

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

ШТАПЕНКО Едуард Пилипович

УДК 539.2:669.24

**КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

ДНІПРО – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпропетровському національному університеті залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Заблудовський Володимир Олександрович,
Дніпропетровський національний університет
залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
завідувач кафедри фізики, м. Дніпро

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лоскутов Степан Васильович,
Запорізький національний технічний університет,
завідувач кафедри фізики, м. Запоріжжя

доктор фізико-математичних наук, професор
Башев Валерій Федорович
Дніпропетровський національний
університет імені Олеся Гончара,
завідувач кафедри експериментальної фізики та
фізики металів, м. Дніпро

доктор фізико-математичних наук, с.н.с.,
Рудь Олександр Дмитрович,
Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України,
завідувач лабораторії будови рідких та аморфних металів,
м. Київ

Захист відбудеться « 2 » червня 2017 р. о 14¹⁵ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: вул. Наукова 9, корпус 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара.

Автореферат розісланий « 15 » квітня 2017 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток фізики конденсованого стану наразі пов'язаний зі створенням нових матеріалів, важливе місце серед яких займають тонкі і надтонкі металеві плівки. Інтерес до такого роду матеріалів обумовлений їх незвичайними, часто унікальними властивостями. Це, в першу чергу, пов'язано із високим відношенням у таких матеріалах кількості приповерхневих атомів до кількості об'ємних атомів. Останнє призводить до суттєвого зростання ролі поверхневої анізотропії, наслідком чого є досить цікаві та привабливі властивості.

Існують різноманітні технології отримання металевих плівок і наноплівок. Серед них найбільш широке розповсюдження одержали процеси, що пов'язані з конденсацією речовини з пари або з розчинів на підкладці. Перевагою цих методів є можливість в широких межах керувати утворенням і ростом нової фази в адсорбованих шарах. Крім того, процес адсорбції може проходити і під зовнішніми впливами, такими, як електричні і магнітні поля, лазерне випромінювання. Серед технологій осадження речовини на підкладку з розчинів особливо ефективним є електролітичне осадження, що забезпечує широкі можливості управління формуванням структури і властивостей металевих плівок.

Переваги методу електролітичного осадження пов'язані з низькою собівартістю, високою продуктивністю і легкістю автоматизації процесу. У зв'язку з цим дослідження механізмів утворення та росту металевої плівки в адсорбованих шарах при електрокристалізації має велике значення як з теоретичної, так і з практичної точок зору.

Однією із переваг методу електроосадження є можливість керування формуванням структури, що не може бути реалізовано без використання теоретичного підходу щодо дослідження зв'язку між механізмами утворення та наступного росту металевої плівки.

На даний час для опису нуклеації, зокрема, використовується макроскопічна теорія зародження, яка задовільно описує нуклеацію за рівноважних умов кристалізації. Рівноважна термодинаміка Гіббса, що базується на макроскопічних уявленнях, у загальному вигляді здатна описати зародкоутворення, у тому числі і з урахуванням кристалографічного напрямку, але вона може застосовуватися лише до макросистем, тобто зародків, що складаються з великої кількості атомів. Однак, під час утворення електроосаджених металевих плівок за умов великих перенапруг на катоді, як показали експерименти, реальні зародки складаються з декількох атомів. Зазначимо, що за таких розмірів зародків втрачає сенс така неперервна термодинамічна величина, як поверхневий натяг. У критичному зародку, навіть за макроскопічної теорії, має бути кілька десятків атомів. У таких зародках неможливо визначити поверхню, яка розділяє фази, та розділити властивості на об'ємні й поверхневі. У цьому полягає один з принципових недоліків макроскопічної теорії, який неможливо подолати в рамках самої теорії.

Відома (Walton D., 1962) мікроскопічна теорія нуклеації для нерівноважних умов кристалізації розроблена для конденсації з газової фази, яка дозволяє описувати малі кластери атомів або молекул. У цій теорії не

враховувався вплив катодного потенціалу та структури підкладки на умови кристалізації. У низці робіт, присвячених теорії нуклеації, йдеться про можливість використання мікроскопічної теорії при електрокристалізації за умов великих перенапруг на катоді. Крім того, в механізмі прямого вбудовування, який спостерігається при електрокристалізації, нуклеація може бути описана в рамках мікроскопічної теорії. Однак розвиток і застосування теорії Уолтона було ускладнено, в першу чергу, через труднощі визначення енергії зв'язку ад-атомів в кластері з атомами підкладки. Розвиток методів квантової механіки, обчислювальної техніки і відповідного програмного забезпечення дозволяють оцінювати енергію зв'язку в кластері металів.

Наразі не існує теорії нуклеації, яка б задовільно описувала процеси, що протікають при нерівноважній електрокристалізації. Структура, яка формується за таких умов, має низку унікальних особливостей: розміри кристалітів, які мають нанорозмірний масштаб, і наявність значної кількості дефектів в одержуваних структурах, що призводить до значних змін властивостей. Отримання конденсованих матеріалів за умов далеких від рівноваги можливе при електрокристалізації з розчинів електролітів за допомогою імпульсного струму, а також лазерно-стимульованого електроосадження.

Із врахуванням вище наведеного та того факту, що теорія повинна якісно і кількісно відображати властивості малих кластерів при електрокристалізації металів і сплавів, у роботі за основу була взята мікроскопічна теорія нуклеації.

Інтерес до кінетики формування структури викликаний також необхідністю розробки технологічних процесів для отримання тонких та надтонких металевих шарів наноструктур із заданими властивостями.

В останні роки інтенсивно розвивалися теоретичні моделі та механізми, однак низка важливих питань кінетики електроосадження залишається ще відкритою.

Тому вивчення кінетики формування структури та особливостей будови електроосаджених плівок є одним з найбільш важливих напрямів фізики конденсованого стану, оскільки викликає не тільки науковий, але й практичний інтерес, відкриваючи шляхи керованого створення матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями, що на даний час є актуальною науковою проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках тематики кафедри фізики Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна і в рамках держбюджетних тем: «Розробка технології отримання нових зносостійких матеріалів з покращеними електричними характеристиками, які застосовуються в контактних елементах», номер держреєстрації 0103U003008; «Інтенсифікація процесу електроосадження покриттів лазерним стимулюванням», номер держреєстрації 0105U001803; «Підвищення корозійної стійкості деталей рухомого складу методом нанесення аморфних покриттів», номер держреєстрації 0108U001845; «Підвищення функціональних властивостей деталей рухомого складу методом нанесення металевих покриттів», номер держреєстрації 0110U000332; Грант Президента

«Дослідження механізму утворення аморфної структури в сплавах на основі металів групи заліза», номер держреєстрації 0105U001804.

Мета і завдання дослідження.

Мета. Метою дисертаційної роботи є встановлення взаємозв'язку між кінетикою електрокристалізації, структурою і властивостями металевих плівок.

Завдання, на вирішення яких спрямована робота:

- встановити межі застосування макроскопічної теорії нуклеації на основі даних щодо швидкості зародкоутворення;
- визначити критерій стійкості центрів зародкоутворення в адсорбованих шарах;
- розрахувати енергію зв'язку ад-атомів з атомами підкладки при електрокристалізації в різних кристалографічних напрямках і дослідити вплив катодного потенціалу та структури підкладки на значення енергії зв'язку;
- визначити енергії активації поверхневої дифузії і розрахувати коефіцієнти поверхневої дифузії;
- встановити механізми формування структури металевих плівок, отриманих осадженням на постійному, імпульсному струмі та в умовах лазерного впливу;
- визначити роботу переходу ад-атомів з подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхню підкладки та ймовірності утворення зародків в різних кристалографічних напрямках;
- встановити взаємозв'язок між механізмами росту зі структурою та властивостями електроосаджених металевих плівок;
- здійснити комплексне дослідження дифузійних процесів на початкових стадіях зародкоутворення, що відбуваються на межі «плівка-підкладка», встановити шляхи дифузії та визначити відповідні коефіцієнти дифузії.
- встановити фізичні закономірності між структурою дифузійної області та адгезійною міцністю плівок.

Об'єкт і предмет дослідження.

Об'єкт дослідження – фізичні закономірності формування структури електроосаджених металевих плівок на металевих підкладках, отриманих осадженням на постійному, імпульсному струмах та в умовах лазерного впливу.

Предмет дослідження – взаємозв'язок моделей і механізмів зародження та росту з параметрами електрокристалізації, структурою підкладки і механічними властивостями електроосаджених плівок.

Методи дослідження. Фазовий склад і субструктуру металевих плівок досліджували методами рентгенографії та електронографії. Спектральний мікроаналіз елементного складу поверхні і межі «плівка-підкладка» проводився за допомогою растрової електронної мікроскопії. Мікроструктуру металевих плівок досліджували металографічним методом з використанням оптичних мікроскопів. Фізичні властивості покриттів і плівок досліджували методами вимірювання мікротвердості та адгезійної міцності. Експериментальне визначення модуля Юнга проводили акустичним і тензометричними методами.

Для розрахунку кінетичних і термодинамічних величин використовували квантово-механічні розрахунки. Енергію зв'язку ад-атома з підкладкою

обчислювали за допомогою теорії функціоналу густини (ТФГ). Вибір даного функціоналу зумовлений наявністю обмеженої кількості емпіричних параметрів. Цей функціонал використовується для врахування різних видів електронної кореляції в розрахунках металевих комплексів. Розрахунок повної енергії і ентропії кластерів було проведено за допомогою пакета обчислювальних програм GAUSSIAN 03. Даний пакет дозволяє розраховувати енергію, структуру молекул, частоти їх коливань у конденсованому стані.

Використання взаємодоповнюючих методів дослідження, апробованого апарату математичної і статистичної фізики з пакетом сучасних обчислювальних програм дозволило отримати кореляцію між результатами модельних і експериментальних досліджень, а також їх відповідність сучасним фізичним уявленням, що забезпечує достовірність отриманих наукових результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. На підставі проведених досліджень кінетики зародкоутворення встановлена межа застосування макроскопічної теорії нуклеації, яка відповідає перенапрузі ≤ 100 мВ.

2. Вперше розроблено критерій стійкості центра зародження, який враховує енергію ад-атома і його взаємодію з атомами кластера і атомами підкладки.

3. Вперше, на підставі даних розрахунку енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn і Cu зі змочуваними мідними, залізними та нікелевими підкладками, встановлено, що утворення центрів зародження в адсорбованих шарах при великих перенапругах (>100 мВ) проходить за механізмом прямого вбудовування, а з незмочуваними підкладками (Ta, W) – за дифузійним механізмом.

4. Вперше розраховані енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів Ni, Cu, Fe та Zn як на власних, так і на підкладках інших металів при різних перенапругах підкладки. Показано, що із збільшенням перенапруги на підкладці енергія активації зростає.

5. Вперше показано, що аксіальна текстура змінюється в процесі росту плівки. Це призводить до того, що при збільшенні товщини електроосаджених плівок в процесі їх росту, значення кристалографічних індексів аксіальної текстури зменшуються.

6. На основі вивчення кінетики електрокристалізації металевих плівок встановлені механізми формування глобулярної, стовпчастої і шаруватої структури.

7. Вперше здійснено комплексне дослідження перехідного шару на межі «плівка-підкладка», утвореного електроосадженням металевих плівок на металевих підкладках. Показано, що на початкових стадіях електрокристалізації в перехідному шарі відбувається дифузія осаджуваного металу в матеріал підкладки.

8. Вперше, в рамках моделі незбіжних сфер, запропоновано критерій утворення твердого розчину у дифузійній області «плівка-підкладка» при електрокристалізації.

Практична значимість отриманих результатів. На основі проведених досліджень встановлено критерії механізму прямого вбудовування, які можуть бути використані для технологій одержання наноструктур на поверхні катода.

Розраховані значення енергії зв'язку, енергії активації та коефіцієнтів поверхневої дифузії можуть бути довідковими даними і використані для розвитку теорій електрокристалізації.

Дослідження специфічної поведінки аксіальної текстури становить інтерес для створення суцільнометалевих плівок для магнітного запису інформації та для отримання багатошарових покриттів, які мають покращені фізико-хімічні властивості.

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. Технології одержання шаруватих структур захищені патентами України.

Запропонований підхід для розрахунку значення модуля Юнга монокристалічних та полікристалічних матеріалів був застосований для прогнозування пружних властивостей в різних металах і сплавах. Метод розрахунку захищений патентом України.

Наведені результати становлять інтерес для мікроелектроніки стосовно функціональних покриттів і зміцнюючих покриттів для машинобудування.

Крім того, отримані результати можуть бути використані в наукових дослідженнях в Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара, інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та в інших наукових і навчальних закладах.

Особистий внесок здобувача. В дисертації узагальнено результати досліджень, що виконані особисто автором [7, 47, 53, 54 та 55] та у співпраці з іншими авторами. Автор безпосередньо брав участь у постановці задач, проведенні всіх експериментальних робіт (отримання зразків та проведення їх досліджень), а також обробки експериментальних даних та їх інтерпретації.

У роботах з дослідження кінетики електрокристалізації [4, 23, 32, 36] автором на основі макроскопічної теорії Зельдовича отримано вираз для швидкості зародкоутворення та проведено його перевірку на прикладі електрокристалізації плівок кобальту і нікелю. Дослідженню нерівноважної електрокристалізації та отриманню шаруватих структур присвячені роботи [3, 5, 6, 26, 30, 31, 33–35, 37], в яких автор брав участь в отриманні і дослідженні металевих плівок, а також у встановленні закономірностей нерівноважної кристалізації. У роботах з впливу лазерно-стимульованого осадження (ЛСО) на структуру отриманих плівок [1, 8, 9, 16, 24, 27, 42, 44, 45] автор теж безпосередньо брав участь в отриманні і дослідженні осаджених плівок та інтерпретації отриманих результатів, на підставі яких автором була висунута ідея про можливий локальний характер осадження. Експериментальна перевірка локального осадження проведена в роботах [11, 28, 42, 43, 46, 48]. Дослідженню впливу ЛСО на кінетику електрокристалізації присвячені роботи [10, 17, 51], в яких автором на підставі макроскопічних уявлень проведено аналіз теоретичних і експериментальних значень швидкості зародкоутворення. Дослідження енергії взаємодії ад-атома з підкладкою на початкових стадіях електрокристалізації проведено в роботах [12–14, 47], в яких автором було поставлено завдання,

запропоновано метод розрахунку енергії зв'язку та проведено розрахунки для різних систем. В роботах [22, 54] автором, на підставі даних щодо повної енергії, досліджено поверхневу дифузію та визначено енергії активації і коефіцієнти дифузії. Здобувач безпосередньо приймав участь у постановці задачі та аналізі отриманих результатів у роботі [2] і проводив експериментальну перевірку [15]. У роботах [7, 20, 21, 52, 53] щодо дослідження перехідного шару, автор брав участь в отриманні металевих плівок та аналізі спектрів мікрорентгеноспектральних досліджень, а також розраховував коефіцієнти дифузії і встановив механізми дифузії. У роботах [18, 19, 29] автором запропоновано аналітичний вираз для розрахунку модуля Юнга та проведено його експериментальну перевірку. У роботах [25, 38-40, 49, 50, 55] автором досліджені властивості металевих плівок.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи постійно доповідалися та обговорювалися на наукових семінарах кафедри фізики Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. Результати доповідалися також на наступних наукових конференціях: IX, X, XI Міжнародній конференції з росту кристалів НККР (Москва, 2000, 2002 і 2004 рр.); 12-му та 14-му Міжнародному симпозіумі «Тонкі плівки в електроніці» (Харків, 2001, 2002 рр.); 6-й, 7-й, 8-й, 12-й Міжнародній промисловій конференції «Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу в сучасних умовах» (с. Славське, 2006, 2007, 2008 і 2012 рр.); 66, 67, 70, 73 – 76-й Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (Дніпропетровськ, 2006, 2007, 2010, 2013, 2014, 2015, 2016 рр.); XVII та XVIII міжнародній школі-семінарі «Нові магнітні матеріали мікроелектроніки» (Москва, 2002 і 2004 рр.); 8-й Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2001 р.); 5-й і 6-й Міжнародній конференції «Обладнання і технології термічної обробки металів і сплавів» (Харків, 2004, 2005 рр.); Міжнародній науковій конференції «Сучасні проблеми фізики металів» (Київ, 2007 р.); II Міжнародній конференції «Нанорозмірні системи» (Київ, 2007 р.); Міжнародна конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро – і наноструктур» ФММН 2009 (Харків, 2009 р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 1 монографії, у 24 статтях, 22 з яких у провідних вітчизняних і закордонних наукових журналах (13 з них у SCOPUS), 6 патентах України та 24 тезах доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг складає 354 сторінки, включаючи 270 сторінок текстового матеріалу, 110 рисунків (19 з яких повністю займають площу сторінки), 61 таблицю (10 з яких повністю займають площу сторінки). Список використаних джерел містить 474 найменувань і займає 50 сторінок. Додаток займає 5 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковими програмами,

сформульовано мету і завдання дослідження, вказано об'єкт і предмет дослідження, наведено методи дослідження, відзначено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів і особистий внесок здобувача, подано інформацію про апробацію результатів, структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі представлено огляд сучасних уявлень про нуклеацію металів. В рамках макроскопічної теорії розглянуто гомогенну та гетерогенну нуклеацію на прикладі початкових стадій електрокристалізації металів. Наведено порівняльні характеристики теоретичних і експериментальних досліджень. Показано, що при невеликих перенапругах макроскопічна теорія дає добре узгодження з експериментом. Однак, при великих перенапругах розбіжність з експериментом є значною. Висловлюється припущення про використання інших уявлень, зокрема, мікроскопічної теорії Уолтона. У третьому підрозділі розглянуто основні положення мікроскопічної теорії нуклеації Уолтона, розробленої для кристалізації з парової фази. Наведено критерії стійкості кристалічного зародка.

