

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА
ИМЕНИ АКАДЕМИКА В. ЛАЗАРЯНА**

На правах рукописи

ШТАПЕНКО Эдуард Филиппович

УДК 539.2:669.24

**КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научный консультант:
профессор, доктор технических наук,
Заблудовский Владимир Александрович

ДНЕПР – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	18
1.1. Нуклеация, обзор современных представлений.....	18
1.1.1. Макроскопическая теория гомогенной нуклеации.....	18
1.1.2. Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации....	29
1.1.3. Микроскопическая теория нуклеации.....	38
1.1.4. Критика макроскопических представлений.....	45
1.2. Обзор методов расчета характеристик кластеров и малых частиц..	58
1.2.1. Вычислительные методы.....	59
1.2.2. Квантово-механические методы.....	62
1.2.2.1. Основные положения квантово-механических методов....	63
1.2.2.2. Базисный набор.....	65
1.2.3. Квантово-механические и молекулярно- динамические вычислительные прикладные пакеты.....	66
1.3. Выводы к разделу 1.....	71
РАЗДЕЛ 2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТА.....	72
2.1. Условия эксперимента.....	72
2.1.1. Электроосаждение металлических пленок.....	72
2.1.2. Измерения катодного перенапряжения.....	75
2.2. Методы исследования фазового состава и структуры.....	76
2.2.1. Дифракционный анализ.....	76
2.2.1.1 Рентгеновская дифракция	76
2.2.1.2. Дифракция электронов.....	77
2.2.2 Спектральный анализ	78
2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия	79
2.2.4. Металлографический анализ.....	80
2.3. Методы исследования механических свойств.....	80

	3
2.3.1. Определение микротвердости и адгезионной прочности.....	80
2.3.2. Экспериментальное определение модуля Юнга.....	81
2.4. Методы расчета характеристик кластеров и малых частиц.....	83
РАЗДЕЛ 3. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ	
ПЛЕНОК ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	89
3.1. Основные закономерности начальных стадий электrokристаллизации металлических пленок.....	90
3.2. Скорость зародышеобразования при электрокристаллизации.....	92
3.3. Влияние лазерного излучения на кинетику процесса электроосаждения металлических пленок.....	104
3.4. Выводы к разделу 3.....	112
РАЗДЕЛ 4. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АД-АТОМОВ С ПОДЛОЖКОЙ.....	113
4.1. Расчет энергии связи.....	114
4.2. Энергия связи ад-атомов с медными подложками.....	118
4.3. Энергия связи ад-атомов с железными подложками.....	127
4.4. Энергия связи ад-атомов с танталовыми подложками.....	130
4.5. Энергия связи ад-атомов с «реальными» подложками.....	133
4.5.1. Влияние пассивной пленки на энергию связи.....	134
4.5.2. Влияние дефектов кристаллического строения подложки на энергию связи.....	138
4.5.3. Влияние атомной шероховатости подложки на энергию связи.....	141
4.6. Микроискажения, вызванные несоответствием периодов решеток.....	145
4.7. Выводы к разделу 4.....	149
РАЗДЕЛ 5. ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ	
ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК...	150
5.1. Атомные механизмы поверхностной диффузии.....	150
5.2. Когезионное приближение.....	154
5.3. Энергии активации поверхностной диффузии.....	156

5.3.1. Энергия активации ад-атомов Ni, Cu, Fe на собственных подложках.....	156
5.3.2. Зависимость энергии активации от расстояния до подложки.....	164
5.3.3. Энергия активации ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn на медных, никелевых, железных и танталовых подложках.....	167
5.3.4. Энергия активации около ступени роста.....	174
5.4. Коэффициенты поверхностной диффузии.....	179
5.5. Скорость зародышеобразования при микроскопической теории...	183
5.6. Выводы к разделу 5.....	185
РАЗДЕЛ 6. РАБОТА ПЕРЕХОДА АД-АТОМА ИЗ ДЭС НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОДЛОЖКИ	187
6.1. Работа перехода ад-атома из ДЭС на собственные подложки.....	187
6.1.1. Работа перехода ад-атома из ДЭС на атомарно-гладкую поверхность подложки.....	188
6.1.2. Работа перехода ад-атома из ДЭС на атомарно-шероховатую поверхность подложки.....	192
6.1.3. Работа перехода ад-атома из ДЭС на индифферентные подложки.....	194
6.2. Работа перехода при ЛСО.....	198
6.3. Формирование аксиальной текстуры при электрокристаллизации металлов.....	203
6.4. Выводы к разделу 6.....	212
РАЗДЕЛ 7. КИНЕТИКА РОСТА, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК.....	213
7.1. Типы пленочных структур.....	213
7.2. Пленки с глобулярным типом кристаллической структуры.....	215
7.3. Пленки со столбчатым типом кристаллической структуры.....	222
7.4. Пленки со слоистым типом кристаллической структуры.....	227
7.5. Структура и свойства металлических электроосажденных пленок.	237

	5
7.6. Выводы к разделу 7.....	244
РАЗДЕЛ 8. ДИФФУЗИОННЫЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ	
«ПЛЕНКА – ПОДЛОЖКА».....	245
8.1. Исследования диффузионного слоя на границе	
«пленка – подложка».....	245
8.1.1. Микрорентгеноспектральный анализ переходного	
слоя «пленка – подложка».....	248
8.1.2. Механизмы диффузии на границе «пленка – подложка».....	260
8.2. Коэффициенты диффузии при электроосаждении.....	267
8.3. Энергия внедрения ад-атома в матрицу подложки.....	275
8.4. Определение модуля Юнга для металлов	
с кубической решеткой	279
8.5. Адгезионная прочность электроосажденных	
металлических пленок с металлическими подложками.....	288
8.6. Выводы к разделу 6.....	294
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	296
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	299
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	350

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ДЭС – двойной электрический слой;
- ТФП – теория функционала плотности;
- ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;
- ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка;
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;
- ЛСО – лазерно-стимулированное электроосаждение;
- ЗТВ – зона термического влияния;
- ад-атом – адсорбированный атом;
- η – катодное перенапряжение;
- J – скорость зародышеобразования;
- f – частота следования импульсов тока;
- Q – скважность импульсов тока;
- W_{total} – полная энергия кристалла;
- ΔE – энергия связи ад-атомов с подложкой;
- E_{ad} – энергия ад-атома;
- D – размер блоков мозаики;
- ρ – плотность дислокаций;
- a, c – параметры кристаллических решеток;
- H_μ – микротвердость;
- σ_b – предел прочности при растяжении;
- ρ_e – удельное электросопротивление;
- E_S – энергия активации поверхностной диффузии;
- D_s – коэффициент поверхностной диффузии;
- ΔS – изменение молярной энтропии;
- $W_{и}$ – энергия ионов метала в двойном электрическом слое;
- D_V – коэффициент объемной диффузии;
- D_b – коэффициент зернограничной диффузии;
- W_s – энергия внедрения ад-атома в подложку.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие физики конденсированного состояния в настоящее время связано с созданием физико-химических процессов получения новых материалов, важное место среди которых занимают тонкие и сверх тонкие металлические пленки. Интерес к такого рода материалам обусловлен их необычными, часто уникальными свойствами. Это, в первую очередь, связано с высоким отношением в таких структурах числа приповерхностных атомов к числу объемных атомов. Последнее приводит к существенному возрастанию роли поверхностной анизотропии, следствием чего и являются весьма интересные и привлекательные свойства.

Существуют разнообразные технологии получения металлических пленок и нано-пленок. Среди них наиболее широкое распространение получили процессы, связанные с конденсацией вещества из пара или из растворов на подложке. Преимуществом этих методов является возможность управлять в широких пределах формированием и ростом металлической пленки. Кроме того процесс адсорбции может проходить под внешними воздействиями, такими как электрические и магнитные поля, лазерное излучение. Среди технологий осаждения вещества на подложку из растворов особенно эффективно электролитическое осаждение, обеспечивающее широкие возможности управления формированием структуры и свойств металлических пленок.

Преимущества метода электролитического осаждения, связаны с низкой себестоимостью, высокой производительностью и легкостью автоматизации процесса. В связи с этим изучение механизмов образования и роста металлической пленки в адсорбированных слоях при электрокристаллизации представляет большой интерес, как с теоретической, так и практической точек зрения.

Актуальность темы. Одной из главных задач электроосаждения является возможность управления формированием структуры, что не осуществимо без использования теоретического подхода к исследованию механизмов образования и роста металлических пленок.

В настоящее время для описания нуклеации используется макроскопическая теория зарождения, созданная трудами Гиббса, Зельдовича, Фольмера, Странского и Каишева [1-7], которая удовлетворительно описывает нуклеацию при равновесных условиях кристаллизации. Равновесная термодинамика Гиббса, основанная на макроскопических представлениях, в общем виде способна описать зародышеобразование, в том числе и с учетом кристаллографического направления, но она применима только к макросистемам, т.е. зародышам, состоящим из большого числа атомов. Однако при образовании металлических пленок при больших перенапряжениях на катоде, эксперименты показали, что реальные зародыши состоят из нескольких атомов [8]. Отметим, что при таких размерах теряют смысл непрерывные термодинамические величины, такие, как поверхностное натяжение. В критическом зародыше даже по макроскопической теории должно быть несколько десятков атомов. В таких зародышах невозможно определить разделяющую фазы поверхность, разделить свойства на объемные и поверхностные. В этом и состоит один из принципиальных недостатков макроскопической теории, который невозможно преодолеть в рамках самой теории.

Известна [9] микроскопическая теория нуклеации Уолтона для неравновесных условий кристаллизации, разработанная для конденсации из газовой фазы, которая позволяет описывать малые кластеры атомов или молекул. В этой теории не учитывалось влияние катодного потенциала и структуры подложки. В ряде работ, посвященных теории нуклеации, говорится о необходимости использования микроскопической теории при электрокристаллизации с большими перенапряжениями [10]. Кроме того, при

механизме прямого встраивания, который наблюдается при электрокристаллизации, нуклеация может быть описана в рамках микроскопической теории [11]. Однако развитие и применение теории Уолтона было затруднено, в первую очередь, из-за сложности определения энергии связи ад-атомов в кластере и с атомами подложки. Развитие методов квантовой механики, квантовой химии, вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения позволяют рассчитывать энергию связи в кластерах металлов.

В настоящее время не существует теории нуклеации, которая удовлетворительно описывала бы процессы, протекающие при неравновесной электрокристаллизации. Структура, формирующаяся в таких условиях, имеет ряд уникальных особенностей: размеры кристаллитов, имеющие наноразмеры и значительное количество дефектов в получаемых структурах, что приводит к значительным изменениям свойств конденсированных материалов. Получение конденсированных материалов в условиях, далеких от равновесия, возможно при электрокристаллизации из растворов электролитов с помощью импульсного тока, а также лазерно-стимулированного электроосаждения.

Суммируя все выше сказанное и учитывая, что теория должна качественно отображать свойства малых кластеров и отражать их анизотропный характер при электрокристаллизации металлов и сплавов, в работе была взята за основу микроскопическая теория нуклеации.

Интерес к кинетике формирования структуры вызван потребностью в разработке технологических процессов получения тонких и ультратонких металлических слоев наноструктур.

В последние годы интенсивно развивались теоретические модели и механизмы, однако ряд вопросов кинетики электроосаждения остаются открытыми.

В связи с этим изучение кинетики формирования структуры и особенностей строения электроосажденных пленок является одним из

наиболее важных направлений физики конденсированного состояния, поскольку представляет не только научный, но и практический интерес, открывая пути управляемого создания материалов с уникальными физико-химическими свойствами, что в настоящее время является актуальной научной проблемой.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики кафедры физики Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна и в рамках госбюджетных тем: «Разработка технологии получения новых износостойких материалов с улучшенными электрическими характеристиками, которые применяются в контактных элементах», номер госрегистрации 0103U003008; "Интенсификация процесса электроосаждения покрытий лазерным стимулированием", номер госрегистрации 0105U001803; государственный учетный номер 0207U004324, "Повышение коррозионной стойкости деталей подвижного состава методом нанесения аморфных покрытий", номер госрегистрации 0108U001845, государственный учетный номер 0210U004113, инвентарный номер 0710U003128; "Повышение функциональных свойств деталей подвижного состава методом нанесения металлических покрытий", номер госрегистрации 0110U000332; Гранд Президента «Исследование механизма образования аморфной структуры в сплавах на основе металлов группы железа», номер госрегистрации 0105U001804.

Цель и задачи исследования.

Цель. Целью диссертационной работы является установление взаимосвязи между кинетикой электрокристаллизации, структурой и свойствами металлических пленок.

Задачи, на решение которых направлена работа:

— установить границы применимости макроскопической теории нуклеации на основе данных о кинетике зародышеобразования;

- определить критерий устойчивости центров электрокристаллизации в адсорбированных слоях;
- рассчитать энергию связи ад-атомов с атомами подложки при электрокристаллизации в различных кристаллографических направлениях и исследовать влияние катодного потенциала и структуры подложки на значения энергии связи;
- определить энергии активации поверхностной диффузии и рассчитать коэффициенты поверхностной диффузии;
- установить механизмы формирования структуры металлических пленок, полученных осаждением на постоянном, импульсном токе и в условиях лазерного воздействия;
- определить работу перехода ад-атомов из двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхность подложки и вероятности образования зародышей в разных кристаллографических направлениях;
- установить взаимосвязь между механизмами роста со структурой и свойствами электроосажденных металлических пленок;
- осуществить комплексное исследование диффузионных процессов происходящих на границе «пленка-подложка», установить пути диффузии и определить соответствующие коэффициенты диффузии.
- установить физические закономерности между структурой диффузионной области и адгезионной прочностью электроосажденной пленки.

Объект и предмет исследования.

Объект исследования – физические закономерности формирования структуры электроосажденных металлических пленок на металлических подложках, полученных осаждением на постоянном, импульсном токе и в условиях лазерного воздействия.

Предмет исследования – взаимосвязь моделей и механизмов зарождения и роста с параметрами электрокристаллизации, структурой подложки и физическими свойствами электроосажденных пленок.

Методы исследования.

Фазовый состав и субструктуру металлических пленок исследовали методами рентгенографии и электронографии. Спектральный микроанализ элементного состава поверхности и границы раздела «пленка-подложка» проводился с помощью растровой электронной микроскопии. Микроструктуру металлических пленок исследовали металлографическим методом с использованием оптических микроскопов.

Физические свойства покрытий и пленок исследовали методами измерения микротвердости и адгезионной прочности. Экспериментальное определение модуля Юнга проводили акустическими и тензометрическими методами.

Для расчета кинетических и термодинамических величин использовали квантово-механический подход. Энергию связи ад-атома с подложкой вычисляли методом функционала плотности. Выбор данного функционала обусловлен наличием ограниченного числа эмпирических параметров и использовался для учета различных видов электронной корреляции в расчетах металлических комплексов. Расчет энергии и энтропии был проведен с помощью пакета вычислительных программ GAUSSIAN 03. Данный пакет позволяет рассчитывать энергию, структуру молекул, частоты их колебаний в конденсированном состоянии.

Использование взаимодополняющих методов исследования апробированного аппарата математической и статистической физики с пакетом современных вычислительных программ позволило получить корреляцию между результатами модельных и экспериментальных исследований, а также их соответствие современным физическим представлениям, обеспечивающим достоверность полученных научных результатов.

Научная новизна полученных результатов.

1. На основании проведенных исследований кинетики зародышеобразования установлена граница применимости

макроскопической теории нуклеации, которая соответствует перенапряжению $\leq 100\text{мВ}$.

2. Впервые разработан критерий устойчивости центра зарождения, который учитывает энергию ад-атома и его взаимодействие с атомами кластера и атомами подложки.

3. Впервые на основании данных расчета энергии связи ад-атомов Ni, Fe, Zn и Cu со смачиваемыми медными, железными и никелевыми подложками установлено, что образование центра зарождения в адсорбированных слоях при больших перенапряжениях ($> 100\text{мВ}$) проходит по механизму прямого встраивания, а на несмачиваемых подложках (Ta, W) – по диффузионному механизму.

4. Впервые рассчитаны энергии активации поверхностной диффузии ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn как на собственных, так и на подложках других металлов при различных перенапряжениях подложки. Показано, что с увеличением перенапряжения на подложке энергия активации возрастает.

5. Впервые показано, что с увеличением толщины пленки происходит изменение аксиальной текстуры зарождения на текстуру роста. Это приводит к тому, что при росте электроосажденных пленок формируется аксиальная текстура с меньшими кристаллографическими индексами.

6. На основании изучения кинетики электрокристаллизации металлических пленок установлены механизмы формирования глобулярной, столбчатой и слоистой структуры.

7. Впервые осуществлено комплексное исследование переходного слоя на границе «пленка-подложка», образованного электроосаждением металлических пленок на металлических подложках. Показано, что на начальных стадиях электрокристаллизации в переходном слое происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки.

8. Впервые в рамках модели несовпадающих сфер, предложен критерий образования твердого раствора в диффузионной области «пленка-подложка» при электрокристаллизации.

Практическая значимость полученных результатов.

На основе проведенных исследований установлены критерии механизма прямого встраивания, которые могут быть использованы для создания технологий получения наноструктур на поверхности катода.

Рассчитанные значения энергии связи, энергии активации и коэффициентов поверхностной диффузии могут являться справочными данными и быть использованы для развития теорий электрокристаллизации.

Исследования специфического поведения аксиальной текстуры представляет интерес для создания цельнометаллических пленок для магнитной записи информации и для получения многослойных покрытий, которые обладают улучшенными физико-химическими свойствами.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии и энергии активации объемной диффузии на границе «пленка-подложка» могут быть использованы в гальванических участках и цехах при выборе покрытий и подложек для получения функциональных покрытий, обладающих повышенной адгезией. Технологии получения слоистых структур защищены патентами Украины.

Предложенный подход для расчета значения модуля Юнга монокристаллических и поликристаллических материалов применен для прогнозирования упругих свойств в различных металлах и сплавах. Метод расчета защищен патентом Украины.

Приведенные результаты представляют интерес для микроэлектроники в качестве функциональных покрытий и упрочняющих покрытий для машиностроения.

Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в научных исследованиях в Днепропетровском национальном университете им. Олеся Гончара, институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины и в других научных и учебных учреждениях, которые занимаются изучением процессов электрокристаллизации.

Личный вклад соискателя.

В диссертации обобщены результаты исследований, выполненные лично автором [316, 341, 430, 431 и 474] и в сотрудничестве с другими авторами. Автор непосредственно участвовал в постановке задачи, проведении всех экспериментальных работ (получении образцов и проведении их исследований), а также в обработке экспериментальных данных и их интерпретации.

В работах по исследованию кинетики электрокристаллизации [74, 270, 294, 348] автором, на основе макроскопической теории Зельдовича, получено выражение для скорости зародышеобразования и проведена его проверка на примере электрокристаллизации пленок кобальта и никеля. Исследованию неравновесной электрокристаллизации и получению слоистых структур посвящены работы [268, 274, 360, 377, 378, 382, 383, 384, 401, 402], в которых автор участвовал в получении и исследовании металлических пленок, а также в установлении закономерностей неравновесной кристаллизации. В работах по влиянию ЛСО на структуру полученных пленок [62, 277, 278, 279, 280, 282, 283, 284, 361] автор также непосредственно принимал участие в получении и исследовании осажденных пленок и интерпретации полученных результатов, на основании которых автором была выдвинута идея о возможном локальном характере осаждения. Экспериментальная проверка локального осаждения проведена в работах [281, 363, 364, 365, 366, 367]. Исследованию влияния ЛСО на кинетику электрокристаллизации посвящены работы [310, 311, 312], в которых автором на основании макроскопических представлений проведен анализ теоретических и экспериментальных значений скорости зародышеобразования. Исследование энергии взаимодействия ад-атома с подложкой на начальных стадиях электрокристаллизации, в развитии микроскопической теории нуклеации, проведено в работах [78–80, 316], в которых автором была поставлена задача и предложен метод расчета энергии связи и проведены расчеты для различных систем. В работе [341,

346] автором на основании данных о полной энергии исследована поверхностная диффузия и определены энергии активации и коэффициенты диффузии. Соискатель непосредственно принимал участие в постановке задачи и анализе полученных результатов в работе [116] и проводил экспериментальную проверку [375]. В работах [320, 428, 429, 430, 431] по исследованию переходного слоя автор принимал участие в получении металлических пленок и анализе спектров микрорентгеноспектральных исследований, а также рассчитал коэффициенты диффузии и установил механизмы диффузии. В работах [464, 465, 467] автором предложено аналитическое выражение для расчета модуля Юнга и проведена его экспериментальная проверка. В работах [272, 273, 362, 391, 385, 386, 474] автором исследованы свойства металлических пленок.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы постоянно докладывались и обговаривались на научных семинарах кафедры физики Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна. Также результаты докладывались на следующих научных конференциях:

IX, X, XI Международной конференции по росту кристаллов НККР (Москва, 2000, 2002 и 2004 г.); 12-ом и 14-ом Международном симпозиуме “Тонкие пленки в электронике” (Харьков, 2001, 2002г.); 6-ой, 7-ой, 8-ой, 12-ой Международной промышленной конференции «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (п. Славское, 2006, 2007, 2008 и 2012 г.); 66-ой, 67-ой, 70-ой и 73-76 –ой Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта» (Днепропетровск, 2006, 2007, 2010, 2013-2016г.); XVII и XVIII международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2000 и 2002г.); 8-ой Международной конференции по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 2001г.); 5-й, 6-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»

(Харьков , 2004, 2005г.); Международной научной конференции «Сучасні проблеми фізики металів» (Киев, 2007г.); II Международной конференции НАНСИС–2007 (Киев,2007г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 1 монографии, в 24 статьях, 22 из которых в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах (13 из которых входят в SCOPUS), 6 патентах Украины и 24 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 разделов, выводов, списка использованных источников и приложения. Общий объем составляет 354 страницы, которые содержат: 270 страницы текстового материала, 110 рисунков (19 полностью занимают площадь страницы), 61 таблицы (10 полностью занимают площадь страницы). Список использованных источников содержит 474 название и занимает 50 страниц. Приложение занимает 5 страниц.

РАЗДЕЛ 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Нуклеация, обзор современных представлений

Выяснение кинетики формирования структуры представляет большой интерес, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Начальные стадии кристаллизации являются основополагающими в формировании структуры, а следовательно, и в формировании физико-химических свойств, которыми будет обладать кристаллизующийся материал. В первую очередь, начальные стадии кристаллизации влияют на ориентацию новой фазы и на адгезию.

Нуклеация является фазовым переходом первого рода, который связан со скачкообразным изменением некоторых свойств среды. Поэтому фазовые переходы первого рода носят локальный характер, всегда связаны с появлением центров кристаллизации или зародышей, а затем происходят на границе раздела исходной и новой фазы. На данное время существуют несколько методов описания процессов нуклеации. В настоящем обзоре кратко рассмотрены основные теории нуклеации и начальных стадий электроосаждения металлов.

1.1.1. Макроскопическая теория гомогенной нуклеации

Первоначально теория фазообразования была разработана для гомогенных систем, например, для процесса формирования капли жидкости из пересыщенного пара. Основы термодинамической теории образования зародышей новой фазы были заложены еще Дж. Гиббсом [1, 2]. Макроскопическая теория гомогенной конденсации пересыщенного пара разработана в работах Фольмера, Беккера, Деринга, Френкеля, Зельдовича

[3–7]. Теория кристаллизации из переохлажденных расплавов или пересыщенных растворов до недавнего времени строилась на основе макроскопической теории нуклеации. До определенного времени она удовлетворительно описывала нуклеацию. Однако ряд экспериментов по начальным стадиям электрокристаллизации заставляет пересмотреть принципиальные положения макроскопической теории нуклеации [12–14].

Процесс нуклеации в термодинамике описывается следующим образом [1–2, 15–17]. Во всякой системе переход из одного стабильного состояния в другое рассматривается, как изменение условий, соответствующих минимуму одного из своих термодинамических потенциалов. Однородная система может существовать и в метастабильном состоянии вблизи точки фазового перехода первого рода. Рано или поздно вещество, находящееся в метастабильном состоянии, должно перейти в другое - устойчивое. Этот переход затрудняется тем, что образование в данной фазе объектов малых размеров другой фазы из-за дополнительного вклада поверхностной энергии этих объектов, приводит к увеличению свободной энергии системы в целом, и поэтому такой переход термодинамически невыгоден.

Для всякой метастабильной фазы существует минимальный размер, которым должен обладать образовавшийся критический зародыш. Критический зародыш находится в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой. Начало фазового перехода определяется вероятностью возникновения зародышей именно этих размеров.

Образование новой фазы связано с образованием поверхности раздела фаз. Гиббс принимал поверхностный слой за новую "поверхностную фазу", отличную от объемной фазы тем, что ее толщина чрезвычайно мала по сравнению с протяженностью в двух других измерениях, и поэтому рассматривал поверхностный слой как геометрическую разделяющую поверхность, применяя к ней общие термодинамические уравнения.

Площадь поверхности (Σ) является наряду с объемом (V) новым параметром, характеризующим состояние системы. Увеличение поверхности системы при постоянных температуре и объеме сопровождается затратой работы. Обозначим σ обобщенную силу, соответствующую параметру Σ . Тогда элементарная работа при увеличении поверхности на $d\Sigma$ (при T и $V = \text{const}$) равна:

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

где F - свободная энергия Гельмгольца. Дифференциал энергии Гельмгольца можно записать в виде

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

Величина σ , характеризующая равновесие между двумя соприкасающимися фазами, называется поверхностным натяжением.

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

Условием равновесия в системе, состоящей из двух фаз, с поверхностью раздела, является:

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

Условие равновесия первой и второй фаз:

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

В момент наступления равновесия $dF=0$, тогда, если принять, что $V_1+V_2=V=\text{const}$, давление можно определить по формуле:

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

Учитывая, что в выбранном допущении рассматривается новая фаза сферической формы, то кривизна ее поверхности:

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

Подставив (1.7) в (1.6), получаем уравнение Лапласа:

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

Из уравнения Лапласа выражение для радиуса критического зародыша имеет вид:

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

Минимальная работа образования критического зародыша определяется изменением большого термодинамического потенциала Ω . До образования зародыша ее потенциал равен:

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

После образования зародыша

$$\Omega = -p_1V_1 - p_2V_2 + \sigma\Sigma . \quad (1.11)$$

Выражение для работы:

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

Подставив значение $r_{кр}$ из формулы (1.19), получим:

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

Если за p_0 обозначить давление обеих фаз при плоской поверхности раздела между ними, то при слабом переохлаждении или перегреве $\delta p_1 = p_1 - p_0$, $\delta p_2 = p_2 - p_0$ относительно малы и связаны соотношением $v_1\delta p_1 = v_2\delta p_2$, где v_1 и v_2 - молекулярные объемы зародыша и метастабильной фазы. Учитывая это,

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

Выбор конкретного термодинамического потенциала зависит от того, какие параметры в системе остаются постоянными. При постоянных температуре и давлении внешней среды ($T = \text{const}$ и $p = \text{const}$) работа образования зародыша равна изменению потенциала Гиббса: $A = \Delta G$. Энергию Гиббса среды можно выразить через химический потенциал:

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

где N - число молекул, μ - химический потенциал, отнесенный к одной молекуле. До образования зародыша

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

после образования зародыша энергия Гиббса системы –

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

N_1 - число молекул пара, N_2 - число молекул в зародыше, $(N_1 + N_2) = N$; μ_2 -химический потенциал вещества в новой фазе без учета поверхностных эффектов (т.е. для плоской поверхности). Тогда выражение для работы через изменение потенциала Гиббса:

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

Для зародыша сферической формы, учитывая, что $N_2 = 4\pi r^3 / 3v_2$,

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

Критический размер зародыша находится из условия максимума изменения энергии Гиббса (условие неустойчивого равновесия)

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

В результате выражение для критического зародыша:

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

Учитывая слабое изменение химического потенциала и условие равновесия, находим:

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

Отсюда

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

В макроскопической теории нуклеации "пересыщение" определяется через повышение давления пара или понижение температуры ниже точки фазового перехода. В этом случае $\Delta\mu$ выражают либо в виде функции от p/p_∞ (p_∞ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью раздела), либо через ΔT .

Давление пара, находящееся в равновесии с каплей, увеличивается с уменьшением размера капли. Повышение химического потенциала в этом случае связано с давлением пара и определяется по условию равновесия системы с зародышем новой фазы. Это уравнение называют уравнением Томсона:

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

Напомним, что здесь химический потенциал берется в расчете на одну молекулу. Если перейти к химическому потенциалу в расчете на моль, то в уравнении (1.24) постоянная Больцмана заменяется на газовую постоянную R , в этом случае в остальных уравнениях используется молярный, а не молекулярный объем.

Если учесть $v = v_2 N_A$ и уравнение Томсона, то формула для определения критического размера имеет вид:

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

С учетом последнего, выражение для работы будет:

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

На границе жидкости и пара поверхностное натяжение изменяется от 0,01 Дж/м² для легколетучих жидкостей до 2 Дж/м² для металлов [18]. При пересыщении 1.5, что считается обычным в реальных экспериментах, получим значение критического радиуса от 100 до 1 нм.

Отметим, что при таких размерах теряют смысл непрерывные термодинамические величины, одной из которых есть поверхностное натяжение. В критическом зародыше даже по макроскопической теории должно быть несколько десятков сотен молекул. Трудно в таких зародышах определить разделяющую фазы поверхность, разделить свойства на объемные и поверхностные. В этом состоит один из принципиальных недостатков макроскопической теории, который невозможно преодолеть в рамках самой теории. Но так как теория качественно хорошо объясняет явления, происходящие в действительности, интерес к ней не ослабевает, продолжают попытки модифицировать ее, в частности, более точно определить поверхностное натяжение [19].

Скорость образования капли пропорциональна вероятности ее образования. Вероятность возникновения зародыша зависит от минимальной работы образования A и температуры T :

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

где ω_0 – коэффициент пропорциональности.

Используя (1.27), можно выразить скорость зародышеобразования в зависимости от пересыщения:

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

C – предэкспоненциальный множитель, определение которого зависит от выбора кинетической схемы образования кластера. Учитывая выражения (1.18) и (1.26), выражение для скорости зародышеобразования примет вид:

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

Разнообразие получаемых конечных выражений для скорости зародышеобразования связано с разнообразием выбираемых кинетических схем и трактовок при нахождении предэкспоненциального множителя. Варианты нахождения предэкспоненциального множителя представлены в работах [20-25]. До настоящего времени не существует строгого статистического решения задачи. Когда образующий кластер имеет кристаллическое строение не обходимо учитывать, что его энергия определяется не только числом частиц, но и их взаимным расположением, т.е. геометрией кластера. О необходимости учета структуры и формы кластера в процессах массовой кристаллизации говорится в работах [26–31].

В макроскопической теории конденсации пара предполагается, что насыщенный пар является существенно мономерным. Схема изъятия зародыша из системы, расщепления на отдельные атомы и введения в систему снова в виде мономеров принадлежит Беккеру и Дерингу [6]. Общее число атомов остается постоянным, а число отдельных мономеров не уменьшается. Удастся удовлетворить сразу двум требованиям: неисчерпаемости исходной фазы, что необходимо для реализации стационарной стадии процесса, и малой степени превращения в ней в любой момент времени, так как большие центры из системы удаляются. Такая схема процесса широко распространена и считается классической.

Число кластеров n -го размера, возникающих флуктуационным путем, согласно принципу Больцмана, выражается уравнением:

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

В соответствии с этим уравнением, в любом газе должны присутствовать весьма крупные кластеры. Френкель [5] называл их гетерофазными флуктуациями, в отличие от обычных флуктуаций плотности. Роль гетерофазных флуктуаций возрастает по мере приближения пара к насыщению. Однако в ненасыщенном паре кластеры не могут вырасти до капель тумана. И только в пересыщенном паре размеры критических зародышей уменьшаются настолько, что путем флуктуаций кластерам удастся преодолеть энергетический барьер. Теория Френкеля отличается от теории Фольмера-Вебера-Беккера-Деринга тем, что последняя игнорирует возможность образования кластеров в насыщенном и, тем более, в ненасыщенном паре. Последнее является недостатком теории, поскольку уже Больцман, Клаузиус, Ван-дер-Ваальс и другие их современники связывали отклонение поведения реальных газов от законов для идеального газа с образованием в газе ассоциированных комплексов. Масспектрометрические исследования подтверждают наличие димеров, тримеров и более крупных кластеров даже в ненасыщенном паре [32-35].

Попытка учесть равновесные концентрации кластеров разного размера сделана Майером [36]. Однако предложенная схема оказалась математически слишком трудной и до сих пор точно не реализованной. Кроме того, в ней не вводилось понятие кластера, как длительно существующей агрегации, что было сделано Френкелем и рядом других ученых.

При кристаллизации из расплавов, в качестве пересыщения, т.е. отклонения от точки фазового перехода, рассматривается переохлаждение [4,

37]. Если обозначить через T_{nl} температуру плавления, а через T_n ту же величину для частиц размером n , переохлаждение будет:

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

Из условия $T_n = T_{nl}$ следует:

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

где $\Delta S = S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}}$, $S_{\text{ж}}$ и $S_{\text{тв}}$ – энтропии соответственно для жидкого и твердого состояний.

Известно, что изменение энтропии при кристаллизации может быть выражено через теплоту кристаллизации ($L_{\text{кр}}$)

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

Тогда выражение для изменения химического потенциала при кристаллизации из расплавов имеет вид:

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

Выражения для критического зародыша и скорости нуклеации для кристаллизации из расплавов с учетом (1.34) имеют вид:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \sigma v T_{\text{кр}}}{L_{\text{кр}} \cdot \Delta T} \quad (1.35) \quad A = \frac{16 \pi \sigma^3 v^2 T_{\text{кр}}}{3 [L_{\text{кр}} \cdot \Delta T]^2}. \quad (1.36)$$

Скорость нуклеации при заданном переохлаждении:

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

При кристаллизации из растворов вместо относительного пересыщения, выраженного через давление, используется отношение концентраций пересыщенного раствора и равновесного значения: c/c_p . Тогда изменение химического потенциала выражается в виде:

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

Более детальное описание нуклеации из растворов и выражения для нахождения размера критического зародыша, работы его образования и скорости нуклеации будет рассмотрено в следующем разделе.

1.1.2. Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации

Большой интерес представляет процесс нуклеации в гетерогенных системах на присутствующих в них инородных частицах или подложках. Именно на этих гетерогенных центрах начинает зарождаться новая фаза. Гетерогенные центры обладают различными свойствами. Они могут быть заряженными или нейтральными, поверхность нерастворимого гетерогенного центра может являться полностью или частично смачиваемой. Критический размер зародыша при нуклеации на смачиваемых центрах может определяться толщиной плёнки. От этих параметров существенным образом зависят характеристики процесса нуклеации, такие, как число образующихся центров, и их средний размер.

Основным в термодинамике гетерогенной нуклеации является нахождение работы образования зародыша или химического потенциала.

Знание работы образования или химического потенциала конденсата, как функции от числа молекул конденсата, позволяет вычислить все важные для кинетики нуклеации термодинамические характеристики. По кинетике и термодинамике гетерогенной нуклеации существует большое число работ [36-45], в которых представлены обзоры основных результатов исследований проблемы гетерогенной нуклеации. Развитие методов исследования, в частности, сканирующей зондовой микроскопии, позволило провести проверку ранее разработанной теории и найти границы ее применения [46-49]. В работе [47] показано, что при больших переохлаждениях ОЦК фазы в тщательно отоженных кристаллах реализуется гомогенный механизм нуклеации, а при малых переохлаждениях — гетерогенный механизм, характеризующийся значениями активационных коэффициентов, которые на несколько порядков меньше гомогенных. В работах Осипова [45, 50-53] рассмотрена коалесценция кластеров в тонких пленках. Предложена теория, которая описывает докритические, прикритические и закритические зародыши независимо друг от друга, а полученные решения «сшивают» на границах между собой.

Одним из случаев, где проявляется гетерогенная нуклеация, является электрокристаллизация.

Процесс электрохимического получения металлических покрытий начинается с возникновения зародышей растущей пленки. Характер их образования и разрастания в значительной мере определяет свойства функциональных покрытий и пленок, поэтому проблеме изучения начальных стадий электрокристаллизации посвящено большое количество обзоров и монографий [2, 4, 54–65]. В этих работах подробно проанализированы теоретические модели и наиболее важные экспериментальные исследования в области изучения электролитической нуклеации металлов.

При гетерогенной нуклеации, в рамках макроскопической теории, зародыш жидкости на поверхности подложки имеет форму шарового

сегмента, а изменение энергии Гиббса ΔG^* при его образовании пропорционально работе гомогенного зарождения ΔG :

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

где $\Phi(\Theta)$ – фактор формы, равный отношению объемов шарового сегмента и шара того же радиуса и зависящий от угла смачивания Θ . Подобное соотношение справедливо и при образовании кристаллических зародышей, однако выражение для фактора формы зависит от конфигурации кристалла.

В работе [66] показано, что на линии трехфазного контакта (пар-жидкость-подложка) действует сила, стремящаяся уменьшить кривизну капли. С учетом этого эффекта расчет работы образования критического зародыша и его размера дает величины на 1–2 порядка большие, чем при рассмотрении изменений лишь объемной и поверхностной энергий зародыша.

Фазообразование в электрокристаллизации имеет специфические особенности. Наличие двойного электрического слоя и электрического заряда на частицах (ионах), поступающих на поверхность электрода, требует учета кинетики переноса заряда (эти вопросы подробно рассмотрены в обзорах [63, 64]). Слои ад-атомов осаждаемого металла и оксиды на поверхности подложки оказывают существенное влияние на кинетику фазообразования.

Для описания электрохимического зародышеобразования рассмотрим идеальную систему, представляющую собой погруженный в электролит инертный электрод (термин "инертный" подразумевает отсутствие химического взаимодействия осаждаемого металла с подложкой). При отсутствии внешней разности потенциалов на катоде устанавливается равновесный потенциал φ_{eq} , а при пропускании электрического тока на катоде – потенциал φ . Перенапряжение катода (η) определяется, как разность потенциалов:

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

При этом изменяется и химический потенциал:

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

где z – валентность осаждаемых ионов, e – заряд электрона. Перенапряжение электрода характеризует отклонение системы от положения равновесия, т.е. пересыщение [67]. Это выражение справедливо, если при протекании тока не изменяется химический потенциал раствора. Такие условия реализуются при незначительном изменении объемной концентрации электролита и характерны для начальных стадий электрокристаллизации металлов.

Для образования зародыша металла необходимо затратить работу, пропорциональную разности химических потенциалов. Данное выражение получается из выражения для гомогенной нуклеации (1.26) и (1.39):

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

Радиус критического зародыша при электрокристаллизации:

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

где F – постоянная Фарадея.

Однако существуют другая точка зрения на природу пересыщения при электрокристаллизации металлов. Авторы [68–75] полагают, что энергетика нуклеации определяется не разностью электрохимических потенциалов, а избыточным количеством ад-атомов осаждаемого металла на поверхности

электрода и считают необходимым вычитать из общего перенапряжения катода перенапряжение перехода.

