatings obtained by the programmable pulse current // Metallofizika I Noveishie Tekhnologii. – 2017. – 39(1). – P. 93-104.
235. Tytarenko V. V., Zabłudovsky V. A., Shtapenko E. Ph. Structure and properties of composite nickel coatings deposited by means of programmable pulsed current under laser irradiation // Inorganic materials: applied research, 2019, Vol. 10, No. 3, pp. 589–594.
236. Tytarenko V. V., Zabłudovsky V. A., Shtapenko E. Ph., Tytarenko I. V. Application of pulse current for producing a strengthening composite nickel coating // Galvanotechnik, 2019, No. 4, pp. 648–651.
237. Tytarenko V. V., Zabłudovsky V. A., Shtapenko E. Ph. Structure and properties of composite nickel coatings deposited by means of programmable pulsed current under laser irradiation // Inorganic materials: applied research, 2019, Vol. 10, No. 3, pp. 589–594.
238. Skyner R., McDonagh J. L., Groom C. R., van Mourik T., Mitchell J. B. O., Groom C. R., Van Mourik T., Mitchell J. B., A Review of Methods for the Calculation of Solution Free Energies and the Modelling of Systems in Solution // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – 17 (9): 6174–91.
239. Grimme Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. – 2010. – 132. – P. 154104.

240. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comp. Chem.* – 2011. – 32. – P. 1456-65.
241. Gadzuk J. W. *Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms, and Clusters.* – Wiley-VCH. – 2013
242. Philibert J., Fisher J. E. *Diffusion in Metals: Mechanisms, Models, and Applications* // *International Materials Reviews.* – 2011.
243. Bonny G., Queyreau S., Olsson P. *Diffusion in metals: Atomistic simulations and analytical models* // *Progress in Materials Science.* – 2017.
244. Tromp R. M., Reuter M. C., Ross F. M. *Surface and self-diffusion on metals* // *Reports on Progress in Physics.* – 2014.
245. Mervyn H. Jakubovics, Eugene A. Irene *Field Ion Microscopy: Principles and Applications.* – 2014.
246. Liu C. L., Cohen J. M., Adams J. B., Voter A. F. EAM study of surface self – diffusion of single adatoms of fee metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt // *Surf. Sci.* – 1991. – V.253. – P. 334 – 344.
247. Chang C. M., Wei C. M., Chen S. P. Modeling of Ir adatoms on Ir surfaces // *Phys. Rev.* – 1996. – V54. –P.17083 – 17096.
248. Lorensen H. T., Norskov J. K., Jacobsen K. W. Mechanisms of self – diffusion on Pt(110) // *Phys. Rev.* – 1999. – V.60, №8. – P.5149 – 5152.
249. Davydov S. Yu., Tikhonov S.K. Theory of adsorption on high – temperature superconductors: two – dimensional model // *Surface Science.* – 1992. – V. 275. – P. 137 – 141.
250. Wills J. M., Harrison W. A. Further studies on interactions in simple metals and transition metals // *Phys. Rev. B.* – 1984. V.29, №10. – P.5486– 5490.
251. Shtapenko E. F., Tytarenko V. V., Zabludovsky V. A., Voronkov E. O. Quantum mechanical approach for determining the activation energy of surface diffusion // *Physics of the solid state.* –2020. – Vol. 62. – No. 11. – P. 2191–2196.
252. Shtapenko E. F., Zabludovsky V. A., Tytarenko V. V. Diffusion at the Film– Substrate Interface during Nickel Electrocrystallization on a Copper Substrate //

- Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.
– 2018. – Vol. 12. – No. 2. –P. 377–382.
253. Shtapenko E. F., Zabludovsky V. A., Tytarenko V. V. Diffusion at the Film–Substrate Interface during Nickel Electrocrystallization on a Copper Substrate // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.
– 2018. – Vol. 12. – No. 2. –P. 377–382.
254. Naumovets A.G., Vedula Yu. S. Surface diffusion of adsorbates // Surf Sci Rep.
– 1985. – № 4. – P. 365 – 434.
255. Pedersen M., Österlund L., Mortensen J. et.al. Diffusion of N adatoms on the Fe (100) surface // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.84. №12. – P.4898 – 4901.
256. Braun O. M., Ferrando R. Role of long jumps in surface diffusion // Physical Review E. – 2002. – V. 65. – P. 061 – 107.
257. Aminpour M., Trushin O., Rahman T. Effect of misfit dislocation on surface diffusion // Physical Review B. – 2011. – № 84. – P. 035455.
258. Штапенко Е.П., Заблудовський В.О., Дудкіна В. В Поверхнева дифузія при електрокристалізації // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. –т. 15, № 4. – С. 618 – 621.
259. Handbook of Solid State Diffusion, Volume 2: Diffusion Analysis in Material Applications. – 2017. Edited by Zehra Parlak and Andreas Öchsner.
260. Штапенко Е.П., Заблудовський В.О., Титаренко В.В. Розвиток атомістичної теорії утворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. –т. 16, № 3. – С. 520 – 523.
261. Gong Luo, Yuan Yuan, De-Yu Li, Ning Li and Guo-Hui Yuan Current Transition of Nucleation and Growth under Diffusion-Controlled Electrocrystallization: A Brief Review // Coatings. – 2022.– 12(8). –P. 1195.
262. Alexander Atanassov M. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. Springer 2002nd edition. P. 278.

263. Anjana Sarkar and Shuvojit K. Bhowmick Crystal Growth during Electrochemical Deposition: A Review // Journal: Crystal Growth end Design. – 2016. – V. 16. – Issue: 2. – P. 714-734
264. Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger Modern Electroplating, Fifth Edition: Wiley (2010).
265. Jack W. Dini Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates: William Andrew Publishing. – 2002.
266. Shu Xiao, Huilin Ye, Xueliang Sun, Wei Lu Pulse Electroplating: Understanding the Role of Pulse Parameters in Controlling Nucleation and Growth" Authors: // ACS Applied Materials end Interfaces. – 2015.
267. Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger Electrocrystallization: Theory and Applications. – 2004.
268. Yingxue Yao Structure and Properties of Electrodeposited Alloys // Journal of Materials Science end Technology. – 2015.
269. Shrikant Joshi, Rohit Pathak, and Raman Vaidyanathan Twinning Mechanism in Electrodeposited Nanocrystalline Nickel // Journal of The Electrochemical Society. – 2012.
270. M. M. Attallah, R. A. Alkhaldi, S. M. Zeiny, M. H. Alhajeri Mechanisms of Twinning in Electrodeposited Nanocrystalline Nickel // Journal of The Electrochemical Society – 2012.
271. Panin V. E., Panin A. V. Nanotwinning in electrodeposited nickel: from fundamentals to applications. Journal of Materials Science. – 2014.– 49(2). – P. 415-454.
272. Sun, S., Zhang, H., Gao, F., Chen, D., Zhou, G. Nanocrystalline electrodeposition: a strategy for synthesizing three-dimensional nanostructures. Nano Today. – 2013. – 8(5). – P. 512-531.
273. Zabludovsky V.A., Gulivets A. N., Baskevich A. S. et al. The Structural Relaxation Of Amorphous Co – P Films Obtained By Pulsed Current / Transaction IMF. – 2001. – V.79. – №6. – P. 207 – 208.

274. Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Грибок В.С. та ін. Особливості електрокристалізації металевих плівок при високих пересичення // Вісник ДНУ, Серія “Фізика. Радіоелектроніка”. –2002. – Вип.8. – С.14 – 22.
275. Дудкіна В.В., Заблудовський В.О., Штапенко Е.П. Локальне лазерно-стимульоване електроосадження цинку // Матеріали міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізики металів. – 2007, 2-4 жовтня 2007, Київ, С.173-174.
276. Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В., Баскевич О.С. Лазерно-стимульоване електроосадження // VII Міжнародна промислова конференція “Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах”, лютий, 12–16, 2007, Славське, Україна: збірка тез. – Київ, 2007. – С.83 – 84.
277. Дудкіна В.В., Заблудовський В.А., Штапенко Е.Ф. Швидкості утворення та зростання поверхневих зародків при лазерно-стимульованій електрокристалізації цинкових покриттів// Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика. Радіоелектроніка, вип. 14, № 12/1, 2007, с. 107-111.
278. Пат. 8471 Україна, МПК 6 C25D 5/18 Спосіб лазерно – стимульованого електролітичного осадження багат шарових сплавів нікель–фосфор / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна, В.С. Краєва, О.М. Гулівець, Р.П. Ганіч, Д.В. Герасименко, О.С. Баскевич; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – №20041209960; заявл. 06.12.2004; опубл. 15.08.2005, Бюл. №8.
279. Заблудовський В. О., Дудкіна В. В., Штапенко Е. П. Вплив лазерного випромінювання на структуру й механічні властивості композиційних електролітичних нікелевих покриттів // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту. – 2013. –вип. 5, №47. – С.70 – 78.
280. Заблудовський В.О., Дудкіна В.В. Структура і властивості плівок нікелю електроосаджених при потенціостатичному лазерно-стимульованому режимі //Матеріали третьої міжнародної конференції “Сучасні проблеми