В даному розділі також наводяться методи розрахунку характеристик кластерів і малих частинок, характеристики і можливості широко застосовуваних обчислювальних методів. Один із підрозділів присвячено аналізу існуючих квантово-механічних і молекулярно-динамічних обчислювальних прикладних пакетів.

В заключній частині першого розділу, на підставі аналізу літературного огляду, показана актуальність роботи та сформульовані завдання, які вирішувалися у роботі.

У другому розділі наводиться опис методик отримання металевих плівок, дослідження їх структури та фізичних властивостей, а також методи розрахунку повної енергії та ентропії кластерів.

Металічні плівки отримували шляхом електроосадження за допомогою постійного струму, імпульсного уніполярного, біполярного та програмно-керованого струмів при зовнішній стимуляції лазерним випромінюванням. Запропоновано параметри імпульсного струму (частота і шпаруватість). Наведено склади водних розчинів електролітів міднення, залізнення, кобальтування, нікелювання і цинкування.

Електроосадження металевих плівок при зовнішній стимуляції при ЛСО проводили на лазерно-електролітичних установках, побудованих на базі газорозрядного CO₂-лазера потужністю 25 Вт при генерації у неперервному режимі на довжині хвилі (λ) 10,6 мкм, і твердотільного рубінового лазера ($\lambda=694$ нм), який випромінював в імпульсно-періодичному режимі з енергією випромінювання в імпульсі $0,24 \div 3,00$ Дж.

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою потенціостата П – 5827 М. Значення електродного потенціалу вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду. Вимірювання перенапруги в імпульсних режимах осадження здійснювали на установці, що забезпечує компенсацію омичного падіння напруги в електроліті.

Реєстрація часових залежностей струму і електродного потенціалу проводилася за допомогою двопробових осцилографів С1-68, С1-69 з

роздільною здатністю до 0,5 мВ/см. Температура розчинів підтримувалася на заданому рівні за допомогою термостата УТ-15.

Для дослідження фазового складу і субструктури металевих плівок використовували дифрактометр ДРОН-2.0 із застосуванням сцинтиляційної реєстрації рентгенівських променів. Зйомка здійснювалася в Cu, Co, Mo – випромінюваннях. Для дослідження плівок товщиною <1 мкм використовувався електронограф ЕМР-100. Застосовувалися два режими роботи приладу: «на просвіт» і «на відбиття».

Спектральний мікроаналіз елементного складу поверхні і межі «плівка-підкладка» проводився за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА 102-02, з роздільною здатністю 5 нм. Сумарна кількість водню у плівках визначалася методом вакуумної екстракції на ІТНАС-І.

Мікроструктуру металевих плівок досліджували методом електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа TESLA BS 500. Дослідження поверхні, торцевих шліфів, кінетики розростання проводили металографічним методом з використанням оптичних мікроскопів МІМ-8 і НЕОРНОТ-21.

У роботі використовувався стандартний метод вимірювання мікротвердості за допомогою приладу ПМТ-3. Адгезійну міцність покриттів з мідною основою визначали якісно методом вдавлення індентора на межі «плівка-підкладка». Якісні випробування ґрунтувалися на визначенні сили, яка необхідна для відриву покриття від його основи. Експериментальне визначення модуля Юнга проводили акустичним і тензометричними методами.

Для визначення енергії зв'язку і термодинамічних величин кластерів використовували методи квантової механіки, зокрема, теорію функціоналу густини (ТФГ). В цій теорії повна енергія (W_{total}) визначається наступним чином:

$$W_{total} = U + T_S \{ \varphi_i(r) \}_{i=1}^{N_{заполн}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$

де $\varphi_i(r)$ – одноелектронна Кона-Шемівська (молекулярна) орбіталь; U – потенціальна енергія взаємодії ядер, T_S – описує електронну кінетичну енергію, V_{ne} – енергія притягання електронів до ядер, J – класичний внесок в енергію міжелектронного відштовхування, E_{xc} – обмінно-кореляційний функціонал, що включає статичну електронну кореляцію.

Розрахунок ентропії проводили за наступним виразом:

$$S = (E_{elec} + ZPE_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + RT - G)T^{-1}, \quad (2)$$

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

Для проведення розрахунків використовували пакет програм GAUSSIAN 03, в першу чергу, завдяки можливості розраховувати енергію кластерів у конденсованому стані (Серба П.В., 2012). Розрахунки проводились в базисах 6-31g и lanl2dz. Температура при розрахунках вибиралася 295 К.

У третьому розділі вивчено кінетику початкових стадій утворення металевих плівок, зокрема, швидкості зародкоутворення.

Початкові стадії формування структури плівок визначаються складом, концентрацією і кислотністю електроліту, режимом електролізу та іншими факторами. Формування структури електролітичних плівок на поверхні підкладки починається з утворення на ній центрів зародження. Цей процес описується в рамках макроскопічної теорії зародкоутворення і задовільно узгоджується з експериментальними спостереженнями при низьких перенапругах на катоді.

В рамках макроскопічної теорії розраховані швидкості зародкоутворення (J_{st}) та кількість атомів у критичному зародку (N) при електрокристалізації нікелю і кобальту:

$$J_{st} = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{4\sigma^3 V_0^2 C}{F^2 z^2 \eta^2 kT}\right), \quad (3) \quad N = \frac{1}{2} \left[\frac{2\sigma V_0}{zF r_{am} \eta} \right]^3, \quad (4)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, z – валентність іонів, які розряджаються, e – заряд електрона, F – постійна Фарадея, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, C – коефіцієнт, який залежить від форми зародка, V_0 – молярний об'єм, σ – коефіцієнт поверхневого натягу, r_{am} – радіус атома, η – перенапруга на катоді.

Експериментальна перевірка швидкості зародкоутворення була проведена, виходячи з розмірів субзерен (L). В табл. 1 наведено значення швидкості зародкоутворення для кобальту і нікелю.

Таблиця 1

Швидкості зародкоутворення

Метал	η , В	J_{theor} , $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$	J_{exp} , $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$	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

Проведений порівняльний аналіз теоретичних та експериментальних даних показує (табл. 1), що отримані значення швидкості зародкоутворення в рамках макроскопічної теорії при малій перенапрузі 0,1 В задовільно корелюють з результатами експерименту. При великих перенапругах розбіжність між теоретичними і експериментальними значеннями стає помітною. Застосування

макроскопічної теорії нуклеації не дозволяє коректно описувати нуклеацію при великих значеннях перенапруг. Крім того, розрахунок числа атомів у критичному зародку при електрокристалізації з великими перенапругами показав, що зародки складаються з декількох атомів (рис. 1). При таких розмірах у зародках неможливо визначити поверхню, яка розділяє їх, тож поверхневий натяг втрачає сенс. У цьому полягає один з принципових недоліків макроскопічної теорії, який неможливо подолати в рамках самої теорії.

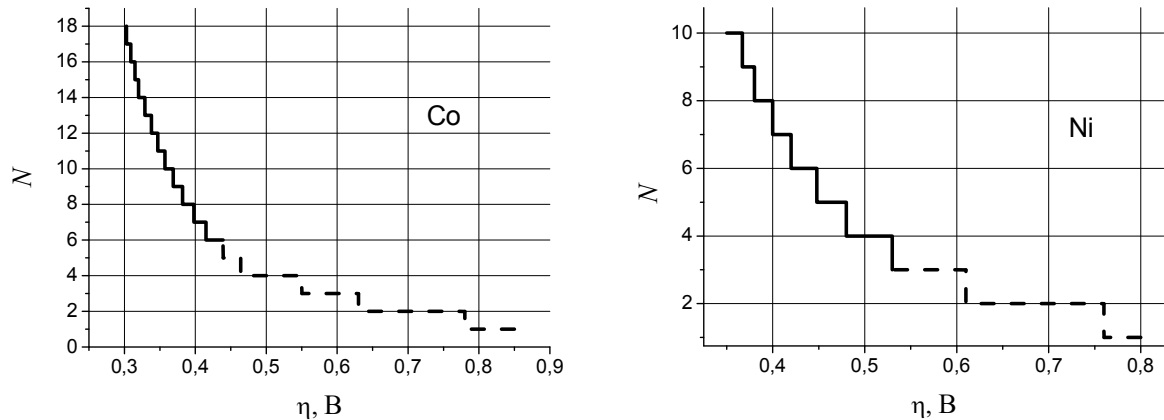


Рис. 1. Залежність кількості атомів у критичному зародку від перенапруги катода

Крім того, відомо, що в межах інтервалу η кількість атомів у зародку залишається постійною і визначити її можна із залежності логарифма швидкості нуклеації від перенапруги, яка повинна представляти собою ламану лінію в координатах $\ln(J)$, η . Тангенс кута нахилу кожної ділянки дає значення числа атомів у критичному зародку (N), причому критичний розмір зародка в сусідніх інтервалах не обов'язково повинен відрізнятися на одиницю (рис. 2).

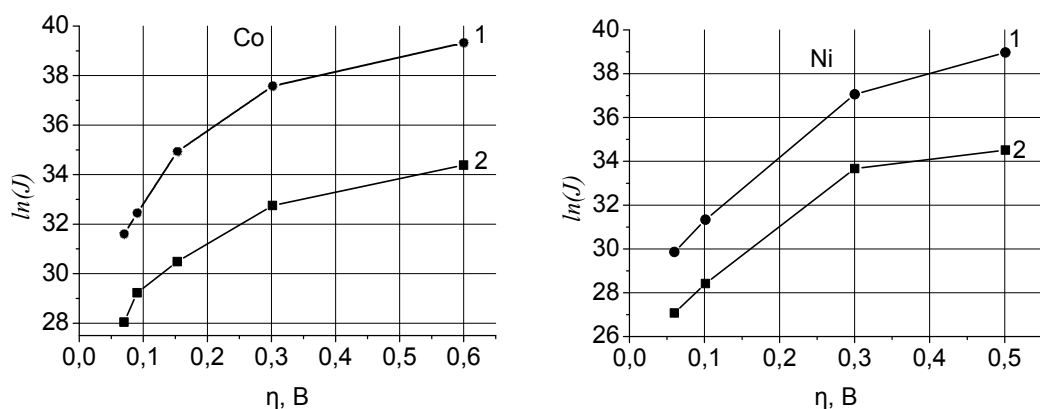


Рис.2. Залежності логарифма швидкості нуклеації від перенапруги для кристалізації кобальту і нікелю (1 – експериментальні дані, 2 – теоретичні значення)

На наведених залежностях $\ln(J)=f(\eta)$ можна виділити ділянки різного нахилу, за якими розраховано кількість атомів у зародку (табл. 2).

Таблиця 2

Кількість атомів у зародку				
Co	$\eta, \text{В}$	$0,07 \div 0,15$	$0,15 \div 0,3$	$0,3 \div 0,6$
	N_{exp}	41	17	5
	N_{theor}	30	15	5
Ni	$\eta, \text{В}$	$0,06 \div 0,3$	$0,3 \div 0,5$	
	N_{exp}	30	5	
	N_{theor}	27	4	

Одержані таким чином значення кількості атомів у зародку задовільно узгоджуються з результатами, представленими на рис. 1, і вони ще раз підтверджують, що при великих перенапругах число атомів зародку може бути скільки завгодно малим.

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити висновок про те, що при великих пересиченнях макроскопічна теорія нуклеації не може бути застосована, тож для опису швидкості зародкоутворення необхідно використовувати інші теорії, наприклад, мікроскопічну. Для визначення швидкості зародкоутворення за мікроскопічною теорією необхідно знати енергії зв'язку і енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів в адсорбованому шарі.

У четвертому розділі розрахована енергія зв'язку (ΔE) ад-атомів з підкладкою, на значенні якої ґрунтується механізм утворення центрів зародження в адсорбованих шарах.

Згідно з мікроскопічною теорією кристалізації, навіть один окремий атом може стати центром зародження тільки у тому випадку, якщо його енергія зв'язку більша за енергію теплового руху (kT). Відмінною особливістю кристалізації в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі є те, що адсорбовані атоми (ад-атоми) взаємодіють не тільки між собою, утворюючи центр зародження, але і з атомами підкладки. Крім того, енергію ад-атома не можна порівнювати тільки з енергією теплового руху. При електрокристалізації енергію ад-атома можна визначити через перенапругу катода:

$$E_{ad} = ze\eta, \quad (5)$$

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

$$\Delta E \geq E_{ad}. \quad (6)$$

При цьому енергія зв'язку ад-атомів визначається наступним виразом:

$$\Delta E = \Delta E_{nucl} + \Delta E_{subs} \quad (7)$$

де ΔE_{nucl} – енергія зв'язку між ад-атомами в зародку, ΔE_{subs} – енергія зв'язку ад-атомів зародка з атомами підкладки. Під енергією зв'язку розуміємо різницю між повною енергією кристала (W_{total}) і сумою енергій його складових частин (W_o) (Шульце Г., 1971):

$$\Delta E = |W_{total} - W_o|. \quad (8)$$

Для розрахунку повної енергії кристала (W_{total}) та енергії його складових частин (W_o) була обрана теорія функціоналу густини, в якій енергія визначається виразом (1).

Розглянемо механізм електрокристалізації ад-атомів нікелю на мідній підкладці з ГЦК решіткою. Припустимо, що ад-атоми утворюють центр зародження на підкладці монокристала міді, орієнтованого в напрямку [100]. Тоді ад-атоми осідають в площині (200) і тим самим продовжують добудовувати ГЦК решітку в напрямку [100]. Розрахунки показали (табл. 3), що значення ΔE за своїм абсолютним значенням більші, ніж наведені в літературі. Відмінною особливістю зародкоутворення при електрокристалізації є те, що вона проходить під постійним зовнішнім впливом. Підкладка знаходиться під постійним потенціалом, який і призводить до збільшення енергії зв'язку.

Таблиця 3

Енергія зв'язку ад-атомів Ni з атомами підкладки Cu (● – атоми Ni)

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

де W_{subs} – повна енергія мідної підкладки; W_{subs+N} – повна енергія мідної підкладки з N ад-атомами нікелю; $W_{subs+(N-1)}$ – повна енергія мідної підкладки з (N-1) ад-атомами нікелю; W_I – повна енергія одного ад-атома нікелю.

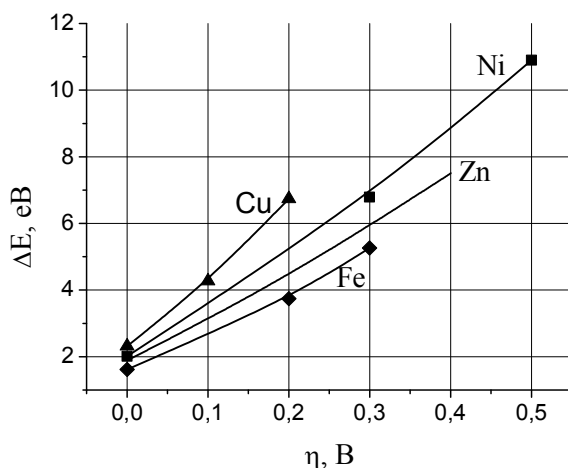


Рис. 3. Залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn і Cu з мідною підкладкою при її різних перенапругах

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 вже про два ад-атома, утворюючи зв'язок з атомами підкладки, міцно зв'язується, тобто спостерігається механізм прямого вбудовування. При цьому малоймовірно, що ад-атом може розірвати зв'язок і залишити підкладку.

Для з'ясування впливу потенціалу підкладки на енергію зв'язку були виконані розрахунки повної енергії кристала і енергії підкладки при різних

потенціалах (рис. 3). З рисунка видно, що енергія зв'язку ад-атомів з підкладкою зростає зі збільшенням потенціалу.

В роботі розглянуто утворення центрів зародження Ni, Cu і Fe на незмочуваній танталовій підкладці на площині (100). В табл. 4 наведені значення енергії зв'язку, яка приходить на один ад-атом, в залежності від кількості ад-атомів.

З табл. 4 видно, що при перенапрузі підкладки 0,5 В тільки 5 ад-атомів нікелю мають енергію зв'язку 1,16 еВ, яка більша за енергію ад-атома, що говорить про стабільність даного кластера. У той же час, при знеструмленому катоді енергія зв'язку дорівнює 0,93 еВ, що менше енергії ад-атома, отже, ад-атом може покинути дану структуру.