Такой подход соответствует представлениям о независимости стадий разряда ионов с образованием ад-атомов и, собственно, нуклеации из имеющихся на поверхности подложки разряженных атомов, что фактически отрицает возможность формирования зародыша по механизму прямого встраивания, который, по мнению ряда авторов [59,63,64,76–80], наиболее вероятен для процессов электрохимической нуклеации.

Анализ соотношений между работой образования зародыша, его критическим размером и скоростью нуклеации проведен в работе [81]. Независимо от модели фазообразования можно записать следующие выражения для работы A и скорости J нуклеации:

$$A = \Delta G = -n \Delta \mu + F(n, \Delta \mu) \quad (1.44) \quad J = K(\Delta \mu) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1.45)$$

где n – число атомов в зародыше, $K(\Delta \mu)$ – кинетический фактор в уравнении для скорости нуклеации, $F(n, \Delta \mu)$ – изменение поверхностной энергии системы при образовании комплекса из n атомов. После логарифмирования и дифференцирования можно получить формулу:

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

При рассмотрении процессов нуклеации в узких интервалах пересыщений изменением поверхностной энергии и кинетического фактора можно пренебречь, тогда

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

Это уравнение позволяет определить размер критического зародыша по экспериментальной зависимости скорости нуклеации от пересыщения независимо от используемой модели зародышеобразования. Согласно проведенному в работе [81] анализу влияния предэкспоненциального множителя в уравнении (1.45) и поверхностной энергии $F(n, \Delta\mu)$ на критический размер зародыша, ошибка определения $n_{кр}$ по уравнению (1.47) не превышает 1–2 атома.

Для описания кинетики зародышеобразования в пересыщенных системах используют уравнение (1.47). Существует различные подходы для установления конкретного вида функции $K(\Delta\mu)$ [11, 59, 61, 62, 82], учитывающие состояние подложки и кинетику присоединения ад-атомов к растущему кластеру. Обработка экспериментальных данных в рамках различных моделей электрохимического зарождения дает близкие значения работы нуклеации и критического размера зародыша, равного, как правило, 1-10 атомов. Поскольку нельзя гарантировать учет всех возможных эффектов при построении той или иной модели нуклеации, не следует придавать большое значение абсолютным значениям $n_{кр}$. Важно установить закономерности относительного изменения работы зародышеобразования в результате воздействия различных факторов (перенапряжение, адсорбция компонентов раствора, энергетическое состояние, природа и структура подложки).

Рассмотрим ранние стадии зародышеобразования. В условиях постоянного пересыщения процесс нуклеации может быть описан уравнениями Френкеля-Зельдовича [3,5], наиболее точное решение которых получено Кашчиевым [83] в предположении, что концентрация ад-атомов мгновенно принимает значение, соответствующее данному пересыщению. Согласно этой теории, конечная скорость установления стационарного распределения дозародышевых кластеров по размерам:

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

где стационарная скорость нуклеации:

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

здесь J_0 – стационарная скорость нуклеации, $D_{кр}$ – поток присоединения атомов к критическому зародышу, $C_{ад}$ – концентрация ад-атомов, $\tau = 4 / (D_{кр} K \pi^2)$ – время нуклеации, значение параметра K определяется величиной второй производной энергии нуклеации по числу атомов в зародыше при $n=n_{кр}$

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

В работах [84-89] эта задача решена с учетом изменяющейся во времени концентрации ад-атомов при использовании различных математических подходов. Согласно Кашчиеву [84],

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

где $C(t)=C_{ад}$ – изменяющаяся во времени концентрация ад-атомов, u – вспомогательная переменная. Суммирование происходит по целым m от 1 до ∞ , интегрирование – от 0 до t . Уравнение для скорости нуклеации, полученное в работе [86] имеет вид:

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

где $\tau = 16 RT \sigma / i_0 z F \eta^2$ – время установления стационарного распределения кластеров, i_0 - плотность тока обмена, концентрация ад-атомов в зависимости от перенапряжения:

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

Согласно этой модели, при низких перенапряжениях τ определяется процессом перераспределения дозародышевых агрегатов по размерам, а при высоких - накоплением ад-атомов. К аналогичным выводам пришли авторы [87–89] при анализе нестационарного зародышеобразования с диффузионным и кинетическим контролем.

Милчев [90,91] разработал теорию нестационарности электрохимической нуклеации, основанную на предположении, что активные центры подложки могут "проявляться" и деактивироваться во время действия зарождающего импульса.

Им было показано, что при анализе экспериментальных данных необходимо учитывать кинетику активации поверхности, иначе возможна неправильная интерпретация зависимости скорости зарождения от перенапряжения, которая будет отражать кинетику фазообразования лишь в том случае, если процесс не лимитируется стадией проявления активных центров.

Поскольку скорость нуклеации пропорциональна числу центров, активных в данный момент времени, стационарное состояние наступает лишь после некоторого периода индукции. Если все активные центры проявились во время импульса зарождения, кинетика нуклеации описывается уравнением:

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

Проведенный в работах [92, 93] вероятностный анализ нуклеации ртути на платине показал хорошее соответствие модели и эксперимента.

Следует отметить, что отклонения экспериментальных данных от различных модельных кривых невелики и соизмеримы с ошибками эксперимента, поэтому для установления природы нестационарности (перераспределение дозародышевых агрегатов по размерам, медленное накопление ад-атомов, проявление активных центров подложки и др.) нужны комплексные исследования в широком диапазоне перенапряжений. Для каждой конкретной системы нестационарность процесса нуклеации может быть обусловлена своими собственными причинами: состоянием и природой подложки, условиями эксперимента и т.д.

На поздних стадиях нуклеации скорость процесса уменьшается от величины J_0 (если она была достигнута) до нуля. Причины этого явления проанализированы на основе концепции о зарождении агрегатов на активных центрах подложки [64,65, 94] и существовании зон диффузионной (область пониженной концентрации разряжающихся ионов) или электрической (локальное уменьшение перенапряжения) природы вокруг растущих зародышей [64, 62, 95–104].

В работах [101–104] обсуждается явление взаимного упорядочения зародышей при массовой электрокристаллизации меди на стеклоуглероде в предположении о стимулирующем действии диффузионного фронта зоны. Такая трактовка вызывает сомнения с точки зрения здравого смысла: зародыши будут преимущественно образовываться вблизи внешней границы диффузионной зоны лишь в том случае, если локальная концентрация или перенапряжение в этих местах превышают соответствующие величины на поверхности, свободной от зон. Причины такого превышения не ясны.

Другое объяснение этому явлению предложено в работах [105, 106], посвященных изучению нуклеации серебра на стеклоуглероде. После выращивания небольшого количества крупных (50–300 мкм) Ag кристаллов [106] на электрод подавали высокое катодное перенапряжение для

образования множества мелких зародышей и наблюдали следующую картину: кроме обычной зоны экранирования вблизи крупных кристаллов, четко видны еще две кольцевые области - повышенной и пониженной плотности мелких зародышей. Авторы [105] связывают этот эффект с возникновением микроконвективных потоков вокруг растущего кристалла.

Большое фундаментальное значение имеют исследования двумерной электрокристаллизации [61,63,107–117]. Уникальные результаты получены на электролитически выращенных в капиллярах монокристаллах серебра и кадмия с контролируемым количеством винтовых дислокаций или свободных от них [102–106]. Использование этих монокристаллов в качестве подложек при изучении нуклеации серебра и кадмия позволило установить пространственное и временное распределение актов зарождения моноатомных слоев, их форму и скорость распространения. Показано, что на бездислокационных гранях Ag (111) слои роста имеют форму правильного треугольника с дугообразными сторонами, а на Ag(100) - квадрата или круга. При отсутствии винтовых дислокаций зародышеобразование является случайным стохастическим процессом.

Влиянию состояния подложки на кинетику процесса уделяли внимание многие исследователи [53,54,59,63,91–94,118–125]. Образование зародышей происходит на активных центрах, роль которых могут играть дефекты кристаллической решетки, оксидных или ад-атомных слоев, часто присутствующих на поверхности электрода.

1.1.3. Микроскопическая теория нуклеации

Микроскопическая теория гомогенной нуклеации, разработанная Уолтоном [9], возникла вследствие ограниченности применения макроскопической теории нуклеации. В первую очередь, это касалось использования модели сферической капли и поверхностной энергии для зародыша. Эти два допущения справедливы для больших кластеров и были

проверены для кластера размеров порядка 100 атомов [126], где наблюдалось хорошее соответствие теории и эксперимента, в котором кристаллизация проходила при малых значениях пересыщения. Однако в работе [127] экспериментально показано, что критический зародыш при конденсации из паровой фазы содержит только девять атомов. Для таких маленьких кластеров использование поверхностной энергии для вычисления свободной энергии кристаллизации является не применимым [10]. Кроме того, возникает вопрос о форме зародыша. Так, например, если кластер содержит порядка шести атомов, то его форма очень далека от сферической капли, и энергия кластера будет сильно зависеть от взаимного расположения атома в зародыше. Следовательно, макроскопическая теория нуклеации в этих случаях не работает.

При больших пересыщениях для кристаллизации из паровой фазы Уолтен предложил следующий подход. Он предложил новый критерий устойчивости критического зародыша.

Рассмотрим зародыш, который содержит n атомов. В случае, когда размер критического зародыша маленький, сумма его потенциальных энергий (E_n), носит прерывистый характер и сильно зависит от геометрической формы зародыша. Из-за этого невозможно получить аналитическое выражение для потенциальной энергии зародыша в зависимости от n . Однако благодаря тому, что число атомов в зародыше маленькое, можно исследовать все возможные конфигурации атомов в зародыше и установить эмпирические критерии стабильности критического зародыша.

Решение этой задачи очень сложное, однако имеет сингулярное преимущество, в котором рассматривается структура критического зародыша. При использовании существующего подхода можно конкретизировать структуру зародыша при данном пересыщении, тем самым намного облегчить данную задачу. Основным критерием устойчивости

Уолтен считал энергию связи (ΔE) атомов в кристаллическом зародыше, которая при равном количестве атомов в зародыше еще сильнее зависит от конфигурации кристаллического зародыша. Кристаллические зародыши, имеющие более высокую энергию связи, чем другие, содержащие равные числа атомов, имеют большую вероятность роста.

Это необходимо учесть, чтобы получить выражение для скорости образования зародышей, которое справедливо для маленьких кластеров. Определенная проблема состоит в том, чтобы получить выражение, связывающее скорость образования зародышей и температуру подложки, а также скорость доставки атомов из пара. Для этого сначала необходимо вычислить равновесную концентрацию кластеров. Функция распределения будет иметь минимум, соответствующий кластерам, которые являются критическими зародышами. Скорость образования зародышей может быть получена путем умножения числа критических ядер на скорость присоединения отдельных атомов.

Функция распределения может быть представлена в виде:

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

где A – постоянная для этого вычисления, и E – сумма потенциальных энергий ад-атомов. Суммирование происходит по всем возможным конфигурациям N ад-атомов на поверхности.

Рассмотрим член под знаком суммы, соответствующей делению общего количества N атомов на N_1 одиночные атомы, N_2 пары, N_3 3-мерные, и так далее. Его вклад в сумму:

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

где $(\beta_n N_0 / N_n)^{N_n}$ является числом конфигураций N_n кластеров размера n на N_0 адсорбционных участках, ε_n - потенциальная энергия кластера размера n .

Функция распределения будет представлять собой сумму всех этих членов:

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

Наиболее вероятное распределение будет соответствовать самому большому члену в сумме. Ограничимся случаем, когда возможна только одна конфигурация кластера. Это имеет место в том случае, когда растущая новая фаза повторяет структуру подложки, т.е. эпитаксиальный рост, наблюдаемый на начальных стадиях электрокристаллизации [128, 129]. Экспериментально обнаружено, что образующаяся фаза имеет высокую степень преимущественной ориентации [130, 131], так что данное ограничение справедливо.

Если число кластеров намного меньше, чем число отдельных атомов, то можно сделать такое приближение: $N \approx N_1$. Следовательно

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

В обычной теории образования зародышей критический зародыш - это кластер, который имеет равную вероятность роста или растворения. В микроскопической теории критический зародыш - это кластер, чья вероятность роста меньше или равна 0,5, но которая после присоединения одного атома в кластере приобретает вероятность роста больше 0,5. Кластер, который получен добавлением отдельного атома к критическому зародышу, будет называться самым маленьким устойчивым кластером. Таким образом, скорость образования зародышей становится скоростью, в

которой кластеры критического размера станут "суперкритическими". Тогда скорость образования зародышей будет:

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

где $\Gamma_{n^*}^+$ является скоростью, с которой отдельные атомы присоединяются к зародышу размера n^* . $\Gamma_{n^*}^+$ может быть оценена в кинетической теории. Если атомы диффундируют по поверхности со средней скоростью U , то

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

где σ_{n^*} – ширина захвата критического зародыша для отдельного атома. В некотором приближении

$$U = a \nu \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right), \quad (1.61)$$

a – расстояние между адсорбционными участками, ν – частота присоединения и E_S – энергия активации для поверхностной диффузии. Таким образом,

$$\Gamma_{n^*}^+ = \sigma_{n^*} N_1 a \nu \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right). \quad (1.62)$$

Рассмотрим размер критического зародыша. Как было сказано выше, зародыш может состоять из нескольких атомов, поэтому имеет смысл отделять двумерные и трехмерные зародыши. Предположим, что образуется кристаллический зародыш и пересыщение постоянно. В зависимости от пересыщения (температуры подложки или перенапряжения при электрокристаллизации) критический зародыш имеет разное число атомов.

Рассмотрим случай, когда формируется пара атомов. Скорость образования зародышей – это скорость формирования пары:

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

где Γ_1^+ – скорость, при которой отдельные атомы захвачены другими отдельными атомами, может быть определена формулой:

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

Полученное уравнение справедливо только в том случае, когда пара атомов не распадется. Тогда важным параметром становится энергия взаимодействия или энергия связи пары атомов (ΔE_2). Следовательно, с учетом энергии связи выражение для скорости примет вид:

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

Для пары атомов геометрия кластера не важна, т.к. определена однозначно. При других пересыщениях самый маленький устойчивый кластер будет представлять собой кластер из трех атомов. Необходимо отметить, что отдельный атом должен соединиться с парой так, чтобы результирующая конфигурация имела наибольшую энергию связи. Например, три атома на линии менее устойчивы, чем соединенные треугольником. Для удобства расчетов энергии активации поверхностной диффузии двумерных кластеров, ее величину берут постоянной. Необходимо отметить, что для трехмерных кластеров (а это может быть и кластер из 4 атомов) ад-атом, присоединяющийся к кластеру, должен делать дополнительный скачок диффузии к вершине кластера.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что для применения микроскопической теории необходимо знать значения энергии связи в кластере и энергию поверхностной диффузии, что и будет предметом наших исследований.

Применение микроскопической теории нуклеации при электрокристаллизации имеет небольшое количество примеров, большинство из которых связаны с объединением макроскопической гетерогенной теории нуклеации и микроскопической [132]. Так, например, при анализе экспериментальных данных по трехмерной нуклеации использовалось выражение для стационарной скорости, полученной в рамках микроскопической теории [133]:

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

где K – параметр, слабо зависящий от перенапряжения, N_0 – число активных центров на подложке, на которых может реализоваться нуклеация, α – электрохимический коэффициент переноса.

Согласно этой модели, число атомов в критическом зародыше может быть сколь угодно малым и даже равным нулю. В этом случае критическим зародышем является активный центр подложки, присоединение одного атома к которому делает такой комплекс стабильным агрегатом, способным самопроизвольно расти при данном пересыщении.

В микроскопической теории [132] пересыщение принимается равным перенапряжению катода η , а работу образования критического зародыша вычисляют по формуле:

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

где функция $F(n_{кр})$ характеризует разницу энергией $n_{кр}$ -атомного комплекса и $n_{кр}$ атомов, являющихся частью бесконечного кристалла:

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

$\varphi_{1/2}$ – работа отделения атома от положения полукристалла, φ_i – работа отделения атома от i - атомного кластера. По своему физическому смыслу $F(n)$ является эквивалентом поверхностной энергии комплекса, состоящего из n атомов. В отличие от макроскопического подхода, в данном случае работа образования зародыша не является непрерывной функцией от n .

В работе [134] в рамках микроскопической теории предложена модель стационарной нуклеации при электрохимическом образовании сплавов. Показано, что для двухкомпонентной системы, содержащей катионы А и В с зарядами z_A и z_B ,

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

где $i=A$ или $i=B$ в зависимости от того, как формируется критический зародыш сплава АВ, путем присоединения последнего атома А или В, K – константа скорости, слабо зависящая от перенапряжения, a – активность иона в электролите, $n_{AB}=n_A + n_B$ – количество атомов в критическом зародыше, $F(n_{AB})$ – его поверхностная энергия, E_∞ – равновесный потенциал сплава. Это уравнение может быть приведено к виду, более удобному для анализа концентрационной зависимости скорости зарождения [26].

1.1.4. Критика макроскопических представлений

При кристаллизации из пара газ нельзя считать идеальным, т.к. он содержит кластеры, и решение проблемы такого газа возможно методами статистической механики [22, 135–137]. Ключевым является знание

распределения кластеров по размерам и учет этого распределения при нахождении скорости нуклеации. В рамках макроскопического приближения также делались и делаются попытки улучшения теории [17, 19, 138–140]. Зельдович, Френкель заложили основы нестационарной теории конденсации [3, 5]. Рост капелек в пересыщенном паре рассматривается как нестационарный процесс переброса кластеров из группы с одним размером в группу с другим размером и обратно под действием внешней силы, обусловленной разностью термодинамических потенциалов, и под действием хаотичного движения.

Выражение для скорости образования кластера, состоящего из n мономеров (J_n), записывается в виде:

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

где C_n^* – нестационарная концентрация n – мерных кластеров, D – коэффициент диффузии.

Считая n непрерывной величиной и заменяя разность скоростей образования ($J_n - J_{n+1}$) на $\partial J / \partial n$, можно получить уравнение типа обычного уравнения диффузии.

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

Выражение (1.71) представляет собой результат совместного действия диффузии и направленного потока, вызываемого градиентом термодинамического потенциала для стационарного потока $I(n) = const$.

При решении уравнения диффузии была выведена формула [13]:

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

где J_0 – стационарная скорость образования зародышей, которая зависит от пересыщения. При внезапном изменении пересыщения стационарное распределение кластеров устанавливается не сразу, а по экспоненциальному закону с характерной постоянной времени τ , называемой временем задержки. Решая уравнение диффузии разными путями, используя различные аппроксимации, можно получить разные выражения для τ .

Более серьезная критика макроскопических представлений касается применимости капиллярного приближения. Переносить свойства массивной жидкости на кластеры, состоящие всего из нескольких десятков молекул, неприемлемо. Концепция поверхностного натяжения для них не применима.

Термодинамические величины для кластеров нужно вычислять через нахождение статистических сумм $Z(n, T)$. Для системы из n частиц потенциальную энергию в общем случае представляют разложением:

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

В этом разложении принимаются во внимание не только парные, но и многочастичные потенциалы. Расчет этих потенциалов чрезвычайно сложен. Приходится прибегать к различным модельным упрощениям. В большинстве теоретических работ [9, 13, 141–144] используют потенциал Леннарда-Джонса и учитывают только парные взаимодействия. Такое приближение хорошо описывает поведение только инертных газов. Потенциальную энергию кластера тогда можно записать в виде:

$$U(n) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \{ 4\epsilon_0 [(\frac{r_0}{r_{ij}})^{12} - (\frac{r_0}{r_{ij}})^6] \} \quad (1.74)$$

где r_{ij} - расстояние между i и j атомами. Учет силы трехчастичного взаимодействия для кластеров с $n < 13$ приводит к тому, что энергетически более выгодной становится не компактная структура, предсказываемая только двухчастичным взаимодействием, а двумерные и одномерные структуры. Учет несферичности кластеров имеется в работах Жуховицкого [145-146].

Статистическая сумма для отдельной агрегации молекул записывается через гамильтониан этой агрегации $H_n(p,q)$ уравнением:

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

Интеграл берется по всем составляющим импульсов p и обобщенных координат q , h^{3n} – элементарный объем фазового пространства.

Одно из часто используемых предположений состоит в том, что кластеры в системе не взаимодействуют друг с другом. Тогда гамильтониан $H(p,q)$ можно представить в виде суммы частных гамильтонианов $H_n(p,q)$. Статистическая сумма распадается на отдельные статистические суммы кластеров. N молекул могут быть распределены между различными кластерами, содержащими от $n = 1$ до $n = n_{кр}$ молекул многими способами. Однако при этом должно выполняться условие:

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

где N_n – количество кластеров размером n . При соблюдении этого условия и с учетом числа различных способов группирования N молекул в кластеры получим полную статистическую сумму пара в виде:

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

При тепловом равновесии в этой сумме сильно преобладает член, соответствующий наиболее вероятному распределению молекул по кластерам. Свободная энергия системы дается выражением:

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

Химический потенциал мономеров в системе:

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

Дальнейший теоретический расчет предполагает принятие некоторых дополнительных приближений. Большое количество публикаций и разнообразие результатов связано с различными модельными приближениями. Например, как уже упоминалось, во многих работах предполагается, что потенциальная энергия системы равна сумме парных потенциалов [33, 147, 148].

Многие исследователи пытались сопоставить капиллярное приближение и статистическую трактовку. Если предположить, что Z_n определяется свободной энергией, то:

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

тогда

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

Здесь, в отличие от макроскопической формулы, отсутствует предэкспоненциальный множитель. Френкель объяснял этот результат тем, что при вычислении Z_n не учитывались трансляционные и вращательные степени свободы кластера. Остается непонятным, допустимо ли в статистической сумме выделить вращательную и колебательную компонент кластера и то, как учесть коллективную энтропию капли.

Теория Фольмера, Беккера, Дюринга не учитывала то, что, образованная в паре капля движется. Попытки учесть это обстоятельство предпринимались Френкелем, Куртом и особенно Лоте и Паундом [149], с именами которых связан трансляционно-вращательный парадокс.

Парадокс Лоте-Паунда связан с тем, что они предложили собственную схему процесса конденсации, которая подменяет конденсацию другой проблемой, а именно: проблемой вывода соотношений, возникающих при вырывании капли из массивной жидкости. Один из этапов этой схемы - придание каплям трансляционного и вращательного движения. Рейс и др. [25, 150] оценили статистическую сумму кластера, непосредственно возникающего в паре. Они перешли к координатам относительно центра масс капли. Интегрирование по координатам при расчете статистической суммы проводят по объему кластера V_n . Трудность состоит в том, чтобы определить границы кластера. Рейс и др. ограничили объем V_n сферой, описанной из центра масс кластера, причем радиус выбрали таким образом, чтобы плотность вещества внутри V_n была бы равной плотности массивной жидкости (новой фазы). Сфера считается непроницаемой, неподвижной относительно лабораторной системы координат. Это положение не является само собой разумеющимся и требует дополнительного обоснования.

Расмуссен и др. [139] предложили внести в макроскопическую теорию некоторые модификации. Кластер в этой теории является кластером исходной фазы. Термодинамический потенциал, используемый для описания стабильности исходной фазы, является непрерывной функцией вдоль линии раздела. Кинетика кластерообразования соответствует диффузионному

потоку мономеров по кластерному распределению и формально подобна макроскопической с модификацией в предэкспоненциальном множителе. Зависимость скорости нуклеации от пересыщения имеет ту же форму, что и макроскопическая, однако она выражена через поверхностное натяжение, зависящее от размера. Зависимость поверхностного натяжения от размера выражается формулой:

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

где δ – мера расстояния, далее которого центр атома пересекает поверхность раздела капля-пар и становится мономером пара. Барьер получается меньше, чем в макроскопической теории.

Вся область пересыщений делится на две. В первой области зародышеобразование происходит по макроскопической процедуре кластерообразования. Вторая лежит за спиноподальной границей, т. е. экстремального условия однофазной стабильности. В этой области трансформация происходит непрерывным образом с флуктуацией относительно средней плотности и концентрации. Таким образом, теория Расмуссена дополняет макроскопическую рассмотрением области спинодали.

Диллманн и Мейер в своей модифицированной теории нуклеации [22] предлагают ввести некоторый поправочный коэффициент для поверхностной энергии, который зависит от вещества и определяется экспериментально. Кроме того, они вводят поправки к ΔG , определяемые также из эксперимента.

В целом, в макроскопической теории и во всех ее модификациях скорость потока кластерообразования определяется вероятностью преодоления потенциального барьера ΔG , имеющего максимальное значение для критического зародыша. Величина и положение на оси размеров максимума ΔG сильно зависят от пересыщения. Наличие нескольких

минимумов-максимумов должно внести определенные коррективы в распределение кластеров по размерам при кристаллизации. Уббелоде, например, выдвигает предположение, что, кроме кристаллических зародышей, в расплаве существуют (составляя значительную долю общего объема расплава) не кристаллизующиеся кластеры [30]. Кидяров в работе [14] строит стохастическую теорию нуклеации, рассматривая процесс образования зародышей как многобарьерный.

При определении энергетического барьера или работы образования зародыша критического размера в макроскопической теории используется капиллярное приближение. Несмотря на критику этого приближения, некоторые авторы и сейчас пытаются подкорректировать теорию, оставаясь в рамках капиллярного приближения [19, 138, 140, 151]. Так в работе Александрова В.Д. [151] рассматривается модель гомогенного образования зародышей в рамках капиллярной модели, но предлагается учесть коагуляционный механизм слияния нескольких кластеров в кристаллический зародыш. При этом механизме роста в зародыше может возникнуть определенная плотность дислокаций n_D . Тогда изменение свободной энергии Гиббса можно записать в таком виде:

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

где ΔG_V – объемная часть, ΔG_S – поверхностная часть, ΔG_D – работа образования дислокаций. Для кубического кристалла с ребром l :

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

где W_e – энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации. Такое вроде бы небольшое дополнение приводит к появлению дополнительной точки экстремума. Кроме максимума, ΔG , в зависимости от размера, имеет еще и минимум. В работе [151] делается вывод, что в переохлажденном расплаве

возможно сосуществование зародышей, достигших критических размеров, и устойчивых кластеров. При отсутствии переохлаждения ($\Delta T = 0$) работа образования кластеров отлична от нуля, т.е. кластеры существуют и при $T > T_{пл}$.

В работе [28] сравниваются расчеты поверхностной энергии, проведенные в капиллярном приближении и с использованием ИТС-теории (Components of Interfacial Tension). Суть второго подхода в том, что свободная энергия между двумя фазами есть среднее геометрическое энергий когезии двух фаз. Поверхностное натяжение имеет две компоненты. Первая компонента учитывает вандерваальсовы связи. Мак Кензи называет ее компонентой Ландау-Лифшица. Вторая учитывает направленность связей. В приведенных расчетах для воды при 0°C практически нет расхождения для поверхности раздела жидкость-пар, небольшое расхождение для поверхности твердое тело – пар, самое большое различие для границы раздела твердое тело – жидкость.

В работе [152] предлагается, оставаясь в рамках термодинамического подхода, отказаться от капиллярного приближения. Поверхностную энергию представляют в виде некоторой функции от размера кластера n . Эта функция находится по разности термодинамических потенциалов молекул, когда они являются частью бесконечной фазы и когда они образуют отдельный кластер. Расчет в работе [152] проведен для металлических кластеров. Сам метод расчета четко не описан, можно предположить, что используется подход, разработанный Странским и Каишевым [27]. Вводится понятие термодинамического потенциала отдельной молекулы, который зависит от положения молекулы на поверхности кристалла. С учетом этого рассчитываются характеристики помолекулярного послойного роста кристалла.

Предпринимались попытки вообще не использовать концепцию критического зародыша [153–155]. Процесс конденсации рассматривается с молекулярно-кинетических позиций. В работе [156] считается, что рост

начинается с зародыша, обладающего структурными особенностями новой фазы. В работах [155, 157, 158] считается, что уже димер является зародышем. При его образовании теряется одна степень свободы и, исходя из закона сохранения энергии, он оказывается возбужденным. Дальнейшая судьба этого возбужденного комплекса зависит от столкновения с третьим атомом в течение некоторого времени $\sim 10^{-15}$ с. Если третий атом унесет излишек энергии, образуется связанный димер.

Степень связи может быть различной. Если же за это время столкновение не произойдет, комплекс распадется. К димеру может присоединиться еще один атом, образуя тример и т.д.

Необходимым условием роста малых агрегаций является достаточное число тройных столкновений. По мере укрупнения кластера роль тройных столкновений ослабевает, зато возрастает роль прямой бимолекулярной реакции, а роль обратной реакции распада уменьшается. Это происходит потому, что энергия возбуждения распределяется по внутренним степеням свободы агрегации и время ее жизни увеличивается.

Расчет кинетической модели, как и статистический расчет, требует принятия некоторых допущений. В основном такой подход разработан для инертных газов и их смесей. В конденсированных средах такой путь расчета практически не используется.

В последнее время интенсивно развивается иной подход к теории кристаллизации и плавления. Предполагается, что жидкость имеет локальную структуру, близкую к кристаллической [159–161].

В работах Паташинского и Шумило [159,160] основное предположение теории состоит в том, что в элементе конденсированного вещества (как в твердой, так и в жидкой фазе) относительное положение атомов коррелировано и обладает кристаллической локальной симметрией. В кристалле вблизи его температуры плавления может существовать структура, состоящая из дислокаций и разориентированных кристаллических кластеров. Плавление представляет собой разрушение дальнего порядка с образованием

линейных дефектов, которые локально совпадают с дислокациями в кристалле. Жидкость представляется в виде системы линейных дефектов и кристаллических кластеров, ориентационно разупорядоченных относительно друг друга. Кластеры имеют такую же кристаллическую структуру, как и в твердой фазе.

В работе Рыжова [12] развивается новый подход к описанию кристаллизации простых трехмерных жидкостей – метод функционала плотности. В этом методе основная идея - получение термодинамических свойств твердого тела и вычисление кривой кристаллизации с использованием только структурных свойств жидкости.

Из условия экстремума функционала свободной энергии можно получить нелинейное уравнение для локальной плотности, которое всегда имеет постоянное решение, соответствующее жидкой фазе. При некоторых значениях термодинамических параметров (температура, плотность) возникает решение, имеющее симметрию заданной кристаллической решетки и соответствующее кристаллической фазе. Полученное таким образом решение характеризует некоторое локальное устойчивое состояние. Для того, чтобы определить истинное положение перехода, необходимо привлечь дополнительное условие, которое, в случае фазового перехода 1-го рода, является условием равенства давлений и химических потенциалов. В результате получается замкнутая система уравнений, позволяющая определить параметры кристаллизации, исходя из знания равновесных структурных свойств жидкости.

Заметим, что межмолекулярный потенциал и температура не входят в явном виде в полученные уравнения, а свойства жидкой фазы включены через структурный фактор жидкости, что указывает на универсальность и "геометрический" характер кристаллизации.

Конкретные расчеты проведены в системах с потенциалом твердых сфер и Леннард-Джонсоновским потенциалом. Было показано, что для

жидкостей с потенциалом Леннарда-Джонса нестабильность возникает в метастабильной области, соответствующей переохлажденной жидкости.

Окстоби называет свою теорию не макроскопической [161]. Параметры порядка вводятся для того, чтобы найти возможный барьер нуклеации. Этот подход показывает значительное отклонение от макроскопической теории нуклеации.

В этих теориях существенным моментом является предположение о структурных свойствах жидкости. В отличие от хорошо разработанной теории газового состояния и теории твердого тела, строгая теория жидкости отсутствует, не говоря уже о переходных состояниях. Чаще всего расчет проводится для систем с потенциалом Леннарда-Джонса, что значительно сужает область применимости разработанной теории к различным реальным системам, особенно если речь идет о количественных предсказаниях.

По-прежнему широко используются полуэмпирические уравнения, основанные на макроскопической теории [162–165]. Вместо понятия "поверхностная энергия" все чаще используется "эффективная поверхностная энергия". В это понятие входит разность энергий одного и того же числа частиц, когда они находятся внутри большого объема и когда они представляют из себя отдельную малую частицу. В работах [18, 166, 167] рассмотрены математические методы описания явлений конденсации и кристаллизации, особое внимание уделено решению систем дифференциальных уравнений, описывающих процесс. В основных модельных уравнениях рост новой фазы рассматривается только с термодинамических позиций, как равновесный процесс. Начальный этап зарождения рассмотрен в рамках макроскопической теории.

Интерес представляет, на наш взгляд, стохастическая теория нуклеации [14]. Скорость зародышеобразования здесь $J(t)$ находится через функцию распределения числа зародышей, возникающих в течение заданного отрезка времени $\xi(t)$. Обозначим математическое ожидание числа центров кристаллизации через $M(\xi(t))$, тогда

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

Первоочередная задача стохастической теории - определение общего теоретического выражения функции распределения моментов появления зародышей. Она может быть решена в рамках вероятностной схемы построения зародыша (схемы Сцилларда). Подобный подход ранее использовался в теории многостадийных химических процессов. Если считать, что вероятности присоединения и отрыва не зависят от времени, то кинетика процесса описывается однородной системой дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Чтобы система имела единственное решение, надо задать начальные условия. С физической точки зрения начальное состояние процесса представляет собой функцию распределения кластеров по размерам в исходном пересыщенном (переохлажденном) состоянии среды. При присоединении к кластеру каждый мономер должен преодолевать некоторый барьер. Решение системы дифференциальных уравнений для двух-, трехбарьерных процессов найти не сложно. Трудно провести анализ в случае многобарьерных процессов (100 и более мономеров в зародыше).

Интересные результаты были получены при исследовании наноразмерных минеральных образований [168–170]. В работе [169], исходя из энергетических и кинетических соображений, обосновано существование в пересыщенных средах не кристаллографических форм наноструктур - кватаронов. Через параметр δ , имеющий смысл межфазной толщины, определяется граница между миром кристаллов и некристаллических образований ($r = 4\delta$). Для кристаллизации из растворов δ полагают равным 0,3 нм, что примерно соответствует диаметру молекул воды. Параметр 4δ находится в согласии с геометрической теорией кристаллизации [168]. Все существующие виды наноструктур можно сконструировать из кватаронов [169].

В связи с тем, что расчет эффективной поверхностной энергии зависит от характеристик отдельной малой частицы, представляет интерес рассмотрение различных методов расчета и полученных результатов и их согласие с экспериментом.

1.2. Обзор методов расчета характеристик кластеров и малых частиц

Квантовая механика и статистическая физика позволяют дать достаточную информацию о структуре исследуемого объекта и предсказать присущие ему свойства. Однако для реализации этих возможностей необходимо располагать очень мощными ЭВМ и достаточно точными вычислительными методами. За последние годы в этих областях достигнут существенный прогресс. Появилась возможность широко использовать быстродействующие ЭВМ, а благодаря быстрому развитию квантовой химии, были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и неэмпирические методы. С их помощью удается установить недоступную для эксперимента информацию о геометрии и электронной структуре переходных состояний. Вычислительные методы в настоящее время используются в качестве одного из физико-химических методов исследования для получения данных, необходимых для установления механизмов нуклеации.

Однако в условиях многообразия вычислительных методов представляется целесообразным охарактеризовать конкретные возможности каждого из них, отметить преимущества и недостатки и оценить перспективы развития путей их применения для описания нуклеации.

В данном разделе приводятся характеристики и возможности широко применимых вычислительных методов и вычислительных прикладных пакетов.

1.2.1. Вычислительные методы

В теории кристаллизации широко применяются расчеты термодинамических функций малых частиц и кластеров, находящихся в среде, через расчет статистических сумм [13, 144, 171–174]. Основные методы среди них: метод нормальных колебаний (MN), метод молекулярной динамики (MD) и метод Монте-Карло (MC). Последние два интенсивно развиваются и применяются в теории зародышеобразования [141, 144, 145, 146, 175–177].

В настоящее время наиболее адекватным способом описания систем, состоящих из большого числа частиц, считается проведение квантово-механических расчетов. В то же время растет интерес как научный, так и прикладной к особым свойствам малых атомных агрегаций во многих областях, в частности, зародышеобразования. Работ и монографий в данном направлении очень много. Теория и изложение методов, например, даны в [178, 179]. Обзор результатов расчетов, с точки зрения изменения физических свойств при переходе от атомов к массивному телу, содержится в [13, 180, 181].

Метод молекулярной динамики (MD) является одним из методов компьютерного моделирования физических процессов. Дополненный методами теоретической физики, теории устойчивости, случайных процессов и др., метод MD является инструментом исследований систем с большим числом степеней свободы. В настоящее время ведется активное развитие методов квантовой MD.

Метод MD основан на численном решении классических уравнений движения частиц в некотором выделенном объеме среды. Все частицы, находящиеся в выделенный объем, взаимодействуют друг с другом посредством заданного потенциала взаимодействия. Выбор потенциала взаимодействия частиц является наиболее важным этапом построения численной модели и, как правило, вызывает немало дискуссий. Для

определения микроскопических характеристик среды, как правило, используется расчет корреляционных функций.

Метод MD, в основном, используется для расчета динамической проводимости, диэлектрической проницаемости, дисперсии и затухания плазменных волн [182–186], расчета стохастических свойств траекторий заряженных и нейтральных частиц, времени динамической памяти, моделирование фазовых переходов в метастабильных состояниях [187–193].

Метод MD давно используется для моделирования кристаллизации. Например, в [194] рассмотрен метод определения энергетического барьера при образовании кристаллического зародыша. В работе [195] исследуется рост кристалла на подложке. В [196] анализируются отличия в механизмах кристаллизации при сильном и при умеренном переохлаждении жидкости. В работах [197, 198] предложен метод исследования нуклеации в метастабильных средах. Ранее этим методом были исследованы различные нуклеационные процессы: жидкости в перегретом кристалле, полости в растянутых жидкостях и кристаллах [199–201].

Метод молекулярной динамики – это метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения [202–206]. Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика.

При моделировании силы межатомного взаимодействия представляют в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы). Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии с некоторой статистической функцией распределения, например, отвечающей микро- каноническому распределению. Заметим, что точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера.

Метод классической MD имеет границы применимости. Он не применим, когда начинают играть роль квантовые эффекты. Также необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин. Кроме того, его не удастся использовать для систем с очень большим количеством частиц. Это связано с тем, что время вычислений растет пропорционально квадрату количества частиц.

Метод молекулярной динамики, изначально разработанный в теоретической физике, получил большое распространение в науке о веществе.

Метод статистических испытаний (МС) – численный метод решения различных задач при помощи моделирования случайных событий. В приложении к физике МС можно определить как метод исследования физических процессов путём создания стохастических моделей, которые отражают динамику данного процесса.

Годом рождения метода МС считается 1949 год, когда в свет выходит статья Метрополиса и Улама “Метод Монте-Карло” [207]. Название метода происходит от названия города в княжестве Монако, широко известного своими казино, поскольку именно рулетка является одним из самых широко известных генераторов случайных чисел. Название было предложено Метрополисом в честь его дяди, который был азартным игроком.