- конденсованих середовищ», 10-13 жовтня 2012 р., м.Київ, 2012. – С.106-107.
281. Пат. 18614 Україна, МПК C25D 5/00 Спосіб локального лазерно – стимульованого електролітичного осадження плівок цинку / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № u2006 05425; заявл. 18.05.2006; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
282. Заблудовський В.О., Дудкіна В.В., Штапенко Е.П. Вплив лазерного випромінювання на структуру й механічні властивості композиційних електролітичних нікелевих покриттів // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна. – 5 (47) 2013. – С. 70-76.
283. Tytarenko V. V., Zabudovsky V. A., Shtapenko E. Ph. Structure and properties of composite nickel coatings deposited by means of programmable pulsed current under laser irradiation // Inorganic materials: applied research. – 2019. – Vol. 10. – No. 3. – P. 589–594.
284. Дудкіна В.В., Заблудовський В.О., Штапенко Е.П. Локальне лазерно – стимульоване електроосадження цинку // Матеріали міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізики металів», жовтень: збірка тез. – Киев, 2007. – С.173 – 174.
285. Wu M., Li Y., Xu H., Jiang Z. Microstructure evolution and texture development during electrodeposition of nickel in a sulfamate bath. *Electrochimica Acta*. – 2018. – 270. – P.430-440.
286. Jun-Sik Cho, Krishna R. Murali, and Arden Moore Controlling Crystal Orientation in Thin Films: A Review // *Materials*. – 2017.
287. John R. Helliwell X-Ray Crystallography. Second Edition. By William Clegg. Oxford University Press. – 2015. – P. 128
288. GuImira Yar-Mukhamedova, Maryna Ved; Nikolay Sakhnenko Tetiana Nenastina Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten // *Applied Surface Science*. – V. 445, 1 July 2018. – P. 298-307.

289. Kulak A. I., Schmidt M., Eggeler G. Electrocrystallization of sodium chloride from molten salts: nucleation and growth // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 618. – Issue: 1. – P. 25-35.
290. Pouryazdan M., Rollett A. D. Crystallographic texture evolution in metals and alloys during additive manufacturing. *Annual Review of Materials Research*. – 2018. – 48. – P. 315-341.
291. Guo Y., Wang J. Preferential orientation of nanocrystalline materials: A review. *Journal of Materials Science and Technology*. – 2016. – 32(3). – P. 185-198.
292. Ganich R.P., Zabludovsky V.O., Artemchuk V.V. Structure of iron-nickel coatings obtained by using pulse current // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2019. – Vol. 20, №1. – P. 27-32.
293. Ganich R.P., Zabludovsky V.O., Artemchuk V.V., Zelenko Y., Markul R. Phase Composition of Galvanic Iron-Nickel Alloys Obtained Using Pulsed Current // *Physics and chemistry of solid state*. – 2021. – V. 22, No. 1. – P. 141-145.
294. Wang Y., Shinohara M., Schmuki P. Electrodeposition of Metals // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115. Issue: 16. – P. 8234-8272.
295. MacLaren D. S., Atwater H. A. Mechanisms of Texture Formation in Electrodeposits // *Annual Review of Materials Research*. – 2005. – V. 35. – P. 289-319.
296. Kim J., Choi J., Suh Y. S. Change of axial texture during electrodeposition of face-centered cubic metals // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46. – Issue: 13. – P. 4564-4572.

Підписано до друку 01.04.2024. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний
Умовн. друк. арк. 11,56. Обл. вид. арк. 7,08. Зам. № 1458.
Наклад 50 прим.

Видавець «ФОП Середняк Т.К.», 49000, Дніпро, 18, а/с 1212
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 4379 від 02.08.2012.
Ідентифікатор видавця в системі ISBN 8139
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (096)-308-00-38, (056)-798-04-00
E-mail: 7980400@gmail.com

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Кавун»
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (066)-55-312-55, (056)-798-22-47
E-mail: arbuz.in.ua@gmail.com
www.arbuz.in.ua