Таблиця 4

Значення енергії зв'язку, яка відноситься до одного ад-атома Ni, Cu і Fe, в залежності від кількості ад-атомів в кластері на танталовій підкладці

	Ад-атом	η , В	E_{ad} , еВ	N				
				1	2	3	4	5
$\Delta E/N$, еВ	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

При осадженні міді при перенапрузі 0,2 В стабільні зародки містять 3 атоми, які взаємодіють з основою, і для підкладки з нульовим значенням перенапруги – 5 атомів при енергії ад-атома $E_{ad}=0,4$ еВ. Для заліза з енергією ад-атома $E_{ad}=0,6$ еВ стабільні зародки містять 4 атоми при $\eta=0,3$ В і також 5 атомів для знеструмленого катода. Дані розрахунку енергії зв'язку на незмочуваній танталовій підкладці свідчать про дифузійний механізм формування кластерів.

На прикладі оксиду міді (Cu_2O) розглянуто вплив пасивної плівки на енергію зв'язку ад-атомів нікелю з підкладкою (табл. 5).

Таблиця 5

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

Підкладка	Товщина пасивної плівки	ΔE , еВ		
		$\eta=0$	$\eta=0,3\text{В}$	$\eta=0,5\text{В}$
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

Отримані результати свідчать про те, що пасивна плівка зменшує енергію зв'язку і може змінювати механізм електрокристалізації. Так, наприклад, пасивна плівка товщиною в один період кристалічної решітки Cu_2O зменшує енергію зв'язку в порівнянні з енергією зв'язку на чистій міді (рис. 3). 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 кристалічної Cu_2O зменшує енергію зв'язку ад-атомів нікелю до значень, менших за енергію ад-атома. Дана обставина призводить до зміни механізму прямого вбудовування на механізм поверхневої дифузії.

Порівняльний аналіз значень енергії зв'язку, які отримані для мідної підкладки з дефектами і без дефектів, показав, що вакансія в першій координаційній сфері зменшує енергію зв'язку. Так, наприклад, при перенапрузі підкладки 0,5 В енергія зв'язку з підкладкою для ад-атомів нікелю 10,9 еВ, а при 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 значення енергії зв'язку при різних перенапругах, бачимо, що всі вони більші за енергію ад-атома E_{ad} . Отже, поодинокі вакансії, що близька до положення, де відбувається нуклеація, істотно не змінює умов і механізму кристалізації.

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.

В роботі наведені результати розрахунків енергії зв'язку ад-атомів з ГЦК решіткою, яка має моноатомну сходинку росту, що складається з 1, 2 або 3 атомів. На рис. 4 показані залежності енергії зв'язку ад-атомів відповідно для Ni та Fe з мідною підкладкою від кількості атомів у сходинці росту.

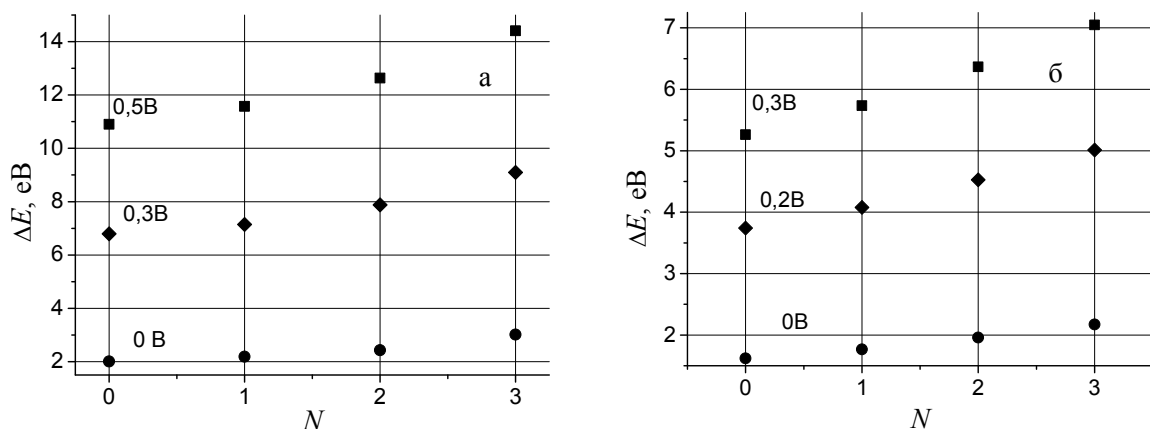


Рис.4. Залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni (а) і Fe (б) з мідною підкладкою від кількості атомів у сходинці росту

З рисунків видно, що енергія зв'язку ад-атома з підкладкою зростає при збільшенні числа атомів у сходинці росту. Це обумовлено збільшенням кількості атомів у найближчому оточенні ад-атома.

При зростанні в результаті невідповідності періодів решіток зростаюча плівка пружно деформується. Про величину деформацій, що виникли, можна судити за величиною мікроспотворень ($\Delta a/a$), що визначаються відповідними методами рентгеноструктурного аналізу. На рис. 5 наведені значення $\Delta a/a$ для плівок нікелю, отриманих при різних перенапругах, в залежності від товщини плівки при осадженні на мідну підкладку.

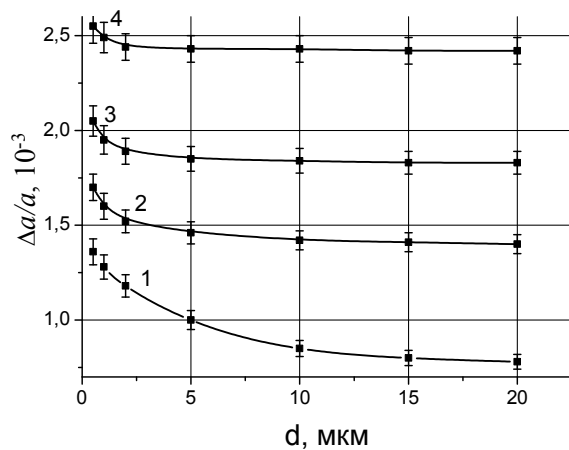


Рис. 5. Значення мікроспотворень ($\Delta a/a$) для плівок нікелю в залежності від товщини плівки (d) при осадженні на мідну підкладку:

1 – $\eta=0,08$ В; 2 – $\eta=0,2$ В;
3 – $\eta=0,3$ В; 4 – $\eta=0,5$ В

На рис. 6 видно, що при малих товщинах плівок мікроспотворення при осадженні на вольфрам більше, ніж при осадженні на мідній підкладці. Це пов'язано з великою невідповідністю періодів решіток.

Розраховані значення енергії зв'язку ад-атомів з атомами підкладки дозволили встановити два механізми утворення нової фази в адсорбованих шарах металевих плівок на початкових стадіях. Механізм прямого вбудовування спостерігається на змочуваних підкладках при великих перенапругах. Дифузійний механізм відбувається на змочуваних підкладках при малих перенапругах і на незмочуваних підкладках у всьому діапазоні перенапруг.

П'ятий розділ присвячений вивченню поверхневої дифузії. Поверхневу дифузію можна розглядати як перескок ад-атома з одного вузла кристалічної решітки у сусідній. Перескок атома з одного адсорбційного положення в інше вимагає подолання потенційного бар'єру.

Енергія активації поверхневої дифузії (E_s) 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}):

При невідповідності періодів решіток $>10\%$, пружні деформації плівки зростають настільки, що когерентне зростання кристалів стає неможливим. В цьому випадку утворюється напівкогерентна межа розділу, на якій зароджуються крайові дислокації, що називаються дислокаціями невідповідності. При осадженні нікелю на вольфрамову підкладку ($a=0,316$ нм) невідповідність періодів решіток дорівнює $11,5\%$. На рис. 6 наведені значення $\Delta a/a$ для плівок нікелю, отриманих при різних перенапругах в залежності від товщини плівки при осадженні на вольфрамову підкладку.

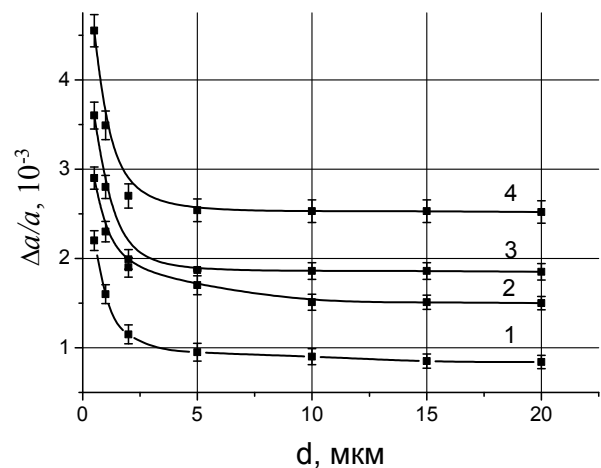


Рис. 6. Значення мікроспотворень ($\Delta a/a$) для плівок нікелю в залежності від товщини плівки (d) при осадженні на вольфрамову підкладку: 1 – $\eta=0,08$ В; 2 – $\eta=0,2$ В; 3 – $\eta=0,3$ В; 4 – $\eta=0,5$ В

$$E_S = W_{\max} - W_{\min} . \quad (9)$$

Розглянемо поверхневу дифузію ад-атомів металу по атомарно-гладкій підкладці, яка не має сходинок росту того ж металу на прикладі нікелю і міді, що мають ГЦК решітку, та заліза – з ОЦК решіткою. Дані випадки реалізуються при електрокристалізації як на початкових стадіях кристалізації, так і при рості плівок.

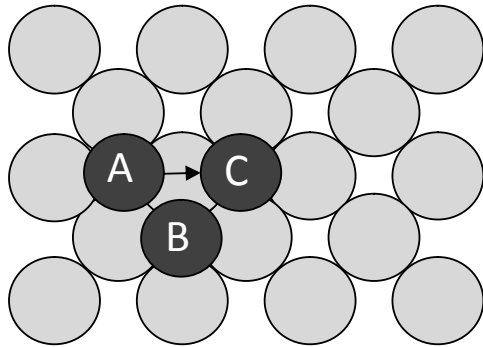


Рис. 7. Схема дифузії по поверхні кристала з ГЦК решіткою, площина (100): А – початкове положення ад-атома, В та С – кінцеві положення ад-атома

На рис. 7 показана поверхня ГЦК кристалу (площина (100)). Ад-атом розташований у вузлі кристалічної решітки А в площині (200) на відстані $0,5a$ (a – параметр кристалічної решітки). В результаті дифузії він може проходити у найближче положення В, що відповідає вузлу, для якого 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 у

потенціостатистичному режимі. На рис. 8 наведені залежності значень повної енергії кристала нікелю (W_{total}), для різних положень дифузійного ад-атома при дифузії з положення А в В.

Значення енергії активації для цієї геометрії поверхневої дифузії розраховані за формулою (9), для перенапруги підкладки 0,5 В і 0,3 В, відповідно дорівнюють: 0,92 еВ, 0,63 еВ. Значення енергії активації поверхневої дифузії для незаряджених підкладок дорівнює 0,46 еВ.

З аналізу значень енергії активації для Ni, Cu та Fe при дифузії на власних підкладках можна зробити наступні висновки:

1) значення енергії активації поверхневої дифузії залежить від потенціалу поверхні (підкладки у випадку електрокристалізації): зі збільшенням потенціалу значення енергії активації також зростає. Так, наприклад, при збільшенні перенапруги від 0,3 В до 0,5 В значення енергії

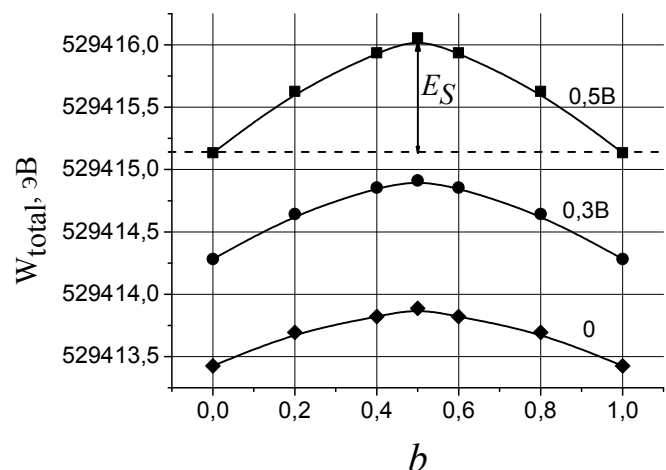


Рис. 8. Залежності значень повної енергії кристала нікелю (W_{total}) від довжини перескоку (b) для різних положень дифузійного ад-атома при дифузії з положення А в В

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.

2) на значення енергії активації впливає довжина перескоку. При однаковій кількості найближчих сусідів із збільшенням довжини перескоку енергія активації також збільшується. Так, для перескоків АВ і АС ($b_{AC} = \sqrt{2}b_{AB}$) значення E_s : для нікелю при перенапругах 0,5 В, 0,3 В і 0, відповідно: 0,92 еВ, 2,63 еВ, 0,63 еВ і 2,39 еВ, 0,46 еВ, 2,07 еВ. Збільшення енергії активації поверхневої дифузії при збільшенні потенціалу поверхні, в першу чергу, пов'язане із збільшенням енергії зв'язку ад-атома з підкладкою.

На поверхні підкладки може бути пасивна плівка, яка відсуває ад-атоми від поверхні підкладки. На рис.9 наведено залежності значень повної енергії кристала нікелю (W_{total}) від довжини перескоку (b) для відстаней $1a$ і $2a$ для ад-атомів Cu і Ni на власних підкладках у напрямку АВ.

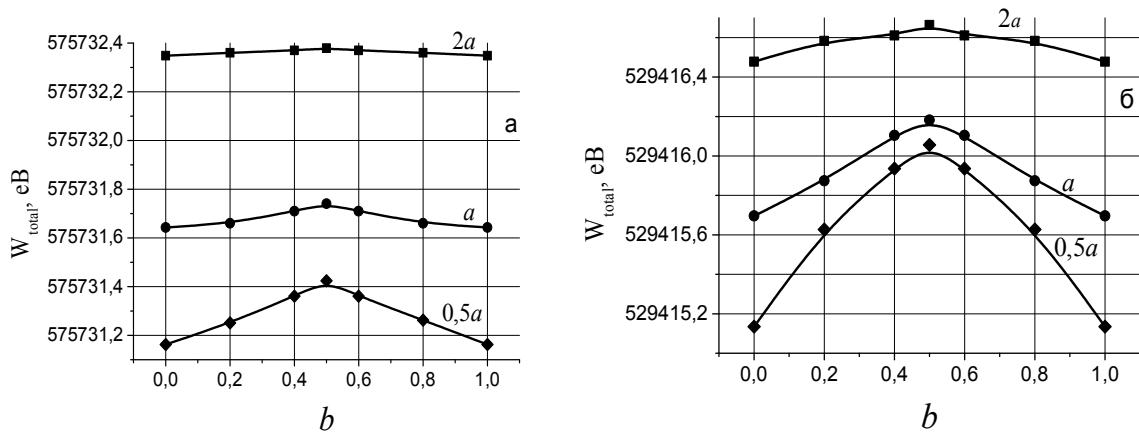


Рис. 9. Повна енергія мідного (а) та нікелевого (б) кристала при різних відстанях ад-атома до підкладки

З рисунків видно, що зі збільшенням відстані екстремальна залежність $W_{total}=f(b)$ вироджується і на великих відстанях спрямляється (енергія активації поверхневої дифузії прагне до 0).

Значення енергії активації, коли підкладка має сходинку росту, змінюються від 3,17 еВ до 2,52 еВ при зміні перенапруги від 0,5 В до 0. З отриманих результатів видно, що самодифузія ад-атомів навколо нерівностей кристалічних поверхонь ускладнена порівняно з гладкою поверхнею. Отже, при електрокристалізації ад-атом, який потрапив на гладку поверхню, має можливість дифундувати по поверхні, в той час, як, перебуваючи поблизу сходинки росту, ймовірність його дифузії помітно зменшується. При цьому ймовірність механізму прямого вбудовування підвищується. Отримані значення енергії активації поверхневої дифузії (E_s) дозволяють розрахувати коефіцієнти поверхневої дифузії.

При дифузії по поверхні при електро-кристалізації рівняння для коефіцієнта дифузії має вигляд:

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_s}{E_{ad}}\right). \quad (10)$$

Таблиця 6

Коефіцієнти поверхневої дифузії

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

В табл. 6 наведено значення коефіцієнтів поверхневої дифузії.

Розглянуто випадок, коли ад-атом знаходиться на незарядженій підкладці. Це можливо при імпульсному електроосадженні під час паузи між імпульсами струму. В табл. 7 наведені значення коефіцієнтів поверхневої дифузії на підкладках, коли перенапряга на них дорівнює 0, а ад-атоми мають енергію, яка залежить від перенапрягу. При порівнянні даних, представлених в табл. 6 і

7, видно, що значення D_s в табл. 7 на 2–3 порядки більше, ніж у табл. 6, що говорить про більшу рухливість ад-атомів на незарядженій підкладці, порівняно з підкладкою, що має потенціал.