В квантовой теории поля МС интенсивно используют для расчётов в калибровочных теориях на решётке. Наиболее эффективно применение этого метода к тем явлениям в квантовой хромодинамике (КХД), которые обусловлены взаимодействием кварков на сравнительно больших расстояниях. В статистической физике использование МС имеет свою специфику и тесно переплетается с другим численным методом – методом молекулярной динамики. Одно из направлений в этой области – исследование физики жидкости. Традиционная модель, применяемая для

описания жидкости, это система твёрдых сфер либо твёрдых дисков. Обычно исследуют модель, содержащую от нескольких десятков до тысячи таких сфер. МС даёт возможность практического исследования фазовых диаграмм. Основные проблемы в этой области связаны с изучением упорядоченных состояний систем и с определением области устойчивости. Широкое применение метод МС получил и в теории нуклеации, в частности, расчета критического размера зародыша и определения свойств различных кластеров. Размер кластера можно охарактеризовать сферой, описанной из центра масс радиусом K_c и заключающей внутри себя все или большую часть принадлежащих ему молекул. В работах [14, 141] приведен обзор критериев определения кластера при моделировании методами молекулярной динамики. Показано, что функции распределения кластеров по размерам, скорости испарения и конденсации зависят от выбранного критерия, тогда как скорость нуклеации, квазиравновесные концентрации кластеров можно считать инвариантами по отношению к кластерному критерию. Кроме того, критерий определения кластеров должен сочетать геометрический и кинетический подходы. Все эти выводы сделаны на основе проведения множества численных экспериментов и сравнения результатов.

1.2.2. Квантово-механические методы

В квантово-механических расчетах существует целый ряд разнообразных подходов и приближений, разработанных для проведения расчетов энергий малых атомных агрегаций и их изменений с прибавлением новых атомов, а также связи геометрических параметров кластера с его электронной структурой. Теоретические расчеты проверяются экспериментальными данными: с одной стороны – для димеров, с другой – для массивных кристаллов. Однако хорошее согласие теории с экспериментом в предельных случаях еще не доказывает справедливости теории в промежуточной области размеров. А методика прямой

экспериментальной проверки в этой области размеров еще недостаточно разработана. Между тем разные методы приводят к сильно различающимся результатам, касающимся как степени приближения свойств кластера к свойствам массивного кристалла, так и геометрии стабильных конфигураций.

Большинство работ посвящено расчету малых кластеров, димеров, тримеров и т.д. Нас же интересует расчет крупных агрегаций, содержащих порядка 100 атомов. Для расчета таких агрегаций используется, в частности, метод функционала плотности. Результаты расчета показывают, что энергия связи, приходящаяся на один атом, не является монотонной функцией размера, имеет минимумы и максимумы, и с ростом количества атомов она в среднем приближается к значению для массивного кристалла [208–211].

В некоторых работах по квантово-механическому расчету энергии связи в малых кластерах делается вывод, что минимум энергии достигается при завершении застройки очередной координационной сферы [180]. Это значит, что работа образования кристаллического зародыша будет немонотонной функцией размера. На пути образования зародыша критического размера должен быть не один барьер, а несколько, с оговоркой, что критический зародыш содержит атомы нескольких координационных сфер.

1.2.2.1. Основные положения квантово-механических методов

В квантово-механических методах рассматривают уравнение Шредингера для многоатомной системы. Гамильтониан многоэлектронного атома с n электронами и зарядом ядра Z имеет вид [212]

$$H = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Zi} + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i}^n V_{ij} , \quad (1.85)$$

здесь: T_i – кинетическая энергия электронов; V_{Zi} – потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром; V_{ij} – потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой.

Полная энергия атома определяется из выражения:

$$E = \int \Psi H \Psi^* d\tau . \quad (1.86)$$

Здесь волновая функция в однодетерминантном приближении может быть представлена определителем Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} . \quad (1.87)$$

Выполнив интегрирование, получим формулу для полной энергии атома

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) , \quad (1.88)$$

где $H_i = \int \varphi_i [T_i + V_{Zi}] d\tau_i$ – интеграл, который представляет сумму кинетической энергии электрона на орбитали i и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

$J_{ij} = \int \int \varphi_i^2 V_{ij} \varphi_j^2 d\tau_i d\tau_j$ – кулоновский интеграл, представляющий собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях i и j .

$K_{ij} = \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) V_{ij} \varphi_i(2) \varphi_j(2) d\tau_i d\tau_j$ – обменный интеграл.

Сумма $\sum_i \sum_j K_{ij}$ – обменная энергия, обусловленная требованием антисимметричности волновой функции. При учете принципа Паули два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке

пространства. Следовательно, среднее расстояние между ними в этом случае больше, а электростатическая энергия отталкивания меньше на величину соответствующей обменной энергии.

Для нахождения орбиталей φ_i применяется вариационный принцип. Определив минимум функционала,

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (1.89)$$

получим уравнения Хартри-Фока

$$H_i(1)\varphi_i(1) + \sum_{j=1}^n (2\varphi_i(1) \int \varphi_j^2(2) V_{12} d\tau_2 - \varphi_j(1) \int \varphi_j(2)\varphi_i(2) d\tau_2) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (1.90)$$

здесь ε_{ij} – множители Лагранжа. Умножив обе части уравнения на φ_i слева и проинтегрировав по всему пространству, получим:

$$H_{ij} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i. \quad (1.91)$$

Величину ε_i можно приравнять к потенциалу ионизации атома.

1.2.2.2. Базисный набор

Базисный набор – набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей, которые представляются как линейная комбинация функций этого набора с определенными весами или коэффициентами:

$$\Psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{in}\varphi_n, \quad (1.92)$$

где: Ψ_i – молекулярная орбиталь; φ_j – функции некоторого базисного набора (базис). Коэффициенты разложения c_{ij} , для $i=1, 2, \dots, n$, (n - число функций базисного набора) – это - вариационные параметры, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля. В простейшем случае в разложении φ_j представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Например, для атомов второго периода минимальным базисным набором будет совокупность атомных орбиталей: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y и 2p_z. Базис называется расширенным, если он включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии атома. Наиболее известными являются два типа базисных функций – атомные орбитали Слейтеровского типа (Slater type orbital – STO) и функции гауссова типа (Gaussian functions — GF)

Наиболее простой тип базисных наборов, включенных в существующие квантово-химические программы, это наборы STO-nG (атомная орбиталь Слейтеровского типа аппроксимируется n функциями гауссова типа). Это означает, что каждая атомная орбиталь состоит из суммы n функций гауссова типа, при этом коэффициенты гауссовых функций подобраны таким образом, чтобы их линейные комбинации приближенно описывали поведение орбиталей Слейтеровского типа.

1.2.3. Квантово-механические и молекулярно-динамические вычислительные прикладные пакеты

Компьютерное моделирование наносистем становится важным инструментом их создания. Но этот процесс сопряжен с огромными трудностями, ибо на атомарном уровне возникают сложные физические явления, в первую очередь, связанные с геометрией их расположения, поэтому для развития нанотехнологии особое значение приобретает

разработка специальных методов моделирования наносистем. Прогресс в этой области может быть, достигнут как за счет совершенствования численных методов расчета и повышения их достоверности, так и за счет разработки новых методик, основанных на других принципах расчета.

Из многочисленных источников [213-216] следует, что практическое применение квантово-химических вычислительных средств привело к естественному отбору реально работающих программ. Ниже приведены краткие описания функциональности вычислительных прикладных пакетов.

Программы расчетов «из первых принципов»

GAMESS-US – позволяет рассчитывать энергию, геометрию и структуры молекул, частоты их колебаний, а также разнообразные свойства молекул в газовой фазе и в растворе как в основном, так и в возбужденных состояниях. Основное направление – развитие методов расчета сверхбольших молекулярных систем.

Gaussian предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем разной размерности; выделяется широким спектром реализованных квантово-химических методов расчетов, высокой эффективностью и удобным интерфейсом пользователя (всего реализовано более 80 методов расчетов). Данный функционал позволяет рассчитывать энергию, структуру молекул, частоты их колебаний, а также разнообразные свойства молекул как в газовой фазе, в растворе, так и конденсированном состоянии [217], как в основном, так и в возбужденных состояниях. Молекулярные модели, рассчитанные в Gaussian, могут быть применены как к стабильным соединениям, так и к тем, которые трудно или невозможно наблюдать экспериментально.

AbInit используется для решения ряда задач квантово-механических расчетов с высокой вычислительной сложностью, а также позволяет проводить моделирование молекулярной динамики с определением колебательно-фононных, диэлектрических, механических и термодинамических свойств твердых тел. AbInit позволяет оптимизировать

геометрию исследуемой системы, минимизируя силы или напряжения, проводить молекулярно-динамическое моделирование, вычислять распределение электронной плотности, определять динамическую матрицу, эффективный заряд и многое другое.

GROMACS – пакет молекулярной динамики для моделирования физико-химических процессов, в том числе динамики крупных молекулярных систем (103-106 частиц), который представляет собой набор программ, предназначенных для расчета траекторий движения отдельных частей молекулы, аппроксимированной механической системой физических материальных точек, связанных набором сил. Пакет предназначен в основном для моделирования крупных молекул, в том числе биомолекул (белки и липиды), имеющих много связанных взаимодействий между атомами. GROMACS является пакетом прикладного программного обеспечения для расчетов классической молекулярной динамики различных систем.

OpenMX – квантово-механический программный пакет для моделирования наноструктур, основанный на использовании метода DFT (Density Functional Theories, теория функционала плотности), с использованием псевдопотенциалов для известных типов атомов. OpenMX является мощным средством исследования наноматериалов широкого спектра таких, как биоматериалы, углеродные нанотрубки, магнитные материалы и нанопроводники.

LAMMPS предназначен для моделирования физико-химических процессов с использованием уравнений классической молекулярной динамики (уравнений Ньютона). Атомы в молекулах рассматриваются как материальные точки, взаимодействующие посредством потенциальных полей. LAMMPS является многофункциональным продуктом, который позволяет моделировать физические процессы и химические реакции, происходящие в самых разных системах таких, как атомные системы, жидкости, кристаллы металлов и полупроводников, полимеры, белки, ДНК,

гранулярные материалы, эллипсоидальные частицы, точечные диполи, крупнозернистые мезомасштабные модели, а также комбинации всего выше перечисленного.

VASP обеспечивает вычисление полной энергии, плотности заряда и электронной структуры атомных систем (молекулы и периодические твердые тела), оптимизацию атомной геометрии в статических условиях и под внешним давлением, а также позволяет проводить моделирование методом молекулярной динамики с определением важных физических свойств твердых тел (колебательно-фононных, диэлектрических, механических, термодинамических). Предназначен для моделирования процессов в объеме и на поверхности твердых тел (прежде всего катализ и ионной проводимости) в рамках неэмпирических подходов, основанных на применении функционалов плотности с использованием периодических граничных условий с базисами на плоских волнах.

PWScf построен на базе теории функционала электронной плотности (DFT) и методе псевдопотенциала (PAW – метод). Представляет собой мощный инструмент для энергетических расчетов многоэлектронных систем и предназначен для моделирования на квантово-механическом уровне малых кластеров с числом атомов 10-100, определяющих существование возможных в материале фаз. PWscf можно прогнозировать плотности электронных состояний произвольных кристаллических материалов и их свойств, исходя из основ квантовой теории строения вещества.

NWChem используется для проведения смешанного квантово-механического и молекулярно-динамического моделирования, когда определенные локальные области материала моделируются на квантово-механическом, а другие – на молекулярно-динамическом уровнях; позволяет проводить расчеты геометрии молекулярных структур, расстояний между атомами, сил взаимодействия, свободных энергий поверхностей и т.п. Варианты применения NWChem фокусируются на предоставлении возможностей научных расчетов в области кинетики и динамики хими-

ческих превращений, химических взаимодействий на границах фаз и в конденсированных (твердых и жидких) фазах.

NAMD – масштабируемая программа для молекулярной динамики, написанная с использованием модели параллельного программирования Charm++, обладает высокой эффективностью распараллеливания. Используется для моделирования больших и сверхбольших структур и кластеров с числом атомов 10³–10⁶ (вплоть до расчета ДНК структур) вблизи состояния равновесия, а также в рамках задач, относящихся к неравновесной молекулярной динамике. Моделирование молекулярных систем может производиться в различных приближениях в зависимости от доступных вычислительных ресурсов и сложности рассчитываемой системы. К числу таких приближений относятся: моделирование молекул как твердых тел, моделирование внутримолекулярных потенциалов взаимодействия как гармонических, моделирование только локального кулоновского поля в периодических граничных условиях или учет дальнедействующей составляющей. Может быть использована для выполнения расчета траекторий движения атомов заданной системы за счет интегрирования уравнений движения с использованием эмпирических потенциалов взаимодействия.

Firefly – одна из самых популярных и высокопроизводительных программ для теоретического исследования свойств химических систем, позволяет рассчитывать энергию, геометрию и структуры молекул, частоты их колебаний, а также разнообразные свойства молекул в газовой фазе и в растворе, как в основном, так и в возбужденных состояниях. Основное направление – расчет больших и сверхбольших молекулярных систем. Достоинством пакета является широкомасштабный охват основных вычислительных квантово-химических алгоритмов и реализация для большого количества процессорных архитектур и параллельных сред.

1.3. Выводы к разделу 1

В рамках настоящего обзора невозможно подробно проанализировать результаты даже малой части весьма интересных исследований в области нуклеации и методов расчета характеристик кластеров и малых частиц.

В заключение обзора следует отметить, что, несмотря на интенсивное развитие теоретических моделей и методов, ряд вопросов кинетики и механизмов электрокристаллизации остаются открытыми.

Результаты исследований, изложенные в следующих разделах, частично восполняют эти пробелы и являются основой для дальнейших работ в области электроосаждения металлических пленок.

Исходя из задач, которые ставятся перед вычислительными программами (расчет энергии и термодинамических величин в конденсированном состоянии), был выбран пакет программ Gaussian, обладающий широким спектром встроенных методов для выполнения неэмпирических расчетов.

К недостаткам комплексов Gaussian можно отнести относительно медленную скорость работы, а также высокие предъявляемые требования к аппаратному обеспечению.

РАЗДЕЛ 2

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТА

2.1. Условия эксперимента

2.1.1. Электроосаждение металлических пленок

Осаждение металлических пленок никеля, меди, цинка, железа и кобальта производили на постоянном токе униполярным, биполярным и программным импульсным током (рис.2.1.) [59]. Осаждение осуществляли из электролитов следующего состава, в г/л: медь – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250; H_2SO_4 – 75; никель – $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, Na_2SO_4 – 50 г/л; железо – $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 410 – 450, NaBr – 0,5, H_2SO_4 – 1,9; цинк – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250, Na_2SO_4 – 75, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ – 30, pH – 4; кобальт – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300; H_3BO_3 – 27; NaCl – 9, pH=5–5,5. Температура электролита поддерживалась постоянной и равной 295 К. Частота следования импульсов тока (f) изменялась от 30 до 1000 Гц. Скважность импульсов тока (Q – отношение периода к длительности импульса) изменялась от 2 до 50.

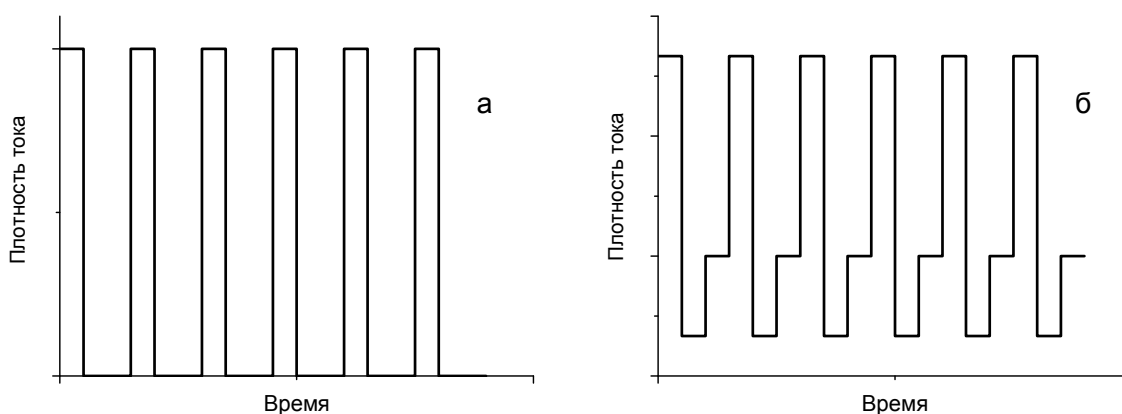


Рис. 2.1. Формы импульсного тока, применяемые при осаждении металлических пленок: а – униполярный, б – биполярный

Средняя плотность импульсного тока (j_{cp}) подбиралась для каждого материала таким образом, чтобы формирующая пленка имела качественный вид. В качестве анода при электроосаждении использовали пластины из чистого металла. Это позволяло держать постоянной концентрацию ионов кристаллизующего металла, что положительно влияло на повторяемость опытов.

В качестве подложки при электроосаждении использовались фольга меди, цинка, железа, вольфрама и тантала. Фольга для подложек готовилась следующим образом. Сначала подложки подвергались механической и химической полировке. В качестве раствора для химической полировки чаще всего выступал 5% раствор азотной кислоты. Химическая полировка уменьшала шероховатость и снимала наклеп, образовавшийся после механической полировки. Затем подложки обезжиривались в растворе венской извести и промывались в дистиллированной воде.

Лазерно-стимулированное электроосаждение металлических пленок осуществлялось на лазерно-электролитической установке, схема которой приведена на рис.2.2 [62].

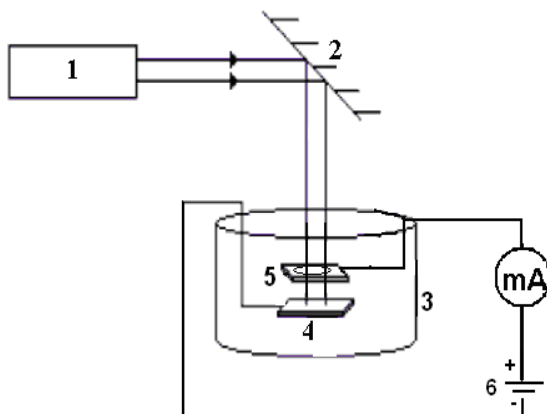


Рис. 2.2. Схема экспериментальной установки: 1 – источник излучения (газоразрядный CO_2 -лазер: $\lambda=10,6$ мкм, $P=25$ Вт), 2 – поворотное зеркало, 3 – электролитическая ячейка, 4 – катод, 5 – анод, 6 – источник постоянного тока.

В качестве источника излучения (1) использовали газоразрядный CO_2 – лазер мощностью (P) 25 Вт при генерации в непрерывном режиме на длине волны (λ), равной 10,6 мкм. Лазерный пучок диаметром 10 мм направлялся на катод поворотным зеркалом (2).

Экспериментальные исследования проводились также на твердотельном рубиновом лазере. Генерация на рубине осуществлялась в импульсно-периодическом режиме на длине волны лазерного излучения (λ), равной 694 нм, при частоте генерации (f) – 10 Гц с энергией излучения в импульсе (W), равной 0,24–3,00 Дж, с длительностью импульсов ($t_{\text{и}}$) – 4 мс и сфокусированного лазерного луча радиусом (r_0) – 0,5 мм. При энергиях излучения 0,24 Дж и 3,00 Дж интенсивность лазерного излучения (ω) составляла соответственно $8 \cdot 10^7$ Вт/м² и $95 \cdot 10^7$ Вт/м².

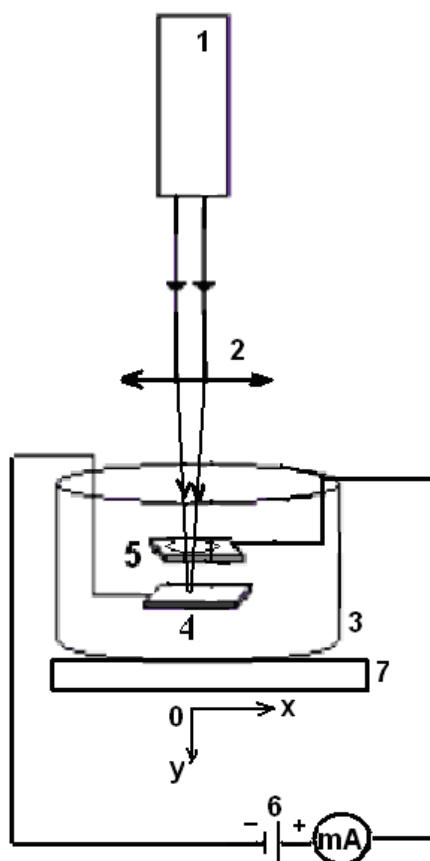


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки: 1 – источник излучения (твердотельный рубиновый лазер: $W=0,24-2,2$ Дж, $\lambda=694$ нм), 2 – фокусирующая линза, 3 – электролитическая ячейка, 4 – катод, 5 – анод, 6 – источник постоянного тока, 7 – координатный столик.

С целью создания однородности электрического поля, создаваемого потоком заряженных ионов, электроды располагали параллельно относительно друг друга. Для увеличения плотности мощности излучения в зоне облучения необходимо было уменьшить угол расходимости лазерного луча. Это достигалось фокусировкой (2) лазерного луча. Рабочий столик (7) служил для закрепления и позиционирования катодной поверхности относительно неподвижного сфокусированного лазерного луча.

2.1.2. Измерения катодного перенапряжения

Потенциостатические вольтамперные кривые (далее вольтамперные зависимости) получали с помощью экспериментальной установки, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.4, и потенциостата П-5827 М при линейной развертке потенциала 1-80 мВ/с. Измерения выполнялись в электрохимической термостатируемой ячейке (2). Электрохимический контакт между изучаемым электродом и электродом сравнения осуществляли через капилляр Лuggина (6). Значения электродного потенциала фиксировали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода типа ЭВЛ-1МХ (5).

Измерения перенапряжения в импульсных режимах осаждения осуществляли на установке, обеспечивающей компенсацию омического падения напряжения в электролите. В целях защиты от электромагнитных наводок, схема экранировалась сетчатым экраном. Ячейка заземлялась.

Регистрация временных зависимостей тока и электродного потенциала производилась с помощью двулучевых осциллографов С1-68, С1-69 с разрешающей способностью до 0,5 мВ/см.

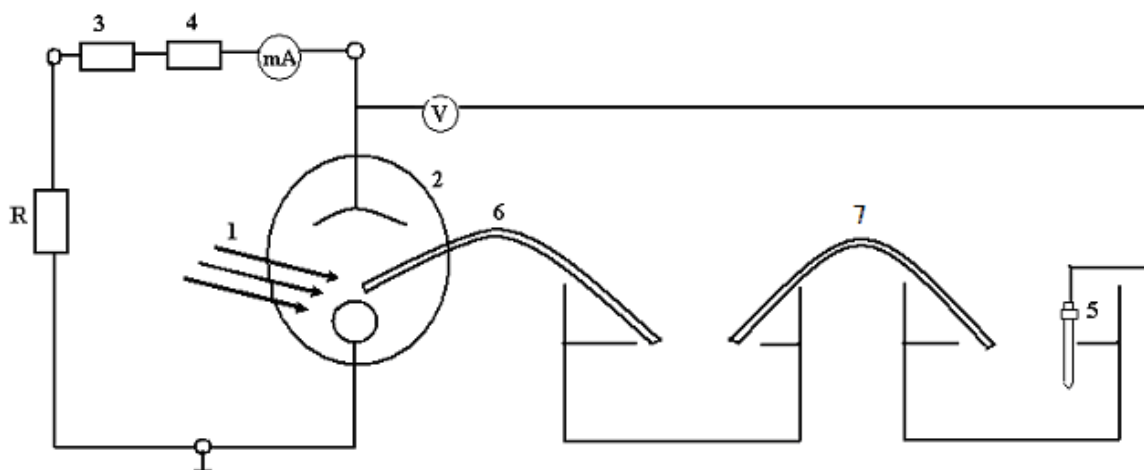


Рис. 2.4. Принципиальная схема установки для измерения вольтамперных зависимостей: 1 – лазерное излучение, 2 – электрохимическая ячейка, 3 – источник задаваемого напряжения, 4 – усилитель, 5 – электрод сравнения, 6 – капилляр Луггина, 7 – ключ Гебера.

2.2. Методы исследования фазового состава и структуры

2.2.1. Дифракционный анализ

К методам дифракционного анализа относятся рентгеновский структурный анализ, основанный на дифракции рентгеновских лучей, и электронография, основанная на дифракции электронов. Рентгеновский структурный анализ позволяет исследовать структуру вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

2.2.1.1. Рентгеновская дифракция

Для исследования структуры поликристаллических материалов используется метод Дебая-Шеррера [218–220]. В этом методе тонкий пучок

монохроматического рентгеновского излучения падает на образец, который рассеивает излучение вдоль образующих соосных конусов.

Для исследования фазового состава и субструктуры металлических пленок использовали дифрактометр ДРОН–2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съемка осуществлялась в Cu, Co, W-излучении. Анализ подвергались отражения от плоскостей (100), (101), (110), (201) для гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки и (111), (200), (220), (222) для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки.

Среднюю величину блоков мозаики (D) и величину микроискажения ($\Delta a/a$) определяли методом аппроксимации [221, 222]. В качестве эталона применяли отоженный эталон, в котором $D > 500$ нм, а $\Delta a/a \rightarrow 0$. Предполагая, что дислокации в электролитических пленках расположены в основном по границам блоков, плотность дислокации (ρ) оценивалась по истинному физическому уширению дифракционной линии [223]. Периоды кристаллических решеток определяли по видимому максимуму дифракционной линии с учетом ее ширины и поправки на геометрию съемки [224]. Точность определения периодов решеток составляла $\pm 0,0001$ нм.

Для исследования текстуры металлических пленок использовали дифрактометр ДРОН–2.0 с приставкой ГП–2. Исследовали рентгеновскую дифракцию от семейства плоскостей $\{111\}$ по методу [225] при непрерывном вращении образца вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. При этом определяли центральную часть полюсной фигуры от 0 до 60° .

2.2.1.2. Дифракция электронов

Дифракция электронов оставляет физическую основу изучения атомной структуры кристаллов – электронографии. При прохождении через вещество электроны, обладающие волновыми свойствами, взаимодействуют с атомами, в результате чего образуются дифрагированные пучки,

интенсивность и расположение которых связаны с атомной структурой образца и другими структурными параметрами.

В электронографах (как и в электронных микроскопах) формируется узкий пучок ускоренных электронов, который направляется на объект и рассеивается им. Электронограмма либо фотографируется, либо регистрируется электронным устройством. Взаимодействие электронов с веществом ограничивает толщину просвечиваемых образцов десятими долями микрона. Поэтому методами электронографии изучают атомную структуру образцов значительно меньших размеров, чем в рентгенографии, что особенно важно для изучения начальных стадий электрокристаллизации. При помощи электронографии изучают структуру кристаллов. В комплексе с электронной микроскопией она позволяет изучать фазовый состав и степень совершенства структуры тонких кристаллических пленок, используемых в различных областях современной техники. Электронография особенно широко применяется для исследования структуры поверхностного слоя вещества. Для исследования пленок толщиной $<1\text{ мкм}$ использовали электронограф ЭМР-100. Преимуществом электронографии является то, что, в связи с малостью длины волны и сильным взаимодействием электронов с веществом, с помощью электронографа можно получить резкие и интенсивные рефлексy при гораздо меньших размерах кристаллитов, что невозможно в рентгенографии. Применялись два режима работы прибора: «на просвет» и «на отражение». Пленки, толщина которых меньше 60 нм, исследовались методом «на просвет». Пленки толщиной свыше 60 нм исследовались методом «на отражение».

2.2.2 Спектральный анализ

Методы спектрального анализа – это физические методы качественного и количественного определения состава вещества, основанные на получении и исследовании его спектров.

Спектральный микроанализ элементного состава поверхности и границы раздела «пленка-подложка» проводился с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА 102–02 с разрешающей способностью 5нм.

2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронные микроскопы обладают гораздо большей разрешающей способностью. В них для изображения объектов используют волновую природу быстро движущихся электронов. В просвечивающих электронных микроскопах можно исследовать образцы, которые должны быть настолько тонкими, чтобы сквозь них проникали электроны. Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают электроны с разной эффективностью. Поскольку электроны в твердом веществе подвергаются сильной абсорбции, то для исследований в ПЭМ требуется приготовление образцов в виде тонких фольг. Для исследования структуры на поверхности массивных объектов, не прозрачных для электронов, можно использовать метод реплик, которые при прямом просвечивании в электронном микроскопе дают небольшой контраст изображения.

Микроструктуру металлических пленок исследовали методом электронной микроскопии [226, 227] с использованием электронного микроскопа TESLA BS 500.

Для исследования на электронном микроскопе электроосаждение металлических пленок проводили на подложке из нержавеющей стали марок 40Х13. Затем механически пленки отделялись от подложки. Приготовление тонких фольг осуществляли с помощью электрохимической полировки в электролите следующего состава: вода дистиллированная – 1000мл, серная кислота концентрированная – 8 г, уксусная кислота – 10 г, хромовый ангидрид – 10 г, двуххромовокислый натрий – 30 г. Рабочая

температура электролита 333К, плотность тока 2000А/м^2 , анод – нержавеющая сталь.

2.2.4. Металлографический анализ

Металлографический анализ – это анализ структурообразования металлов и сплавов, метод изучения микро- и макроструктуры металлов и сплавов с помощью визуального наблюдения при различном увеличении.

Исследования поверхности, торцевых шлифов, кинетики разрастания центров кристаллизации проводили металлографическим методом [228, 229] с использованием оптических микроскопов "МИМ–8" и "NEOPHOT–21". Торцевые шлифы для металлографических исследований получали при помощи механической полировки. Для выявления структуры поперечного сечения пленки травились по методике [230].

2.3. Методы исследования механических свойств

2.3.1. Определение микротвердости и адгезионной прочности

В работе использовался стандартный метод измерения микротвердости с помощью прибора ПМТ-3. Нагрузку на индентор подбирали по методике [231].

Качественные методы определения прочности сцепления основаны на различии механических свойств металлов покрытий и основного металла детали. Большинство качественных методов основано на сильной деформации образца, при которой происходит разрушение покрытия или основного металла. В работе был использован метод вдавливание индентора на границу «пленка-подложка» [232].

Все количественные методы испытания основываются в большей или меньшей степени на определении силы, необходимой для отрыва покрытия от его основания или для его срезывания. Прочность сцепления выражается

частным от деления отрывающей или срезающей силы на площадь сцепления.

Метод Жаке [232] разработан он для никелевых покрытий по стали. По этому методу участок медного покрытия отгибают под прямым углом и определяют перпендикулярно к поверхности образца силу, необходимую для отрыва никелевого покрытия от основного металла.

2.3.2. Экспериментальное определение модуля Юнга

Экспериментальное определение модуля Юнга проводили акустическим и тензометрическими методами.

Одним из методов изучения механических свойств различных материалов, получившим распространение в последнее время, является импульсный ультразвуковой метод [233]. Сущность его заключается в периодическом возбуждении в изучаемом образце короткого импульса механических колебаний и регистрации времени его распространения на участке известной длины. По измеренному времени определяется скорость распространения соответствующего типа упругих волн. Обычно при импульсных ультразвуковых исследованиях определяется групповая скорость, а чаще - искаженная групповая скорость, т. е. некоторая скорость распространения сигнала. По значениям скорости ультразвуковых волн можно рассчитать модули упругости исследуемого материала:

$$E_{\text{эксп}} = \frac{l^2 \rho}{\tau^2}, \quad (2.1)$$

где l – длина образца, ρ – плотность, τ – время прохождения сигнала.

Измерение времени прохождения ультразвуковых волн проводили на ультразвуковом дефектоскопе УК10ПМС. С учетом погрешности

определения скорости упругих волн при таких измерениях, погрешность в определении модулей упругости составляет 5%.

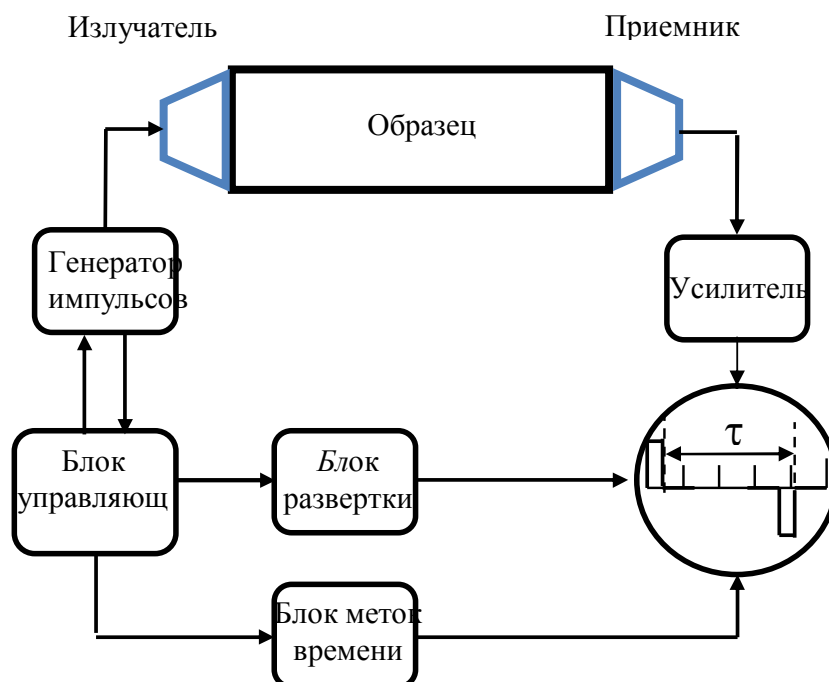


Рис. 2.5. Блок-схема измерения модуля упругости импульсным ультразвуковым методом

В тензометрическом методе [234] модуль Юнга определялся по деформации образца, для измерения которой применялись полупроводниковые приборы — тензометры, в основу работы которых положен тензо-эффект. Этот эффект заключается в том, что при приложении давления к полупроводнику с кристаллической структурой происходит изменение его удельной проводимости. Для измерения деформаций тензорезистор приклеивают к поверхности исследуемой детали, которая подвергается в работе действию растягивающих или сжимающих усилий. При этом вместе с изменением размера детали изменяются длина и поперечное сечение проволоки или фольги и соответственно изменяется электрическое сопротивление (выходная величина) тензорезистора, который включен в измерительную схему, например, мостовую.

Данный метод реализован в разрывной машине ИП 5158-1,0 с автоматической регистрацией нагрузки, относительного удлинения и

расчетом прочностных свойств, в том числе, модуля Юнга. Предел точности измерения $\pm 2\%$.

2.4. Расчет характеристик кластеров и малых частиц методом теории функционала плотности

Теория функционала плотности (ТФП) за последние время прочно заняла место одного из самых популярных методов расчета электронной структуры атомов, молекул, кластеров, твердых тел и т.п. [235, 236]. Растущая популярность ТФП обусловлена, прежде всего, сочетанием достаточно высокой точности получаемых результатов, конкурирующей, в ряде случаев, с точностью *ab initio* методов учета электронной корреляции, и с весьма умеренными требованиями к вычислительным ресурсам, позволяющими проводить расчёты систем, состоящих из сотен атомов и представляющих интерес для современной нанотехнологии [237].

Кроме того, метод ТФП используется для исследования адсорбционных характеристик переходных металлов [238–240], кинетика электрокристаллизации которых исследуется в данной работе.

Фундаментом современной ТФП служат две теоремы Хоэнберга-Кона [241], первая из которых устанавливает взаимно-однозначное соответствие между электронной плотностью многоэлектронной системы в ее основном состоянии и "внешним" потенциалом, т.е. электростатическим потенциалом неподвижных ядер. Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности и утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния. Однако уравнение, подобное уравнению Шредингера, в котором вместо многоэлектронной функции можно было бы использовать электронную плотность, до сих пор не сформулировано. Наиболее удачным оказалось приближение Кона-Шэма [242], в котором некоторая

воображаемая многоэлектронная система, обладает таким же распределением электронной плотности, что и рассматриваемая реальная система, но с отсутствием межэлектронного взаимодействия. Такая фиктивная система описывается однодетерминантной волновой функцией, состоящей из одноэлектронных орбиталей. В теории функционала плотности полная энергия (W) определяется следующим образом:

$$W = U - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr - \sum_K Z_K \int \frac{\rho(r)}{|r - R_K|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.2)$$

где Z_K и R_K – заряд и пространственные координаты неподвижного ядра с номером K соответственно и электронная плотность

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} |\varphi_i(r)|^2, \quad (2.3)$$

где $\varphi_i(r)$ – одноэлектронная Кон-Шэмовская (молекулярная) орбиталь.

В свернутом виде выражение (2.2) имеет вид:

$$W = U + T_S \{\varphi_i(r)\}_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.4)$$

В правой части уравнения (1.96) первый член U – потенциальная энергия взаимодействия ядер, второй – T_s , описывает электронную кинетическую энергию, третий V_{ne} – притяжение электронов к ядрам, четвертый J – классический вклад в энергию межэлектронного отталкивания и последний вклад E_{xc} – обменно-корреляционный функционал, включающий статическую электронную корреляцию.

Многочисленные исследования характеристик молекул и кластеров методом ТФП [179, 243, 244] показали хорошие результаты при правильном

выборе обменно-корреляционного функционала. В имеющихся монографиях и обзорах, например [237, 244] изложены физические основы выбора того или другого функционала.

Как отмечено в [245, 246] , наиболее подходящим для расчётов структурных и термохимических характеристик комплексов металлов является трехпараметрический гибридный функционал B3LYP[247–249]. В работе [250] методом ТФП были изучены структура и энергетика образования макроциклических комплексов. Показано, что метод ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP дает точную информацию о структурных, энергетических и кинетических характеристиках. Известно также, что теория функционала плотности с использованием гибридных обменно-корреляционных функционалов позволяет успешно рассчитывать структурные и электронные характеристики комплексов переходных и тяжелых металлов с приемлемыми затратами машинного времени [250–253]. В работе Андреевой Т. А. [254] показано, что процесс сходимости при оптимизации геометрии надежнее реализуется при использовании функционала B3LYP с минимальными затратами процессорного времени.

Определению типа функционала, который позволяет наиболее точно рассчитать характеристики переходных металлов, посвящен ряд обзорных и оригинальных работ [255–262].

Показано, что при использовании функционала B3LYP для расчета характеристик структуры переходных металлов, точность обеспечивается на уровне *ab initio* методов.

Кроме того, необходимо учитывать, что в поставленных в работе задачах, таких как расчет энергий связи, определение энергий активации поверхностной диффузии, работы перехода, используются не абсолютные значения энергий и энтропий, а их разностные величины.

На примере простейших систем (Ni-Cu, Zn-Cu) проведено тестирование обменно-корреляционного функционала M062X и гибридных функционалов B3LYP и PBE1PBE в базисе 6-31g.

Таблица 2.1

Тестирование различных функционалов для описания энергетических характеристик ад-атомов Ni и Zn с медной подложкой потенциалом 1В

Система	Рассчитываемые величины	Функционалы		
		M062X	B3LYP	PBE1PBE
Ni-Cu	W_{subs} , au	22962,63498	22964,0716	22960,002
	W_1 , au	1506,953258	1506,998924	1506,732737
	$W_{\text{subs}+1}$, au	24470,60728	24472,18348	24467,8227
	ΔE , au	1,01904233	1,11295073	1,08796914
Zn-Cu	W_{subs} , au	22962,63498	22964,0716	22960,002
	W_1 , au	1778,072474	1778,107014	1777,831717
	$W_{\text{subs}+1}$, au	24741,73911	24743,24683	24738,8847
	ΔE , au	1,03165977	1,06821438	1,05099115

Здесь W_{subs} – энергия медной подложки ; W_1 – энергия одного ад-атома ; $W_{\text{subs}+1}$ – энергия кристаллической подложки вместе с одним ад-атомом; ΔE – энергия связи; au – атомные единицы.

Анализируя данные представленные в таблице видно, что значения энергии связи, рассчитанные в различных функционалах мало отличаются друг от друга.

Предполагаемая точность функционала может быть оценена несколькими подходами, в частности, если известно значение рассчитываемой величины (например, измерено экспериментально), то ошибка составляет абсолютное отклонение этих величин. Так, в работе [263], предполагаемая точность функционала B3LYP при расчете энергии переходных металлов составила $0,016 \div 0,019 \text{ au}$ ($10 \div 12 \text{ ккал/моль}$). В этой же работе показано, что при расчетах с использованием функционала B3LYP средняя ошибка $0,01 \text{ au}$ ($6,6 \text{ ккал/моль}$), а максимальная $0,06 \text{ au}$ ($37,6 \text{ ккал/моль}$). Проведенный анализ значений энергии связи, полученных расчетами с использованием различных функционалов (таблица 2.1), показал,

что среднеквадратическое отклонения составило 0,03ау, а относительная ошибка 2,5%.

Исходя из литературного обзора [247–262] применения функционалов для расчета энергетических характеристик переходных металлов, результатов тестирования на системах Ni-Cu, Zn-Cu и предполагаемой точности, а также учитывая минимальные затраты процессорного времени, был выбран функционал B3LYP.

Выбор базисного набора основывался на том, что расчет энергетических и термодинамических величин производился для металлов, для которых наибольшую роль играет взаимодействие валентных электронов. Для описания таких взаимодействий используются валентно-расщепленные наборы базисных орбиталей. Из них для описания взаимодействия в многоэлектронных системах рекомендуется базис 6-31g или расширенный 6-31-g(d), содержащий атомные орбитали d-типа для учета поляризации электронной плотности тяжёлых металлов.

На примере системы Ni-Cu проведено тестирование базисов 6-31g и расширенного 6-31-g(d).

Таблица 2.2

Тестирование базисов для описания энергетических характеристик ад-атомов Ni с медной подложкой потенциалом 1В

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

W_{subs} – энергия медной подложки ; W_1 – энергия одного ад-атома ; $W_{\text{subs}+1}$ – энергия кристаллической подложки вместе с одним ад-атомом; ΔE – энергия связи).

Из таблицы видно, что применение расширенного базиса 6-31-g(d) не приводит к существенному изменению значений энергий. Относительная ошибка вычислений составляет меньше 1%.

Для металлов с еще большим количеством электронов рекомендуется валентно-расщепленный базисный набор lanl2dz с эффективным потенциалом остова (Effective Core Potentials - ECP) [217]. Расчет энтропии проводили по следующему выражению:

$$S = (E_{elec} + ZPE_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + RT - G)T^{-1}, \quad (2.5)$$

где $E_{elec} + ZPE_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$ – сумма электронной энергии, энергии нулевых колебаний, колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер, G – свободная энергия всего канонического ансамбля, T – абсолютная температура.

Для проведения расчетов энергий молекул, их структур и частот колебаний в конденсированном состоянии [264–266], был использован пакет программ GAUSSIAN 03 [267]. Температура при расчетах выбиралась 295K, давление 10^5 Па.

РАЗДЕЛ 3

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кинетику реакций кристаллизации можно описать с помощью процессов зарождения и роста. Макроскопическая теория нуклеации удовлетворительно описывает кинетику зарождения при небольших значениях перенапряжения, а при больших значениях необходимо использовать микроскопическую теорию нуклеации. Подтверждением этого являются исследования кинетики зародышеобразования в адсорбированных слоях, протекающей с большими перенапряжениями на катоде [74], и структуры металлов и сплавов, полученных, в том числе, и на импульсном токе [268-276], которые показали значительное расхождение теоретических и экспериментальных результатов.

Кроме того, на формирование структуры электроосажденных пленок сильное влияние оказывают различные виды внешнего воздействия, например, лазерно-стимулированное осаждение (ЛСО) [277-284]. Исследования структуры металлических покрытий полученных при ЛСО показали, что применение лазерного излучения в процессе электроосаждения позволило получить более равновесную структуру: увеличение размера блоков, уменьшение плотности дислокаций.

В данном разделе приведены результаты исследования кинетики зародышеобразования при различных значениях перенапряжения катода, на основании значений скорости зародышеобразования установлена граница применимости макроскопической теории электрокристаллизации, а также изучено влияние лазерного излучения на кинетику нуклеации в адсорбированных слоях металлических пленок.

3.1. Основные закономерности начальных стадий электрокристаллизации металлических пленок

Начальные стадии формирования структуры пленок определяются составом, концентрацией и кислотностью электролита, режимом электролиза, геометрией электрохимической ванны и другими факторами. Существенное влияние на процесс формирования структуры и свойства тонкой пленки оказывает природа материала, структура и состояние поверхности подложки. На индифферентных подложках формирование сплошного покрытия происходит в четыре последовательные стадии: возникновение отдельных зародышей, которые, разрастаясь, превращаются в кристаллиты; объединение кристаллитов в агрегаты; срастание кристаллических агрегатов и образование пленки. На первой стадии рост зародышей происходит через присоединение отдельных атомов и их кластеров за счет поверхностной диффузии из зон экранирования [285, 286]. Срастание кристаллитов начинается с образования между ними мостиков, имеющих меньшую толщину, чем сами кристаллиты. Начальные стадии зарождения никеля на аморфных графитовых и угольных подложках изучались в работах [287, 288]. Начальные стадии зарождения пленок кобальта и его сплавов изучались в работах [289, 290]. Установлено, что на аморфных подложках формируются в основном зародыши с хаотической ориентацией. Влияние кристаллической подложки на процесс осаждения тонких электролитических пленок никеля исследовано в ряде работ [291, 292]. Осаждение никеля на гранях (111), (100) и (110) монокристалла никеля проводилось в работе [292] при pH 4,5 и 50 С. Найдено, что на гранях наблюдалось образование эпитаксиальных слоев, если условия электролиза благоприятствовали развитию соответствующей текстуры. В работе [291] исследовались ориентация и морфология кристаллов никеля, возникающих на начальных этапах электрокристаллизации на поверхности тонких фольг меди, имеющих монокристаллическое строение. Установлено, что на

начальных стадиях электрокристаллизации никеля на грани (100) монокристалла меди возникали отдельные трехмерные эпитаксиально связанные с подложкой зародыши, которые, по мере разрастания, сливались в сплошной слой.

Формирование структуры электролитических пленок на поверхности подложки начинается с образования на ней центров зарождения. В зависимости от условий электрокристаллизации зародыш может иметь кристаллическое строение или аморфное. Этот процесс описывается в рамках макроскопической теории зародышеобразования и удовлетворительно согласуется с экспериментальными наблюдениями при низких перенапряжениях на катоде. Для больших перенапряжений, как уже упоминалось во 2 разделе, применим микроскопический подход. Применение микроскопической теории требует знания таких трудно определяемых параметров кристалла, как его энергия и энтропия, поэтому редко используется на практике.

Рассмотрим общие положения теории образования центров зарождения [287, 293]:

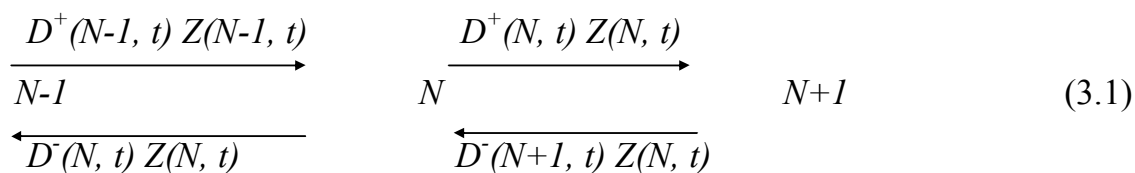
1. При образовании зародышей на поверхности раздела фаз происходит гетерогенное зародышеобразование.
2. Поступление ад-атомов происходит из двойного электрического слоя (ДЭС).
3. Наличие на частицах, поступающих на поверхность и подложку, электрического заряда.
4. На начальных стадиях встраивание ад-атомов в кристаллическую решетку подложки носит эпитаксиальный характер.

Формирование структуры переходных слоев «пленка — подложка» происходит в условиях высокого термодинамического пересыщения и неустановившегося процесса осаждения. В связи с этим при описании процесса получения переходных слоев не всегда можно пользоваться общими закономерностями электролиза, установленными при осаждении

единичных кристаллов, а также поликристаллических массивных осадков (15-30 мкм) металлов и сплавов. Поэтому исследование процесса зарождения пленок на подложках представляет собой большой научный и практический интерес.

3.2. Скорость зародышеобразования при электрокристаллизации

Кинетику зародышеобразования при больших перенапряжениях на катоде было рассмотрено в работах [3, 40, 294-298]. Наиболее удачные, на наш взгляд, результаты получены в работах [294, 297, 298]. В этих работах теоретическое рассмотрение кинетики зародышеобразования основывается на уравнении Зельдовича [3], процесс зародышеобразования проходит по нижеприведенной схеме



где - $Z(N, t)$ - функция распределения для зародышей, содержащих N атомов (или молекул) в момент времени t ; $D^+(N, t)$ и $D^-(N, t)$ - вероятности, зависящие от времени присоединения или отсоединения, соответственно, одного атома к зародышу, содержащему N атомов в единицу времени.

Исходя из [3] и в соответствии с выражением (3.1), можно написать

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Z(N, t)}{\partial t} = & D^+(N-1, t)Z(N-1, t) + D^-(N+1, t)Z(N+1, t) \\
 & - D^+(N, t)Z(N, t) - D^-(N, t)Z(N, t)
 \end{aligned} \quad (3.2)$$

В первой части уравнения (3.2) вместо $D^-(N, t)$ введена функция $Z_e(N, t)$, определяемая следующим выражением:

$$D^+(N, t)Z_e(N, t) - D^-(N + 1, t)Z_e(N + 1, t) = 0 \quad (3.3)$$

Подставляя (3.3) в (3.2) и рассматривая N как непрерывный ряд значений, получим хорошо известное уравнение Зельдовича в виде:

$$\frac{\partial Z(N, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left\{ D(N, t)Z_e(N, t) \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{Z(N, t)}{Z_e(N, t)} \right] \right\} \quad (3.4)$$

где $D(N, t) = D^+(N, t)$; $Z_e(N, t)$ соответствует равновесной функции распределения, которое получено Френкелем [5]

$$Z_e(N, t) = N_1(t) \exp \left[- \frac{\Delta G(N, t)}{kT} \right] \quad (3.5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $N_1(t)$ – количество одиночных атомов, когда система находится в квазиравновесном состоянии, и $\Delta G(N, t)$ – работа, требуемая для образования зародыша, содержащего N атомов за время t , когда значение пересыщения равно $s(t)$.

Для $\Delta G(N, t)$ выражение записывается, как

$$\Delta G(N, t) = -kTs(t)N + aN^{2/3}, \quad a = \text{const.}, \quad (3.6)$$

в котором

$$s(t) = \ln \left[\frac{p(t)}{p_e} \right], \quad (3.7)$$

$p(t)$ – давление в системе в момент времени t , p_e – равновесное давление и $aN^{2/3}$ – общая поверхностная энергия зародыша, содержащего x атомов. Тогда вероятность того, что в единицу времени некоторый атом адсорбируется на поверхности зародыша, определяется произведением

площади поверхности этого зародыша на фактор столкновения, равный $p/(2\pi mkT)^{1/2}$. Это соотношение известно из кинетической теории [299], где p – давление, m – масса атома. Выражение для вероятности присоединения атома к зародышу сферической формы, содержащего N атомов, можно записать в виде

$$D(N, t) = \frac{(4\pi)^{1/3} (3V)^{2/3}}{(2\pi mkT)^{1/2}} p(t) N^{2/3}, \quad (3.8)$$

где m – масса атома и V – его объем в жидкой фазе.

Зная $Z(N, t)$, можно найти скорость зародышеобразования ($J(t)$)

$$J(t) = -D[N_k(t), t] Z_e[N_k(t), t] \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{Z(N, t)}{Z_e(N, t)} \right] \right\}_{N=N_k(t)}, \quad (3.9)$$

где $N_k(t)$ – критический зародыш, входящий в выражение Томсона-Гиббса

$$kTs(t) = \frac{2a}{3N_k^{1/3}(t)} \quad (3.10)$$

Стационарная скорость зародышеобразования определяется из выражения:

$$J_{st}(t) = A \exp\left[-\frac{B}{s(t)^2}\right], \quad (3.11)$$

где A и B – постоянные величины, s – пересыщение

$$\frac{B}{s(t)^2} = \frac{\Delta G[N_k(t), t]}{kT} \quad (3.12)$$

Для работы, требуемой для образования зародыша, содержащего N атомов за время t , имеем выражение:

$$\Delta G(N, t) = -kTs(t)N + aN^{2/3}, \quad a = \text{const} \quad (3.13)$$

Следует отметить, что, когда $s(t) \rightarrow s_c = \text{const}$, то $J(t) \rightarrow J_{st}(s_c) = \text{const}$. Подставляя (3.10) и (3.12) в (3.11), получим:

$$J_{st} = A \exp\left[N\left(S_c - \frac{a}{\kappa T N^{1/3}}\right)\right] \quad (3.14)$$

При электрокристаллизации пересыщение (S) может быть выражено через перенапряжение (η) [300]

$$S_c = \frac{zF\eta}{RT}, \quad (3.15)$$

где z – валентность разряжающихся ионов, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, η – перенапряжение.

Подставив (3.15) в (3.14), получим выражение для скорости зародышеобразования:

$$J_{st} = A \exp\left[-\frac{NzF\eta}{RT} + \frac{aN^{2/3}}{\kappa T}\right], \quad (3.16)$$

Для определения всех постоянных, входящих в это выражение, были сделаны следующие предположения:

– появление центров зарождения происходит не в объеме, а на поверхности, преимущественно на границах зерен. Учитывая это и исходя из работ [299], константу A в выражении (3.16) приняли равной $10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$;

– образующиеся зародыши имеют форму полусферы, что позволяет оценить a в выражении (3.16)

$$a = 2\pi\sigma r_{am}^2, \quad (3.17)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, r_{am} – радиус атома.

В табл. 3.1 приведены исходные данные для расчета скорости зародышеобразования и размера критического зародыша.

Таблица 3.1

Исходные данные для расчета скорости зародышеобразования и размера критического зародыша

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

Отметим, что для определения числа атомов в критическом зародыше использовали выражение [300]:

$$N = \frac{1}{2} \left[\frac{2\sigma V_0}{zFr_{am}\eta} \right]^3, \quad (3.18)$$

где V_0 – молярный объем. Константа A может быть определена исходя из потока ионов на поверхность катода

$$A = J_o = \frac{j}{ze}, \quad (3.19)$$

где j – плотность тока для соответствующего перенапряжения, определяемая экспериментально из ВАХ.

После подстановки (3.17), (3.18) и (3.19) в (3.16) получаем окончательную формулу для расчета скорости зародышеобразования:

$$J_{st} = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{4\sigma^3 V_0^2 C}{F^2 z^2 \eta^2 kT}\right), \quad (3.20)$$

C – коэффициент, зависящий от формы зародыша.

Для проверки полученных выше теоретических результатов была оценена скорость зародышеобразования, исходя из размеров субзерен (L) [74, 294]. С этой целью были приготовлены фольги для электронно-микроскопического анализа таким образом, чтобы можно было оценить размеры субзерен, ближайших к подложке. На рис.3.1 и 3.2 приведены фотографии кобальтовых и никелевых фольг, полученных с помощью электронного микроскопа, которые были использованы для определения размера субзерен. Расчеты построены на том основании, что при электрокристаллизации из каждого критического зародыша вырастает субзерно. Алгоритм расчета был следующим.

Монослой металлической пленки с размерами кристаллитов L вырастает за время τ . Время τ определялось из выражения для скорости осаждения пленки

$$d = \frac{jk\tau}{\rho}, \quad (3.21)$$

где d – толщина пленки; j – средняя плотность тока; k – электрохимический эквивалент; τ – время осаждения; ρ – плотность осаждаемого металла.

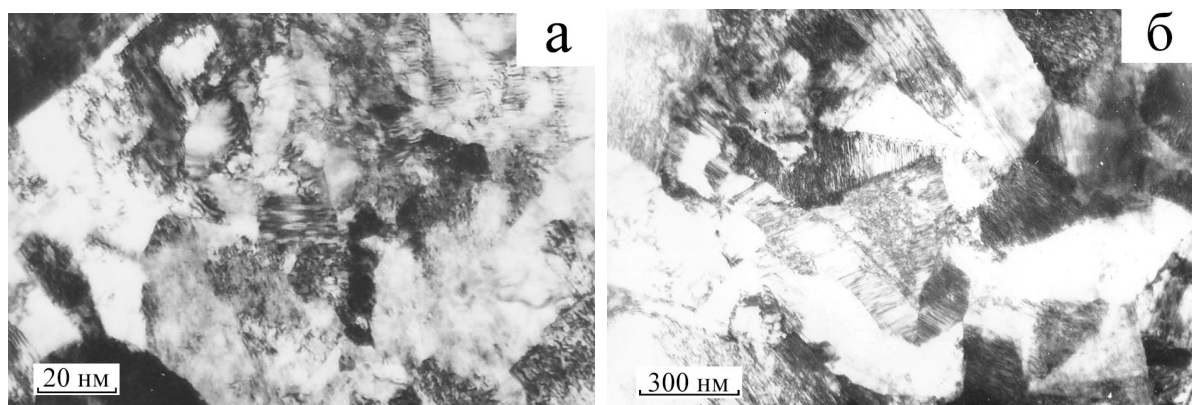


Рис. 3. 1. Микрофотографии кобальтовых пленок:

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

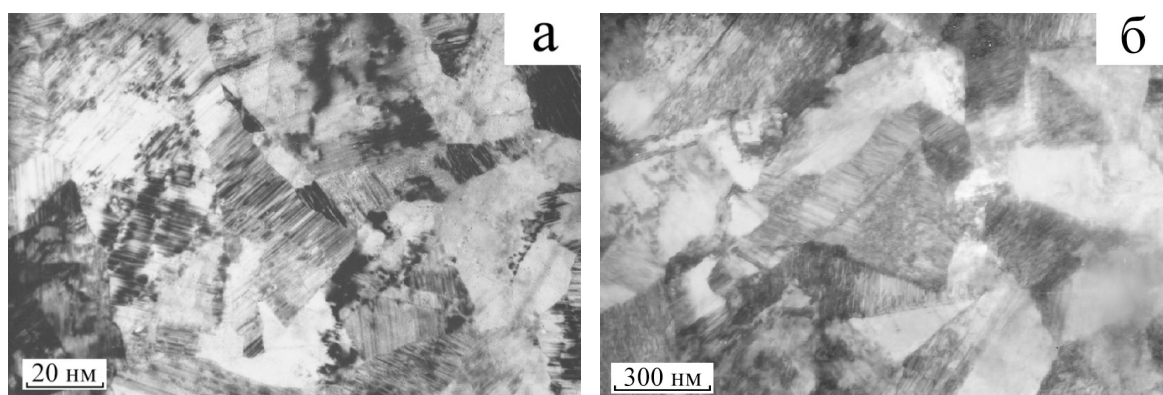


Рис. 3. 2. Микрофотографии никелевых пленок:

а – $\eta=0,5\text{В}$, $f=30\text{ Гц}$, $Q=32$, б – $\eta=0,1$, $f=200\text{ Гц}$, $Q=2$.

Далее определялось количество кристаллитов, выросших за единицу времени на единичной поверхности. Это и являлось скоростью зародышеобразования. В табл. 3.2 приведены данные о скорости зародышеобразования, полученные по выражению (3.20) и из экспериментальной оценки.

Как видно из таблицы, между теоретическими и экспериментальными значениями скорости зародышеобразования наблюдается некоторая закономерность, которая выполняется только при перенапряжениях, не превышающих $0,1\text{В}$. При больших перенапряжениях расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями скорости зародышеобразования становится существенным. Это может быть связано, в

первую очередь, с определением перенапряжения и неучтенным в расчетах эффектом вторичного зародышеобразования [20, 47, 50, 51].

Таблица 3. 2

Скорости зародышеобразования

Металл	η , В	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² 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

Другим методом проверки теоретически полученной скорости зародышеобразования была попытка оценить скорость зародышеобразования с учетом величины максимального переохлаждения [301], достигаемого для кобальта. Согласно [302], максимальное переохлаждение составило 310К. Выразив пересыщение через переохлаждение, нами была получена скорость зародышеобразования $J \sim 10^{16}$ м⁻²с⁻¹. При переохлаждении $\Delta T = 310$ К кристаллизующийся кобальт имеет только ГЦК решетку. Это позволило сравнить скорость зародышеобразования при металлургических процессах со скоростью зародышеобразования при электрокристаллизации, которая составляет $8,5 \cdot 10^{14}$ м⁻²с⁻¹; при этом формируются кобальтовые пленки только с ГЦК решеткой. Рентгеноструктурные исследования фазового состава электроосажденных пленок кобальта полностью подтверждают вышесказанное. На рис. 3.3 приведены дифрактограммы пленок кобальта, полученные при частоте 30Гц и скважности 32, и частоте 100Гц и

скважности 2. Идентификация данных дифрактограмм позволяет утверждать, что первая представляет собой β -Co с ГЦК решеткой, а вторая – α -Co с ГПУ решеткой.

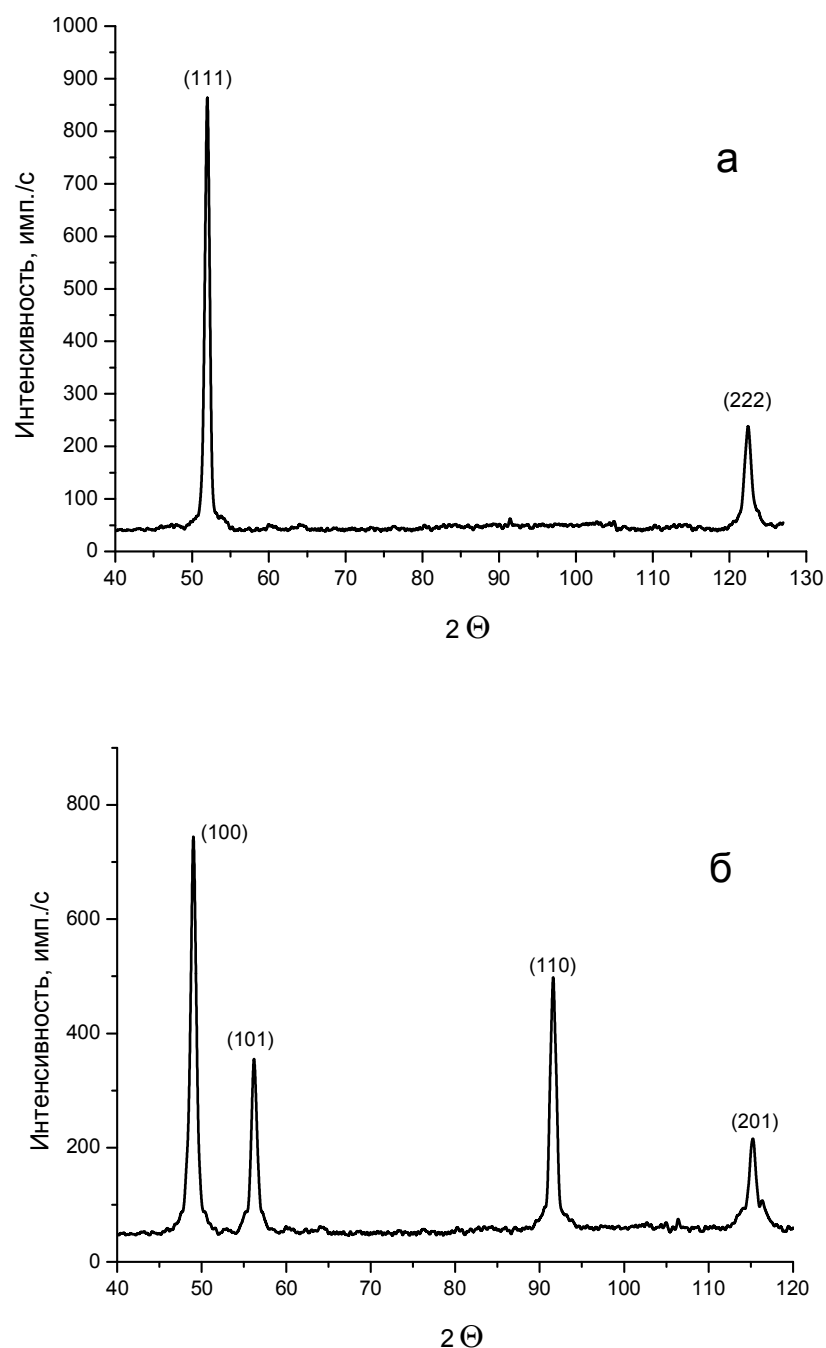


Рис.3.3. Рентгенограммы пленок кобальта: а – β -Co; б – α -Co.

Проведенный сравнительный анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что полученные значения скорости зародышеобразования в рамках предложенной теории при малых пересыщениях $\eta < 0,1\text{В}$ удовлетворительно коррелируют с результатами эксперимента. При больших пересыщениях расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями становится заметным. Применение макроскопической теории нуклеации не позволяет корректно описывать нуклеацию при больших значениях пересыщений. На наш взгляд, говорить о поверхностной энергии для критического зародыша, который содержит несколько атомов, некорректно. На рис 3.4 приведены зависимости количества атомов в критическом зародыше от перенапряжения, рассчитанные по формуле (3.18).

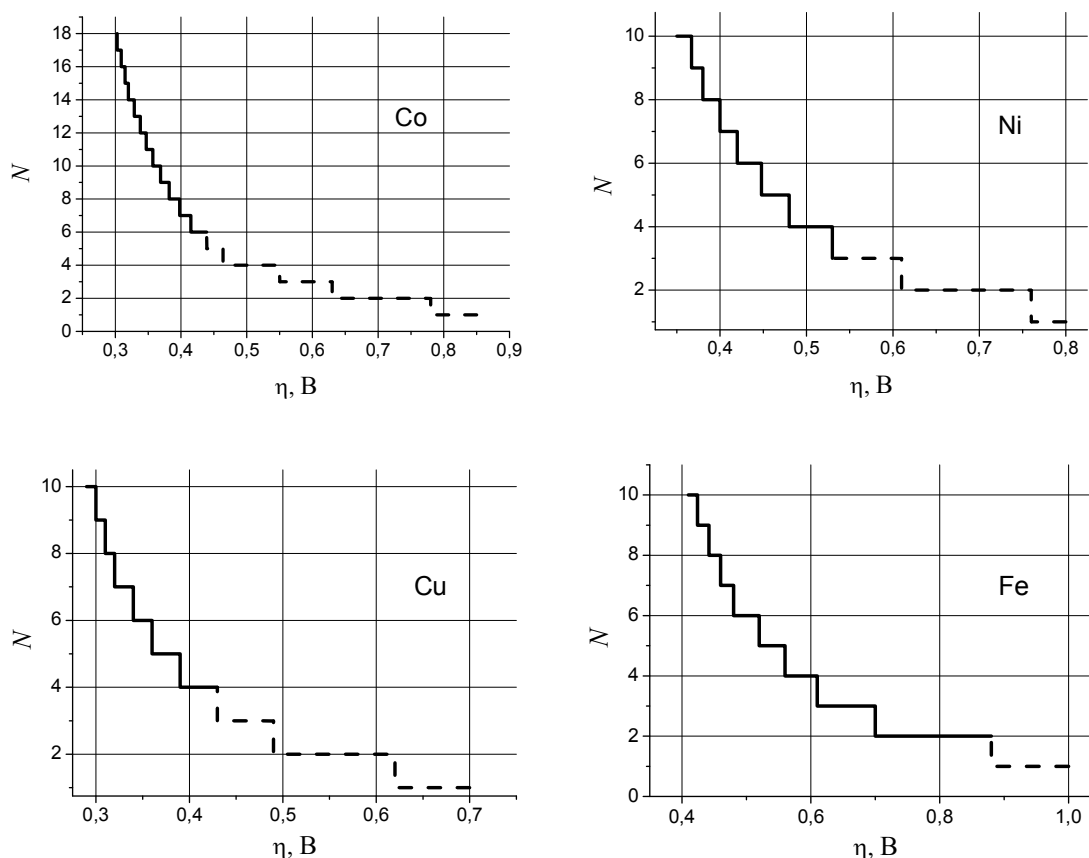


Рис. 3.4. Зависимости количества атомов в критическом зародыше от перенапряжения катода

Из рисунка видно, что зародыш содержит 1 атом соответственно: для кобальта при перенапряжении 0,78В; никеля – 0,76В; меди – 0,6В; железа – 0,87В.

Кроме того, критический зародыш для никеля имеет размер 1,4нм. Тогда, исходя из формулы (1.43), перенапряжение составляет 98мВ, что соответствует полученным ранее результатам.

Известно [57], что в пределах интервала η количество атомов в зародыше остается постоянным и определить это число можно из зависимости логарифма скорости нуклеации от перенапряжения, которая должна представлять собой ломаную линию в координатах $\ln J$, η [8, 99]. Тангенс угла наклона каждого участка дает значение числа атомов в критическом зародыше (N), причем критический размер зародыша в соседних интервалах не обязательно должен отличаться на единицу [303].

На рис. 3.5 и 3.6 приведены такие зависимости для кобальта и никеля.

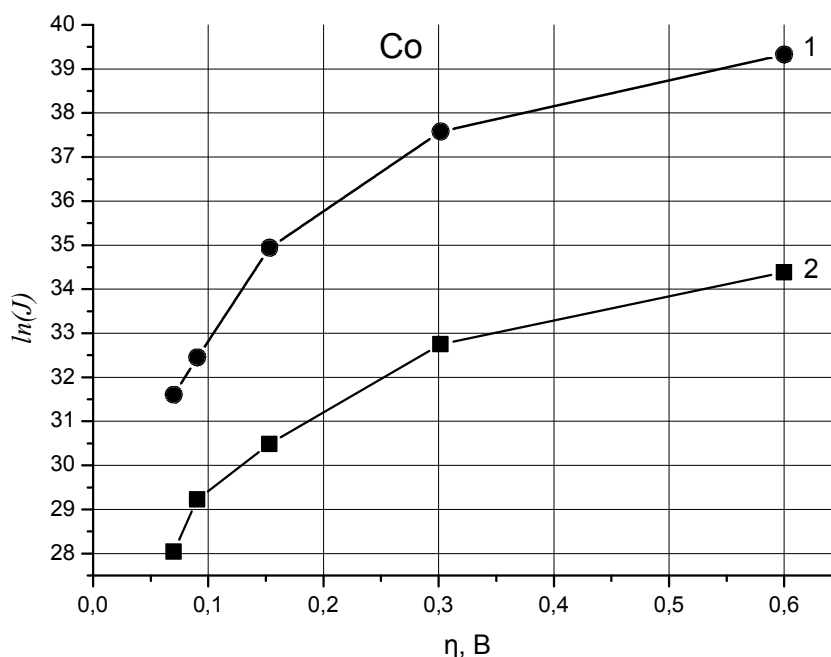


Рис.3.5. Зависимости логарифма скорости нуклеации от перенапряжения для кристаллизации кобальта (1 – экспериментальные данные, 2 – теоретические значения)

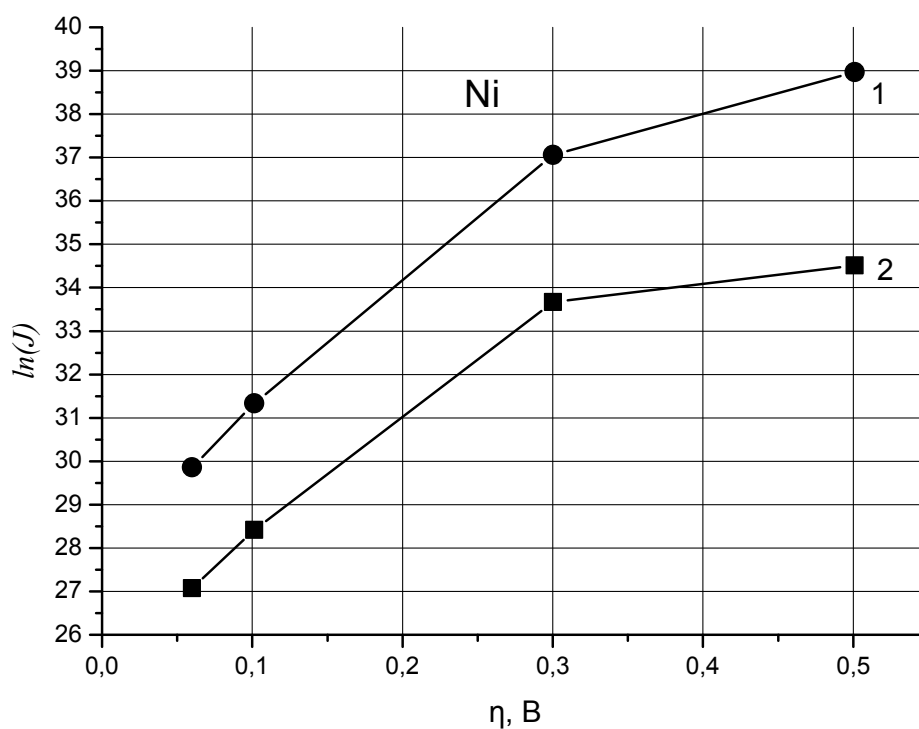


Рис.3.6. Зависимости логарифма скорости нуклеации от перенапряжения для кристаллизации никеля (1 – экспериментальные данные, 2 – теоретические значения)

На приведенных зависимостях $\ln(J)=f(\eta)$ можно выделить участки разного наклона, по которым были рассчитаны количество атомов в зародыше (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Количество атомов в зародыше

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

Полученные таким образом результаты значения количества атомов в зародыше удовлетворительно согласуются с результатами, представленными на рис.3.4 и еще раз подтверждают, что при больших перенапряжениях число атомов зародышах может быть сколь угодно малыми.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что при больших перенапряжениях $\eta > 0,1V$ макроскопическая теория нуклеации не применима и для описания скорости зародышеобразования необходимо использовать другие теории, например, микроскопическую. Для определения скорости зародышеобразования в микроскопической теории можно использовать выражения (1.59) и (1.65). Для расчетов по этим формулам необходимо знать значения энергии связи и энергии активации поверхностной диффузии ад-атомов в адсорбированном слое, что будет изложено ниже.

3.3. Влияние лазерного излучения на кинетику процесса электроосаждения металлических пленок

При протекании через электрохимическую систему электрического тока нарушается равновесное состояние, существующее на электроде в отсутствие внешнего тока. Взаимное превращение электрической и химической форм энергии в неравновесных условиях в процессе фазового перехода делают процесс электроосаждения металлов особенно восприимчивым к внешним энергетическим воздействиям. С этой точки зрения представляет особый интерес использование в качестве дополнительного фактора внешнего воздействия на процесс электроосаждения лазерного излучения [304-311].

При неупругом взаимодействии ион не только переходит в возбужденное состояние, но и получает приращение скорости в направлении падающего пучка излучения света [312]. Суммарный импульс, переданный

ионам металлов цинка и никеля, равен соответственно $0,172 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с и $0,048 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с.

Одним из кинетических параметров электрохимической реакции является энергия ад-атомов металла в двойном электрическом слое (W_u).

Для протекания электрохимических процессов атомам реагирующих веществ необходимо преодолеть энергетический барьер, для чего атомы (молекулы) должны иметь избыточную энергию, то есть перейти в возбужденное состояние.

Таким образом, энергию разряжающихся ионов металла можно представить в виде [311, 312]:

$$W_u = W_e + W_T + \Delta W, \quad (3.21)$$

где, W_e – энергия электрического поля, W_T – тепловая энергия, ΔW – дополнительная энергия, связанная с действием лазерного излучения на ионы металла в двойном электрическом слое.

В таблице 3.4 представлены значения энергии ад-атомов металла. Расчеты энергии ад-атомов построены на экспериментальных данных вольтамперных зависимостей (рис. 3.7 и 3.8), в которых текущее значение потенциала, соответствующее определенному значению плотности тока при потенциостатическом режиме осаждения, определяли путем нормирования на вольтамперную зависимость для режима осаждения на постоянном токе [283].

Таблица 3.4

Энергии разряжающихся ионов металла

Режим осаждения	Т, К		ω , Вт/м ²		W_u , эВ/ион	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
постоянный ток	293	293	–		0,51	0,21
лазерно-стимулированный	351	356	$3,2 \cdot 10^5$	$70 \cdot 10^7$	0,63	0,40

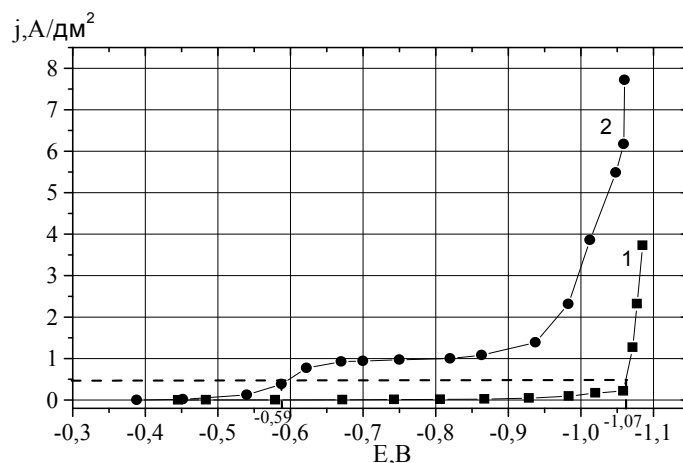


Рис. 3.7. Вольтамперные зависимости, полученные в простом сульфатном электролите никелирования: 1 – на постоянном токе, 2 – при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения ($\lambda=10,6$ мкм).