Таблиця 7

Коефіцієнти поверхневої дифузії

Підкладка	Дифунд. ад-атом	Напрямок	E_s , еВ	E_{ad} , еВ	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		$6,88 \cdot 10^{-6}$

У третьому розділі показано, що для опису кінетики нуклеації в адсорбованих шарах при великих перенапрягах необхідно використовувати мікроскопічну теорію. Було отримано вираз для швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах:

$$J_{theor} = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{\Delta E + E_s}{E_{ad} + kT}\right), \quad (11)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, ΔE і E_s – енергія зв'язку і енергія активації адсорбованого атома. Значення енергій зв'язку та активації поверхневої дифузії, отримані в 3 і 4 розділах, дозволили розрахувати швидкості зародкоутворення у рамках мікроскопічної теорії.

У табл. 8 наведено значення ΔE , E_s і швидкість зародкоутворення (J_{theor}), розрахована за формулою (11). Для порівняння наведено значення швидкості зародкоутворення (J_{theor}^*), отримані в рамках макроскопічної теорії зародкоутворення, і експериментальне значення, отримане, виходячи з розміру зерен.

Таблиця 8

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

Підкладка	N	ΔE , eV	E_s , eV	J_{theor} , $M^{-2} c^{-1}$	J_{theor}^* , $M^{-2} c^{-1}$	J_{exp} , $M^{-2} c^{-1}$
Cu	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		$3,36 \times 10^{14}$		
Fe	1	8	0,7	$5,22 \times 10^{16}$		

З таблиці видно, що значення швидкості зародкоутворення розраховані в рамках мікроскопічної теорії для зародка, що містить тільки один атом, за виразом (11) ближчі до експериментальних результатів. Це також доводить справедливості механізму прямого вбудовування, який відбувається при великих перенапругах.

У шостому розділі розглядається робота утворення зародка при електроосажденні. При електролітичному осажденні кристалізація відбувається шляхом приєднання одиночних атомів до кристалітів. Тоді процес утворення та розростання необхідно розглядати як деякі елементарні роботи (роботи переходу) ад-атомів на підкладку, рівняння якої має вигляд:

$$A = \frac{\Delta S^2 T^2}{ze\eta N_a^2}, \quad (12)$$

де ΔS – зміна молярної ентропії при вбудовуванні ад-атома в кристалічну решітку підкладки.

В таблиці 9 наведені результати розрахунку зміни ентропії (ΔS) і роботи (A) при переході ад-атомів нікелю і міді з ПЕШ на власні підкладки (площина (100)).

Таблиця 9

Зміна ентропії і робота переходу ад-атомів нікелю і 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)	$A \times 10^{19}$, Дж
Cu	166,41	0,1	680,65	669,68	177,38	2,41
		0,2	676,81	671,08	172,14	1,13
Ni	159,98	0,3	702,33	704,11	158,21	0,64
		0,5	691,94	699,23	152,69	0,35

Таблиця 10
Значення роботи переходу ад-атомів нікелю і міді
на шорстку поверхню при різних потенціалах
підкладок

Метал	N	η , В	ΔS , Дж/(моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Cu	1	0,1	152,01	1,77
		0,2	148,61	0,85
	2	0,1	112,59	0,97
		0,2	103,49	0,41
	3	0,1	61,91	0,29
		0,2	61,09	0,14
Ni	1	0,3	134,08	0,46
		0,5	130,08	0,26
	2	0,3	100,68	0,26
		0,5	99,21	0,15
	3	0,3	56,42	0,081
		0,5	55,53	0,047

термічного впливу (ОТВ) в прикатодній поверхні, обумовлений взаємодією лазерного випромінювання з розчином електроліту, сприяє зміні температури на фронті фазового переходу, і це впливає на термодинаміку даного переходу. У таблиці 11 наведено результати розрахунку зміни ентропії (ΔS) і роботи (A) такого переходу.

Таблиця 11
Робота переходу ад-атомів нікелю при різних
температурах

T , К	η , В	ΔS , Дж/(моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
293	0,3	158,21	0,64
	0,5	152,69	0,35
371	0,3	75,67	0,23
	0,5	65,81	0,103

визначає аксіальну текстуру, яка не змінюється при подальшому зростанні плівки. Проведені нами дослідження аксі-альної текстури електроосадження плівок нікелю і міді показали, що їх текстура не постійна, а змінюється в залежності від товщини плівки за інших рівних умов отримання. На рис. 10 наведено відповідні текстурограми для плівок міді, зняті при різних товщинах. З текстурогам видно, що відбувається зміна напрямку текстури, причому спостеріг-гається наступна закономірність: чим менша товщина металевої плівки, тим текстура має більші кристалографічні індекси $[hkl]$; із збільшенням товщини – кристалографічні індекси напрямків мають менші значення (табл. 12)

У роботі розглянуто перехід ад-атома з ПЕШ на поверхню монокристала, коли ад-атом осідає в оточенні 3 атомів підкладки. У таблиці 10 наведені результати розрахунку роботи переходу в залежності від числа атомів оточення (N).

У рамках термо-динамічного підходу до процесу кристалізації досліджено меха-нізм локального осадження.

Електроосадження проходить в тих місцях катодної поверхні, для яких робота переходу буде меншою. Наявність області

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. Дана обставина пояснює локальне (у зоні дії лазерного променя) електроосадження металів.

Відповідно до існуючої теорії текстуроутворення при електроосадженні, перенапряга

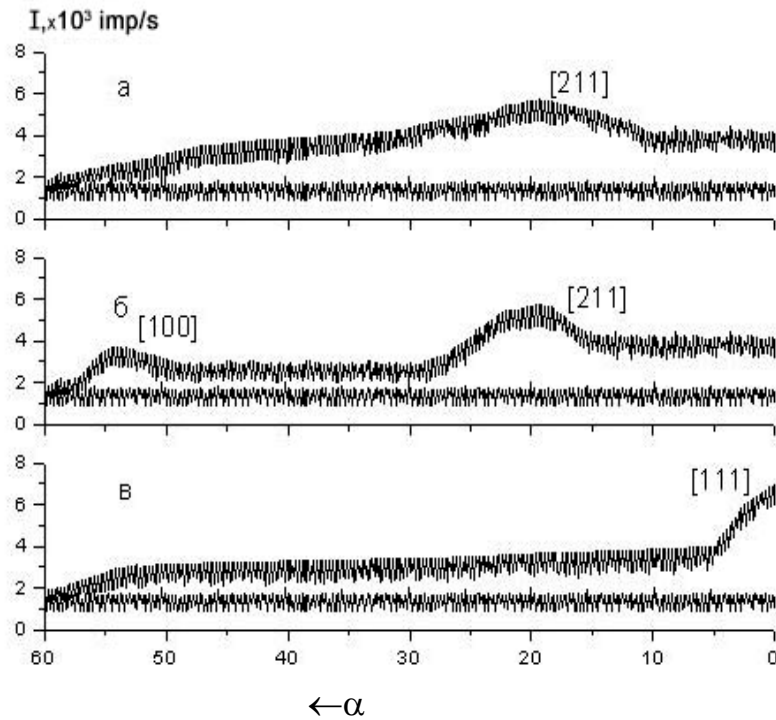


Рис. 10. Зміна аксіальної текстури мідних плівок, отриманих за допомогою постійного струму, в залежності від їх товщини у процесі росту: а – 0,5 мкм; б – 1 мкм; в – 20 мкм, α – кут нахилу площини зразка в методі Шульца

Таблиця 12

Зміна текстури плівок нікелю і міді в залежності від їх товщини

		Кристалографічні індекси [hkl]				
товщина		Режим	0,5мкм	1мкм	10мкм	20мкм
Метал	Ni	пост.струм	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]
		імп.струм	[211]	[211]	[211]+[210]	[211]+[210]+[100]
	Cu	пост.струм	[211]	[211]+[100]	[211]+[111]	[111]
		імп.струм	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]+[100]

Електрографічні дослідження показали, що плівки нікелю, товщиною 100 нм, мають аксіальну текстуру [211] (рис. 11, а), в той час, як для товщини плівки 10 мкм – текстура [110] (рис. 11, б). Причому рефлекси від [110] свідчать, що ступінь досконалості текстури осадженого нікелю збільшується.

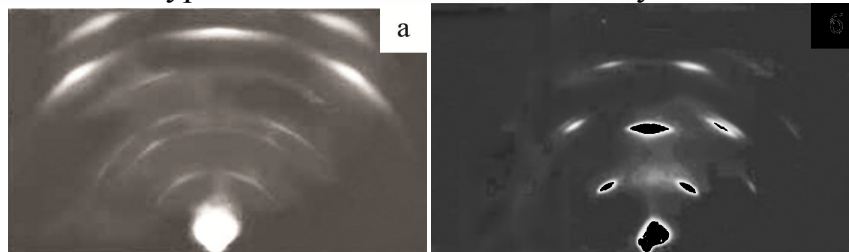


Рис. 11. Електронोगрами плівок нікелю: а – товщина 100 нм, аксіальна текстура [211]; б – товщина 10 мкм, аксіальна текстура [110]

У цьому розділі розглянута кінетика росту, структура та властивості металевих електроосаджених плівок. Швидкість нормального росту плівки (u) при електрокристалізації визначали з наступного виразу:

$$u = \frac{A}{Fz\rho} (BT) j_0 e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}}, \quad (13)$$

де A і ρ – атомна маса і густина речовини, що кристалізується на катоді; F – постійна Фарадея; z – валентність іонів, які розряджаються; j_0 – густина струму обміну; α – коефіцієнт перенесення; η – перенапруга; BT – вихід металу за струмом.

Всі електроосаджені плівки одного металу за своєю структурою можна поділити на три види: плівки з глобулярною (блочною) структурою, зі стовпчастим типом кристалічної структури та багат шарові структури (рис. 12).

Глобулярні структури в електроосаджених плівках формуються, як правило, на постійному струмі при невеликих перенапругах близько десятків мілівольт, швидкість зародкоутворення невелика і складає $10^{11} \div 10^{13} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, швидкість нормального росту $5 \div 6,5 \text{ мкм/год}$.

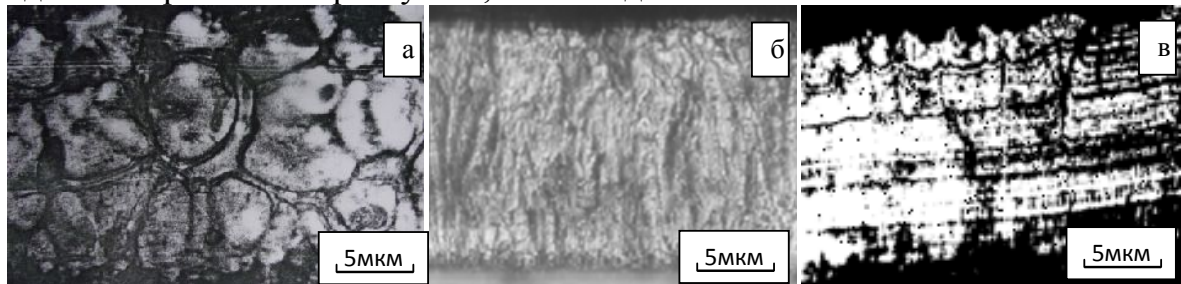


Рис. 12. Структура торцевих шліфів електроосаджених плівок: а – мідь, постійний струм, $\eta = 0,05 \text{ В}$; б – цинк, постійний струм, $\eta = 0,1$; в – нікель, імпульсний струм, $\eta = 0,2 \text{ В}$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 32$

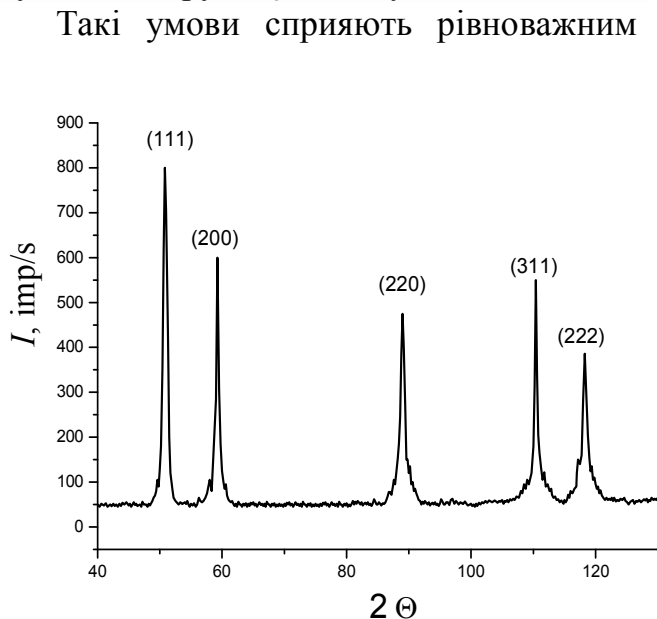


Рис. 13. Дифрактограма плівки міді з глобулярною структурою: постійний струм ($0,06 \text{ В}$)

Такі умови сприяють рівноважним умовам кристалізації. Формування глобулярної кристалічної структури можна пояснити острівним механізмом росту за моделлю Фольмера – Вебера. Крім того, для таких плівок виконується закон Браве [12], згідно з яким кристал в рівноважних умовах кристалізації огранюється площинами з малими швидкостями росту і зникають ті грані, які мають найбільшу швидкість росту. На рис. 13 наведено дифрактограму плівки такої міді, на якій розподіл інтенсивностей ліній близький до еталонних.

Утворення стовпчастої кристалічної структури може бути пояснено пошаровим механізмом росту за моделлю Франка – Ван дер Мерве. Для формування стовпчастої кристалічної структури необхідно, щоб швидкість зародкоутворення складала близько $10^{13} \div 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (табл. 1), швидкість нормального росту $8,5 \div 11 \text{ мкм/год}$. В результаті формуються плівки зі стовпчастим типом кристалічної структури, яка представляє собою стовпчасті зерна з текстурою $[111]$ для ГЦК металів (рис. 14).

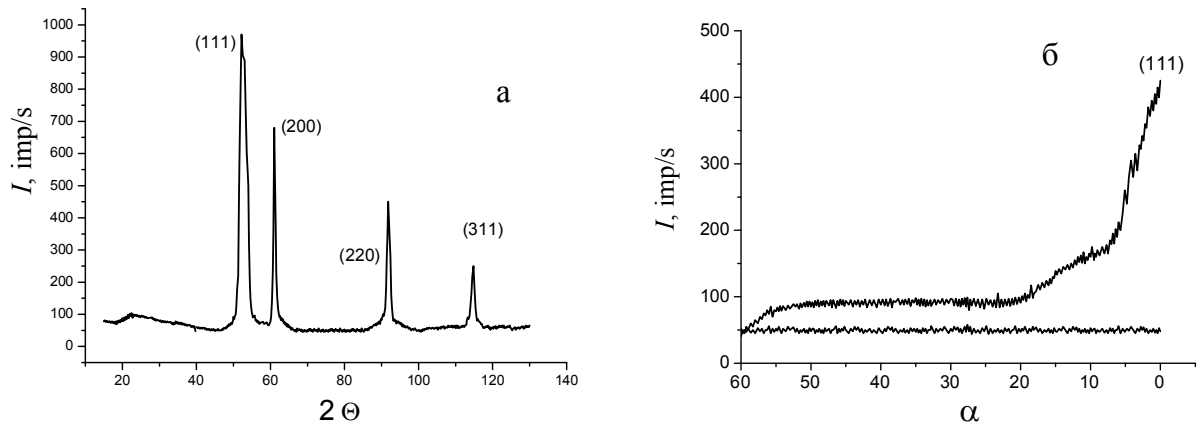


Рис. 14. Дифрактограми (а) та криві текстурних записів (б) плівок нікелю, що мають стовпчастий тип кристалічної структури ($f=50 \text{ Гц}$, $Q=2$, $j=1 \text{ А/дм}^2$)

Плівки з шаруватим типом кристалічної структури отримують методами електроосадження для чистих металів Ni, Zn, Fe, Co при перенапругах на катоді більше 300 мВ , швидкості зародкоутворення $10^{15} \div 10^{17} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ та швидкості нормального росту $12 \div 22 \text{ мкм/год}$. Утворення шаруватих структур, в першу чергу, пов'язане з співосадженням водню та утворенням гідроксидів металів $\text{Me}(\text{OH})$. При формуванні шаруватої структури кристаліти, що утворилися, не встигають огранюватися площинами з найменшими швидкостями росту. В таких електроосаджених плівках формується аксіальна текстура з великими кристалографічними індексами, наприклад, $[210]$ чи $[311]$ (рис. 15 та 16).