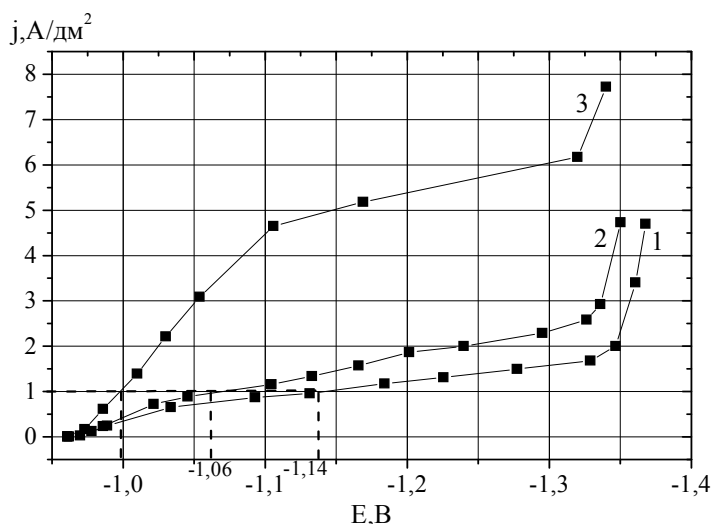


Рис. 3.8. Вольтамперные зависимости, полученные в простом сульфатном электролите цинкования: 1 – на постоянном токе; лазерно-стимулированное электроосаждение: 2 – $\omega=8 \cdot 10^7$ Вт/м², 3 – $\omega=70 \cdot 10^7$ Вт/м².

В таблице 3.5 представлены сравнительные данные энергии кванта лазерного излучения (W_γ) и составляющих энергии разряжающихся ионов металла: а) энергии, связанной с действием электрического поля, (W_e); б) энергии, связанной с тепловым фактором влияния лазерного излучения (W_T); в) дополнительной энергии, связанной с действием лазерного излучения на ионы металла в двойном электрическом слое (ΔW).

Таблица 3.5

Энергии кванта лазерного излучения и разряжающихся ионов металла

Раствор электролита	T, К	ω , Вт/м ²	W_e , (эВ/ион)	W_T , (эВ/ион)	ΔW , (эВ/ион)	W_γ , эВ
никелирования	351	$3,2 \cdot 10^5$	0,18	0,33	0,116	0,117
цинкования	356	$70 \cdot 10^7$	0,14	0,07	0,19	1,79

Исходя из результатов расчетов, приведенных в табл. 3.5, дополнительная энергия ионов металла, переданная в виде импульса электромагнитного поля, сравнима с энергией кванта лазерного излучения.

Таким образом, действие лазерного излучения в приповерхностной области катода, направленное на увеличение скорости электроосаждения, позволяет снять торможение стадии электрохимического процесса – разряда ионов металла и способствует увеличению энергии ионов металла на 11,2 кДж/моль (0,116 эВ/ион) и 18,3 кДж/моль (0,19 эВ/ион) соответственно для никеля и цинка.

При электроосаждении на постоянном токе на структуру пленок в наибольшей степени влияет величина катодного перенапряжения (η), которое является мерой пересыщения. С повышением величины катодного перенапряжения, а следовательно, и пересыщения растет неравновесность процесса кристаллизации, заключающаяся в увеличении скорости образования кристаллических зародышей.

При лазерно-стимулированной электрокристаллизации в гальваностатических условиях (при постоянной плотности тока) общее катодное перенапряжение уменьшается, а в потенциостатических условиях (при постоянном катодном потенциале) увеличение плотности тока ведет к увеличению катодного перенапряжения, при этом структура осаждаемого металла может изменяться от равновесной крупнокристаллической до неравновесной мелкокристаллической структуры.

Кинетику реакций кристаллизации можно описать с помощью двух параллельно протекающих процессов: появления новых центров кристаллизации и ростом ранее образовавшихся кристаллических зародышей [50, 303]. Мелкокристаллическая структура наблюдается в том случае, если возникновение центров кристаллизации происходит с большой скоростью, а их рост – с малой скоростью. При обратном соотношении скоростей на катоде формируется крупнокристаллическая структура [50-53, 313].

Рассмотрим процесс образования двумерных зародышей при электроосаждении в гальваностатическом режиме, т.е. плотность тока в процессе осаждения поддерживалась постоянной, равной 50 А/м^2 и 100 А/м^2 соответственно для никеля и цинка.

Для сравнения полученных теоретических значений экспериментально была оценена скорость зародышеобразования. С этой целью были приготовлены никелевые и цинковые пленки и получены торцевые шлифы таким образом, чтобы можно было оценить размеры зерен, ближайших к подложке. На рис. 3.9 и 3.10 приведены фотографии торцевых шлифов никелевых и цинковых покрытий, полученных с помощью оптического микроскопа, которые были использованы для определения размера зерен и толщины осажденного покрытия. Алгоритм расчета был такой же, как описанный выше.

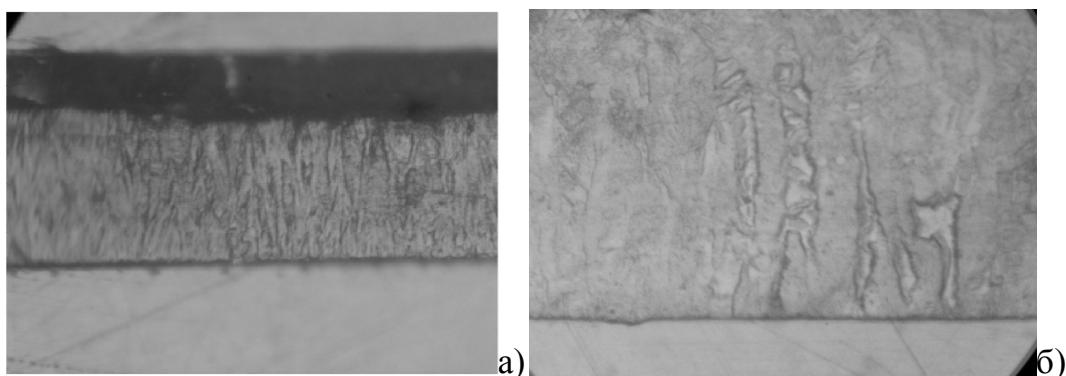


Рис. 3.9. Структура никелевого покрытия в поперечном сечении, осажденного при гальваностатических условиях: а) на постоянном токе, б) при лазерном стимулировании ($\times 600$)

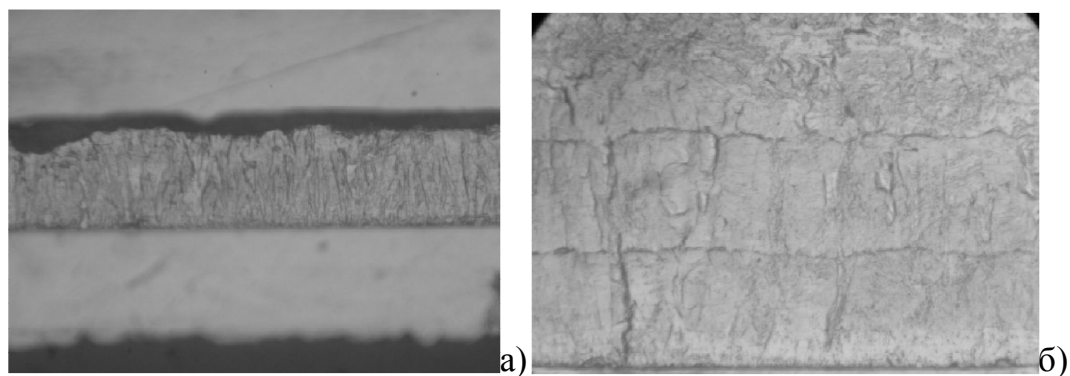


Рис. 3.10. Структура цинкового покрытия в поперечном сечении, осажденного при гальваностатических условиях: а) на постоянном токе, б) при лазерном стимулировании ($\times 600$)

В табл. 3.6 и 3.7 приведены теоретические и экспериментальные значения скоростей зародышеобразования пленок никеля и цинка.

Таблица 3. 6

Зависимость скорости зародышеобразования от условий электроосаждения пленок никеля

Режим осаждения	Условия осаждения		η , мВ	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² с ⁻¹
постоянный ток	j , А/м ²	Т, К	62	$0,57 \cdot 10^{12}$	$0,55 \cdot 10^{12}$
		293			
постоянный ток	50	328	50	$0,48 \cdot 10^{12}$	$0,42 \cdot 10^{12}$
постоянный ток		351	42	$0,44 \cdot 10^{12}$	$0,38 \cdot 10^{12}$
лазерно- стимулиро- ванный		351	14	$0,22 \cdot 10^{12}$	$0,19 \cdot 10^{12}$

Таблица 3. 7

Зависимость скорости зародышеобразования от условий электроосаждения
пленок цинка

Режим осаждения	Условия осаждения		η , мВ	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² с ⁻¹
постоянный ток	j, А/м ²	T, К	18	$1,34 \cdot 10^{12}$	$1,28 \cdot 10^{12}$
	100	293			
постоянный ток		324	12	$1,18 \cdot 10^{12}$	$1,16 \cdot 10^{12}$
постоянный ток		356	10	$0,96 \cdot 10^{12}$	$0,90 \cdot 10^{12}$
лазерно- стимулиро- ванный		356	4	$0,57 \cdot 10^{12}$	$0,46 \cdot 10^{12}$

Из таблиц 3.6 и 3.7 видно, что при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения скорость зародышеобразования меньше, чем при осаждении на постоянном токе даже при повышенных температурах растворов электролитов, что говорит об относительной равновесности условий роста.

Согласно металлографическим исследованиям, было замечено, что применение лазерного облучения прикатодной области в процессе электроосаждения при постоянном значении катодного потенциала оказывает заметное влияние на структуру никеля в поперечном сечении. Так для никеля, осажденного на постоянном токе при значении катодного потенциала, равном -1,06 В, характерной является столбчатая структура (рис. 3.11а). При переходе к лазерно-стимулированному потенциостатическому режиму электроосаждения характер роста не изменяется, наблюдается также столбчатая структура, однако сечение

столбиков уменьшается, что говорит о более неравновесных условиях роста (рис. 3.11 б).

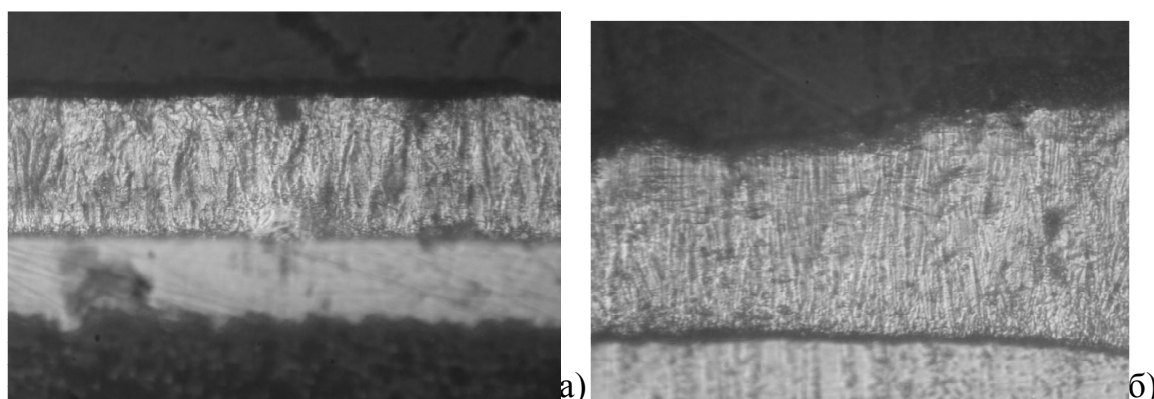


Рис. 3.11. Структура никелевого покрытия в поперечном сечении, осажденного при потенциостатических условиях: а) на постоянном токе, б) при лазерно-стимулированном режиме ($\times 600$)

Для сравнения полученных теоретических значений экспериментально была оценена скорость зародышеобразования. Расчеты построены на предположении, что при электрокристаллизации из каждого критического зародыша вырастает зерно, поэтому скорость зародышеобразования оценивалась по размеру зерен пленок.

Таблица 3. 8

Зависимость скорости зародышеобразования от условий электроосаждения пленок никеля

Режим осаждения	Условия осаждения		η , В	J_{theor} , м ⁻² с ⁻¹	J_{exp} , м ⁻² с ⁻¹
постоянный ток	j, А/м ²	T, К	0,062	$0,51 \cdot 10^{12}$	$0,32 \cdot 10^{12}$
	50	293			
лазерно- стимулиро- ванный	770	351	0,067	$1,23 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{12}$

3.4. Выводы к разделу 3

По результатам данного раздела можно сделать следующие выводы:

1. В рамках макроскопической теории нуклеации рассчитаны скорости зародышеобразования в адсорбированных слоях металлических пленок при различных перенапряжениях подложки. Проведена экспериментальная проверка скорости зародышеобразования на основании размеров кристаллитов. Показано, что при малых перенапряжениях расчеты удовлетворительно коррелируют с результатами эксперимента. При больших пересыщениях расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями становится заметным.

2. На основании исследования скорости зародышеобразования и размера критического зародыша установлена граница применимости макроскопической теории электрокристаллизации, которая соответствует перенапряжению 100мВ.

3. Исследовано влияние ЛСО на скорость зародышеобразования пленок Ni и Zn. Показано, что применение ЛСО приводит к увеличению скорости зарождения.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [74, 311, 312] и апробированы на конференциях [270, 294, 310].

РАЗДЕЛ 4

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АД-АТОМОВ С ПОДЛОЖКОЙ

Проведенные выше исследования кинетики зародышеобразования показали, что применение макроскопической теории зародышеобразования имеет ряд ограничений [74], основным из которых является то, что макроскопическая теория удовлетворительно описывает процесс образования центров кристаллизации в адсорбированных слоях при низких значениях пересыщения на фронте кристаллизации, которое возникает при перенапряжении катода в несколько милливольт. В большинстве случаев электрокристаллизация протекает при перенапряжении на катоде в сотни, а иногда и в тысячи милливольт, т.е. в условиях, далеких от равновесных [72]. Одним из существенных ограничений макроскопической теории является способ определения размера критического зародыша, который основан на расчете поверхностной энергии. Известна формула для расчета размера критического зародыша при электрокристаллизации [300] $r = \frac{2\sigma V}{zF\eta}$. Расчет радиуса критического зародыша для осаждения никеля при перенапряжении 1В (такое перенапряжение может достигаться при импульсных режимах осаждения) дает в результате то, что критический зародыш должен иметь размер меньше размера атома никеля.

В ряде работ по теории кристаллизации [51, 314] была выдвинута идея о возможности применения микроскопической теории кристаллизации. Атомные теории зародышеобразования описывают роль индивидуальных атомов и их небольших ассоциаций на ранних стадиях образования пленки. Важным достижением микроскопического подхода к зародышеобразованию была теория, предложенная Уолтоном [9], которая рассматривала кластеры как макромолекулы и использовала концепции статистической механики для их описания. Они ввели критическую энергию E_i , которую определили как

энергию, которая требуется для разделения критического кластера, содержащего i атомов на i отдельных ад-атомов, т.е. энергия связи.

Одним из важных приложений этой теории была проблема эпитаксии, где кристаллографическая геометрия стабильных кластеров была связана с различными условиями перенасыщения и температурой подложки.

При высоком перенасыщении и низкой температуре часто наблюдается квадратичная зависимость вероятности зародышеобразования от скорости осаждения, указывающая, что $i = 1$. Это означает, что одиночный ад-атом и является в сущности критическим ядром. При высоких температурах два или три атомных ядра являются критическими, и стабильные кластеры предполагают плоскую структуру, предполагающую (111) или (100) упаковку соответственно. Однако применение данной теории для электрокристаллизации весьма затруднено, что, в основном, связано с определением энергии связи атомов в кластерах.

Развитие методов квантовой механики, квантовой химии, вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения дают возможность в данное время рассчитывать энергию связи в кластерах металлов и тем самым способствовать созданию теории электрокристаллизации на основе микроскопической теории.

4.1. Расчет энергии связи

В начальный момент на поверхность подложки осаждается определенное количество атомов вещества растущей пленки. Согласно микроскопической теории кристаллизации, даже один отдельный атом может стать центром кристаллизации только в том случае, если его энергия связи (ΔE) больше энергии теплового движения (kT). Данное условие применимо для случая кристаллизации из пара, для которого и была разработана микроскопическая теория. Отличительной особенностью электрокристаллизации является то, что адсорбированные атомы (ад-атомы)

взаимодействуют не только между собой, образуя кластер, но и с атомами подложки. Кроме того, энергию ад-атома при электрокристаллизации нельзя сравнивать с энергией теплового движения. При электрокристаллизации энергию ад-атома можно определить через перенапряжение катода:

$$E_{ad} = ze\eta, \quad (4.1)$$

где z – валентность разряжающихся ионов, e – заряд электрона, η – перенапряжения на катоде. Тогда в рамках развитой микроскопической теории зародышеобразования критерием устойчивости при электрокристаллизации является:

$$\Delta E \geq E_{ad}. \quad (4.2)$$

При этом их энергия связи определяется следующим выражением:

$$\Delta E = \Delta E_{nucl} + \Delta E_{subs} \quad (4.3)$$

где ΔE_{nucl} – энергия связи между ад-атомами в зародыше, ΔE_{subs} – энергия связи ад-атомов зародыша с атомами подложки. Под энергией связи мы будем понимать разность между полной энергией кристалла (W_{total}) и суммой энергий его составных частей (W_o) [254, 302]:

$$\Delta E = |W_{total} - W_o|. \quad (4.4)$$

Полная энергия кристалла всегда меньше суммы энергий его составных частей, поэтому энергия связи отрицательна. Однако чаще всего при указании численных значений знак минус опускают [302]. Кроме того, под энергией связи понимается энергия связи ад-атома одного или

нескольких с атомами подложки, поэтому в данном случае можно говорить о зависимости ΔE от кристаллографических направлений $[hkl]$. Хотя в классическом понимании энергия связи – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы разделить кристалл на атомы и удалить их на бесконечность [315], при этом нельзя говорить о зависимости ΔE от кристаллографических направлений $[hkl]$.

Для расчета энергий кристаллических образований и энергии ад-атомов был предложен квантово-механический подход. Начальными условиями при моделировании являлись:

- 1) ад-атомы взаимодействуют с монокристаллом-подложкой и другими ад-атомами;
- 2) ад-атомы продолжают структуру подложки, и параметры решетки растущей пленки близки к параметрам кристаллической решетки подложки;
- 3) расчет энергии производился с учетом заряда ячейки, который определяется потенциалом катода;
- 4) ад-атомы, присоединяясь к подложке, не изменяют ее заряд (потенциостатический режим);
- 5) ад-атомы имеют заряд, который определяется валентностью.

Для расчета полной энергии кристалла (W_{total}) и энергии его составных частей (W_o) был выбран метод функционала плотности, в котором энергия определяется выражением (2.3).

Полная энергия кристалла определяется однозначно и зависит только от метода ее расчета. Определение энергии составных частей неоднозначно и зависит от механизма, по которому происходит образование центров кристаллизации.

Рассмотрим одиночный ад-атом на подложке. В этом случае его энергия связи – это разница между полной энергией, которой обладает кристаллическая подложка вместе с одним ад-атомом (W_{subs+1}), и энергией составных частей: энергией кристаллической подложки (W_{subs}) и энергией одного ад-атома (W_I):

$$\Delta E_1 = |W_{subs+1} - (W_{subs} + W_1)| \quad (4.5)$$

Предположим, что энергия связи, которой обладает одиночный ад-атом меньше его полной энергии, следовательно, он не может стать центром кристаллизации. Для образования центра кристаллизации необходимо рассмотреть пару ад-атомов, которая может быть образована за счет дополнительных ад-атомов, поступающих из двойного слоя или путем диффузии ад-атомов по подложке. Независимо от способа получения пары ад-атомов их энергия связи может быть определена следующими способами:

1) Энергия связи – это разница между полной энергией, которой обладает кристаллическая подложка вместе с двумя ад-атомами (W_{subs+2}) и энергией составных частей: энергией кристаллической подложки вместе с одним ад-атомом (W_{subs+1}) и энергией одного ад-атома (W_1):

$$\Delta E_2^* = |W_{subs+2} - (W_{subs+1} + W_1)|, \quad (4.6)$$

это в случае, когда на подложку ад-атомы осаждаются поочередно.

2) Энергия связи – это разница между полной энергией, которой обладает кристаллическая подложка вместе с двумя ад-атомами (W_{subs+2}) и энергией составных частей: энергией кристаллической подложки (W_{subs}) и двух энергий одного ад-атома (W_1):

$$\Delta E_2^{**} = |W_{subs+2} - (W_{subs} + 2W_1)|, \quad (4.7)$$

при этом механизме кристаллизации одновременно осаждается несколько ад-атомов, которые не взаимодействуют между собой.

3) Энергия связи – это разница между полной энергией, которой обладает кристаллическая подложка вместе с двумя ад-атомами (W_{subs+2}) и

энергией составных частей: энергией кристаллической подложки (W_{subs}) и энергией связанной пары ад-атомов (W_2):

$$\Delta E_2^{***} = |W_{subs+2} - (W_{subs} + W_2)|, \quad (4.8)$$

в этом случае на подложку осаждается кластер из двух ад-атомов.

В случае, если энергия связи пары ад-атомов меньше полной энергии ад-атома, необходимо рассмотреть кластер из трех ад-атомов и т.д. Для расчета энергии связи кластера, который содержит 2 и более ад-атомов, необходимо рассматривать различные варианты в расположении ад-атомов. В общем случае для N ад-атомов формулы (4.6), (4.7) и (4.8) имеют вид соответственно:

$$\Delta E_N^* = |W_{subs+N} - (W_{subs+(N-1)} + W_1)|, \quad (4.9)$$

$$\Delta E_N^{**} = |W_{subs+N} - (W_{subs+N} + NW_1)|, \quad (4.10)$$

$$\Delta E_N^{***} = |W_{subs+N} - (W_{subs} + W_N)|. \quad (4.11)$$

Однако в случае электрокристаллизации, наиболее вероятным процессом появление центра кристаллизации является поочередное присоединение ад-атомов [55-59], т.е. для расчета энергии связи использовалось выражение (4.9).

4.2. Энергия связи ад-атомов с медными подложками

Рассмотрим механизм электрокристаллизации ад-атомов на медной подложке с ГЦК решеткой. Будем считать, что ад-атомы никеля образуют новую фазу на подложке, выполненной из монокристалла меди, ориентированного в направлении [100]. Тогда ад-атомы осаждаются в плоскости (200) и тем самым продолжают достраивать ГЦК решетку в

направлении [100]. Электрокристаллизация протекает в потенциостатических условиях, когда на подложке поддерживается постоянный потенциал [316]. Данный потенциал обеспечивает заряд меди, который используется при расчете энергии связи. Так, например, при осаждении никеля из простых сернокислых водных растворов электролитов на катоде поддерживался потенциал: $0 \div 0,5\text{В}$ для осаждения никеля; $0 \div 0,3\text{В}$ для осаждения железа; $0 \div 0,4\text{В}$ для осаждения цинка; $0 \div 0,2\text{В}$ для осаждения меди. Температура в процессе кристаллизации была постоянной и равнялась 295К и также использовалась при расчетах энергии связи. Рассмотрим три различных случая, когда осаждается один ад-атом (рис.4.1*а*) и два ад-атома, имеющие различную конфигурацию (рис.4.1*б*, *в*).

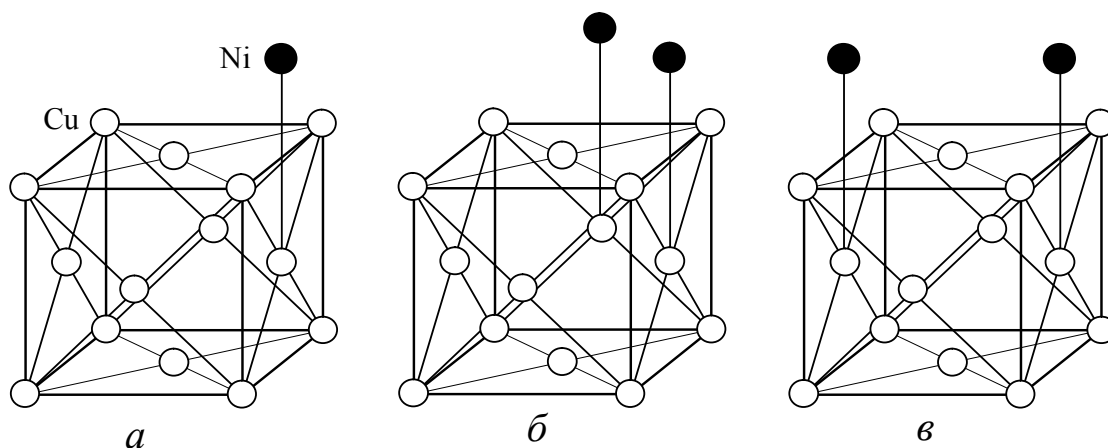


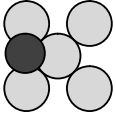
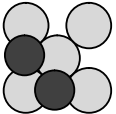
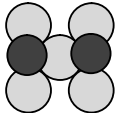
Рис. 4.1. Различные конфигурации осаждения ад-атомов на поверхность ГЦК кристалла

На примере электрокристаллизации никеля на меди рассмотрим результаты расчетов энергии связи по выражению (4.9). Расчеты показали (Таблица 4.1), что значения энергии связи по своей абсолютной величине, больше приводимых в литературе; так, например, у Шульце [302] значения энергии связи для никеля равны $3,7\text{эВ}$, для меди - $3,51\text{эВ}$. Отличительной особенностью электрокристаллизации является то, что она проходит под постоянным внешним воздействием. Подложка находится под постоянным потенциалом, который и приводит к увеличению энергии связи. Примеры

расчета энергий кристаллических образований и отдельных атомов, проведенные с помощью пакета программ GAUSSIAN 03, в базисе b3lyp/6-31, даны в Приложении.

Таблица 4.1

Энергия связи ад-атомов Ni с атомами подложки Cu

Тип структуры	Расп-ние атомов	W_{subs} , эВ	W_{subs+N} , эВ	$W_{subs+(N-1)}$, эВ	W_I , эВ	ΔE , эВ
Cu+1Ni		620114,05	660816,63		40713,57	10,9
Cu+2Ni			701557,38	660816,63	40713,57	27,14
Cu+2Ni			701557,33	660816,63	40713,57	27,08


Cu


Ni

где W_{subs} , W_{subs+N} , $W_{subs+(N-1)}$ – полные энергии медной подложки, медной подложки с N ад-атомами никеля, медной подложки с (N-1) ад-атомами никеля; W_I – полная энергия ад-атома никеля.

Увеличение количества ад-атомов приводит к увеличению ΔE . Кроме того, надо понимать, что второй ад-атом присоединяется уже не к гладкой поверхности. Первый ад-атом создает атомарную шероховатость, которая может стать ступенью роста. Поэтому второй ад-атом в своем окружении имеет уже больше атомов, с которыми он взаимодействует. Все это приводит к увеличению ΔE .

Для выяснения механизма электрокристаллизации необходимо рассчитанные значения ΔE сравнить с полной энергией ад-атомов, которая для перенапряжения 0,5В равняется 1эВ (энергия теплового движения ад-атомов 0,025эВ). Это говорит о том, что даже один ад-атом никеля, не говоря про два ад-атома, образуя связь с атомами подложки, прочно связывается и

продолжает достраивать кристаллическую решетку, т.е. в начальный момент наблюдается эпитаксиальный рост. При этом является весьма маловероятным то, что ад-атом может разорвать связь и покинуть подложку двигаясь вглубь раствора электролита.

Для выяснения влияния потенциала подложки на энергию связи были произведены расчеты полной энергии кристалла и энергии подложки при различных потенциалах. В таблицах 4.2-3 приведены значения энергии медной подложки при различных перенапряжениях и значения полной энергии ад-атомов Ni, Zn, Fe и Cu, которые использовались для расчета энергии связи.

Таблице 4.2

Энергия медной подложки при различных перенапряжениях

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

Таблице 4.3

Значения полной энергии ад-атомов Ni, Zn, Fe и Cu

Элемент	W_l , эВ
Ni	40713,57
Zn	48008,89
Fe	34086,04
Cu	44258,75

Как видно из таблицы 4.3, полная энергия подложки с увеличением потенциала на ней возрастает. Для расчета энергии связи рассчитывались

полные энергии подложки с ад-атомом при различных перенапряжениях подложки. Значения при нулевом потенциале очень важны, т.к. при импульсном электроосаждении во время паузы возможны процессы, связанные с поверхностной диффузией. На рис. 4.2 приведены зависимости энергии связи ад-атомов Ni, Fe, Zn и Cu с медной подложкой при ее различных перенапряжениях.

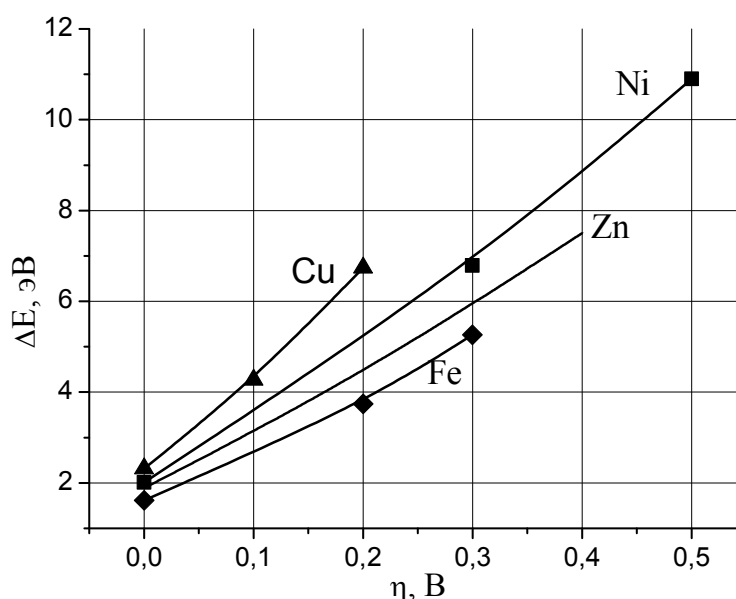


Рис. 4.2. Зависимости энергии связи ад-атомов Ni, Fe, Zn и Cu с медной подложкой при ее различных перенапряжениях

Из рисунка 4.2 видно, что энергия связи растет нелинейно. Значения перенапряжения определяли из вольтамперных характеристик растворов электролитов, где в числе прочих определялось и максимальное перенапряжение. Хотя для расчетов энергии связи потенциал подложки ничем не ограничен. Так, например, если потенциал подложки 1В, который практически не достижим для реальных процессов электрокристаллизации, то энергия связи ад-атома никеля с медной подложкой будет равняться 30,78эВ.

Известно [317], что электроосаждение ионов металла происходит из двойного электрического слоя (ДЭС), толщина которого зависит от многих факторов, таких, как температура, концентрация основной соли и т.д. По мнению многих исследователей [318, 319] толщина ДЭС может меняться от нескольких до сотен атомных слоев. С другой стороны, ад-атом на поверхности подложки также не всегда сразу занимает положение в узле кристаллической решетки, поэтому представляет интерес зависимость энергии связи от расстояния до подложки (d выражено в единицах параметра кристаллической решетки меди). На рис. 4.3 приведены зависимости энергии связи ад-атомов никеля (a), железа (b), цинка ($в$) и меди ($г$) с медной подложкой при различных перенапряжениях. Из рисунков видно, что значение ΔE при удалении ад-атомов на расстояние больше $1,5a$ ($a=3,615\text{\AA}$ – параметр кристаллической решетки меди) становится меньше 1эВ . Это значение уже близко к энергии ад-атомов; т.е. если ад-атом располагался на таком расстоянии, то его вероятность стать центром зарождения мала и, скорее всего, ад-атом будет диффундировать по поверхности, хотя не исключена возможность, что ад-атом покинет поверхность подложки и проникнет обратно в раствор электролита. С другой стороны, ад-атомы, расположенные на расстоянии меньше $1,5a$, имеют энергию связи значительно больше, чем энергии ад-атомов и, тем более, энергии теплового движения; т.е. с полной уверенностью можно говорить, что эти ад-атомы, находясь на подложке, будут являться центрами зарождения и роста новых фаз.

При электрокристаллизации в реальных условиях подложка не является монокристаллом, чаще всего – поликристалл.

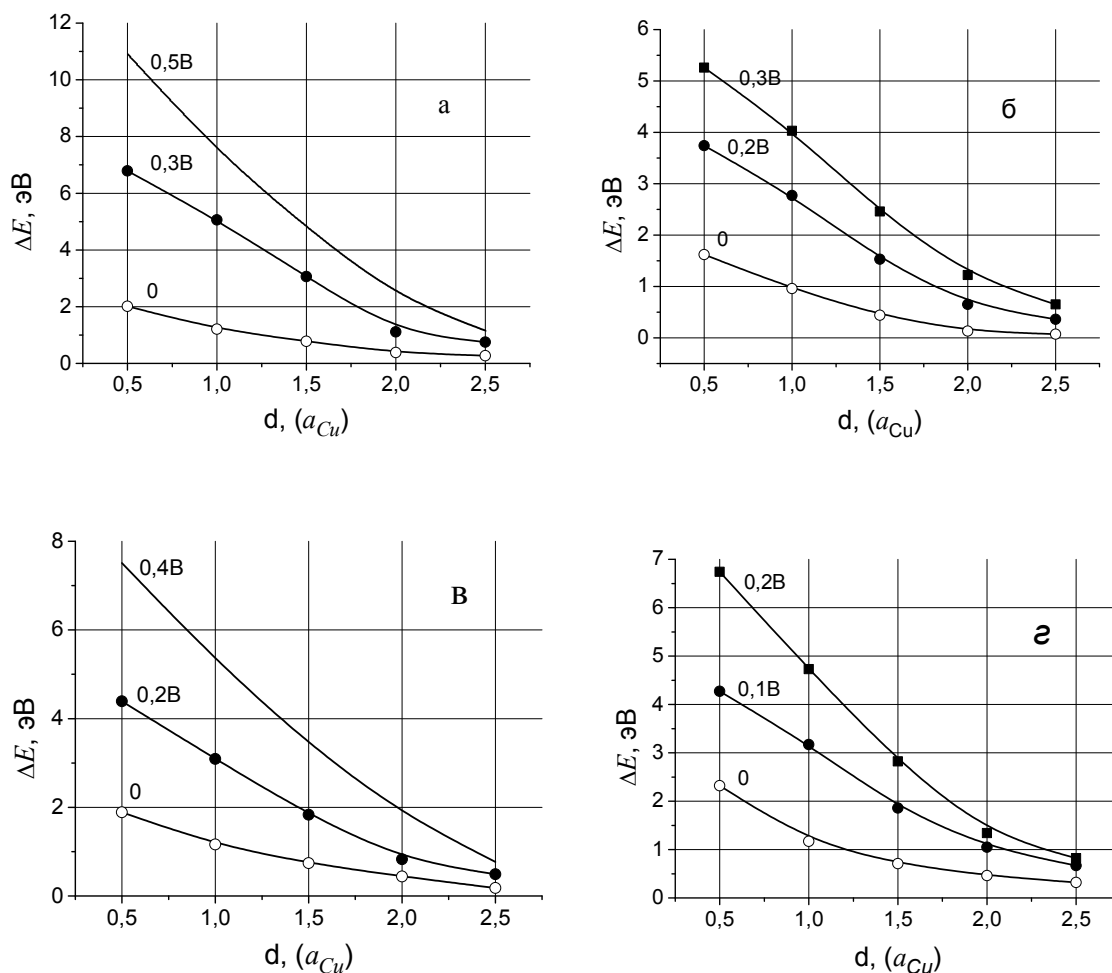


Рис. 4.3 Зависимости энергии связи от расстояния ад-атомов никеля (а), железа (б), цинка (в) и меди (г) с медной подложкой при различных перенапряжениях

Однако в некотором приближении кристаллиты, из которых состоит поликристалл, можно рассматривать как монокристаллы, имеющие различную ориентацию в пространстве, т.е. поверхность поликристаллической подложки представляет собой «набор» поверхностей монокристаллов с различными кристаллографическими плоскостями. Исключением являются подложки, имеющие ярко выраженную текстуру, которая может быть получена в результате прокатки. Все это говорит о том, что в реальных условиях кристаллизации появление центров зарождения будет происходить на плоскостях с различными кристаллографическими

индексами $[hkl]$. Все предыдущие расчеты были проведены для плоскости (100), для плоскости (110) с другой геометрией расчета. На рис 4.4 (вид сбоку) показана ГЦК решетка с плоскостью (110) (а) и медная подложка с ад-атомом (б). Ад-атом располагался в ближайшем к подложке узле.

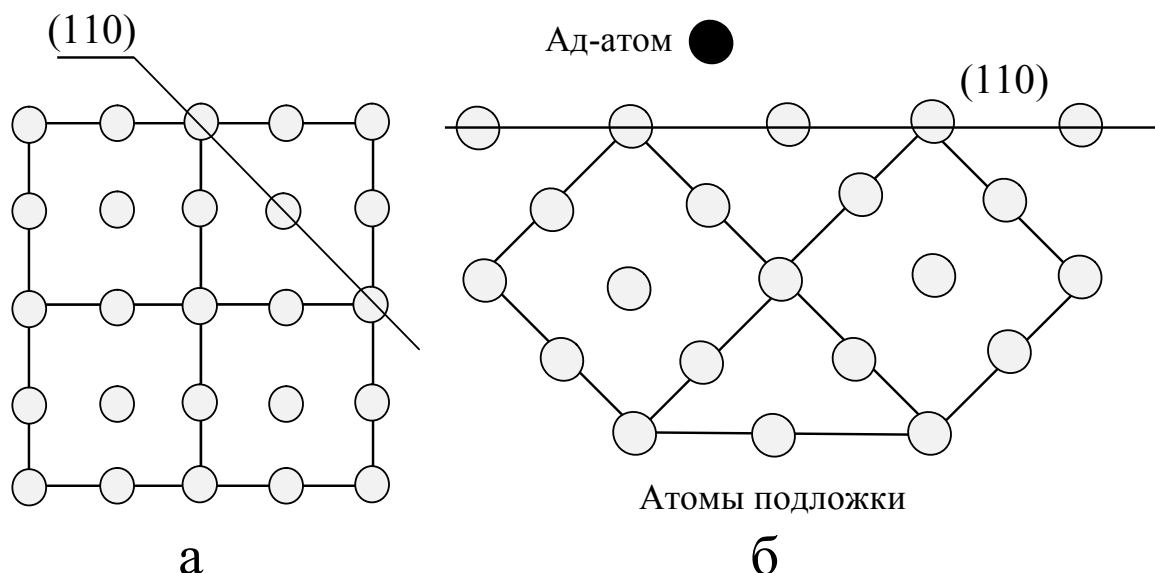


Рис.4.4. ГЦК решетка с плоскостью (110) (а) и медная подложка с ад-атомом (б)

Расчеты полной энергии медной подложки проводились в том же базисе и другими равными начальными условиями, такими, как температура и давление. В таблице 4.4. приведены значения полной энергии медной подложки, рассчитанные для разных перенапряжений.

Таблице 4.4

Энергия медной подложки при различных перенапряжениях (плоскость (110))

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

В таблице 4.5 приведены результаты расчета энергии связи ад-атомов никеля, железа, цинка и меди с медной подложкой для разных

перенапряжений и при электрокристаллизации на плоскостях (100) и (110). Для расчета энергии связи по формуле (4.5) необходимо также воспользоваться данными из таблиц 4.3 и 4.4.

Таблица 4.5

Результаты расчета энергии связи ад-атомов никеля, железа, цинка и меди с медной подложкой для разных перенапряжений на плоскостях (100) и (110)

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

Из представленной таблицы видно, что энергия связи у всех элементов с медной подложкой возрастает при переходе от плоскости (100) к плоскости (110). Это связано с изменением окружения ад-атома со стороны ближайших соседей. Например, для ГЦК решетки, если расстояние от ад-атома до ближайших атомов подложки на плоскости (100) равняется $a\sqrt{0.5}$, то для плоскости (110) - $0.5a$.

4.3. Энергия связи ад-атомов с железными подложками

Рассмотрим процесс электрокристаллизации на железной подложке, которая имеет ОЦК решетку. На рис.4.5 показана железная подложка с ад-атомом, кристаллизующимся на плоскости (100).

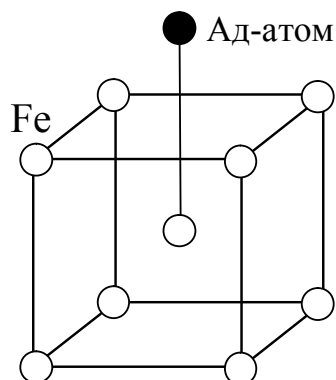


Рис.4.5. Железная подложка с ад-атомом, кристаллизующимся на плоскости (100)

Стоит отметить, что при кристаллизации на плоскости (100) ОЦК решетки число ближайших соседей (первая координационная сфера) равно 4 и расположены они на расстоянии $a\sqrt{3}/4$ (здесь $a=2,87\text{\AA}$ - параметр кристаллической решетки железа). Кроме того, число атомов во второй координационной сфере в ОЦК решетке меньше, чем в ГЦК. В таблице 4.6 приведены значения полной энергии железной подложки при различных перенапряжениях.

Таблице 4.6

Энергия железной подложки при различных перенапряжениях
(плоскость (100))

η , В	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
W_{subs} , эВ	307071,44	307071,58	307071,82	307072,14	307072,53	307072,98

На рис. 4.6 показаны зависимости энергии связи ад-атомов Ni, Zn, Fe и Cu с железной подложкой при различных перенапряжениях.

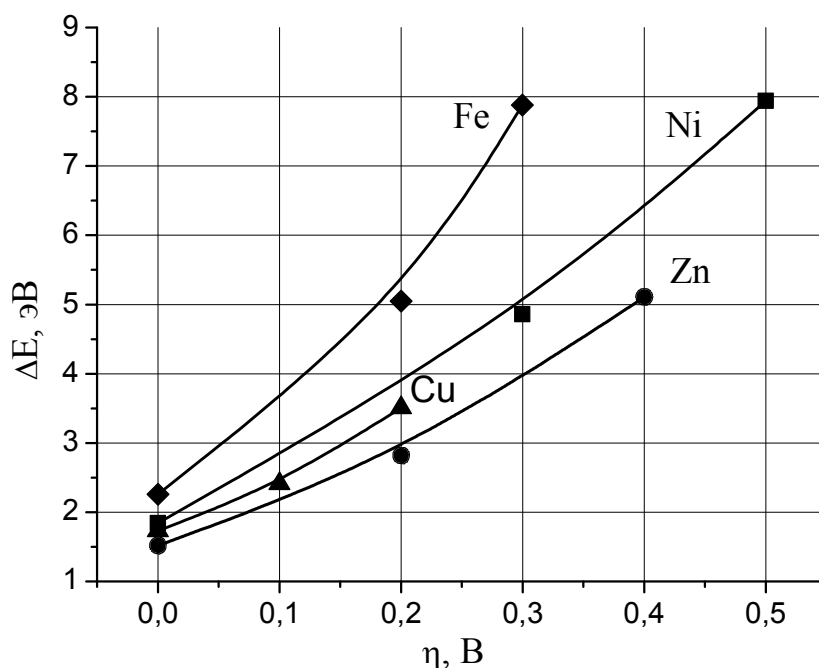


Рис. 4.6 Зависимости энергии связи ад-атомов Ni, Zn, Fe и Cu с железной подложкой при различных перенапряжениях

Из рисунка видно, что энергия связи так же, как и в случае с медной подложкой, увеличивается с увеличением перенапряжения на подложке. Кроме того, минимальные значения энергии связи (при $\eta=0$) для железа - 2,26эВ, для никеля - 1,84эВ, цинка - 1,52эВ и меди - 1,73эВ превышают значения энергий, которые приобретают ад-атомы, попадая на подложку. Следовательно, можно сделать вывод, что при электрокристаллизации на железной подложке ад-атомы прочно связываются, а также наблюдается механизм прямого встраивания.

На рис.4.7 приведены зависимости энергии связи ад-атомов никеля (а), железа (б), цинка (в) и меди (г) с железной подложкой при различных перенапряжениях от расстояния до подложки. Расстояние между ад-атомом и подложкой дано в долях периода кристаллической решетки подложки.

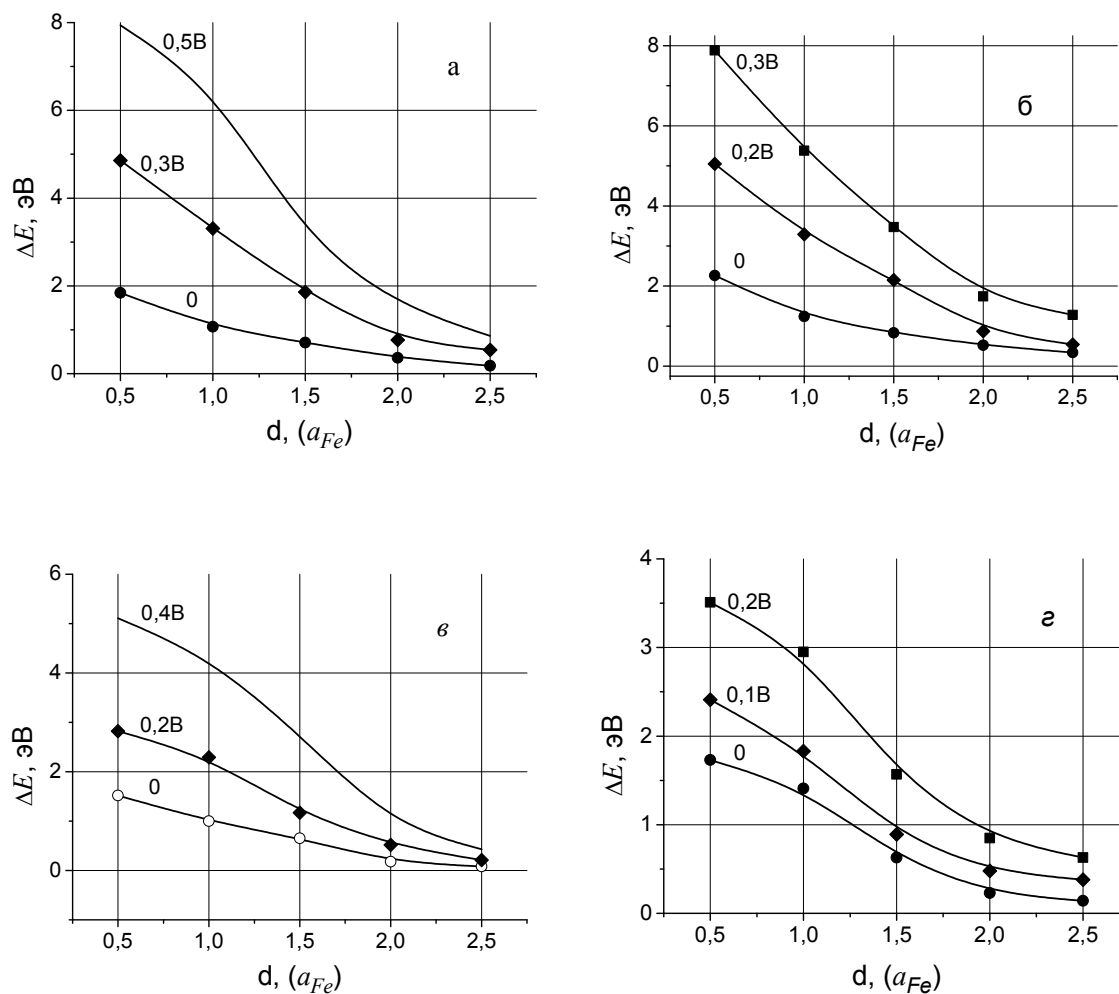


Рис. 4.7 Зависимости энергии связи от расстояния ад-атомов никеля (а), железа (б), цинка (в) и меди (г) с медной подложкой при различных перенапряжениях

Из рисунков видно, что энергия связи убывает с расстоянием, причем для большинства ад-атомов значение энергии связи меньше 1эВ достигается уже после $2a$, а в ряде случаев и после $1,5a$. Например, для меди: ($\eta=0; 1,5a$) $\Delta E=0,63$ эВ; для никеля: ($\eta=0; 1,5a$) $\Delta E=0,71$ эВ; для цинка: ($\eta=0; 1,5a$) $\Delta E=0,65$ эВ.

4.4. Энергия связи ад-атомов с танталовыми подложками

В практике электроосаждения металлов часто появляется необходимость в получении пленки, а не покрытия. Известно [320], что при электроосаждении металлов на подложки из тантала, молибдена и вольфрама адгезия практически отсутствует. Такие электроосажденные пленки под легким усилием отрываются от подложки. Исследования переходного слоя на границе раздела «пленка-подложка» для этих подложек (более подробно будет сказано в разделе 8) показало, что полностью отсутствует диффузионная область. Все это должно свидетельствовать о малой энергии связи ад-атомов с подложкой. Для расчета энергии связи была выбрана танталовая подложка. Тантал имеет ОЦК решетку, поэтому геометрия для расчета энергии подложки и подложки вместе с ад-атомом была выбрана такая же, как и для железа. В наших расчетах стояла задача получения разницы значений энергий, а не их абсолютных значений, поэтому базис для расчета был выбран $lanl2dz$, более подходящий для тантала. Поэтому значения энергии ад-атома никеля отличается от значений, используемых выше. В таблице 4.7 приведены значения энергии, которой обладает танталовая подложка при различных перенапряжениях.

Таблица 4.7

Энергия танталовой подложки при различных перенапряжениях
(плоскость (100))

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

Рассмотрим электрокристаллизацию никеля на танталовой подложке на плоскости (100). При перенапряжении подложки 0,5В ее энергия равняется $W_{subs} = 14048,0919$ эВ, а энергия одного ад-атома никеля $W_1 = 4572,9684$ эВ. При присоединении одного ад-атома никеля к танталовой подложке на расстоянии $0,5a$ (здесь $a = 3,31\text{\AA}$ – параметр кристаллической решетки

тантала) полная энергия этого кристаллического кластера равна $W_{total}=18620,7203\text{эВ}$. Расчет энергии связи по выражению (4.9) дает значение $0,34\text{эВ}$. Полная энергия ад-атома при перенапряжении подложки $0,5\text{В}$ равняется 1эВ . Следовательно, данный ад-атом не будет являться центром зарождения и может или диффундировать по поверхности, или даже покинуть поверхность в глубь электролита. Диффузия ад-атомов по поверхности подробно будет рассмотрена ниже. В этом случае электрокристаллизация протекает по одному из выше описанных механизмов, и энергию связи можно рассчитывать по выражениям (4.9), (4.10) и (4.11). При электрокристаллизации возможность объединения ад-атомов в кластер на подходе к подложке, т.е в ДЭС, практически можно исключить. Из двух оставшихся механизмов при электрокристаллизации на тантале, где энергия связи одного ад-атома очень мала, более вероятным является механизм, когда два или больше ад-атомов не взаимодействуют между собой. Предположим с большей вероятностью, что данный ад-атом диффундирует по поверхности до тех пор, пока не встретится с другим ад-атомом, который перешел из ДЭС или так же диффундировал по поверхности. Тогда энергию связи необходимо рассчитывать по формуле (4.10). На рис. 4.8 показана схема расположения ад-атомов никеля на плоскости (100) поверхности танталовой подложки.

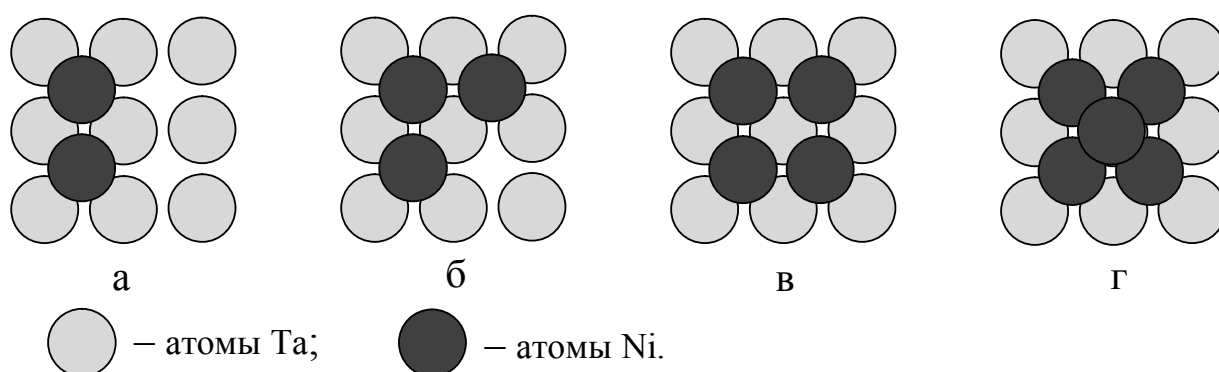


Рис. 4.8. Схема расположения ад-атомов никеля на плоскости (100) поверхности танталовой подложки

При этом N ад-атомов никеля взаимодействуют как между собой, так и с атомами подложки. Четыре ад-атома никеля достраивают кристаллическую решетку в плоскости (200), а пятый ад-атом - над ними в плоскости (100).

В таблице 4.8 приведены значения энергий связи, рассчитанные по формуле (4.10)) танталовой подложки с 1, 2, 3, 4 и 5 ад-атомами никеля при перенапряжении 0 и 0,5В. Для расчета энергии связи значение энергии одного ад-атома никеля равно $W_1 = 4572,9684 \text{ эВ}$, значения энергии подложки даны в Таблице 4.6.

Таблица 4.8

Значения энергий связи танталовой подложки с ад-атомом никеля при перенапряжении 0 и 0,5В

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

Рассчитанные значения энергии связи, на первый взгляд, имеют достаточные значения для того, чтобы уже два ад-атома никеля стали центром зарождения, исходя из критерия устойчивости (4.2), учитывая, что энергия ад-атома при перенапряжении катода 0,5В равна $E_{ad} = 1 \text{ эВ}$ (4.1). Однако рассчитанные по формуле (4.10) значения показывают энергию связи N ад-атомов с подложкой, поэтому в этом случае «истинное» значение энергии связи на один атом будет равняться $\Delta E/N$.

В таб. 4.9 приведены значения энергии связи, которая приходится на один ад-атом от количества ад-атомов для никеля, меди и железа при осаждении на танталовую подложку.

Таблица 4.9

Значения энергии связи, которая приходится на один ад-атом от количества ад-атомов

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

Из таблицы видно, что при перенапряжении подложки 0,5В только 5 ад-атомов никеля создают энергию связи 1,16эВ, которая больше энергии ад-атома, что свидетельствует о стабильности данного кристаллического образования. В то же время при обесточенном катоде энергия связи 0,93эВ меньше энергии ад-атома. Следовательно, при электроосаждении на импульсном токе, когда во время паузы между импульсами потенциал подложки равен нулю, ад-атом может покинуть данный кластер. В то же время стабильный кластер меди может содержать 3 атома, которые взаимодействуют между собой и подложкой при перенапряжении 0,2В и 5 атомов для подложки с нулевым перенапряжением при энергии ад-атома $E_{ad}=0,4\text{эВ}$. Для железа с энергией ад-атома $E_{ad}=0,6\text{эВ}$ стабильным будет кластер из 4 атомов при $\eta=0,3\text{В}$, а также 5 атомов для обесточенного катода.

4.5. Энергия связи ад-атомов с «реальными» подложками

Выше было рассмотрено взаимодействие ад-атомов с подложками, представляющие собой монокристаллы. Осаждение моделировали на

гладких и бездефектных поверхностях. В реальных условиях подложки имеют неровности на атомарном уровне, точечные и линейные дефекты кристаллической решетки и, возможно, пассивирование поверхности подложки. Это основные проблемы, которые необходимо учитывать для моделирования процессов электрокристаллизации.

4.5.1. Влияние пассивной пленки на энергию связи

В рассматриваемом процессе электрокристаллизации важную роль играет состояние подложки. В частности, известно [321], что металлическая подложка может пассивироваться, причем пассивная пленка может находиться на подложке как в начальной стадии электрокристаллизации, так и образовываться в процессе кристаллизации. При осаждении из простых водных растворов пассивная пленка представляет собой оксиды, нитриды, сульфаты, толщиной в несколько атомных слоев [322]. Для исследования пассивных пленок на поверхности катода были проведены исследования медной подложки с помощью электронного микроскопа TESLA BS 500. Необходимую информацию можно получить только в результате дифракции электронов при отражении от поверхности. При таких исследованиях подложки должны обладать высокой степенью параллельности. Для этого подложки готовились следующим образом. Были взяты стеклянные подложки, обладающие высокой параллельностью, на которые с помощью вакуумного поста ВУП-4 были нанесены пленки из меди, используемые в дальнейшем в роли подложек. На рис. 4.9а приведена электронограмма, полученная в результате дифракции электронов при отражении от медной поверхности. Идентификация данной электронограммы позволяет утверждать, что она принадлежит ГЦК решетке меди [323], т.е. поверхность свободна от различных примесей. Затем данная подложка была помещена в стандартный раствор никелирования на 1с, и снова была получена электронограмма (рис. 4.9б). Данная электронограмма существенно

отличается от предыдущей, идентификация которой затруднена, но с большой степенью вероятности можно говорить, что это некоторое неорганическое соединение меди.

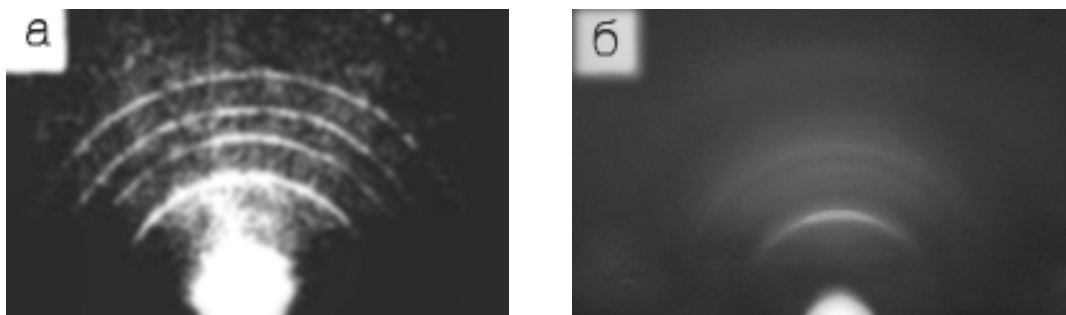


Рис. 4.9. Электронограммы медной подложки до (а) и после (б) погружения в электролит

Однако пассивные пленки образуются не на всех подложках. При использовании подложки из нержавеющей коррозионно-стойкой стали марки 40Х13 на электронограммах следы образования пассивной пленки не были выявлены.

В реальных условиях электроосаждения для борьбы с пассивными пленками существует множество способов. Это, в первую очередь, погружение катода под напряжением [324], при этом на чистой поверхности сразу начинает образовываться новая фаза и пассивная пленка не успевает образовываться. Другим эффективным методом борьбы с пассивными пленками является пакет обратных импульсов тока [269] небольшой длительности порядка 200÷300мс, который растворяет поверхность катода, удаляя при этом с ее поверхности примеси. Однако в ряде случаев не удастся полностью избавиться от пассивной пленки, и поэтому представляет научный и практический интерес исследовать влияние пассивной пленки на энергию связи ад-атомов с подложкой при наличии на ней пассивной пленки.

Соединения, которые могут образовываться на поверхности катода (оксиды, гидриды, сульфиды и т.д.), являются диэлектриками, которые уменьшают напряженность электрического поля в ДЭС и могут

поляризоваться. Доказательством этого могут служить зависимости катодного перенапряжения от времени при импульсном электроосаждении. На рис.4.10 приведены фотографии осциллограмм импульсов тока (вверху) и зависимостей катодного потенциала от времени, полученные в результате импульсного электроосаждения никеля на медную (а) и из нержавеющей стали (б) подложки. Обе осциллограммы получены из одного электролита в постоянных условиях при одинаковых параметрах импульсного тока.

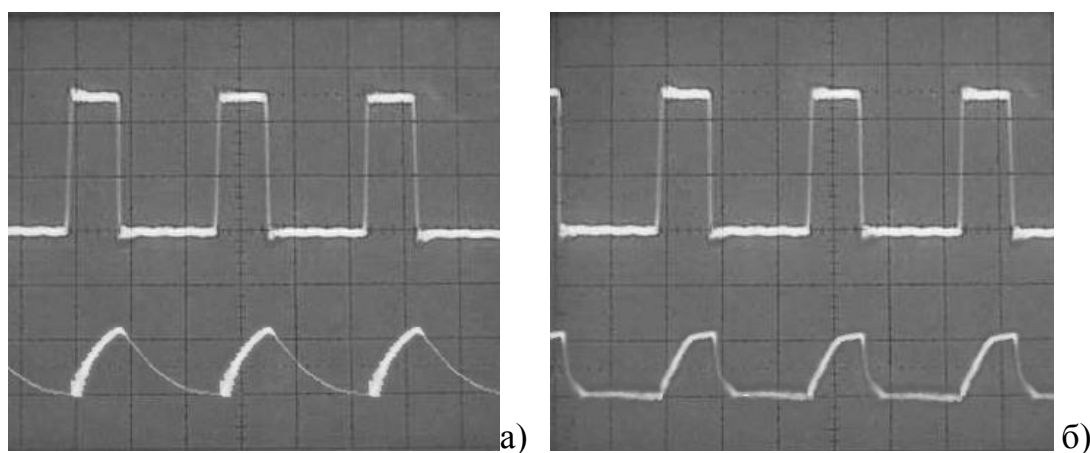


Рис.4.10. Фотографии осциллограмм зависимостей катодного потенциала от времени, полученные в результате импульсного электроосаждения никеля на медную (а) и из нержавеющей стали (б) подложки

Данные осциллограммы отличаются друг от друга, в первую очередь, поведением катодного потенциала во время паузы. На подложке из нержавеющей стали потенциал практически сразу спадает до нулевого значения, в то время как на подложке из меди спадание потенциала происходит медленнее, что объясняется наличием пассивной пленки из диэлектрика. Это приводит к увеличению емкости ДЭС.

Рассмотрим влияния пассивной пленки на энергию связи ад-атомов никеля с подложкой на примере оксида меди – Cu_2O . Оксид меди имеет

кубическую сингонию кристаллической решётки, пространственная группа $Pn3m$, $a = 0,4270$ нм.

Выше было сказано, что пассивные пленки могут иметь толщину от одного до нескольких атомных слоев. Рассмотрим два случая. Первый, когда пассивная пленка имеет толщину один период кристаллической решетки оксида меди (рис. 4.11а). Второй случай, когда пассивная пленка имеет толщину - два периода кристаллической решетки оксида меди (рис. 4.11б). Рассматривать толщину большую не имеет смысла, т.к. на таких расстояниях взаимодействием с металлической подложкой уже можно пренебречь, а рассмотрение электрокристаллизации на диэлектриках не входило в рамки данной работы. Кроме того, практика показывает, что электроосаждение на поверхности, покрытые оксидной пленкой, невозможно. В лучшем случае, покрытия получают островкового типа с нулевой адгезией [320].

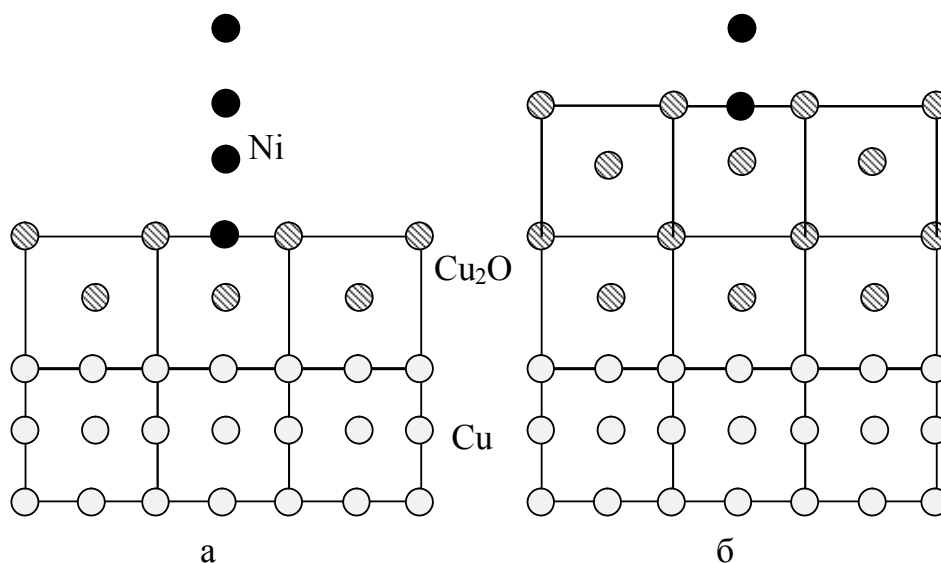


Рис. 4.11. Пассивная пленка оксида меди на медной подложке

На двух показанных схемах расстояние от медной подложки до двух положений ад-атомов никеля остается постоянным для того, чтобы можно было провести сравнение энергии связи подложки. Расчет энергии связи проводили в базисе b3lyp/6-31. В таблице 4.10 приведены значения энергии

связи ад-атомов никеля для различных толщин пассивной пленки Cu_2O при разных перенапряжениях катода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пассивная пленка уменьшает энергию связи. Так, например, пассивная пленка толщиной в один период кристаллической решетки Cu_2O уменьшает энергию связи по сравнению энергией связи на чистой меди (рис.4.2). Эти значения остаются больше значений энергии ад-атома, что говорит о большой вероятности механизма прямого встраивания. Однако, пассивная пленка толщиной уже в два периода кристаллической решетки Cu_2O , уменьшает энергию связи ад-атомов никеля до значений меньших, чем энергия ад-атома. Данное обстоятельство приводит к изменению механизма прямого встраивания на механизм поверхностной диффузии.

Таблица. 4.10

Значения энергии связи ад-атомов никеля с медной подложкой при различной толщине пассивной пленки ($a(\text{Cu}_2\text{O})$ -период кристаллической решетки оксида меди)

Подложка	Толщина пассивной пленки	ΔE , эВ		
		$\eta=0$	$\eta=0,3\text{В}$	$\eta=0,5\text{В}$
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

4.5.2. Влияние дефектов кристаллического строения подложки на энергию связи

Подложки, используемые для электроосаждения, имеют поликристаллическую структуру с определенным количеством точечных и линейных дефектов. Кроме того, некоторые электроосажденные пленки имеют слоистую структуру, тогда граница слоя является подложкой для следующего растущего слоя. Известно [59], что электроосажденные пленки

имеют большую плотность линейных дефектов порядка $10^{14} \div 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Изучение влияния дефектов кристаллической решетки подложки на энергию связи с ад-атомом представляет интерес. В данных расчетах, к сожалению, нет возможности полностью учесть все дефекты из-за ограниченного количества атомов, учитываемых в расчетах. Поэтому рассмотрим влияние только точечного дефекта - вакансии медной подложки на энергию связи с ад-атомами.

На рис. 4.12 показана кристаллическая решетка меди, которая имеет одну вакансию и ад-атом никеля. Вакансию расположили в первой координационной сфере, т.е. теперь ад-атом имеет 3 ближайших атома подложки.

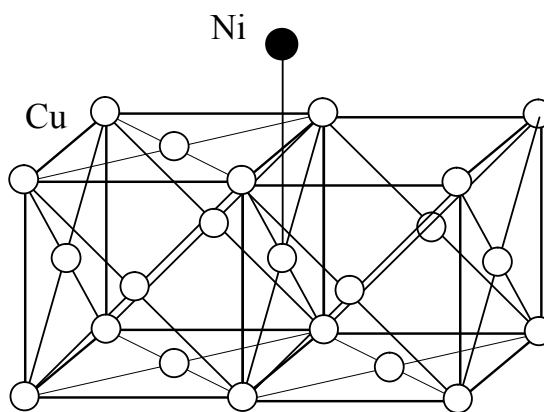


Рис. 4.12. Кристаллическая решетка меди с вакансией и ад-атомом

В таблице 4.11 приведены значения полной энергии медной подложки с вакансией для различных перенапряжений. Расчеты проводились в базисе b3lyp/6-31.

Таблице 4.11

Энергия медной подложки с вакансией при различных перенапряжениях (плоскость (100))

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

Значения энергий ад-атомов никеля, железа, цинка и меди даны в таблице 4.2. На рис. 4.12 приведены зависимости энергии связи ад-атомов с медной подложкой, имеющей вакансию при различных перенапряжениях.

Проведя сравнительный анализ зависимостей на рис. 4.13 и на рис.4.2, которые получены для медной подложки без дефектов, видно, что вакансия в первой координационной сфере уменьшает энергию связи. Так, например, при перенапряжении подложки 0,5В энергия связи с подложкой для ад-атомов никеля равна 10,9эВ, а при наличии вакансии - 7,86эВ; для железа ($\eta=0,3В$) -7,67эВ, с вакансией - 4,76эВ; для цинка ($\eta=0,4В$)- 8,62эВ, с вакансией - 6,22эВ и для меди ($\eta=0,2В$) - 6,24эВ и 5,45эВ соответственно. Рассматривая все значения энергии связи при различных перенапряжениях, видно, что все они больше энергии ад-атома $E_{ад}$. Другими словами, одиночная вакансия около положения, где происходит нуклеация, существенно не меняет условий и механизма кристаллизации. Можно утверждать, что вблизи вакансии электрокристаллизация происходит по механизму прямого встраивания.

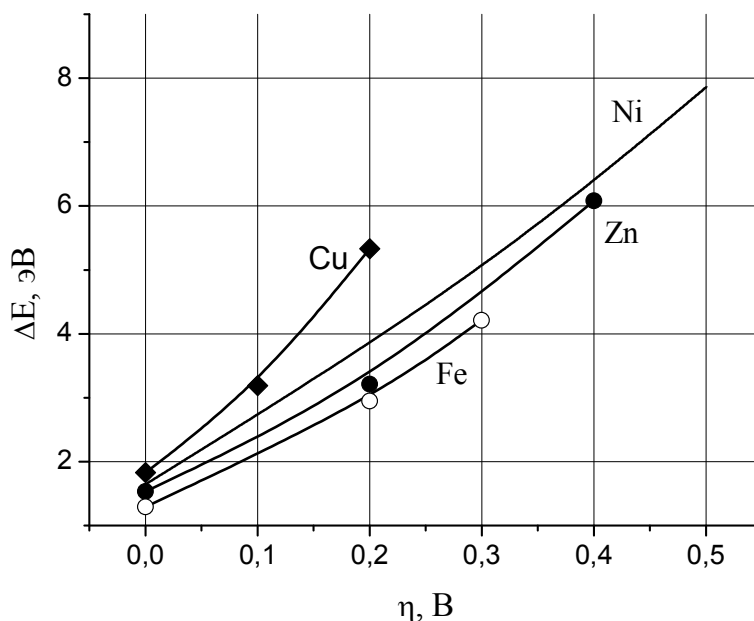


Рис. 4.13. Зависимости энергии связи ад-атомов с медной подложкой, имеющей вакансию при различных перенапряжениях

4.5.3. Влияние атомной шероховатости подложки на энергию связи

Поверхность кристаллитов, из которых состоит поликристаллическая подложка, не является гладкой на атомарном уровне. Выступающие атомы создают ступени роста, присоединение к которым ад-атомов является энергетически выгодным [325]. Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней. Эти грани представляются в виде совокупности атомных ступеней, образованных участками плотноупакованных плоскостей с малыми индексами.

Известно [326], что во время кристаллизации из паровой фазы на подложке при послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей, так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий, схематически показанных на рисунке 4.14:

- 1) адсорбция частиц на поверхности подложки в виде ад-атомов;
- 2) поверхностная диффузия ад-атомов к ступени с закреплением в ее углу;
- 3) миграция атомов вдоль ступени с окончательным закреплением в изломе.

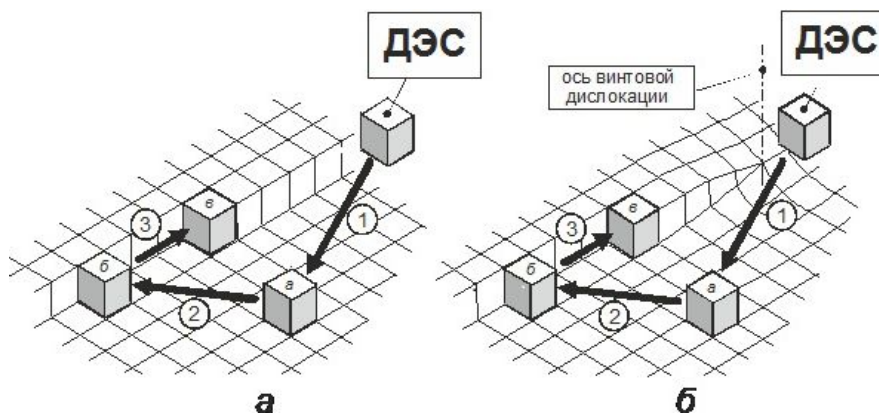


Рис.4.14. Схема осаждения частицы первичной фазы на подложку с моноатомной ступенью (послойный рост) (а) и с винтовой дислокацией (спиральный рост) (б): 1– адсорбция, 2 – поверхностная диффузия, 3 – миграция вдоль ступени; а – ад-атом на поверхности подложки, б – атом в углу ступени, в – атом в изломе ступени.

Поскольку ступень образует двухгранный угол, а излом трехгранный, то атом *в*, находящийся в изломе, сильнее связан с подложкой, чем атом *б*, расположенный в углу ступени, а последний сильнее, чем атом *а*, адсорбированный гладкой поверхностью. В процессе осаждения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, непосредственно поступающими из первичной фазы, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступеней является новый атомный слой. Перечисленные выше стадии показаны в виде стрелок с цифрами 1, 2 и 3 на рис.4.14, а, где в соответствии с моделью Странского-Каишева атом изображен в форме кубика [27].

При электрокристаллизации, когда энергия связи одного ад-атома с подложкой на гладкой поверхности больше, чем его энергия, вероятность вышеописанного механизма маловероятна. Однако рассмотрения влияния атомной шероховатости на энергию связи представляет интерес.

Рассмотрим подложку с ГЦК решеткой, которая имеет моноатомную ступень роста, состоящую из 1, 2 или 3 атомов (рис.4.15а, б и в). Рассчитаем энергию связи ад-атома с подложкой для трех этих случаев. Расчеты проводились в базисе b3lyp/6-31g.

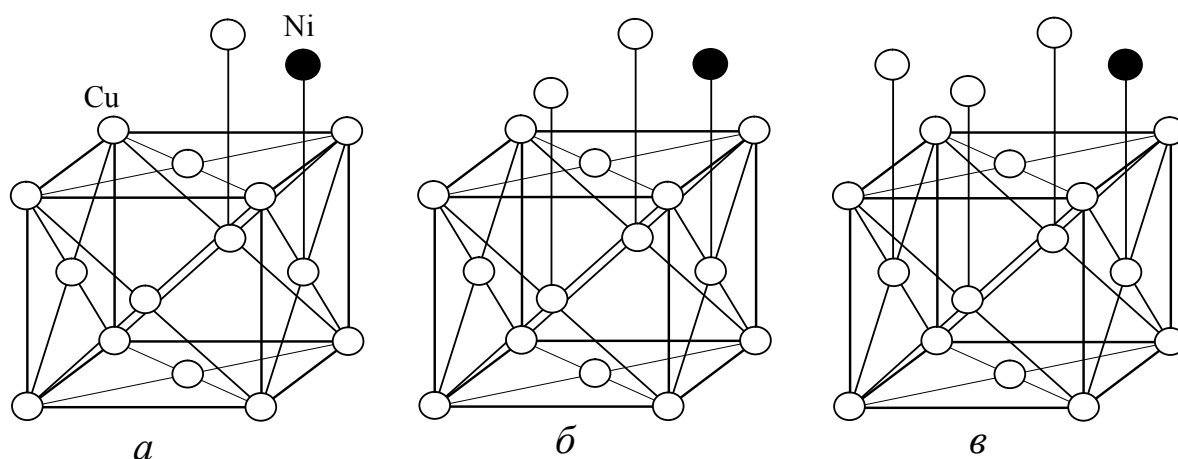


Рис. 4.15. Подложка с ГЦК решеткой, которая имеет моноатомную ступень роста, состоящую из 1 (*а*), 2 (*б*) или 3 (*в*) атомов

В таблицах 4.12 и 4.13 приведены значения полной энергии медной и никелевой подложек соответственно для разного количества атомов в моноатомной ступени роста при различных перенапряжениях подложек. Из таблиц видно, что полная энергия возрастает, что должно влиять и на энергию связи ад-атомов с атомами подложки.

Таблице 4.12

Энергия медной подложки с атомарной шероховатостью при
различных перенапряжениях (плоскость (100))

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

Таблице 4.13

Энергия никелевой подложки с атомарной шероховатостью при
различных перенапряжениях (плоскость (100))

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

На рис.4.16 и 4.17 показаны зависимости энергии связи ад-атомов Ni, Fe, Zn и Cu с медными и никелевыми подложками соответственно от количества атомов в ступени роста. На представленных рисунках видно, что энергия связи ад-атома с подложкой растет при увеличении числа атомов в ступени роста. Это обусловлено увеличением количества атомов в ближайшем окружении ад-атома.