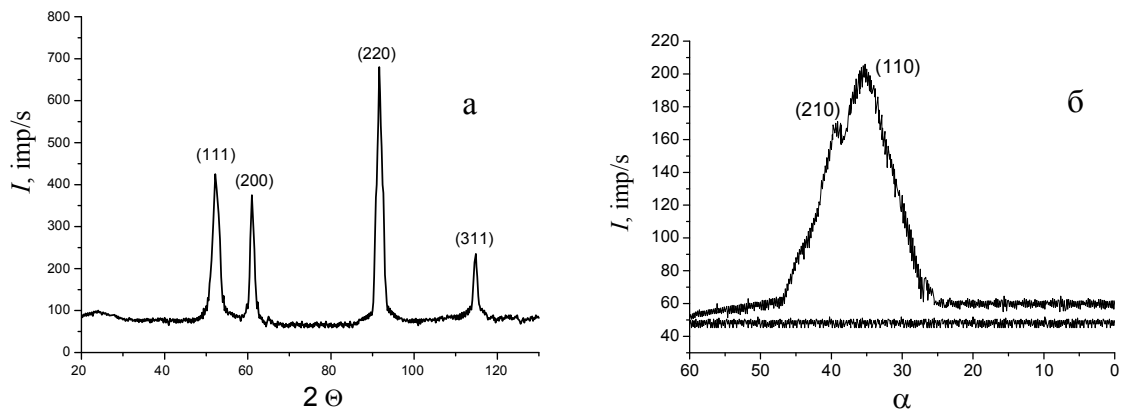


Рис. 15 Дифрактограми (а) та криві текстурних записів (б) плівок нікелю, що мають шарувату структуру у поперечному перерізі ($f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$, $j=1 \text{ А/дм}^2$)

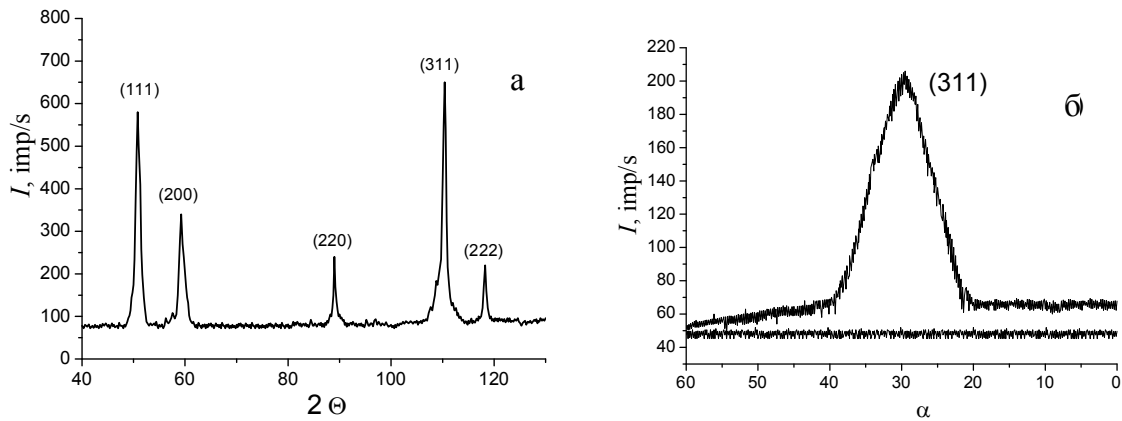


Рис. 16. Дифрактограми (а) та криві текстурних записів (б) плівок міді, що мають шарувату структуру у поперечному перерізі ($f=30$ Гц, $Q=32$, $j=1$ А/дм²)

Формування шаруватої структури в бінарних системах при осадженні з одного електроліту засноване на осадженні, переважно, одного з металів. Це можливо завдяки різниці рівноважних потенціалів відновлення. Застосування програмно-контрольованого імпульсного струму дає можливість в широких межах керувати формуванням структурою шарів. Таким чином, було отримано бінарні шаруваті структури Ni/Cu, і Co/Cu, дифрактограми яких наведено на рис. 17.

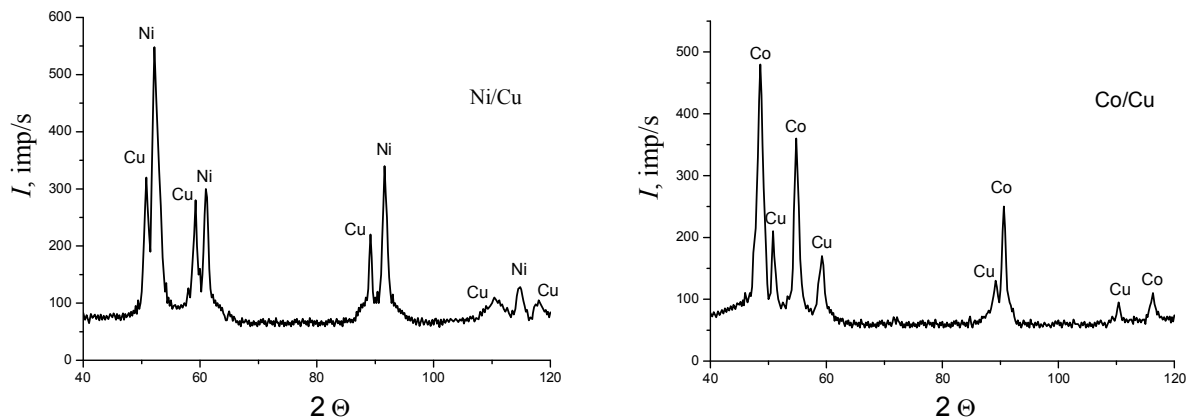


Рис. 17. Дифрактограми фазового аналізу шаруватих бінарних систем

Крім того, утворення подібних шаруватих кристалічних структур можливе для металів, яким притаманні різноманітні модифікації кристалічної решітки. На рис. 18 наведено дифрактограму і електронограму електроосадженої плівки Co, що складається з шарів, які чергуються: α - та β -Co.

Описані вище механізми росту сприяють формуванню електроосаджених плівок з різноманітними розмірами блоків мозаїки. На рис. 19 та 20 наведено результати дослідження розмірів блоків мозаїки (D) та густини дислокацій (ρ), отриманих рентгеноструктурними методами, для плівок нікелю і міді.

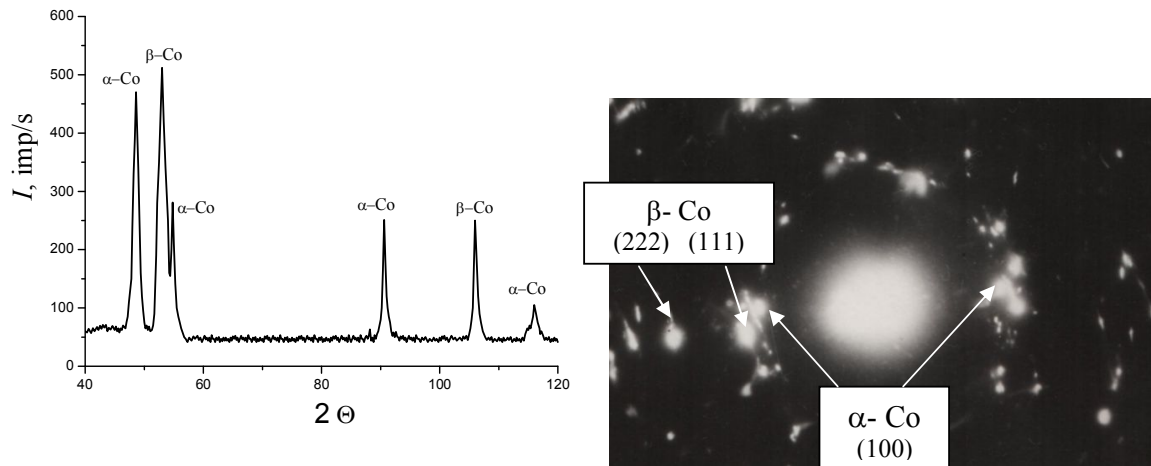


Рис. 18. Дифрактограма і електронограма електроосадженої плівки, що складається з шарів, які чергуються : α - та β -Co

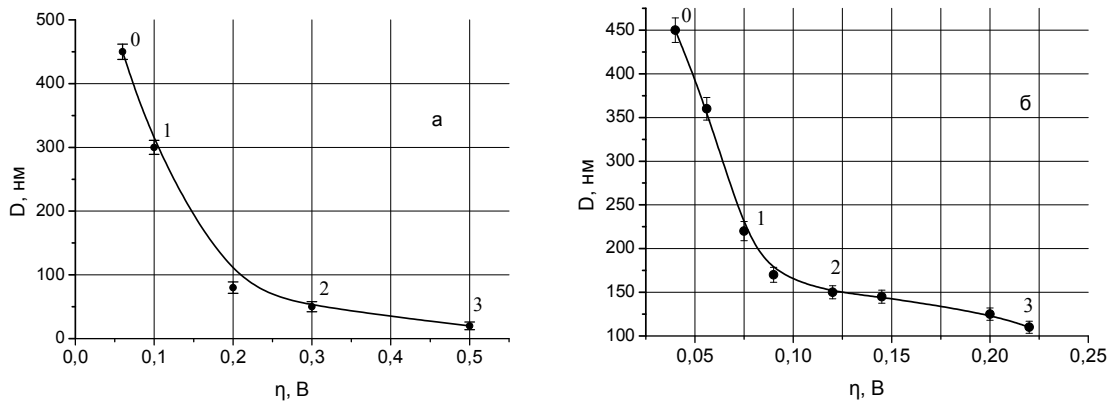


Рис.19. Залежність розмірів блоків мозаїки електроосаджених плівок від катодної перенапруги: а – Ni; б – Cu

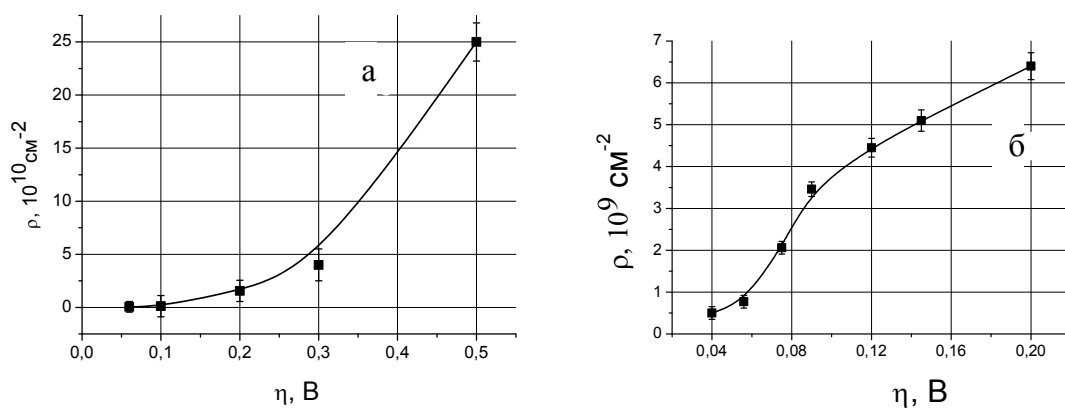


Рис.20. Залежність густини дислокацій електроосаджених плівок від катодної перенапруги: а – Ni; б – Cu

Дані рентгенівських досліджень структури електроосаджених металевих плівок підтверджуються електронномікроскопічними дослідженнями (рис. 21).

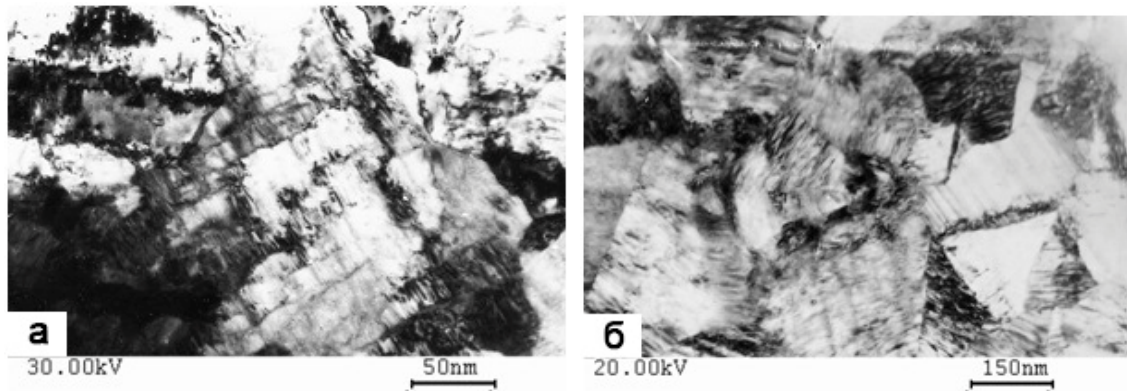


Рис. 21. Мікрофотографії кобальтових плівок:

а – $\eta=0,6$ В, $f=30$ Гц, $Q=32$, б – $\eta=0,09$, $f=100$ Гц, $Q=2$

Дослідження механічних (рис. 22, 23) і електричних властивостей (рис. 24) електроосаджених металевих плівок також дозволяє пояснити закономірності між перенапругою підкладки і механізмами електрокристалізації.

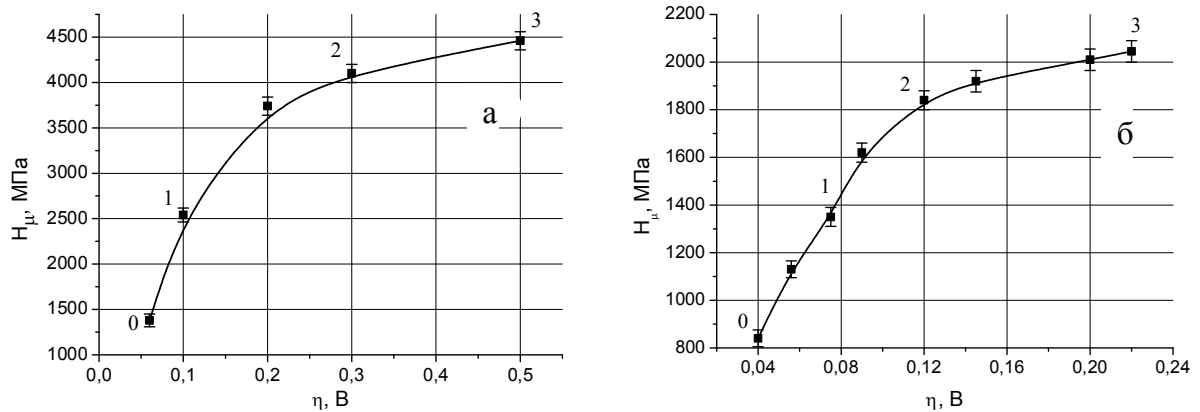


Рис. 22. Залежність мікротвердості електроосаджених плівок від катодної перенапруги: а – Ni; б – Cu

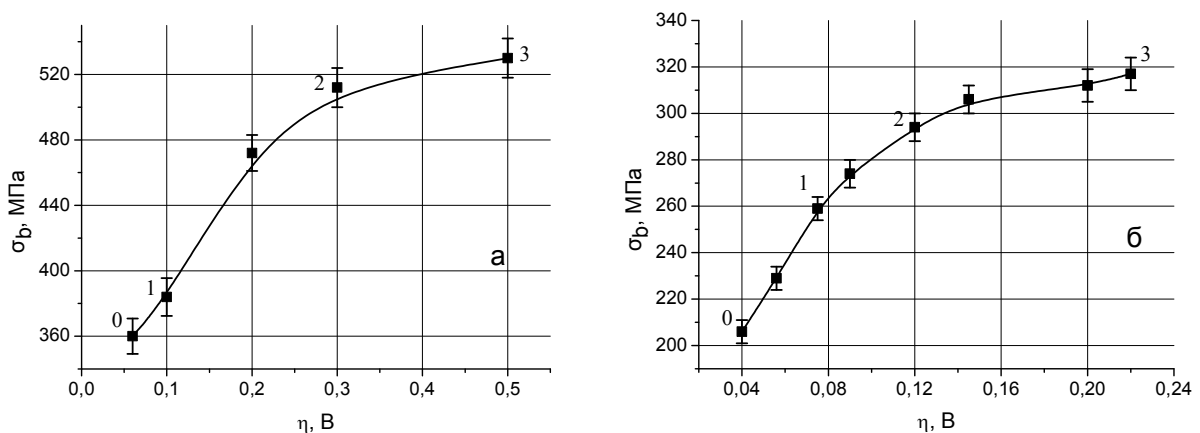


Рис. 23. Залежність межі міцності при розтягуванні електроосаджених плівок від катодної перенапруги: а – Ni; б – Cu

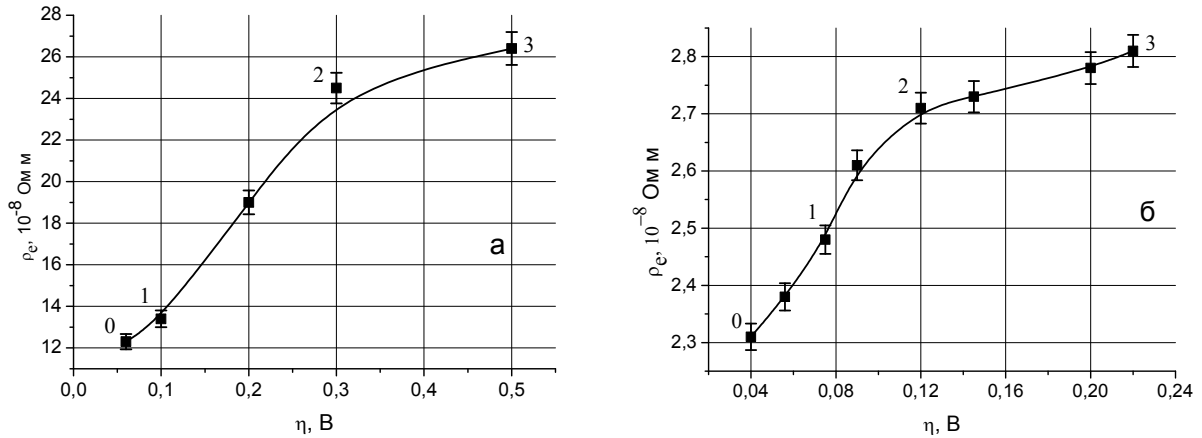


Рис. 24. Залежність питомого електроопору електроосаджених плівок від катодної перенапруги: а – Ni; б – Cu

Проведені дослідження розміру блоків мозаїки, мікротвердості, межі міцності і питомого електроопору показали, що електрокристалізація в залежності від перенапруги підкладки проходить, переважно, за одним із механізмів. В табл. 13 наведені перенапруги, які відповідають певному механізму кінетики електрокристалізації.