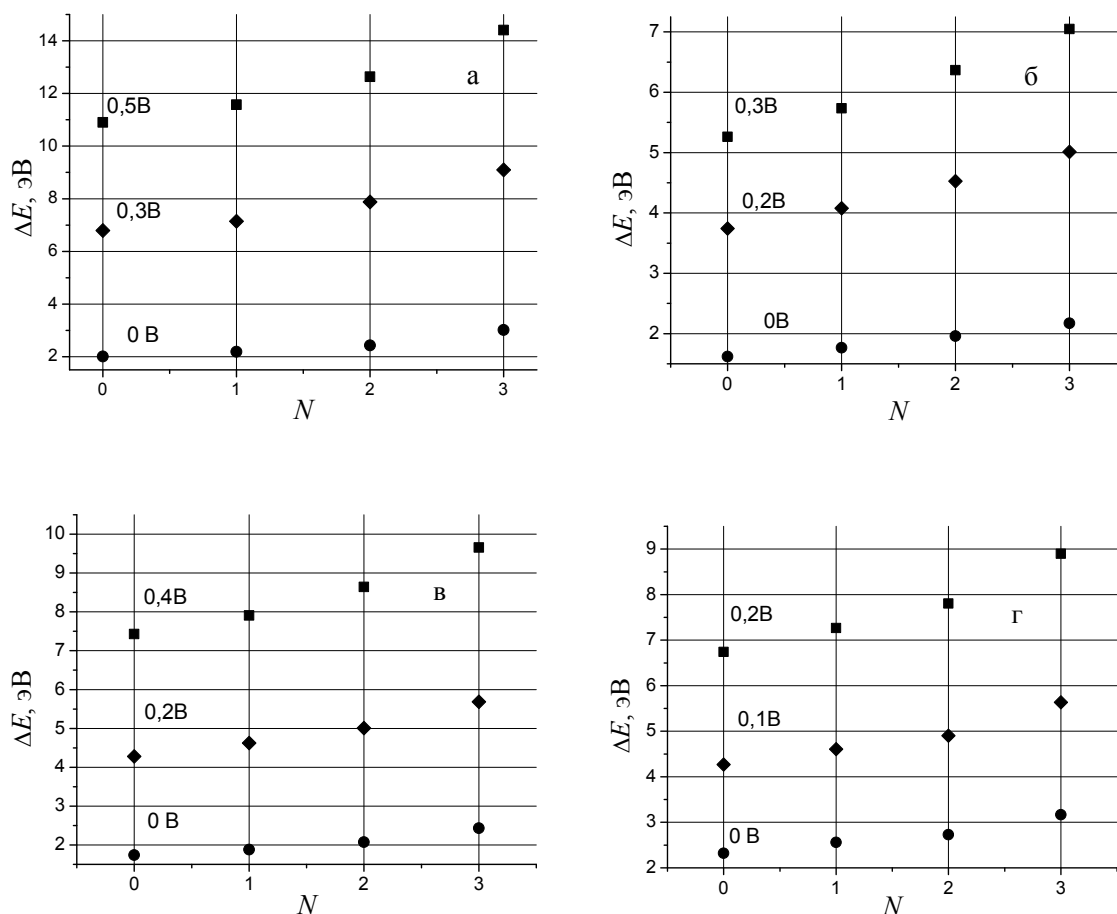


Рис.4.16. Зависимости энергии связи ад-атомов Ni (а), Fe (б), Zn (в) и Cu (г) с медной подложкой от количества атомов в ступени роста.

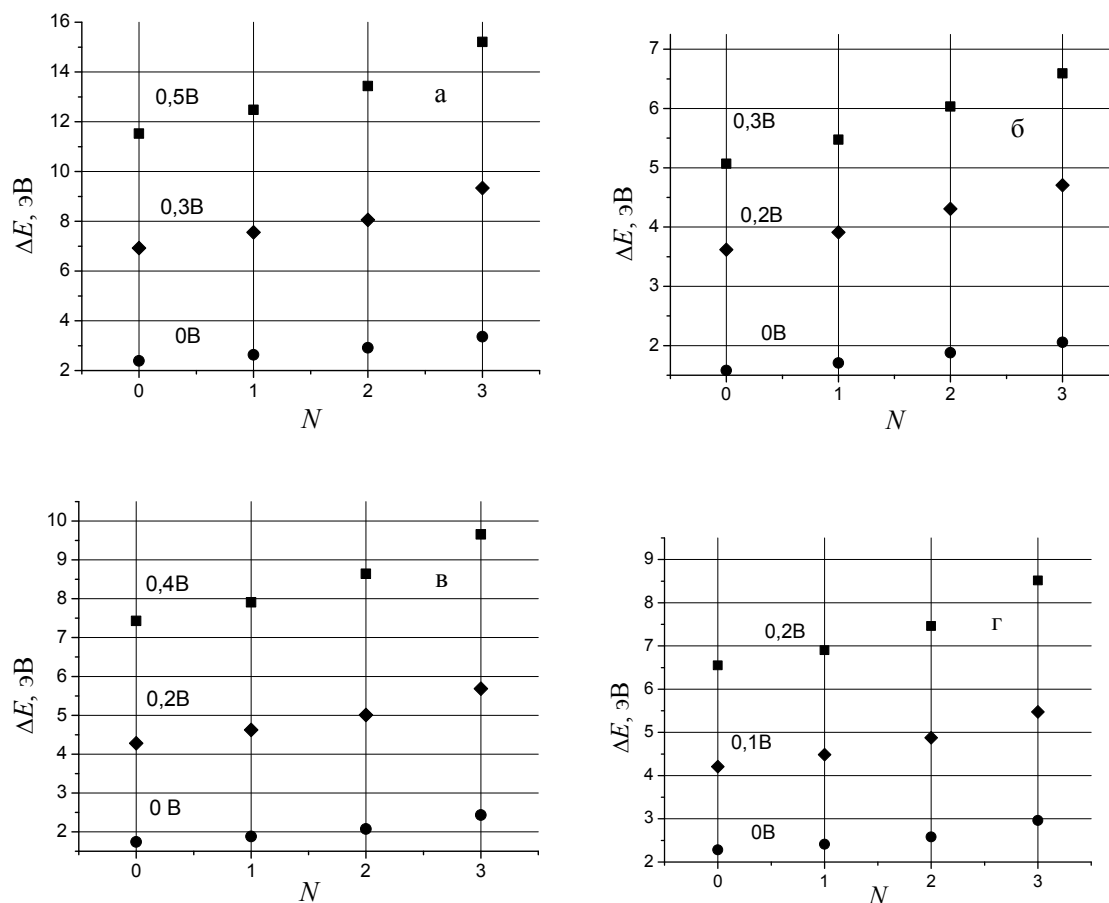


Рис.4.17. Зависимости энергии связи ад-атомов Ni (а), Fe (б), Zn (в) и Cu (г) с никелевой подложкой от количества атомов в ступени роста.

4.6. Микроискажения, вызванные несоответствием периодов решеток

На начальных стадиях электрокристаллизации наблюдается эпитаксиальный рост, который принято разделять на автоэпитаксию (или гомоэпитаксию – ориентированный рост на собственной подложке) и гетероэпитаксию (ориентированный рост на чужеродной подложке) [326]. По мере роста пленки гетероэпитаксия заменяется автоэпитаксией. В начале, предполагали, что эпитаксиальный рост возможен только для веществ с расхождением периодов решеток не более 15% [327]. Однако исследования последних лет показали, что эпитаксиальный рост возможен для кристаллов различной кристаллографической симметрии при несоответствии периода

решеток вплоть до 90-100% [328]. При этом рост пленки объясняется образованием псевдоаморфных слоев, в которых изменение периода решетки, растущей пленки, приводит к упругой деформации так, что объем элементарной ячейки сохраняется неизменным. Вынужденная деформация пленки обеспечивает сопряжение ее кристаллической решетки с решеткой подложки, называемое псевдоморфизмом.

Если несоответствие периодов решеток составляет несколько процентов, то растущая пленка упруго деформируется так, что кристаллы срастаются когерентно. В пределах псевдоаморфного слоя происходит плавный переход от периода решетки подложки к периоду решетки объемного материала пленки с соответствующим уменьшением упругих деформаций. Например, при электрокристаллизации никеля ($a=0,3524\text{нм}$) на медной подложке ($a=0,3615\text{нм}$) несоответствие периодов решеток составляет 2,6%. О величине возникающих деформаций в псевдоаморфных слоях можно судить по величине микроискажений ($\Delta a/a$) определяемых методами рентгеноструктурного анализа. На рис. 4.18 приведены значения $\Delta a/a$ для пленок никеля, полученных при различных перенапряжениях, в зависимости от толщины пленки при осаждении на медную подложку.

Из рисунка 4.18 видно, что, во-первых, микроискажения растут с увеличением перенапряжения. В работе [128] показано, что возникающие микроискажения несоответствия кристаллических решеток тонких пленок никеля и медной подложки происходят за счет точечных и линейных дефектов, путем образования дефектов упаковки вычитания. Во-вторых, с увеличением толщины пленки микроискажения уменьшают свои значения, а с определенной толщины практически не меняют свои значения. При малых толщинах микроискажения имеют большие значения за счет толщины слоя эпитаксиального роста. Причем, чем меньше перенапряжения, тем больше слой эпитаксиального роста. Так при перенапряжении 0,08В влияние эпитаксиального слоя распространяется до 10мкм, а при перенапряжении 0,5В до 2мкм.

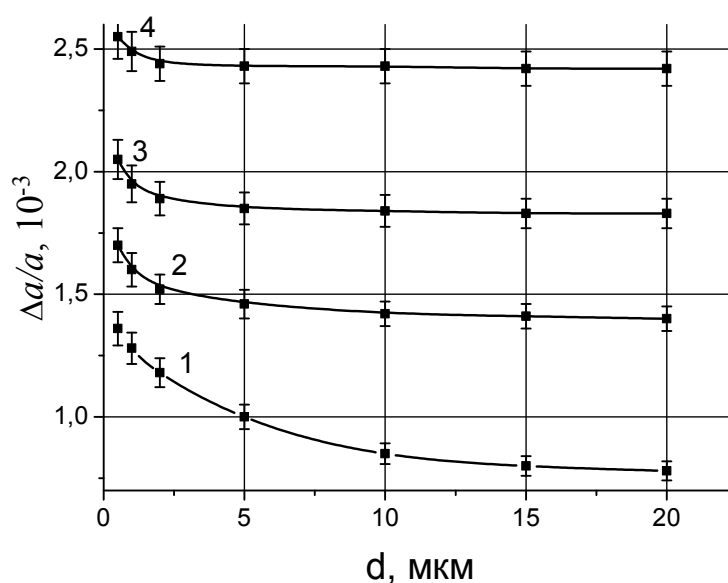


Рис. 4.18. Значения микроискажений ($\Delta a/a$) для пленок никеля, полученных при различных перенапряжениях, в зависимости от толщины пленки (d) при осаждении на медную подложку:

1 – $\eta=0,08\text{V}$; 2 – $\eta=0,2\text{V}$; 3 – $\eta=0,3\text{V}$; 4 – $\eta=0,5\text{V}$.

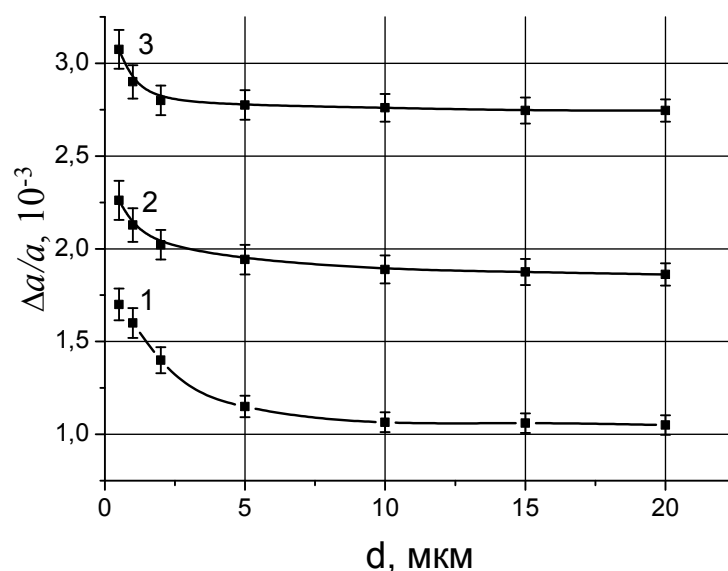


Рис. 4.19. Значения микроискажений ($\Delta a/a$) для пленок кобальта, полученных при различных перенапряжениях, в зависимости от толщины пленки (d) при осаждении на медную подложку:

1 – $\eta=0,1\text{V}$; 2 – $\eta=0,2\text{V}$; 3 – $\eta=0,3\text{V}$.

Подобные зависимости наблюдаются и при осаждении кобальта ($a=0,2505\text{нм}$, $c=0,4089\text{нм}$) на медную подложку (рис. 4.19). При несоответствии периодов решеток $>10\%$, упругие деформации пленки возрастают настолько, что когерентное срастание кристаллов становится невозможным. В этом случае образуется полукогерентная граница раздела, на которой зарождаются краевые дислокации, называемые дислокациями несоответствия. При осаждении никеля на вольфрамовую подложку ($a=0,316\text{нм}$) несоответствии периодов решеток равно $11,5\%$. На рис. 4.20 приведены значения $\Delta a/a$ для пленок никеля, полученных при различных перенапряжениях, в зависимости от толщины пленки при осаждении на вольфрамовую подложку.

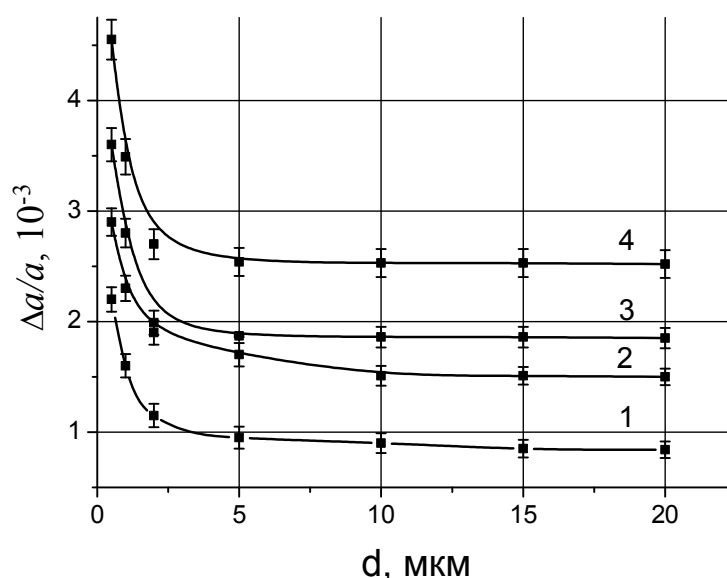


Рис. 4.20. Значения микроискажений ($\Delta a/a$) для пленок никеля, полученных при различных перенапряжениях, в зависимости от толщины пленки (d) при осаждении на вольфрамовую подложку:

1 – $\eta=0,08\text{В}$; 2 – $\eta=0,2\text{В}$; 3 – $\eta=0,3\text{В}$; 4 – $\eta=0,5\text{В}$.

На рис. 4.20 видно, что при малых толщинах пленок микроискажения при осаждении на вольфраме больше, чем при осаждении на медной подложке. Это связано с большим несоответствием периодов решеток. При

увеличение толщины пленки, значения $\Delta a/a$ при осаждении на вольфрамовую подложку приближаются к микроискажениям полученным при осаждении на медную подложку. Увеличение микроискажений в переходном слое при осаждении на медь, также оказывает влияние на адгезионную прочность, что будет рассмотрено ниже.

4.7. Выводы к разделу 4

По результатам проведенных расчетов, исследованиям структуры и свойствам металлических электроосажденных пленок можно сделать следующие выводы:

1. Впервые в рамках микроскопической теории нуклеации разработаны критерии устойчивости зародыша, которые учитывают энергию ад-атома и его взаимодействие с подложкой.

2. На основании данных расчета энергии связи и критерия устойчивости центра кристаллизации установлено, что при электрокристаллизации ад-атомов Ni, Cu, Fe, Zn на смачиваемых подложках устойчивым является зародыш из одного атома, т.е. наблюдается механизм прямого встраивания.

3. При электрокристаллизации на несмачиваемых подложках (Ta, W, Mo) устойчивым является кластер из 5 атомов никеля и 4 атомов меди и железа, т.е. формирование кластеров идет по диффузионному механизму.

4. Рассчитаны значения энергий связи ад-атома с подложкой, имеющей дефекты кристаллического строения. Показано, что пассивная пленка приводит к существенному уменьшению энергии связи. Вакансия около ад-атома несущественно изменяет значение энергии связи. Атомные неоднородности в плоскости кристаллизации в виде ступени роста значительно повышают энергию связи ад-атомов с подложкой.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [78, 79, 80] и апробированы на конференциях [316].

РАЗДЕЛ 5

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

5.1 Атомные механизмы поверхностной диффузии

Поверхностная диффузия, которая заключается в массопереносе по поверхности твердого тела, является важным этапом во многих поверхностных процессах, особенно при кристаллизации [328].

При электрокристаллизации поверхностная диффузия происходит по поверхности электрода, который является эквипотенциальной поверхностью, и движущей силой такого процесса является не только тепловое движение, а и избыточная энергия ад-атома.

Следует отметить, что ранее, до освоения техники сканирующей туннельной микроскопии, прямое наблюдение процесса диффузии было невозможно. Основным методом определения коэффициента диффузии служил метод измерения профиля, заключающийся в изучении размытия изначально резкого профиля концентрации адсорбата. Позднее появилась возможность прямого наблюдения за движением атомов.

Эксперименты, позволяющие прямо наблюдать случайные движения отдельных атомов и определять собственный коэффициент диффузии, основываются на методах полевой ионной и сканирующей туннельной микроскопии. Результаты экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют, что поверхностная диффузия может протекать за счет различных атомных механизмов [328]. Выделяют следующие механизмы диффузии: прыжковый механизм, механизм атомного обмена, механизм туннелирования, вакансионный механизм, поверхностная диффузия кластеров. Наиболее вероятным при электрокристаллизации является прыжковый механизм.

Элементарным актом диффузионного механизма является термически активированный перескок ад-атома из одного равновесного адсорбционного положения в другое. Хотя прыжковый механизм является простейшим из возможных механизмов, он дает правильное общее описание самодиффузии и гетеродиффузии в реальных системах. Следует отметить, что физика, стоящая за прыжковой диффузией, не столь простая, как это может показаться с первого взгляда.

Прыжковый механизм имеет разновидности. Некоторые адсорбированные атомы на поверхности очень подвижны. Образно говоря, они катятся по поверхности, как шарики, смещаясь на расстояние, во много раз превышающее межатомное, поэтому такой способ передвижения и получил название механизма «перекати-поле». Этот механизм предпочтительнее вакансионного или обменного. Однако для поверхностей (100) и (110) надо разорвать уже 4 и 5 связей соответственно без учета следующих соседей. Кроме того, следует учитывать энергию образования ад-атома. Однако диффузия ад-атомов не прекращается, она идет по механизму твердофазного растекания примеси по поверхности, так называемому механизму «развертывающегося ковра». Благодаря перемещению атомов изменяется рельеф поверхности: происходит залечивание царапин, развитие межзеренных границ и т. д. Движущей силой процесса является стремление системы уменьшить свободную энергию

Диффузия по поверхности металлов сильно зависит от структуры поверхности [329]. Поверхность реального кристалла неоднородна и характеризуется сложным микрорельефом. В действительности на поверхности множество чужеродных атомов, которые адсорбировались либо вышли на поверхность из твердой фазы. Поверхности, ограничивающие кристалл, могут быть гладкими только при низких температурах. При высоких температурах эти поверхности покрываются системой одно- или многоатомных ступеней и изломов на них. Так ведут себя поверхности кристалла, которыми он ограничен в случае равновесной формы. В отношении

гладкости - это лучшие поверхности. А на поверхностях произвольного сечения кристалла, кроме неровностей на атомном уровне, возникают еще и макроскопические ступени шероховатости, возникающие вследствие того, что ад-атомы, осаждаются на гладкую поверхность. В данном случае речь идет о состоянии, при котором ад-атом, не окруженный соседними атомами, оказывается на гладком участке поверхности. Второму атому вслед за первым, который ранее находился рядом, перейти в состояние адсорбции уже легче. В результате этого процесса возникают ступени роста и формируется рельеф поверхности. Среднее расстояние между ступенями роста (λ_0) определяется следующим выражением [330]:

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

где U – энергия образования ступеньки роста, a – параметр кристаллической решетки.

На поверхности кристалла, а в случае электрокристаллизации и на подложке, концентрация ад-атомов (n) определяется выражением [331]:

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

где E_a – энергия образования ад-атома, т. е. энергия, необходимая для перевода атома из положения у излома на ступени в положение адсорбции на атомногладком участке поверхности; $n_0 \approx a^{-2}$ – поверхностная концентрация ад-атомов.

За время жизни в состоянии адсорбции (τ_a) на поверхности атом пройдет путь (λ_a):

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

где D_s – коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов.

Оценки показывают, что $\lambda_a > \lambda_0$, следовательно, ступень роста можно рассматривать как непрерывный сток или источник ад-атомов. Этот вывод имеет принципиальное значение для понимания механизма переноса вещества вдоль поверхности.

В принципе коэффициент поверхностной диффузии (D_s) следует рассчитывать, как и в случае объемной диффузии, в виде произведения коэффициента диффузии (D_d) перемещающихся дефектов (адсорбированного атома – ад-атома, вакансии) на их равновесную концентрацию (n_d), поскольку поверхностные дефекты, определяющие микрорельеф поверхности, возникают при термических флуктуациях и являются равновесными. Таким образом:

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

В уравнении (5.4) p – число сортов скачков, которые может совершать дефект на поверхности; оно может быть больше числа ближайших соседей; ν_d , U_d^f и U_d^m – частота колебаний, энергия образования и энергия перемещения дефекта. Уравнение (5.4) получено в предположении, что поверхность изотропна и все скачки имеют одну и ту же длину (Δ). В отличие от расчетов объемного коэффициента диффузии в уравнение для D_s входит n_0 – концентрация источников дефектов. Если адсорбированные атомы возникают в результате эмиссии со ступенек, то n_0 – равновесная концентрация ступенек.

Важнейшим параметром поверхностной диффузии является энергия ее активации (E_s). Поверхностная диффузия исследуется экспериментально различными методами, регистрирующими результат перемещения частиц (меченые атомы, измерение работы выхода). Однако наибольшее число данных по поверхностной диффузии, в т. ч. весьма определённых и

детализированных, получено методами полевой эмиссионной микроскопии: электронной [332] и ионной [333]. В этом случае, кроме измерения энергии активации (E_S), коэффициента диффузии (D_n), предэкспоненциального множителя в уравнении диффузии (D_0), однозначно определяется механизм перемещения частиц.

Температурный интервал измерения энергии активации в экспериментах с использованием полевого ионного микроскопа, как правило, невелик, так как при низких температурах диффузия затруднена, а при высоких ад-атомы слишком быстро уходят с острия микроскопа. Поэтому даже малые ошибки в определении коэффициента диффузии приводят к большому разбросу значений E_S и D_0 [334].

Расчет E_S - задача чрезвычайно сложная, так как для ее решения необходимо знать поверхностный энергетический рельеф системы «подложка-ад-атом». В настоящее время наиболее популярным теоретическим методом расчета E_S для металлов является метод внедренного атома (embedded atom method, или EAM) [335], который основан на локальном методе функционала плотности и представлении полной энергии системы в виде суммы, так называемой энергии внедрения (зависящей только от локальной плотности электронов) и короткодействующей электростатической энергии. Данный метод требует для определения характеристических параметров процедуры подгонки. Однако и этот метод не свободен от недостатков и приводит порой к качественно неправильным результатам [336].

5.2. Когезионное приближение

В работе [337] на основании когезионного приближения к расчету адсорбционных свойств атомов был предложен подход, позволяющий вычислить энергию активации поверхностной диффузии. Результаты расчета E_S для диффузии атомов всех переходных, а также редкоземельных металлов

по поверхности (110) вольфрама оказались в достаточно хорошем соответствии с имеющимися крайне малочисленными экспериментальными данными.

Сущность данного метода заключается в экспериментально наблюдаемой корреляции между энергией ад-атомов и энергией когезии кристаллов, образованных этими же атомами. Было предложено описывать энергию ад-атомов, как энергию когезии "перенормированного атома". Показано также, что для атомов переходных металлов можно пренебречь переносом заряда и непосредственно учитывать взаимодействие ад-атома лишь с ближайшими атомами подложки, число которых, естественно, зависит от структуры поверхности и положения адсорбированного атома. Из большого числа теорий когезии была выбрана теория Харрисона и Уиллса [338], в которой электронная плотность металла представляется в виде суперпозиции квазисвободных состояний с учетом их гибридизации и электронного взаимодействия, описываемого моделью Томаса-Ферми.

Поверхностную диффузию можно рассматривать как прыжок из одной поверхностной ячейки в соседнюю [339, 340]. На рис. 5.1 приведена схематическая картина такой диффузии на поверхности ОЦК решетки на плоскости (100).

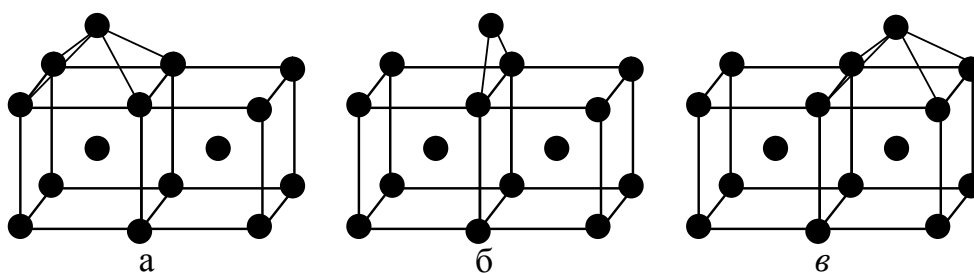


Рис. 5.1. Схема диффузии: а – исходное положение ад-атома, б – положение ад-атома при пересечении границы соседних поверхностных ячеек, в – конечное положение ад-атома

Предполагается, что в процессе прыжка из одной поверхностной ячейки в другую (соседнюю) длина адсорбционной связи остается неизменной. Для поверхностной ячейки, соответствующей, например, плоскости (100) для ОЦК решетки, в начальной и конечной стадиях прыжка (рис. 5.1 а, в) ад-атом имеет четырех ближайших соседей. В момент перехода между ячейками (рис. 5.1б), число соседей уменьшается до двух. В этом случае энергия активации поверхностной диффузии равна:

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

5.3. Энергии активации поверхностной диффузии

5.3.1. Энергия активации ад-атомов Ni, Cu, Fe на собственных подложках

Рассмотрим тепловое движение ад-атома на кристаллической поверхности. В атомном масштабе поверхность представляет собой периодический массив адсорбционных положений, которые соответствуют положениям минимумов энергии. Благодаря термическим возбуждениям, ад-атомы могут перескакивать из одного адсорбционного положения в другое. Движение ад-атома по поверхности может быть представлено как процесс случайных перескоков, для которого среднеквадратичное смещение атома за время t равно:

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

где b – длина перескока (то есть расстояние между адсорбционными местами), а ν – частота скачков. Отметим, что νt дает число скачков. Для одного ад-атома Δr^2 – это значение, усредненное для большого числа наблюдений с периодом длительностью t .

Независимое от времени отношение среднеквадратичного смещения Δr^2 ко времени zt известно, как коэффициент диффузии D :

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

где z - число соседних положений, куда может перескочить атом. Очевидно, что $z = 2$ для одномерной диффузии, где атом может перескочить либо в левое, либо в правое соседнее положение, $z = 4$ для поверхностной диффузии на кубической решетке и $z = 6$ для поверхностной диффузии на гексагональной решетке.

Перескок атома из одного адсорбционного положения в другое требует преодоления потенциального барьера, то есть это активационный процесс. Если частота колебаний атома в потенциальной яме (которая по существу является частотой попыток преодолеть барьер) равна ν_0 , а высота барьера составляет E_s , то частота перескоков может быть представлена в виде:

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

где k – постоянная Больцмана, а T – температура.

Выше было сказано, что энергия активации поверхностной диффузии (E_s) является важной физической величиной в понимании всего процесса диффузии. Кроме того, она необходима для расчета коэффициента поверхностной диффузии, например, в уравнении Аррениуса [331]. Энергию активации поверхностной диффузии определяли через полную энергию кристалла, которую, в свою очередь, предлагается рассчитывать квантово-механическим методом функционала плотности.

Процесс поверхностной диффузии рассматривался, как перемещение ад-атома осаждаемого металла по поверхности подложки. Положение ад-

атома менялось от одного узла кристаллической решетки до другого через равные расстояния. Для определения энергии активации, в отличие от когезионного приближения, рассчитывали полную энергию подложки с ад-атомом в каждом из этих положений. Для расчета строилась геометрическая модель кристалла с ад-атомом, число атомов в кристаллической решетке бралось с расчетом необходимости взаимодействия ад-атома с атомами подложки, как минимум, в пяти координационных сферах. Тогда энергия активации поверхностной диффузии равна разности полной энергии кристалла с ад-атомом в равновесном адсорбционном состоянии, в котором энергия минимальна (W_{min}) и в переходной седловой точке (W_{max}) [341]:

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

Рассмотрим поверхностную диффузию ад-атомов металла по подложке, которая не имеет ступеней роста на примере никеля, меди, имеющих ГЦК решетку, и железа с ОЦК решеткой. Данные случаи реализуются при электрокристаллизации как при начальных стадиях кристаллизации, так и при росте пленок.

На рисунке 5.2 показана поверхность ГЦК кристалла, плоскость (100). Ад-атом располагается в узле кристаллической решетки А в плоскости (200) на расстоянии $0,5a$ (a – параметр кристаллической решетки).

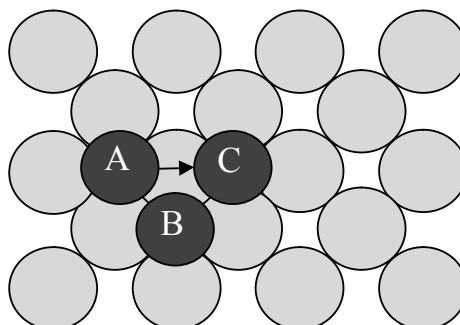


Рис. 5.2. Диффузия по поверхности ГЦК кристалла, плоскость (100): А – начальное положение ад-атома, В и С – конечные положения ад-атома.

Диффузия может проходить в ближайшее положение В, соответствующее узлу, в котором длина перескока равна $b = a\sqrt{0,5}$, а также рассматривается перемещение в узел с длиной перескока $b=a$ (положение С).

Рассмотрим самодиффузию ад-атомов никеля на никелевой подложке, которая происходит во время электрокристаллизации при потенциостатическом режиме, при котором на подложке поддерживается постоянное перенапряжение (η).

На рис. 5.3 приведены зависимости значений полной энергии кристалла никеля (W), рассчитанные по формуле (2.4), для различных положений диффундирующего ад-атома никеля при диффузии из положения А в В.

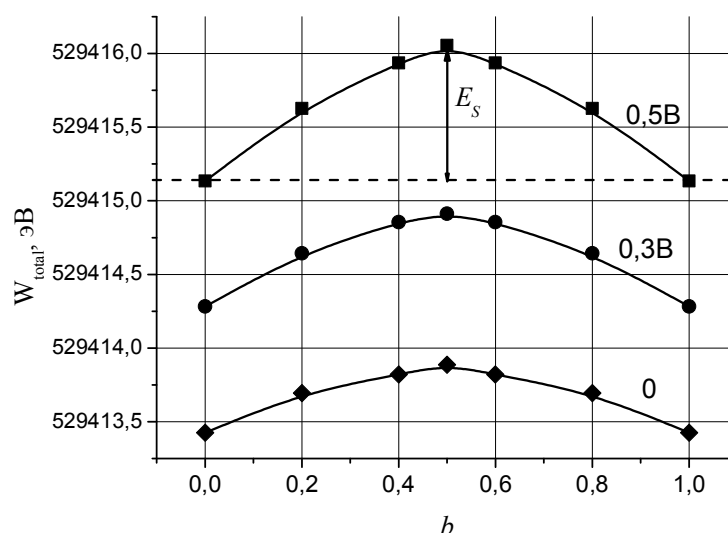


Рис. 5.3 Зависимости значений полной энергии кристалла никеля (W) от длины перескока (b) для различных положений диффундирующего ад-атома при диффузии из положения А в В

Значения энергии активации для этой геометрии поверхностной диффузии, рассчитанные по формуле (5.9), для перенапряжения подложки 0,5В и 0,3В соответственно равны: 0,92эВ, 0,63эВ. Также представляет интерес по определению энергии активации для незаряженных подложек.

Значение энергии активации поверхностной диффузии для такого случая равно 0,46эВ.

Теперь рассмотрим самодиффузию ад-атомов никеля из положения А в положение С при тех же потенциостатических условиях. На рис.5.4 приведены зависимости значений полной энергии кристалла никеля (W), рассчитанные по формуле (2.4) с помощью пакета программ GAUSSIAN 03 для различных положений диффундирующего ад-атома никеля при диффузии из положения А в С.

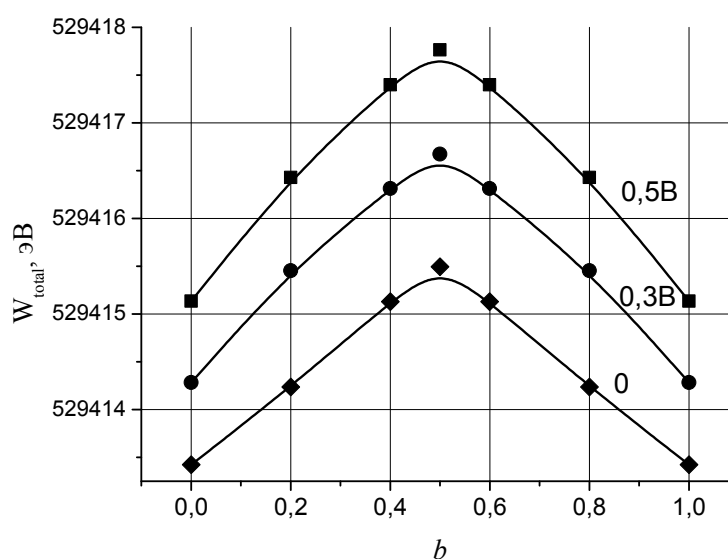


Рис. 5.4. Зависимости значений полной энергии кристалла никеля (W) от длины перескока (b) для различных положений диффундирующего ад-атома при диффузии из положения А в С

Данный перескок имеет большую длину и проходит над атомом, расположенным в узле кристаллической решетки, это приводит к увеличению полной энергии кристалла и, как следствие, увеличению энергии активации такого перескока. Значения энергии активации для данного перескока, для перенапряжения подложки 0,5В и 0,3В, соответственно равны: 2,63эВ и 2,39эВ. Для незаряженной подложки энергия активации равна 2,07эВ. В таблице 5.1 приведены все значения полной энергии кристалла никеля с диффундирующим ад-атомом никеля для различных

перенапряжений на подложке и разных направлений перескока. Проведено сравнение с результатами других исследователей, в том числе рассчитанные в результате когезионного приближения [339].

Таблица 5.1

Значения полной энергии кристалла никеля с диффундирующим атомом никеля для различных перенапряжений на подложке

	b	$\eta=0,5B$		$\eta=0,3B$		$\eta=0$		Ссылки
		$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	
AB	0	529415,14	0,92	529414,28	0,63	529413,42	0,46	0,20эВ [339], (0,63÷0,68)эВ [334], 0,47эВ [300]
	0,2	529415,63		529414,64		529413,69		
	0,4	529415,94		529414,86		529413,82		
	0,5	529416,06		529414,91		529413,89		
	0,6	529415,94		529414,86		529413,82		
	0,8	529415,63		529414,64		529413,69		
	1	529415,14		529414,28		529413,42		
AC	0	529415,14	2,63	529414,28	2,39	529413,42	2,07	
	0,2	529416,43		529415,45		529414,24		
	0,4	529417,39		529416,32		529415,13		
	0,5	529417,77		529416,67		529415,49		
	0,6	529417,39		529416,32		529415,13		
	0,8	529416,43		529415,45		529414,24		
	1	529415,14		529414,28		529413,42		

Аналогичные исследования были проведены по исследованию самодиффузии меди по медной подложке. В таблице 5.2 приведены результаты таких исследований.

Самодиффузия железа, в аналогичных условиях, отличается количеством связей с ближайшими соседями. При самом коротком перескоке из А в В его длина равняется параметру кристаллической решетки $b = a$, а при перескоке из А в С - $b = a\sqrt{2}$ (рис.5.5).

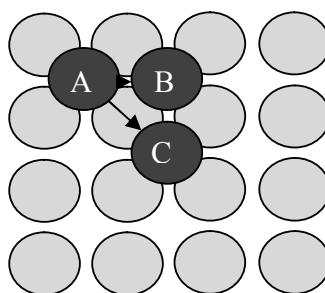


Рис. 5.5. Диффузия по поверхности ОЦК кристалла, плоскость (100): А – начальное положение ад-атома, В и С – конечные положения ад-атома

Таблица 5.2

Значения полной энергии кристалла меди с диффундирующим ад-атомом меди для различных перенапряжений на подложке и разных направлений перескока

	b	$\eta=0,2B$		$\eta=0,1B$		$\eta=0$		Ссылки
		$W_{total}, \text{ эВ}$	$E_S, \text{ эВ}$	$W_{total}, \text{ эВ}$	$E_S, \text{ эВ}$	$W_{total}, \text{ эВ}$	$E_S, \text{ эВ}$	
AB	0	575731,16	0,26	575730,94	0,19	575730,74	0,16	0,01эВ [339], 0,38эВ [334]
	0,2	575731,25		575731,01		575730,79		
	0,4	575731,36		575731,07		575730,86		
	0,5	575731,42		575731,14		575730,89		
	0,6	575731,36		575731,07		575730,86		
	0,8	575731,26		575731,01		575730,79		
	1	575731,16		575730,94		575730,74		
AC	0	575731,16	2,11	575730,94	1,76	575730,74	1,13	
	0,2	575732,26		575731,92		575731,23		
	0,4	575732,91		575732,50		575731,76		
	0,5	575733,27		575732,69		575732,02		
	0,6	575732,91		575732,50		575731,76		
	0,8	575732,26		575731,92		575731,23		
	1	575731,16		575730,94		575730,74		

В таблице 5.3 приведены все значения полной энергии кристалла железа с диффундирующим ад-атомом железа для различных перенапряжений на подложки и разных направлений перескока.