Таблиця 13

Механізми електрокристалізації і перенапруги підкладки

Метал		η , мВ		
		Ділянка 0 – 1	Ділянка 1 – 2	Ділянка 2 – 3
Co		<100	100÷300	>300
Ni		<100	100÷300	>300
Cu		<75	75÷120	>120
Zn		<60	60÷120	>120
Тип структури		Глобулярна	Стовпчаста	Шарувата
Механізм	Нуклеації	Дифузійний	Змішаний	Прямого вбудовування
	Росту	Фольмера – Вебера	Франка – Ван дер Мерве	Странского – Крастанова

Восьмий розділ присвячено дослідженню дифузійного шару на межі «плівка-підкладка». Якісний аналіз перехідного шару «плівка-підкладка» наведено на рис. 25, на якому представлено спектри мікрорентгеноспектрального аналізу цинкових плівок на мідних підкладках при різних координатах (x) зонда. Сканування починалося зі зростаючої плівки і продовжувалось у глибину підкладки. Аналізуючи вищезазначені спектри, можна зробити висновок, що при електроосадженні має місце дифузійна взаємодія між елементами покриття і поверхнею основного металу, в результаті якого нікель або цинк дифундує в метал підкладки, утворюючи перехідний дифузійний шар.

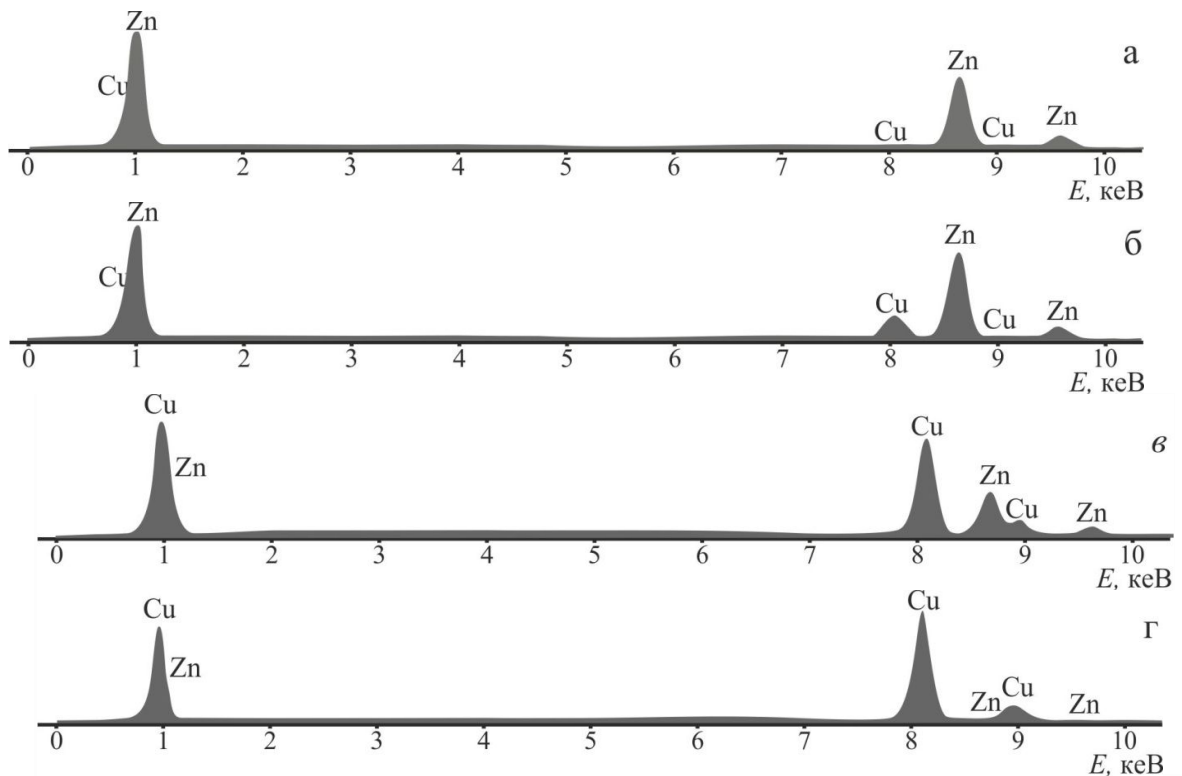


Рис. 25. Спектри мікрорентгеноспектрального аналізу перехідної області «плівка-підкладка» цинкових плівок на мідних підкладках, одержаних за допомогою постійного струму ($j=1 \text{ А/дм}^2$, $\eta=0,2 \text{ В}$): а) $x=-0,5 \text{ мкм}$; б) $x=1 \text{ мкм}$; в) $x=1,5 \text{ мкм}$; г) $x=2 \text{ мкм}$

Для визначення кількості дифундованих в мідь атомів нікелю і цинку, а також глибини, на яку вони проникали, було проведено кількісний хімічний аналіз перехідного шару «плівка-підкладка» (рис. 26).

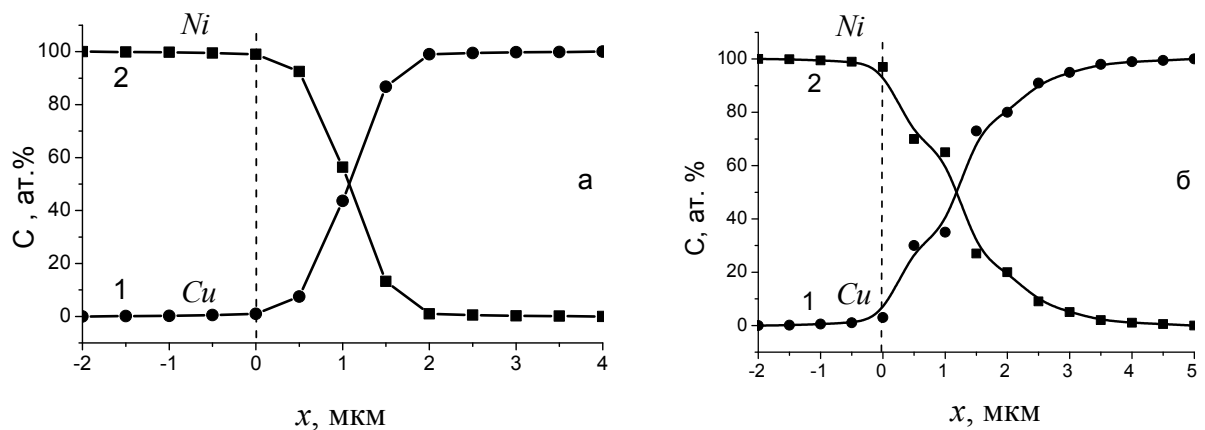


Рис. 26. Залежність концентрації дифузійного нікелю (2) в мідну підкладку (1) від глибини проникнення при різних умовах кристалізації: а – постійний струм ($j=0,5 \text{ А/дм}^2$, $\eta=0,1 \text{ В}$); б – імпульсний струм ($j=0,5 \text{ А/дм}^2$, $f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$, $\eta=0,3 \text{ В}$)

Виходячи з отриманих результатів, видно, що при електрокристалізації нікелю та цинку на мідній підкладці відбувається утворення дифузійної області на межі «плівка-підкладка». При цьому, в залежності від умов кристалізації,

дифузія нікелю становила $2\div 4$ мкм, при зміні катодного потенціалу від 0,1 В до 0,3 В. Атоми цинку проникли на глибину $1,5\div 2,5$ мкм при зміні потенціалу від 0,2 В до 0,4 В. Застосування ЛСО призводить до розширення дифузійного шару до 4 мкм на межі «плівка-підкладка». Це пояснюється збільшенням енергії атомів нікелю і цинку за рахунок поглинання ними монохроматичного лазерного випромінювання.

Розглянуті системи Ni-Cu і Zn-Cu утворюють тверді розчини. При електроосадженні Zn його вміст в мідній підкладці такий, що в дифузійному шарі можуть утворюватися різні фази. Рентгеноструктурні дослідження плівок цинку на мідній підкладці товщиною 5 мкм показали, що на рентгенограмах присутні лінії матеріалу підкладки (Cu) і матеріалу зростаючої плівки (Zn) (рис. 27).

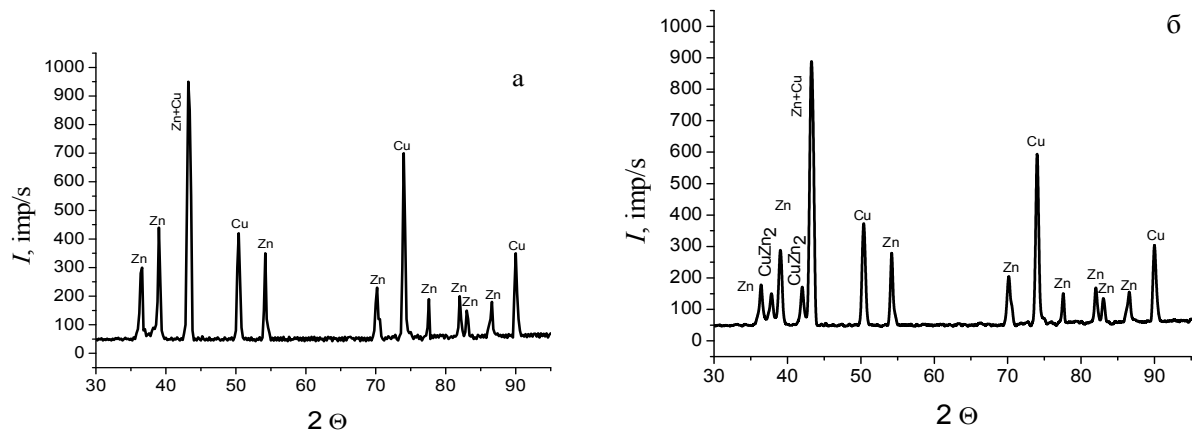


Рис. 27. Дифрактограми перехідного шару при осадженні цинку на мідну підкладку: а – постійний струм; б – ЛСО

З рисунків видно, що при осадженні цинку на мідну підкладку за допомогою постійного та імпульсного струмів, на рентгенограмах присутні лінії, відповідні тільки міді та цинку (рис. 27, а). Це говорить про те, що при осадженні цинку за допомогою постійного та імпульсного струмів при малих перенапругах в дифузійному шарі на межі «плівка-підкладка» не утворюються тверді розчини, а дифузія відбувається виключно за зернограничним механізмом. На рис. 27, б представлено дифрактограму, отриману від дифузійного шару при ЛСО цинку, на якій присутні дифракційні лінії, які не відносяться ані до міді, ані до цинку. Ідентифікація фаз, поява яких можлива в дифузійному шарі, дуже ускладнена, в першу чергу, через малу кількість даних фаз, а по-друге, через збіг міжплощинних відстаней. Однак присутні додаткові лінії дозволяють ідентифікувати їх як фазу CuZn_2 . Схожі рентгенограми було отримано від плівок, осаджених імпульсним струмом при великих перенапругах.

З відомих механізмів дифузії при електрокристалізації можна виділити два основних: дифузія по межах зерен – зерногранична дифузія, і дифузія по об'єму зерен – об'ємна дифузія. Зазвичай, об'ємна дифузія супроводжується утворенням нових фаз в системах, в яких вони можливі.

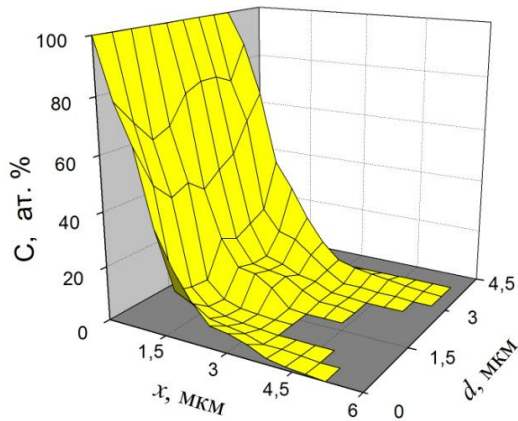


Рис. 28. Склад нікелю в зерні міді поблизу межі «плівка-підкладка», отриманого осадженням на постійному струмі із застосуванням ЛСО: C – концентрація дифузійного нікелю; x – глибина проникненості нікелю у мідь; d – поперечна довжина зерна

осадження. По-друге, – по об'єму зерен (об'ємна дифузія) на $2,5 \div 3,5$ мкм з утворенням твердих розчинів.

Дослідження показали, що атоми цинку проникають у підкладку міді переважно по межах зерен. В центрі зерна атоми цинку виявлялися на глибині до $0,5$ мкм практично на межі «плівка-підкладка». В той час, як по межах зерен дифузія поширюється до $1,5$ мкм при осадженні за допомогою постійного струму. Застосування імпульсного струму ($f=1000$ Гц, $Q=2$) збільшувало зернограничну дифузію до 2 мкм, а об'ємна дифузія по зерну не була виявлена. Ці дані добре узгоджуються з рентгеноструктурними дослідженнями, які показали, що за таких умов осадження тверді розчини на базі Cu і Zn в дифузійному шарі не виявляються.

При ЛСО атоми цинку дифундують у мідну підкладку не тільки по межах зерен, але й по об'єму зерна. Об'ємна дифузія поширюється до 3 мкм, а зерногранична – до 5 мкм. Ці дані підтверджують рентгеноструктурні дослідження, які показали, що при ЛСО цинку в дифузійній області виявляється фаза CuZn_2 . Об'ємна дифузія по зерну міді була так само виявлена при осадженні цинку за допомогою імпульсного струму з режимами осадження ($f=30$ Гц, $Q=64$).

Для визначення коефіцієнта дифузії (D) було побудовано залежності розподілу атомів зростаючої плівки в дифузійній зоні у вигляді функції $\lg(C)=f(x^2)$ (рис. 29), де C – вміст атомів нікелю або цинку в інтервалі $0 \div 100$ ат.%, x – глибина дифузії. Коефіцієнти дифузії визначали за формулою:

$$D = \frac{1}{4\tau \times b}, \quad (14)$$

Для з'ясування механізму проникнення ад-атомів на підкладку було досліджено елементний склад мідної підкладки по глибині (x) в різних точках: по межах зерен і по об'єму зерен (d). Точки для дослідження вибиралися таким чином, щоб можна було простежити зміну концентрації нікелю за глибиною як для границь зерен, так і для самих зерен.

На рис. 28 показано розподіл вмісту нікелю в зерні від однієї межі зерна до іншої і вглиб підкладки. З рисунка видно, що проникнення ад-атомів вглиб мідної підкладки при електрокристалізації відбувається двома шляхами. В першу чергу, по межах зерен (зерногранична дифузія), яка поширюється до $4 \div 5$ мкм залежно від умов

де τ – час стимулюючого впливу, b – величина, яка залежить від кута нахилу залежності $\lg(C)=f(x^2)$. Кут нахилу залежності $\lg(C)=f(x^2)$ визначався експериментально.

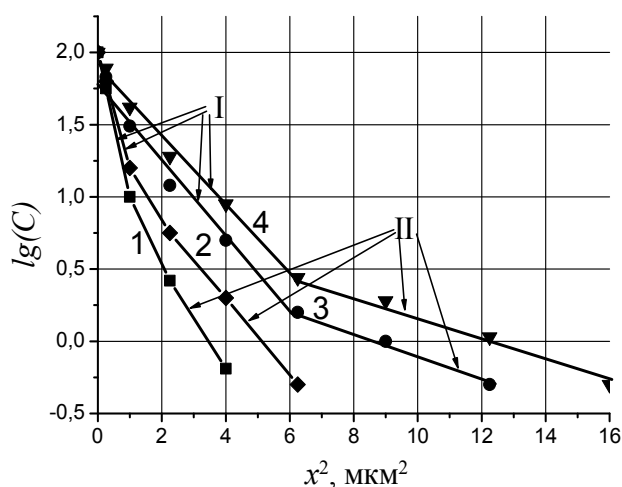


Рис. 29. Логарифмічна залежність концентрації нікелю в дифузійній області:

1 – постійний струм, $j=0,5$ А/дм², $\eta=0,1$ В;
 2 – імпульсний струм, $j=0,5$ А/дм², $f=1000$ Гц, $Q=2$, $\eta=0,2$ В;
 3 – імпульсний струм, $j=0,5$ А/дм², $f=50$ Гц, $Q=32$, $\eta=0,3$ В;
 4 – ЛСО, постійний струм, $j=0,5$ А/дм², $\eta=0,1$ В

На вищевказаній залежності можна виділити дві ділянки, які відрізняються різним кутом нахилу, що можна пояснити різними механізмами дифузії. Як було сказано вище, при дифузії нікелю в мідь спостерігаються різні механізми дифузії. Можна припустити, що на першій ділянці дифузія здійснюється двома основними механізмами: зернограничним і об'ємним (I), а на другому – тільки зернограничним (II).

У таблиці 14 наведено значення коефіцієнта дифузії нікелю в міді, розраховані за формулою (14) для різних умов осадження.

Таблиця 14

Значення коефіцієнта дифузії нікелю в міді

Умови осадження	$D, \text{м}^2/\text{с}$		$D, \text{м}^2/\text{с}$
	ділянка		Літ-ра
	I	II	
постійн. струм	$(8,3 \pm 0,4) \times 10^{-16}$	$(2 \pm 0,15) \times 10^{-15}$	$10^{-17} \div 10^{-7}$ $10^{-20} \div 10^{-14}$
імпульс. струм	$(3,1 \pm 0,17) \times 10^{-15}$	$(8,7 \pm 0,4) \times 10^{-15}$	
імпульс. струм	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	$(1,5 \pm 0,08) \times 10^{-13}$	
ЛСО, постійн. струм	$(1,1 \pm 0,05) 10^{-13}$	$(3,3 \pm 0,18) \times 10^{-13}$	$10^{-22} \div 10^{-10}$

Визначення коефіцієнта дифузії цинку в мідь дали такі результати: постійний струм (1 А/дм²) – $(1,75 \pm 0,09) \times 10^{-15}$ м²/с; ЛСО – $(1,74 \pm 0,09) \times 10^{-13}$ м²/с.

Для визначення енергії активації в рамках моделі незбіжних сфер, в якій адсорбований атом розглядається як пружна сфера, що поміщена в отвір об'ємом v_{matr} в ізотропному пружному континуумі, було отримано вираз для знаходження енергії, яка необхідна для проникнення ад-атома в матрицю підкладки.

$$W_s = 8\pi^2 G_{matr} \left(\frac{r_{ad}^0}{r_{matr}^0} - 1 \right)^2 \frac{(r_{matr}^0)^6}{(r_{ad}^0)^3} \quad (15)$$

Важливим параметром в даному виразі є значення модуля зсуву матриці (G_{matr}), який визначали за допомогою модуля Юнга (E) і коефіцієнта Пуассона (ν).

Модуль Юнга визначали відношенням зміни повної енергії кристалічної решітки у певному кристалографічному напрямку (ΔW_{hkl}) до зміни об'єму в даному кристалографічному напрямку (ΔV_{hkl}):

$$E_{hkl} = \frac{\Delta W_{hkl}}{\Delta V_{hkl}} \quad (16)$$

В табл. 15 наведено значення модуля Юнга для заліза, яке має ОЦК решітку, міді і нікелю з ГЦК решіткою.

Таблиця 15

Значення модуля Юнга нікелю, міді та заліза

Метал		Тип решіт ки	a , нм	ρ , см ⁻²	[100] E_{hkl} , ГПа	[110] E_{hkl} , ГПа	E_{exp} , ГПа
Ni	Монокристал	ГЦК	0,3524	---	185	211	---
	Постійн. струм		0,3520	2×10^{11}	166	189	172 ± 3
	Імпульс. струм		0,3516	10^{12}	175	200	189 ± 4
Cu	Монокристал	ГЦК	0,3615	---	95	121	---
	Постійн. струм		0,3613	3×10^9	80	105	$82 \pm 1,5$
	Імпульс. струм		0,3611	7×10^{10}	84	119	$92 \pm 1,8$
Fe	Монокристал	ОЦК	0,2866	---	180	207	---
	Постійн. струм		0,2864	8×10^{10}	161	185	175 ± 3
	Імпульс. струм		0,2861	7×10^{11}	168	192	182 ± 4

де a – період кристалічної решітки; ρ – густина дислокацій.

Отримані значення модуля Юнга були використані для знаходження модуля зсуву і для визначення за формулою (15) значення енергії, необхідної для проникнення адсорбованого атома в матрицю (табл. 16).

Таблиця 16

Значення енергій, необхідних для проникнення атома в підкладки (W_s)

Підкладка	r_{matr}^0 , Å	G_{matr} , ГПа	Плівка	r_{ad}^0 , Å	$W_s, 10^{-20}$ Дж	$E_{ad}, 10^{-20}$ Дж
Cu	1,28	30÷45,2	Zn	1,38	2,42÷3,65	9,6÷22,4
			Ni	1,24	0,53÷0,8	6,4÷16
Fe	1,26	62,9÷80,9	Zn	1,38	6,87÷8,8	9,6÷22,4
			Ni	1,24	0,26÷0,34	6,4÷16
			Cu	1,28	0,24÷0,31	3,2÷9,6
W	1,41	111÷117,1	Ni	1,24	52,5÷55,3	6,4÷16
			Cu	1,28	27,9÷29,4	3,2÷9,6
Mo	1,39	100,8÷110	Ni	1,24	47,7÷52	6,4÷16

Представлені в табл. 16 значення енергій, необхідних для проникнення адсорбованого атома в матрицю підкладки, сильно залежать, в першу чергу, від матеріалу підкладки. Видно, наприклад, що енергія, необхідна для проникнення атома нікелю в мідну підкладку, дорівнює $(0,53 \div 0,8) \times 10^{-20}$ Дж, в той же час для проникнення в вольфрамову – $(52,5 \div 55,3) \times 10^{-20}$ Дж. Для того, щоб визначити, чи можливо утворення твердого розчину на межі «плівка-підкладка» при електрокристалізації, необхідно порівняти отримані значення W_s з енергіями, якими має ад-атом (E_{ad}): $(6,4 \div 16) \times 10^{-20}$ Дж для нікелю; $(9,6 \div 22,4) \times 10^{-20}$ Дж для цинку; $(3,2 \div 9,6) \times 10^{-20}$ Дж для міді. Порівняння результатів, представлених в табл. 16, говорить про те, що можливе утворення твердого розчину на межі «плівка-підкладка» при електрокристалізації нікелю і міді на залізі, цинку і нікелю на мідній підкладці.

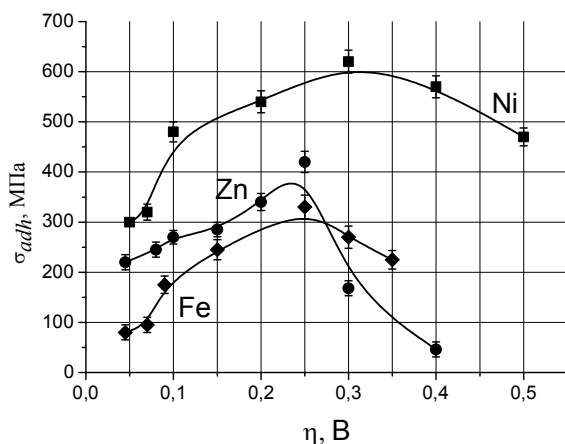


Рис. 30. Залежності адгезійної міцності (σ_{adh}) плівок нікелю, цинку і заліза з мідною підкладкою, отриманих при різних перенапругах

Виходячи з розрахованих значень енергій, необхідних для проникнення ад-атома в матрицю підкладки молибдену і вольфраму при електрокристалізації нікелю і міді, випливає висновок, що утворення твердих розчинів неможливе.

Важливою характеристикою електроосаджених плівок і покриттів є їхня міцність зчеплення з підкладкою. На рис. 30 наведені залежності адгезійної міцності (σ_{adh}) плівок нікелю, цинку і заліза з мідною підкладкою, отриманих при різних перенапругах.

Із рисунка видно, що всі представлені залежності носять екстремальний характер. Спочатку із збільшенням перенапруги для всіх залежностей спостерігається зріст адгезійної міцності. Це пов'язано з утворенням дифузійного перехідного шару. Із збільшенням катодної перенапруги глибина дифузійного шару збільшуються, що призводить до підвищення значень адгезійної міцності. Однак подальше збільшення перенапруги призводить до зменшення адгезійної міцності. Це пов'язано з двома основними факторами. По-перше, із збільшенням перенапруги відбувається значне виділення водню, який блокує поверхню катода і утворює пасивну плівку, що, в свою чергу, призводить до зменшення адгезійної міцності. По-друге, в дифузійному шарі на межі «плівка-підкладка» може утворюватися не тільки твердий розчин, але й різні фази.

Застосування ЛСО для осадження нікелю на мідну підкладку призводить до збільшення максимальної адгезійної міцності з 620 МПа до 729 МПа. Це пов'язано зі збільшенням енергії ад-атомів нікелю за рахунок поглинання енергії фотонів, що призводить до збільшення глибини дифузійної області на межі «плівка-підкладка». Застосування ЛСО осадженні цинку також призводить до збільшення максимальної адгезійної міцності від 420 МПа до 485 МПа.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертації, на підставі розрахунків енергії зв'язку, енергії активації поверхневої дифузії, роботи переходу ад-атомів на поверхню підкладки, вивчення процесів дифузії на межі «плівка-підкладка», дослідження структури і властивостей, встановлено фізичні закономірності кінетики електрокристалізації, структури і властивостей металевих плівок. За результатами роботи можна зробити наступні висновки:

1. Вперше, на підставі даних розрахунку енергії зв'язку та критерію стійкості центра зародження, встановлено, що при нуклеації Ni, Cu, Fe, Zn на змочуваних підкладках стійким є зародок з одного атома, тобто спостерігається механізм прямого вбудовування. При електрокристалізації на незмочуваних підкладках (Ta, W, Mo) стійким є кластер з 5 атомів нікелю і 4 атомів міді і заліза, тобто формування кластерів йде за дифузійним механізмом.

2. Вперше розраховано значення енергій зв'язку ад-атома з підкладкою, що має дефекти кристалічної будови. Показано, що пасивна плівка призводить до суттєвого зменшення енергії зв'язку, що робить процес дифузії по поверхні катода можливим. Вакансія, яка близька до ад-атома, несуттєво змінює значення енергії зв'язку. Атомні неоднорідності в площині кристалізації, у вигляді сходинок росту, значно підвищують енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою.

3. Вперше розраховано енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів нікелю, міді, заліза і цинку як на власних, так і на підкладках інших металів при різних перенапругах. Показано, що зі збільшенням перенапруги на підкладці енергія активації зростає.

4. На підставі даних про поверхневу енергію активації дифузії розраховано коефіцієнти поверхневої дифузії. Встановлено, що коефіцієнти поверхневої дифузії залежать від перенапруги підкладки та енергії ад-атома.

5. Розраховано роботу переходу ад-атомів з подвійного електричного шару на поверхню підкладок Ni і Cu. Показано, що зі збільшенням перенапруги катода або кількості найближчих сусідів значення роботи переходу зменшується.

6. Вперше досліджено специфічну поведінку аксіальної текстури металевих плівок. Показано, що аксіальна текстура змінюється в процесі росту плівки. Це призводить до того, що при збільшенні товщини електроосаджених плівок в процесі їхнього росту значення кристалографічних індексів аксіальної текстури зменшуються.

7. Обґрунтовано моделі і механізми росту металевих електроосаджених плівок для різних перенапруг. Показано, що формування глобулярної структури відбувається за моделлю Фольмера-Вебера; стовпчастої – за моделлю Франка-Ван дер Мерве; шаруватої – за механізмом Странського-Крастанова.

8. Вперше проведено комплексні дослідження перехідного шару на межі «плівка-підкладка», які показали, що на початкових стадіях відбувається дифузія осаджуваного металу в матеріал підкладки. Глибина дифузійного шару в мідній підкладці складала для атомів нікелю 2 мкм, для атомів цинку – 1,5 мкм. Застосування лазерно-стимульованого осадження збільшило глибину дифузійного шару до 4 мкм. Розраховано коефіцієнти дифузії.

9. На підставі дослідження дифузійного шару встановлено, що дифузія відбувається за різними механізмами як по межах зерен, так і за об'ємом зерна.

10. Вперше, використовуючи значення повної енергії кристалу в деформованому і недеформованому стані, розраховано значення модуля Юнга для монокристалів Mo і W і для полікристалів Ni, Cu та Fe у різних кристалографічних напрямках, проведено їх експериментальну перевірку.

11. Вперше розраховано значення енергії активації об'ємної дифузії в рамках моделі незбіжних сфер, які дозволили прогнозувати утворення твердого розчину на межі «плівка-підкладка».

12. Встановлено, що визначальним фактором, відповідальним за адгезійну міцність металевих плівок з металевою підкладкою, є утворення дифузійної області на межі «плівка-підкладка». Показано, що підвищення адгезійної міцності досягається за рахунок розширення дифузійної зони і утворення твердих розчинів. Зменшення адгезійної міцності при великих перенапругах пов'язано:
1) з виділенням водню, який блокує поверхню катода й утворює пасивну плівку;
2) з утворенням проміжних фаз.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Заблудовский В. А. Лазерно-стимулированное электроосаждение металлов / В.А. Заблудовский, В. В. Дудкина, Э. Ф. Штапенко. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. – 184 с.
2. Формирование двумерных зародышей в условиях импульсного электролиза / Н.В. Пичугина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – №3. – С.81–83.
3. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties / V.A. Zabudovsky, E.Ph. Shtapenko, V.S. Gribok, R.Ph. Ganitsh // Transaction IMF. – 2000. – 78(3). – P. 110–112.
4. Штапенко Э.Ф. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – №2. – С.59–62.
5. Штапенко Э.Ф. Влияние отжига на фазовые превращения в пленках Co и Co-P, полученных импульсным электролизом / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, А.Н. Гуливец // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т.23, №6. – С. 843–850.
6. Особенности электрокристаллизации металлических пленок при высоких пересыщениях / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, Р.Ф. Ганич, А.Н. Гуливец, М.В. Гаджилов // Вісник ДНУ, Серія “Фізика. Радіоелектроніка”. – 2002. – Вип. 8. – С. 14–22.
7. Штапенко Е.П. Утворення неперервного ряду твердих розчинів у перехідному шарі «підкладка-плівка» при електрокристалізації / Е.П. Штапенко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, №2. – С. 422–425.
8. Штапенко Э.Ф. Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29, №3. – С. 317–323.

9. Штапенко Э.Ф. Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29, №8. – С. 1113–1118.
10. Дудкина В.В. Скорости образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации цинковых покрытий / В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко // Вісник Дніпропетровського національного університету. Серія: Фізика. Радіoeлектроніка. – 2007. – Вип. 12/№1. – С. 107–111.
11. Дудкина В.В. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко // Вісник Дніпропетровського національного університету. Серія: Фізика. Радіoeлектроніка. – 2009. – Вип. 16, №2. – С. 154–160.
12. Штапенко Е.П. Механізм початкових стадій при електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою / Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, №2. – С. 473–475.
13. Штапенко Э.Ф. Энергия связи кластеров зародышей новой фазы при электрокристаллизации / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, Е.О. Воронков // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №1. – С. 98–102.
14. Штапенко Э.Ф. Начальная стадия электрокристаллизации для металлов с ГЦК решеткой / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, Е.О. Воронков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №12. – С. 95–97.
15. Штапенко, Э.Ф. Изменение аксиальной текстуры в процессе роста при электрокристаллизации ГЦК–металлов / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 611–617.
16. Дудкіна В.В. Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю / В.В. Дудкіна, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, №2. – С. 332–336.
17. Заблудовский В.А. Кинетика образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации пленок никеля и цинка / В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина, Э.Ф. Штапенко // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №4. – С. 10–14.
18. Штапенко Э.Ф. Квантово-механический подход к определению модуля Юнга монокристаллов W и Mo / Э.Ф. Штапенко, Е.О. Воронков // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №1. – С. 61–64.
19. Квантово-механічний підхід до визначення модуля Юнга для металів з кубічною решіткою / Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, В.В. Дудкіна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, №1. – С. 34–38.
20. Штапенко Э. Ф. Образование переходного диффузионного слоя «покрытие—подложка» при электрокристаллизации / Э. Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В. В. Дудкина // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, №1. – С. 39–48.

21. Shtapenko E. F. Diffusion at the Boundary between the Film and Substrate upon the Electrocrystallization of Zinc on a Copper Substrate / E. F. Shtapenko, V. A. Zabłudovskii, V. V. Dudkina // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, № 3. – P. 256–260.
22. Штапенко Е.П. Поверхнева дифузія при електрокристалізації / Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2014. – Т. 15, № 4. – С. 618–621.
23. Штапенко Е.П. Розвиток атомістичної теорії утворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі / Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, В.В. Титаренко // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 520–523.
24. Заблудовский В.А. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинковых покрытий / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. – 2008. – №2. – С. 30–33.
25. Заблудовський В. О. Вплив лазерного випромінювання на структуру й механічні властивості композиційних електролітичних нікелевих покриттів / В. О. Заблудовський, В. В. Дудкіна, Е. П. Штапенко // *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту*. – 2013. – Вип. 5, №47. – С.70–78.
26. Пат. 29691 Україна, МПК 6 C25D 5/18. Спосіб електроосадження багатощорових металевих покриттів / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, Н.В. Пічугіна, В.С. Грибок; заявник і патентовласник В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, Н.В.Пічугіна, В.С. Грибок – № 96114379; заявл. – 21.11.97, опубл. 15.11.2000, Бюл. №6.
27. Пат. 8471 Україна, МПК 6 C25D 5/18. Спосіб лазерно-стимульованого електролітичного осадження багатощарових 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.
28. 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. – № u200605425; заявл. 18.05.2006; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
29. Пат. 104986 Україна, МПК G01N 3/00. Спосіб визначення модуля пружності матеріалу з кристалічною структурою у різних кристалографічних напрямках / В.О.Заблудовський, Е.П.Штапенко, Є.О.Воронков, В.В.Дудкіна; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № u 201206940; заявл. 29.05.2012; . опубл. 25.03.2014, Бюл. №6.
30. Пат. 70562 Україна, МПК C25D 5/00. Спосіб електролітичного осадження багатощарових сплавів кобальт–фосфор // В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, О.М. Гулівець, Р.П. Ганіч, О.С. Баскевич, В.В. Дудкіна, С.Г. Кайсін; .заявник і патентовласник ДНУЗТ. – №20031211219; заявл. 09.12.2003; . опубл. 15.10.2004, Бюл. №10.

31. Пат. 91558 Україна, МПК C25D 21/00. Пристрій для живлення гальванічних ванн пульсуючим струмом // В.А. Зубенко, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна, Р.П. Ганич; заявник і патентовласник ДНУЗТ.– № u201400950, заявл. 03.02.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. №13.
32. Влияние скорости изменения пересыщения на формирование структуры электроосажденных пленок / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич // IX Международная конференция по росту кристаллов НККР–2000, октябрь, 16–20, 2000, Москва, РФ: сборник тезисов. – Москва, 2000. – С. 505.
33. Магнитные многослойные пленки, полученные программным импульсным током / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич // XVII Международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники», июнь, 20–23, 2000, Москва, РФ: сборник тезисов. – Москва, 2000. – С. 56–58.
34. Слоистые многокомпонентные пленки / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, А.Н. Гуливец, С.А. Гришечкин // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок, травень, 15–18 2001, Яремча, Україна: збірник тез. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 174.
35. Применение программируемого импульсного тока для получения металлических покрытий с заданным комплексом свойств / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, Р.Ф. Ганич // XII Международный симпозиум «Тонкие пленки в электронике», апрель, 23–27, 2001, Харьков, Украина: сборник тезисов. – Харьков, 2001. – С. 373–376.
36. Скорость зародышеобразования при изменяющемся пересыщении / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич // X Национальная конференция по росту кристаллов, ноябрь, 24–29, 2002, Москва, РФ: сборник тезисов. – Москва, 2002. – С. 37.
37. Влияние биполярного импульсного тока на формирование структуры и свойств электроосажденных пленок / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич, С.А. Гришечкин, В.С. Грибок // XIV Международный симпозиум «Тонкие пленки в электронике», апрель, 22–27, 2002, Харьков, Украина: сборник тезисов. – Харьков, 2002. – С. 123–126.
38. Особенности магнитных свойств слоистых пленок Co-P / В.А. Заблудовский, А.Н. Гуливец, Э.Ф. Штапенко, А.И. Кушнерев, Р.Ф. Ганич, В.С. Грибок, А.С. Баскевич, М.В. Гаджилов // XVII Международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники», июнь, 24–28, 2002, Москва, РФ: сборник тезисов. – Москва, 2002. – С. 50–52.
39. Прочностные свойства многослойных пленок Cu-Ni / В.А. Заблудовский, В.С. Краева, А.Н. Гуливец, Э.Ф. Штапенко // XII Национальная конференция по росту кристаллов НККР-2004, декабрь, 13–17, 2004, Москва, РФ: сборник тезисов. – Москва, 2004. – С. 410.
40. Функциональные электролитические покрытия, полученные импульсным током / В.А. Заблудовский, А.Н. Гуливец, Э.Ф. Штапенко, В.С. Краева, Р.Ф. Ганич, А.С. Баскевич, Т.Е. Дорогань, Д.В. Герасименко, В.В. Дудкина // 5-я Международная конференция «Оборудование и технологии термической

- обработки металлов и сплавов», октябрь, 24–28, 2004, Харьков, Украина: сборник тезисов. – Харьков, 2004. – С. 314–315.
41. Электроосаждение металлических пленок, полученных при внешней стимуляции лазерным излучением / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, Р.Ф. Ганич // 6-я Международная конференция «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», апрель, 26–27, 2005, Харьков, Украина: сборник тезисов. – Харьков, 2005. – С. 271.
 42. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, А.Н. Гуливец // 6-я Международная промышленная конференция «Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах», февраль, 20–24, 2006, Славское, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2006. – С. 356.
 43. Заблудовский В.А. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина // 66-я Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 11–12, 2006, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2006. – С. 361–362.
 44. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, А.С. Баскевич // 7-я Международная промышленная конференция «Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах», февраль, 12–16, 2007, Славское, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2007. – С. 83–84.
 45. Заблудовский В.А. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина // 67-я Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 24–25, 2007, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2007. – С. 250–251.
 46. Дудкина В.В. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко // Материалы международной научной конференции «Сучасні проблеми фізики металів», октябрь, 2–4, 2007, Киев, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2007. – С. 173–174.
 47. Штапенко Э.Ф. Зародышеобразование при электрокристаллизации на грани [100] для металлов с ГЦК решеткой / Э.Ф. Штапенко // II международная конференция НАНСИС, ноябрь, 21–23, 2007, Киев, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2007. – С. 55–56.
 48. Лазерно-стимулированное электроосаждение пленок Ni-P / В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина, Э.Ф. Штапенко, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич // 8-я Международная промышленная конференция «Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах», февраль, 11–15, 2008, Славское, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2008. – С. 356.
 49. Исследования защитных свойств электроосажденных сплавов Co-P и Ni-P / В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина, А.Н. Гуливец, Э.Ф. Штапенко //

- Международная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро – и наноструктур», октябрь, 21–23, 2009, Харьков, Украина: сборник тезисов. – Харьков, 2009. – С. 320.
50. Штапенко Э.Ф. Влияние биполярного импульсного тока на структуру и свойства электролитических пленок / Э.Ф. Штапенко, М.С. Прокопчук // 70-я Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 15–16, 2010, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2010. – С. 250–251.
 51. Квантово-механическое действие лазерного излучения на процесс локального электроосаждения пленок никеля и цинка / В.А. Заблудовский, Е.О. Воронков, В.В. Дудкина, Э.Ф. Штапенко // 12-я Международная промышленная конференция «Ефективність реалізації наукового, ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах», февраль, 13–17, 2012, Плавья, Украина: сборник тезисов. – Киев, 2012. – С. 28.
 52. Дослідження переходного шару «плівка-підкладка», що утворюється при електрокристалізації / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, С.А. Гришечкін, В.В. Дудкіна // 73 Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», травень, 23–24, 2013, Дніпропетровськ, Україна: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 253–254.
 53. Штапенко Э.Ф. Диффузия на границе «пленка-подложка» при электрокристаллизации никеля / Э.Ф. Штапенко // 74 Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», травень, 15–16, 2014, Дніпропетровськ, Україна: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2014. – С. 435–436.
 54. Штапенко Э.Ф. Энергия активизации поверхностной диффузии ад-атомов Си по собственной подложке при электрокристаллизации / Э.Ф. Штапенко // 75 Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», травень, 14–15, 2015, Дніпропетровськ, Україна: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 415–416.
 55. Штапенко Э.Ф. Адгезионная прочность электроосажденных металлических пленок на металлических подложках / Э.Ф. Штапенко // 76 Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», травень, 19–20, 2016, Дніпропетровськ, Україна: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2016. – С. 271–273.

АНОТАЦІЇ

Штапенко Е.П. Кінетика формування структури і властивості електроосаджених металевих плівок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2017.

В роботі досліджено механізми утворення та росту металевої плівки в адсорбованих шарах при електрокристалізації металів, що є актуальною науковою проблемою.

Встановлено, що при перенарузі катода менше 100 мВ нуклеація задовільно описується макроскопічною теорією зародкоутворення, а при великих значеннях для опису нуклеації необхідно застосовувати мікроскопічну теорію.

В рамках мікроскопічної теорії нуклеації встановлено критерій стійкості центра зародження. Розраховано енергії зв'язку ад-атомів Ni, Cu, Fe і Zn з мідними, залізними та танталовими підкладками. Визначено енергії активації поверхневої дифузії для ад-атомів Ni, Cu, Fe і Zn як на власних підкладках, так і на мідних, залізних, нікелевих і танталових.

У дисертації досліджено роботу переходу ад-атомів з подвійного електричного шару на поверхню катода як для власних, так і для підкладок інших металів у різних кристалографічних напрямках.

Обґрунтовано моделі і механізми росту металевих електроосаджених плівок для різних перенапруг. Показано, що формування глобулярної структури відбувається за моделлю Фольмера-Вебера; стовпчастої – за моделлю Франка – Ван дер Мерве; шаруватої – за механізмом Странського – Крастанова.

Дослідження структури і властивостей електроосаджених металевих плівок показали, що при великих перенапругах формується дисперсна структура з великими значеннями густини дислокацій, мікротвердості, межі міцності та питомого опору. При малих значеннях катодної перенапруги формується більш рівноважна структура.

Комплексне дослідження перехідного шару на межі «плівка-підкладка» показало, що в перехідному шарі відбувається дифузія осаджуваного металу в матеріал підкладки.

Запропоновано підхід для розрахунку значення модуля Юнга монокристалічних і полікристалічних матеріалів у різних кристалографічних напрямках. В рамках моделі незбіжних сфер отримано вираз для розрахунку енергії активації об'ємної дифузії.

Ключові слова: центр зародження, механізми утворення та росту, адсорбований шар, енергія зв'язку, енергія активації поверхневої дифузії, робота переходу, текстура, перехідний шар, «плівка-підкладка», механізм дифузії, коефіцієнт дифузії, модуль Юнга.

Штапенко Э.Ф. Кинетика формирования структуры и свойства электроосажденных металлических пленок. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2017.

В работе исследована кинетика формирования структуры и особенностей строения электроосажденных пленок, что в настоящее время является актуальной научной проблемой.

В рамках макроскопической теории нуклеации рассмотрены скорости зародышеобразования при потенциостатических режимах осаждения и при лазерно-стимулированном осаждении. Установлено, что при перенапряжении

катода меньше 100 мВ, нуклеация удовлетворительно описывается макроскопической теорией зародышеобразования, а при больших значениях для описания нуклеации необходимо применять микроскопическую теорию.

В рамках микроскопической теории нуклеации установлен критерий устойчивости центра зарождения, который основан не только на энергии связи атомов в зародыше, но и на взаимодействии ад-атомов с атомами подложки. Рассчитаны энергии связи ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn с медными, железными и танталовыми подложками. Установлено, что при электрокристаллизации вышеуказанных ад-атомов на медных и железных подложках один ад-атом является центром зарождения, т.е. наблюдается механизм прямого встраивания. На танталовой подложке устойчивый кластер состоит из 4÷5 ад-атомов. Показано, что дефекты кристаллической решетки в виде вакансий и пассивной пленки уменьшают энергию связи и процесс электрокристаллизации может проходить по диффузионному механизму. Для этого случая была рассмотрена поверхностная диффузия ад-атомов по поверхности подложки. Определены энергии активации поверхностной диффузии для ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn как на собственных подложках, так и на медных, железных, никелевых и танталовых подложках. Показано, что увеличение потенциала подложки приводит к увеличению энергии активации поверхностной диффузии, а наличие вакансии или пассивной пленки, наоборот, уменьшает значение энергии активации поверхностной диффузии. Рассчитаны значения коэффициента поверхностной диффузии, которые зависят от энергии ад-атомов. Наличие атомной шероховатости на поверхности подложки приводит к увеличению энергии связи и энергии активации поверхностной диффузии.

В диссертации рассчитана работа перехода ад-атомов из двойного электрического слоя на поверхность катода, как для собственных, так и для чужеродных подложек для различных кристаллографических направлений. Установлено, что с увеличением перенапряжения катода работа перехода уменьшается.

Исследовано специфическое поведение аксиальной текстуры металлических пленок. Показано, что аксиальная текстура изменяется в процессе роста пленки. Это приводит к тому, что при увеличении толщины электроосажденных пленок в процессе их роста значения кристаллографических индексов аксиальной текстуры уменьшаются. На основании установленных закономерностей изменения текстуры предложен механизм формирования слоистых структур.

Обоснованы модели и механизмы роста металлических электроосажденных пленок для различных перенапряжений. Показано, что формирование глобулярной структуры происходит по модели Фольмера-Вебера; столбчатой – по модели Франка-Ван дер Мерве; слоистой – по механизму Странского-Крастанова.

Исследования структуры и свойств электроосажденных металлических пленок показали, что при больших перенапряжениях формируется дисперсная структура с большими значениями плотности дислокаций, микротвердости,

предела прочности и удельного сопротивления. При малых значениях катодного перенапряжения формируется более равновесная структура.

Комплексное исследование переходного слоя на границе «пленка-подложка», образованного электроосаждением металлических пленок на металлических подложках, показало, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки. Установлено, что при электроосаждении диффузия в подложку происходит как по границам зерен, так и по объему кристаллита. Рассчитаны коэффициенты диффузии ад-атомов никеля и цинка в медную подложку для двух механизмов. В рамках модели несовпадающих сфер получено выражение для расчета энергии активации объемной диффузии, на основании которой можно определять возможность образования твердых растворов в переходном слое на границе «пленка-подложка». Данные результаты удовлетворительно согласуются с результатами исследований фазового состава диффузионного слоя.

Предложен метод для расчета значения модуля Юнга монокристаллических и поликристаллических материалов в различных кристаллографических направлениях.

Ключевые слова: центр зарождения, механизмы образования и роста, адсорбированный слой, энергия связи, энергия активации поверхностной диффузии, работа перехода, текстура, переходной слой, «пленка-подложка», механизм диффузии, коэффициент диффузии, модуль Юнга.

E.Ph. Shtapenko. The Kinetics of the structure formation and properties of electrodeposited metal films. – A manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences; specialty 01.04.07 – Solid State Physics. Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Dnipro, 2017.

The thesis discusses the mechanisms of metal films formation and growth in adsorbed layers at electrocrystallization of metals, which is a current scientific challenge.

It has been established that with a cathode overvoltage of less than 100 mV nucleation is satisfactorily described by classical nucleation theory, whereas for large values to describe nucleation it is necessary that atomistic theory be used.

As part of atomistic theory of nucleation a stability criterion for the crystallization center has been established. The binding energies of Ni, Cu, Fe and Zn ad-atoms with copper, iron and tantalum substrates have been calculated. The activation energies for the surface diffusion of Ni, Cu, Fe and Zn ad-atoms both on their own substrates, and on those of copper, iron, nickel and tantalum have been determined.

In the thesis the work of ad-atoms transition from the electrical double layer onto the cathode surface has been researched both for its own substrates, and for other metal substrates in different crystallographic directions.

Substantiation has been provided for the models and mechanisms of electrodeposited metal films growth for various overvoltages. It has been shown that the formation of the globular structure occurs by the Volmer-Weber model; columnar – by the Frank-van der Merwe model; layered – by the Stransky-Krastanow mechanism.

The study of the structure and properties of electrodeposited metal films has shown that at high overvoltages a dispersed structure with large dislocation density, microhardness, tensile strength and resistivity is formed. At small values of the cathodic overvoltage an improved equilibrium structure is formed.

A comprehensive study of the transition layer on the "substrate-film" boundary has indicated that in the transition layer the deposited metal diffuses into the substrate material.

An approach has been proposed to calculate the value of Young's modulus for monocrystalline and polycrystalline materials in different crystallographic directions. Within the model of noncoincident spheres an expression for the calculation of the activation energy for bulk diffusion has been derived.

Keywords: initial stages of electrocrystallization, binding energy, activation energy for surface diffusion, work of transition, texture, transition layer, "substrate-film", mechanism of diffusion, diffusion coefficient, Young's modulus.

Підписано до друку 31.03.2017. Формат 60×84 1/16.
Умов. друк. арк. 1,9. Тираж 100 прим. Замовл. № 357.

Видавництво і друкарня ТОВ «КРЕСКО»
49000, м. Дніпро, вул. Кабардинська, буд. 1
Свідоцтво № 12241020000053967 від 19.01.2012 р.