Таблица 5.3

Значения полной энергии кристалла железа с диффундирующим ад-атомом железа для различных перенапряжений на подложке и разных направлений перескока

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

Из данных, представленных в таблицах 5.1-5.3, можно сделать вывод: во-первых, что значение энергии активации поверхностной диффузии зависит от потенциала поверхности (подложки в случае электрокристаллизации): с увеличением потенциала значение энергии активации также растет. Так, например, при увеличении перенапряжения от 0,3В до 0,5В значение энергии активации возрастает для никеля от 0,63эВ до

0,92эВ для перескока АВ и от 2,39эВ до 2,63эВ для перескока АС; для меди при увеличении перенапряжения от 0,1В до 0,2В E_S возрастает от 0,19эВ до 0,26эВ для перескока АВ и от 1,76эВ до 2,11эВ для перескока АС; для железа при увеличении перенапряжения от 0,2В до 0,3В E_S возрастает от 0,095эВ до 0,14эВ для перескока АВ и от 0,35эВ до 0,53эВ для перескока АС;

во-вторых, на значение энергии активации оказывает влияние длина перескока. При равном количестве ближайших соседей с увеличением длины перескока энергия активации также увеличивается. Так для перескоков АВ и АС ($b_{AC} = \sqrt{2}b_{AB}$) значения E_S : для никеля при потенциалах 0,5В, 0,3В и 0, соответственно: 0,92эВ и 2,63эВ, 0,63эВ и 2,39эВ, 0,46эВ и 2,07эВ; для меди при потенциалах 0,2В, 0,1В и 0 - 0,26эВ и 2,107эВ, 0,19эВ и 1,76эВ, 0,16эВ и 1,13эВ; для железа при потенциалах 0,3В, 0,2В и 0 - 0,14эВ и 0,53эВ, 0,095эВ и 1,77эВ, 0,063эВ и 0,23эВ.

Увеличение энергии активации поверхностной диффузии при увеличении потенциала поверхности, в первую очередь, связано с увеличением энергии связи ад-атома с подложкой. Стоит отметить различие в значениях энергии активации для металлов с ГЦК и ОЦК решеткой, что также связано с различием длины перескока и количества ближайших атомов.

Полученные значения энергий активации хорошо согласуются с результатами других исследователей [335, 339, 342].

5.3.2. Зависимость энергии активации от расстояния до подложки

Рассмотренные выше случаи происходили, когда ад-атом диффундировал на расстоянии $0,5a$ от поверхности подложки. На поверхности подложки может присутствовать пассивная пленка, которая отодвигает ад-атомы от поверхности подложки. Кроме того, как было показано в предыдущем разделе, пассивная пленка значительно уменьшает энергию связи ад-атомов с подложкой по сравнению с энергией связи,

которой обладал бы ад-атом, находясь на таком же расстоянии от подложки, но без пассивной пленки. Ниже приведены полные энергии и значения энергии активации при диффузии на расстояниях $1a$ и $2a$, для ад-атомов Cu (Табл. 5.4) и Ni (Табл. 5.5) на собственных подложках в направлении АВ.

Таблица 5.4

Значения полной энергии кристалла меди с диффундирующим ад-атомом меди на разных расстояниях от подложки (d)

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

Таблица 5.5

Значения полной энергии кристалла никеля с диффундирующим ад-атомом никеля на разных расстояниях от подложки (d)

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

Из представленных таблиц видно, что энергия активации поверхностной диффузии с увеличением расстояния до подложки уменьшается, что хорошо согласуется с данными зависимости энергии связи ад-атомов до подложки (Раздел 4). С увеличением расстояния экстремальная зависимость $W_{total} = f(d)$ вырождается и на больших расстояниях спрямляется (рис. 5.6), и энергия активации поверхностной диффузии стремиться к 0.

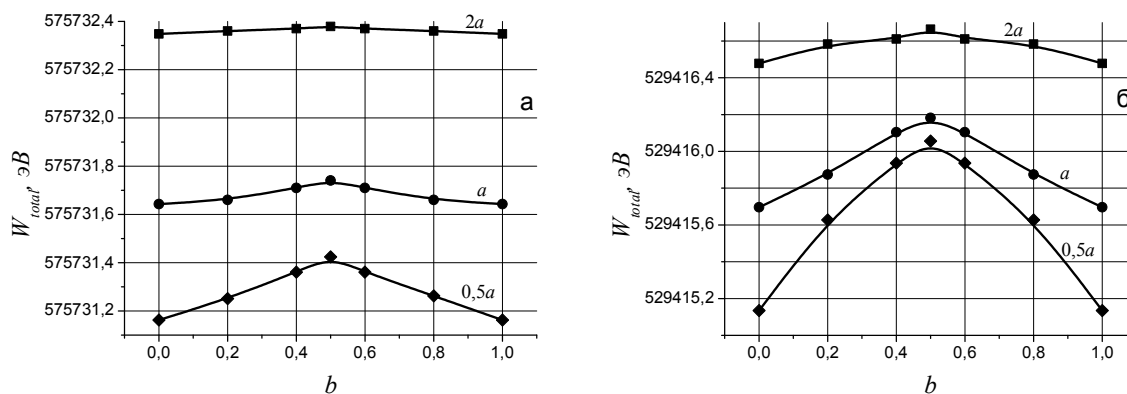


Рис. 5.6. Полная энергия медного (а) и никелевого кристалла (б) при разных расстояниях ад-атома до подложки

5.3.3. Энергия активации ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn на медных, никелевых, железных и танталовых подложках

Рассмотренные выше случаи самодиффузии ад-атомов по поверхности тех же атомов имеют место при электрокристаллизации во время роста пленок. Однако представляет интерес случай начальных стадий электрокристаллизации ад-атомов на подложках других металлов, что часто встречается для реализации практических задач. Ниже приведены значения энергий активации поверхностной диффузии для электрокристаллизации в потенциостатических условиях ад-атомов никеля, меди, железа и цинка на подложках меди, тантала и железа (табл.5.6-9).

Все зависимости полной энергии кристалла (W) для различных положений диффундирующего ад-атома, представленные в таблицах 5.6-9, имеют вид подобных показанных на рис. 5.3 и 5.4. Исключением являются зависимости для ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn при диффузии по поверхности тантала и только в направлении АВ (рис. 5.7).

Таблица 5.6

Значения полной энергии кристалла меди, тантала и железа с диффундирующим ад-атомом никеля для различных перенапряжений на подложке и разных направлений перескока

	<i>b</i>	Подложка Cu				Подложка Ta				Подложка Fe	
		$\eta=0,5B$		$\eta=0$		$\eta=0,5B$		$\eta=0$		$\eta=0,5B$	
		$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$
	0	572161,6686	0,5284	572160,6481	0,2376	29487,8331	0,1424	29486,5782	0,0852	450067,8341	0,6915
	0,2	572161,9492		572160,7598		29487,9214		29486,6165		450068,1874	
	0,4	572162,1328		572160,8652		29487,9755		29486,6634		450068,3654	
	0,5	572162,1971		572160,8857		29487,9653		29486,6404		450068,5256	
	0,6	572162,1328		572160,8652		29487,9755		29486,6634		450067,8654	
AB	0,8	572161,9492		572160,7598		29487,9214		29486,6165		450068,1874	
	1	572161,6686		572160,6481		29487,8331		29486,5782		450067,8341	
	0	572161,6686		572160,6481		29487,8331		29486,5782		450067,8341	
AC	0,2	572162,7323	2,249	572161,7619	1,8452	29488,0742	0,466	29486,6724	0,2183	450068,7672	2,539
	0,4	572163,7828		572162,3225		29488,1905		29486,7128		450070,0661	
	0,5	572163,9182		572162,4933		29488,2993		29486,7965		450070,3731	
	0,6	572163,7828		572162,3225		29488,1905		29486,7128		450070,0661	
	0,8	572162,7323		572161,7619		29488,0742		29486,6724		450068,7672	
	1	572161,6686		572160,6481		29487,8331		29486,5782		450067,8341	

Таблица 5.7

Значения полной энергии кристалла меди, тантала и железа с
диффундирующим ад-атомом меди для различных перенапряжений на
подложке и разных направлений перескока

	b	Ta				Fe	
		$\eta=0,2B$		$\eta=0$		$\eta=0,2B$	
		$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$
AB	0	29832,0435	0,052	29830,6875	0,032	453674,0659	0.5154
	0,2	29832,0651		29830,6971		453674,2427	
	0,4	29832,0955		29830,7195		453674,4746	
	0,5	29832,0827		29830,7078		453674,5813	
	0,6	29832,0955		29830,7195		453674,4746	
	0,8	29832,0651		29830,6971		453674,2427	
	1	29832,0435		29830,6875		453674,0659	
AC	0	29832,0435	0,186	29830,6875	0,1027	453674,0659	2.471
	0,2	29832,1551		29830,7328		453675,2214	
	0,4	29832,2027		29830,7627		453676,2581	
	0,5	29832,2295		29830,7902		453676,5370	
	0,6	29832,2027		29830,7627		453676,2581	
	0,8	29832,1551		29830,7328		453675,2214	
	1	29832,0435		29830,6875		453674,0659	

Таблица 5.8

Значения полной энергии кристалла меди, тантала и железа с диффундирующим ад-атомом железа для различных перенапряжений на подложке и разных направлений перескока

	<i>b</i>	Подложка Cu				Подложка Ta			
		$\eta=0,3\text{В}$		$\eta=0$		$\eta=0,3\text{В}$		$\eta=0$	
		$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$
AB	0	565556,9181	0,3508	565555,8969	0,1782	28701,7425	0,027	28700,4515	0,017
	0,2	565557,1673		565555,9861		28701,7534		28700,4608	
	0,4	565557,2375		565556,0463		28701,7695		28700,4685	
	0,5	565557,2689		565556,0751		28701,7612		28700,4647	
	0,6	565557,2375		565556,0463		28701,7695		28700,4685	
	0,8	565557,1673		565555,9861		28701,7534		28700,4608	
	1	565556,9181		565555,8969		28701,7425		28700,4515	
	0	565556,9181		565555,8969		28701,7425		28700,4515	
AC	0,2	565558,2355	2,228	565556,7143	1,254	28701,7829	0,0921	28700,4723	0,0512
	0,4	565559,0027		565557,0815		28701,8174		28700,4907	
	0,5	565559,1461		565557,1509		28701,8346		28700,5027	
	0,6	565559,0027		565557,0815		28701,8174		28700,4907	
	0,8	565558,2355		565556,7143		28701,7829		28700,4723	
	1	565556,9181		565555,8969		28701,7425		28700,4515	

Таблица 5.9

Значения полной энергии кристалла меди, тантала и железа с диффундирующим ад-атомом цинка для различных перенапряжений на подложке и разных направлений перескока

	Подложка Cu				Подложка Ta				Подложка Fe	
	$\eta=0,4B$		$\eta=0$		$\eta=0,4B$		$\eta=0$		$\eta=0,4B$	
b	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_s, \text{эВ}$
	0	579480,4676	0.2913	0.1453	30248,7264	0,048	30247,5794	0,026	457386,0874	0,4361
	0,2	579480,5861			30248,7487		30247,5838		457386,2515	
	0,4	579480,7125			30248,7744		30247,6054		457386,4246	
	0,5	579480,7589			30248,7607		30247,5958		457386,5235	
AB	0,6	579480,7125	0.2913	0.1453	30248,7744	0,048	30247,6054	0,026	457386,4246	0,4361
	0,8	579480,5861			30248,7487		30247,5838		457386,2515	
	1	579480,4676			30248,7264		30247,5794		457386,0874	
	0	579480,4676			30248,7264		30247,5794		457386,0874	
	0,2	579481,7114	2.3321	1.327	30248,7726	0,146	30247,6317	0,0842	457387,1273	2,2481
	0,4	579482,4671			30248,8512		30247,6508		457388,0927	
	0,5	579482,7997			30248,8724		30247,6636		457388,3292	
	0,6	579482,4671			30248,8512		30247,6508		457388,0927	
AC	0,8	579481,7114	2.3321	1.327	30248,7726	0,146	30247,6317	0,0842	457387,1273	2,2481
	0,8	579481,7114			30248,7726		30247,6317		457387,1273	
	1	579480,4676			30248,7264		30247,5794		457386,0874	
	0	579480,4676			30248,7264		30247,5794		457386,0874	

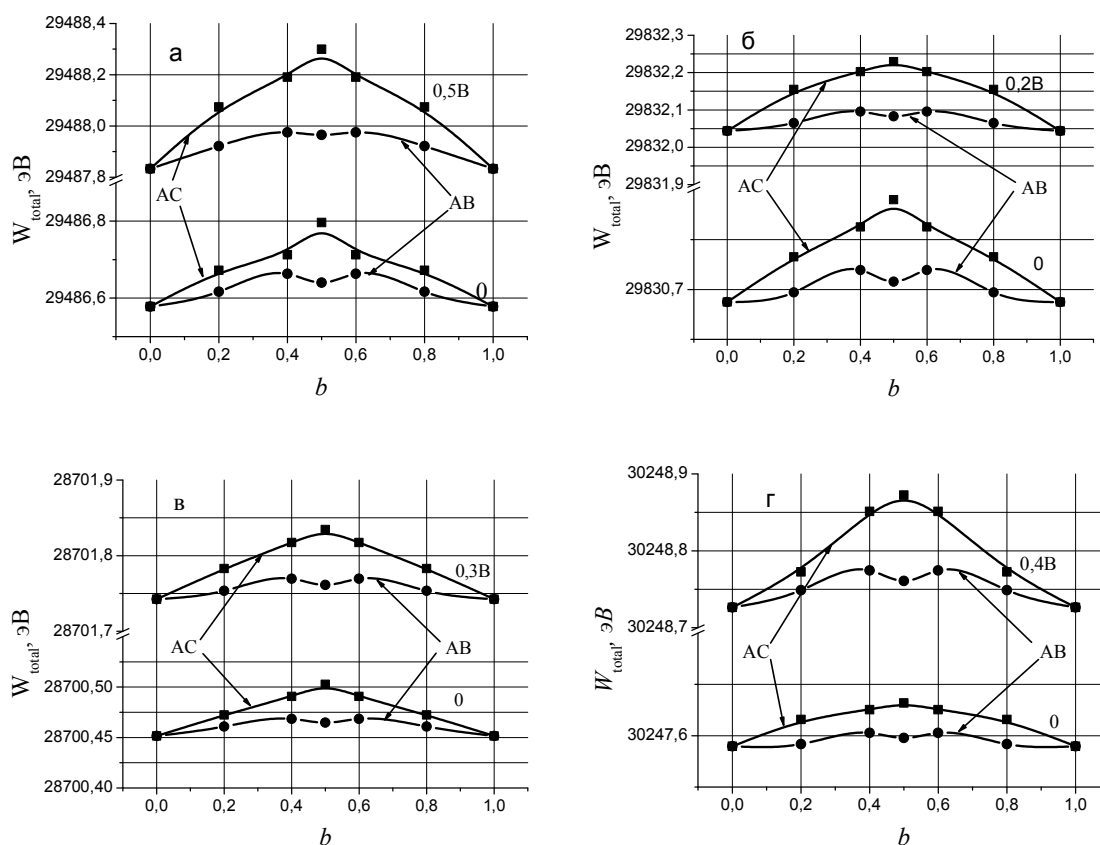


Рис. 5.7. Зависимости полной энергии кристалла (W_{total}) для различных положений диффундирующих ад-атомов Ni (а), Cu (б), Fe (в) и Zn (г) по поверхности тантала

Отличительной особенностью диффузии ад-атомов Ni, Cu, Fe и Zn по поверхности тантала в направлении АВ является присутствие метастабильного минимума в мостиковом положении, которое соответствует седловой точке. Подобные результаты были обнаружены в ряде работ других исследователей [343-345]. Например, в работе [343] исследовалась диффузия ад-атома азота по поверхности железа и было обнаружено наличие минимума в седловой точке. На рисунке 5.8 представлена форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями атома азота в решетке железа.

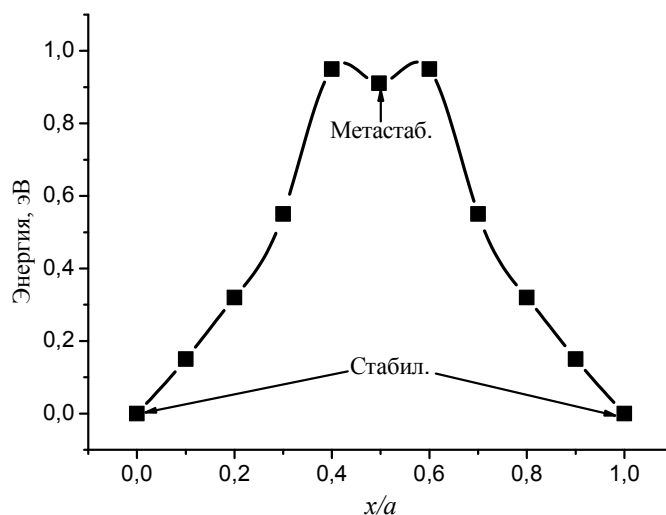


Рис. 5.8. Форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями ад-атомов азота [343]

Все предыдущие расчеты были выполнены для диффузии по плоскости (100) для ГЦК и ОЦК решеток. Представляет интерес значения энергии активации для другой плоскости. Ниже в таблице 5.10 приведены результаты значений E_s самодиффузии ад-атомов меди ($\eta=0,2B$), никеля ($\eta=0,5B$), железа ($\eta=0,3B$) и цинка ($\eta=0,4B$) на медной подложке по плоскости (110) (рис. 5.9).

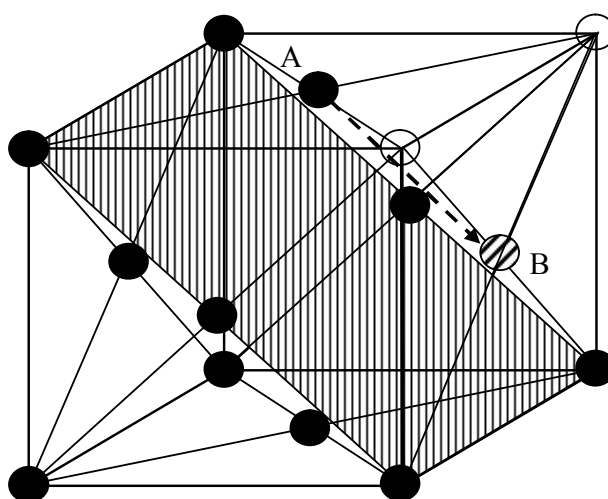


Рис. 5.9. Схема диффузии по поверхности ГЦК кристалла, плоскость (110): А – начальное положение ад-атома, В - конечное положение ад-атома

Таблица 5.10

Значения полной энергии кристалла с диффундирующим ад-атомом меди ($\eta=0,2B$), никеля ($\eta=0,5B$), железа ($\eta=0,3B$) и цинка ($\eta=0,4B$) на медной подложке по плоскости (110) медной подложки

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

5.3.4. Энергия активации около ступени роста

Выше были рассмотрены случаи самодиффузии никеля по никелевой подложке на гладком участке, когда диффундирующий ад-атом не окружен другими атомами. Рассмотрим случай, когда подложка имеет ступеньку роста и, следовательно, диффундирующий ад-атом окружен соседними атомами. На рис. 5.10 показан один из возможных случаев. Атомы, образующие ступеньку роста, расположены в плоскости (200) и показаны серым цветом. Самодиффузия ад-атома никеля происходит вдоль ступеньки роста. В таблице 5.11 приведены значения полной энергии кристалла никеля (W_{total}) для различных положений диффундирующего ад-атома никеля при диффузии из положения А в В.

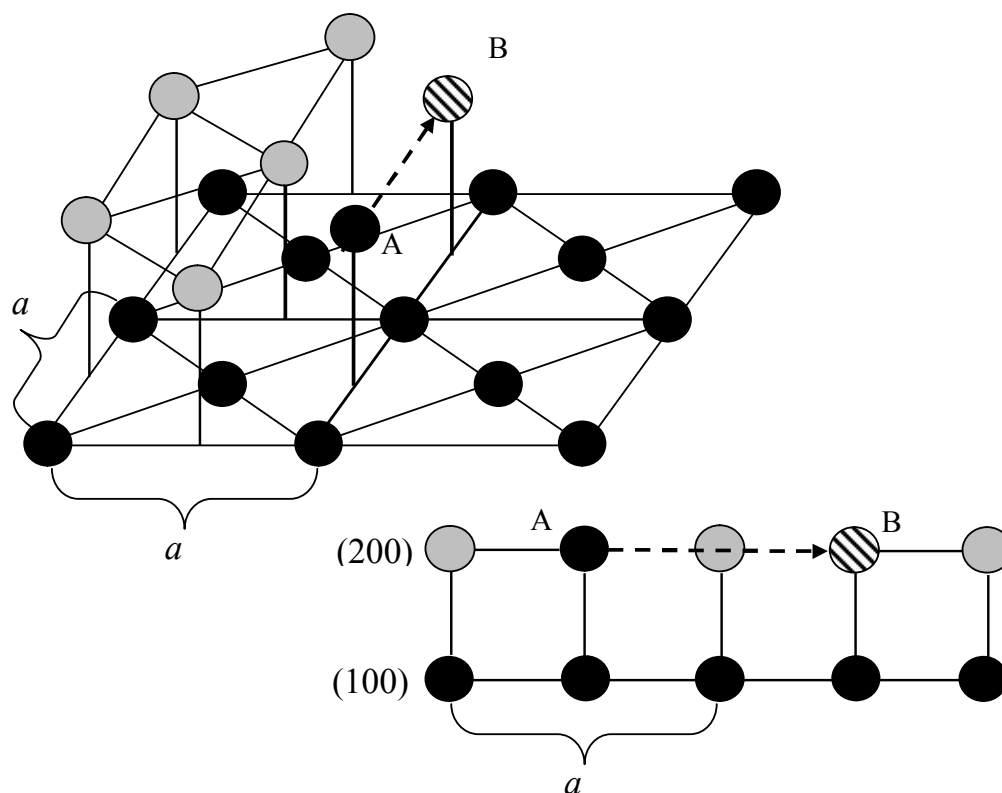


Рис. 5.10. Схема диффузии по поверхности ГЦК кристалла, плоскость (100) и ступень роста (200): А – начальное положение ад-атома, В - конечное положение ад-атома

Таблица 5.11

Значения полной энергии кристалла никеля с диффундирующим ад-атомом никеля вдоль ступени роста для различных потенциалов подложки

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

Значения энергии активации в этом случае изменяются от 3,167 эВ до 2,517 эВ при изменении перенапряжения от 0,5В до 0. Увеличение энергии активации связано, в первую очередь, с увеличением числа ближайших соседей, что увеличивает энергию связи.

Из полученных результатов видно, что самодиффузия ад-атомов около неровностей кристаллических поверхностей затруднена по сравнению с гладкой поверхностью. Следовательно, при электрокристаллизации ад-атом, попавший на гладкую поверхность, имеет возможность диффундировать по поверхности, в то время как, находясь около ступеньки роста, вероятность его диффузии заметно уменьшается. При этом вероятность механизма прямого встраивания увеличивается.

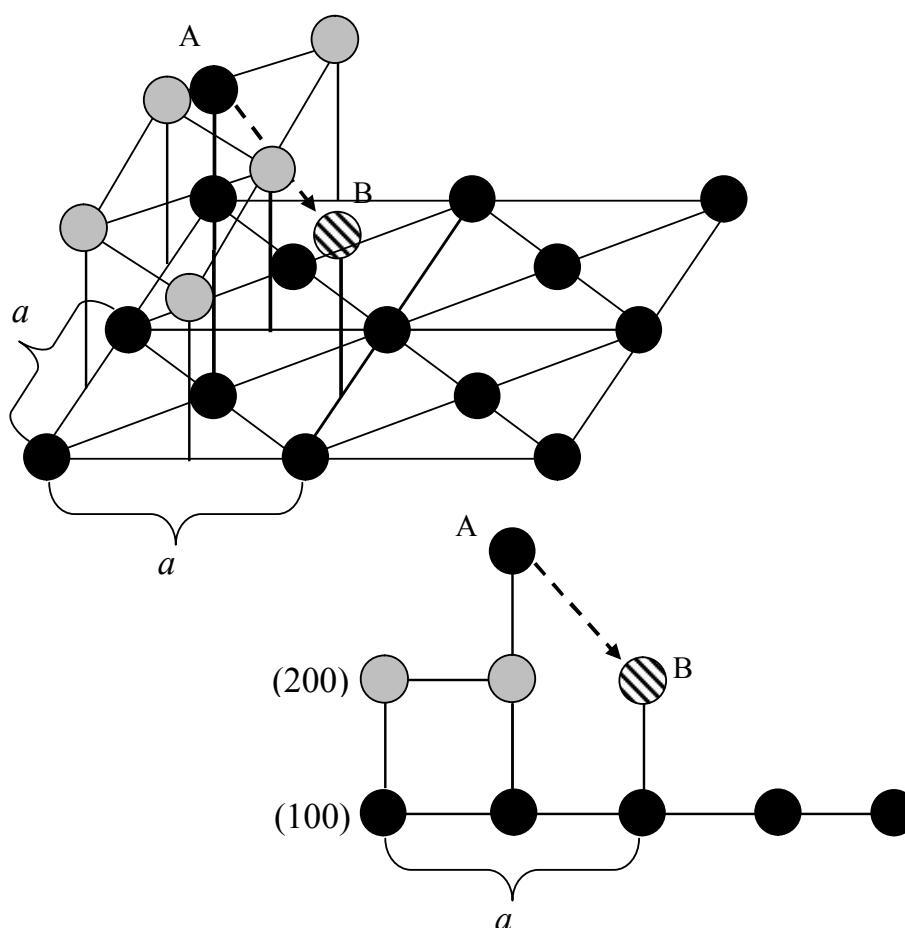


Рис. 5.11. Схема диффузии по поверхности ГЦК кристалла, диффундирующий ад-атом над ступенью роста (200): А – начальное положение ад-атома, В – конечное положение ад-атома

Рассмотрена диффузия для случая, когда диффундирующий ад-атом, расположенный над атомной неоднородностью в виде ступени роста, перемещается по поверхности, занимая положение в плоскости (200), тем самым продолжая рост, и где его положение более устойчивое. На рис. 5.11 приведена схема такой диффузии. В таблице 5.12 приведены значения полной энергии кристалла никеля и меди (W) для различных положений диффундирующего ад-атома никеля и меди соответственно при диффузии из положения А в В.

Таблица 5.12

Значения полной энергии кристалла никеля и меди (W) для различных положений диффундирующего ад-атома никеля и меди, соответственно, для различных перенапряжений на подложке

	b	$\eta=0,5B$		$\eta=0,3B$		$\eta=0$	
		$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$W_{total}, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$
Ni	0	732918,89	2,31	732917,78	1.85	732916,55	1.25
	0,2	732917,78		732916,88		732916,34	
	0,4	732917,76		732916,65		732916,20	
	0,5	732917,75		732916,50		732916,13	
	0,6	732917,69		732916,43		732916,07	
	0,8	732917,59		732916,29		732915,85	
	1	732916,58		732915,93		732915,78	
Cu		$\eta=0,2B$		$\eta=0,1B$		$\eta=0$	
	0	797169,95	1,61	797169,05	1,15	797168,37	0,76
	0,2	797169,40		797168,59		797168,18	
	0,4	797169,39		797168,47		797167,95	
	0,5	797169,32		797168,42		797167,89	
	0,6	797169,23		797168,35		797167,86	
	0,8	797169,05		797168,21		797167,75	
	1	797168,35		797167,89		797167,61	

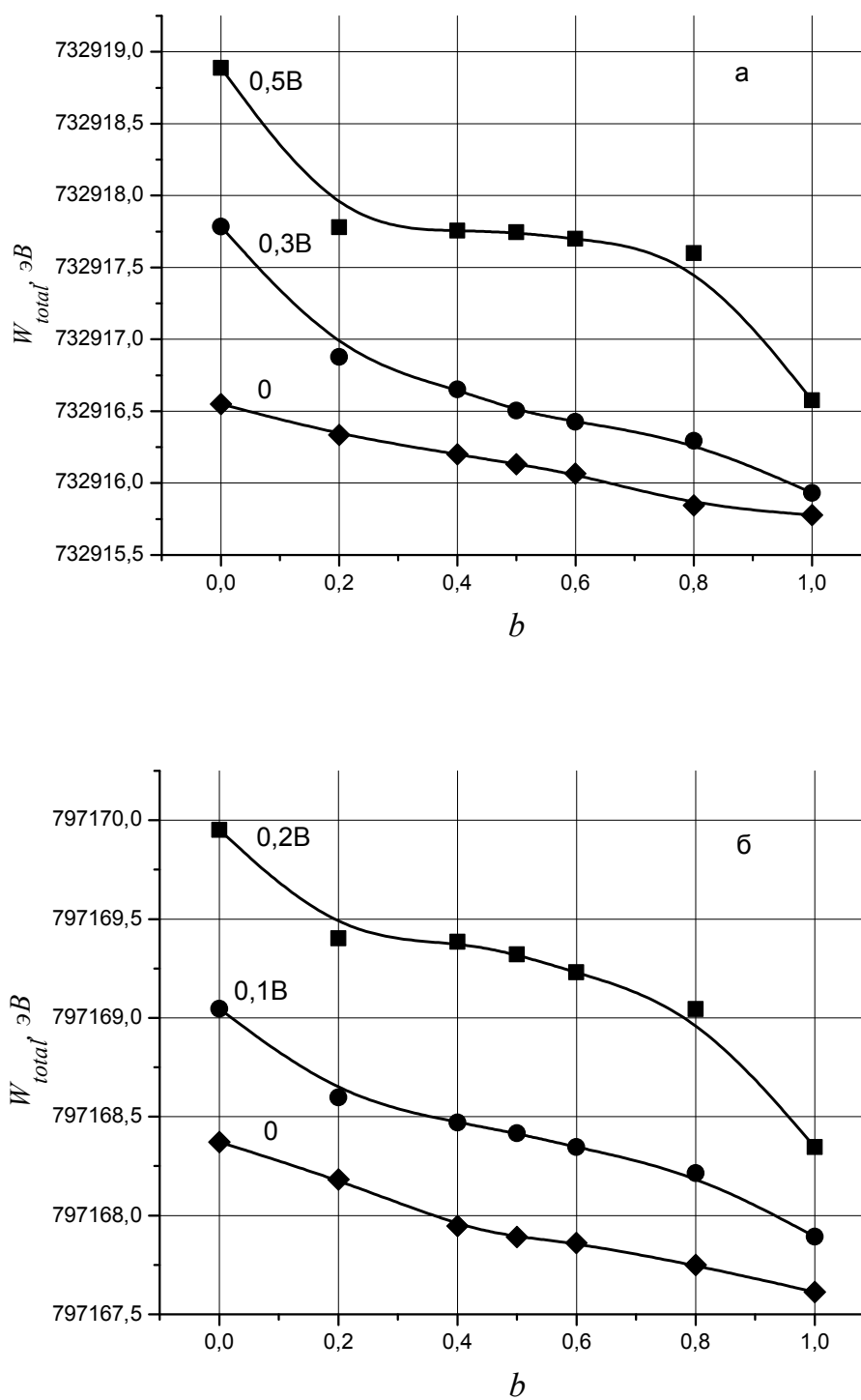


Рис. 5.12. Зависимость полной энергии кристалла никеля (W_{total}) для различных положений диффундирующего ад-атома никеля (а) и меди (б) при диффузии из положения А (диффундирующий ад-атом над ступенью роста) в В

Из данных, представленных в таблице 5.12 и рисунка 5.12, видно, что при такой диффузии энергия кристалла в начальном (А) и конечном (В) положении не равны, в отличие от всех предыдущих случаев, в которых ад-атом после диффузии по поверхности занимал равнозначное новое положение. В рассматриваемом случае ад-атом стремится занять положение, при котором весь кристалл будет иметь меньшую энергию, а ад-атом обладать большей энергией связи. Такая диффузия происходит без преодоления потенциального барьера и возможна, если ад-атом имеет энергию большую, чем его энергия связи в положении А. Однако полученные значения энергии кристалла с начальным и конечным положением ад-атома можно рассматривать как значение энергии активации поверхностной диффузии из положения В в положение А.

5.4. Коэффициенты поверхностной диффузии

Полученные значения энергии активации поверхностной диффузии (E_s) позволяют рассчитать коэффициенты поверхностной диффузии, используя известное уравнение Аррениуса [331]:

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

где E_s – энергия активации поверхностной диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура по Кельвину. При диффузии на поверхности при электрокристаллизации уравнение для коэффициента диффузии имеет вид [346]:

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

где $E_{ad} = ze\eta$ – энергия ад-атома. Однако использование выражения (5.11) затруднено из-за сложности определения значений предэкспоненциального множителя D_0 . В таблице 5.13 приведены значения коэффициентов поверхностной диффузии, рассчитанные с использованием значений D_0 , взятых из источника [347].

Таблица. 5.13

Коэффициенты поверхностной диффузии

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

Стоит отметить, что значения коэффициента поверхностной диффузии рассчитывались по выражению (5.10) для случая, когда перенапряжение на подложке равнялось 0, и тогда ад-атом имел только энергию теплового движения. Во всех остальных случаях значения D рассчитывались по формуле (5.11). Однако возможен такой случай, когда ад-атом, имеющий энергию $E_{ad} = ze\eta$, находится на не заряженной подложке. Это может происходить во время импульсного электроосаждения во время паузы между импульсами тока. В таблице 5.14 приведены значения коэффициентов

поверхностной диффузии на подложках, когда перенапряжение на них равно 0, а ад-атомы имеют энергию, которая зависит от η .

Таблица. 5.14

Коэффициенты поверхностной диффузии

Подложка	Диффунд. ад-атом	Направл.	E_s , эВ	E_{ad} , эВ	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		$6,88 \cdot 10^{-6}$

Сравнивая данные, представленные в таблицах 5.13 и 5.14, видим, что значения D_s во второй таблице на 2÷3 порядка выше, чем в первой. Это обстоятельство подтверждается экспериментальными исследованиями начальных стадий электрокристаллизации. Было исследовано появление конденсированной фазы растущей пленки на подложке. В качестве объекта исследования была взята система Ni-Cu. Наблюдение островков никеля и их дальнейший рост на медной подложке проводилось через длиннофокусный микроскоп с регистрацией на видеокамеру. Электроосаждение проводили постоянным и импульсным током ($f=30$ Гц, $Q=50$) в одинаковых условиях осаждения: постоянная плотность тока, стандартный водный раствор электролита, постоянная температура. Для эксперимента была выбрана небольшая плотность тока ($j=20$ А/м²), которая обеспечивала малую скорость роста островков фазы никеля. Ниже приведены фотографии начальных стадий конденсации никеля на поверхности медной подложки с использованием постоянного тока (рис. 5.13а) и импульсного тока (рис. 5.13б), сделанные через одинаковые промежутки времени.

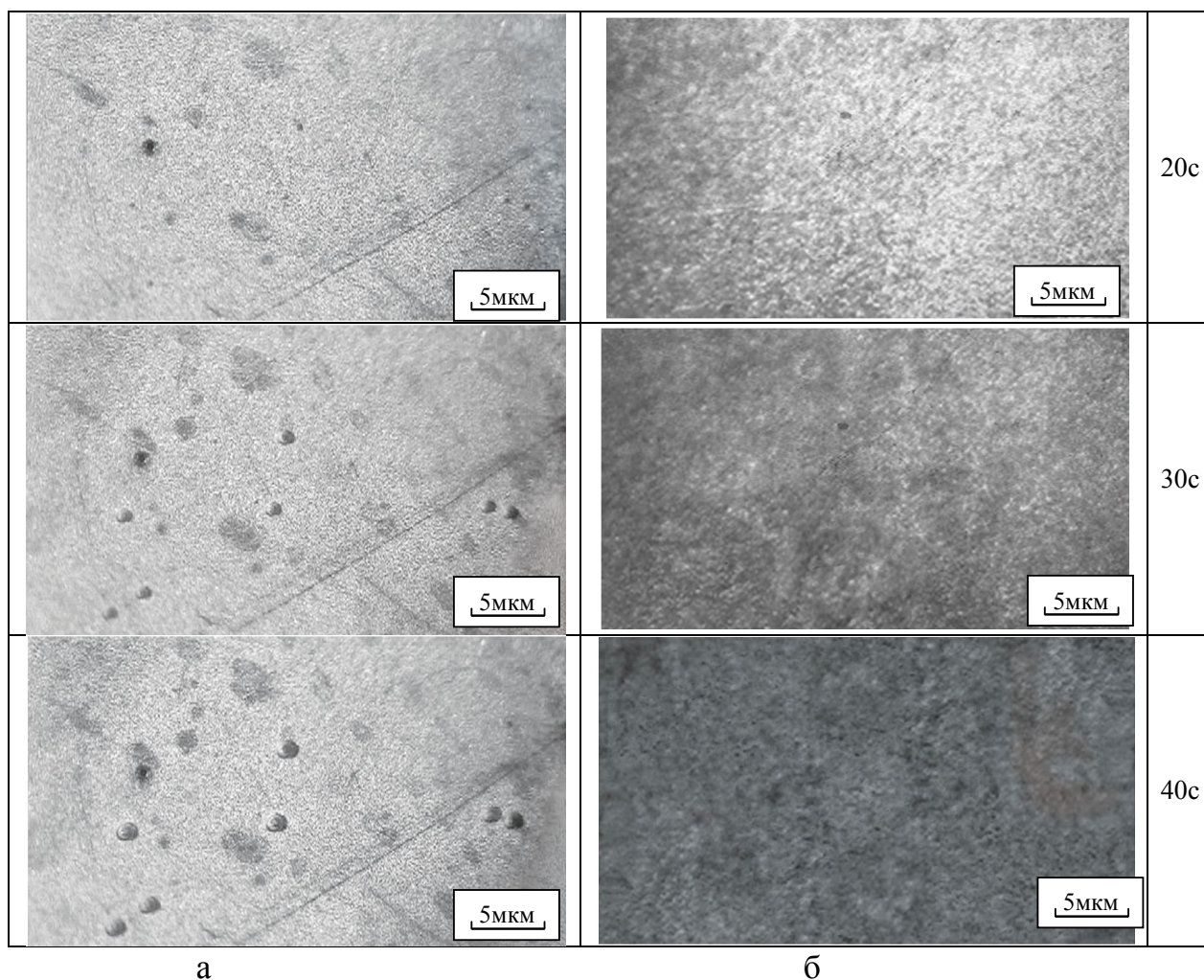


Рис. 5.13. Фотографии начальных стадий конденсации никеля на поверхности медной подложки с использованием постоянного (а) импульсного тока (б) тока

Из рисунков видно, что при электроосаждении импульсным током скорость разрастания «островков» никеля выше, чем с использованием постоянного тока. Это объясняется тем, что при использовании постоянного тока подложка постоянно находится под определенным напряжением, и поверхностная диффузия затруднена. В то время, как при импульсном токе,

особенно при низких частотах и высоких скважностях, ад-атом во время импульса получает энергию, а во время паузы коэффициент диффузии резко возрастает и ад-атом может диффундировать по поверхности с нулевым потенциалом.

В зависимости от энергии связи ад-атома с подложкой, которая зависит от перенапряжения подложки, при электрокристаллизации может наблюдаться тот или иной механизм поверхностной диффузии. Так, например, при электрокристаллизации импульсным током во время импульса возможен механизм «развертывающегося ковра», а во время паузы - «перекати-поле».

5.5. Скорость зародышеобразования при микроскопической теории

В четвертом разделе было показано, что для описания кинетики нуклеации в адсорбированных слоях при больших перенапряжениях необходимо использовать микроскопическую теорию. Основываясь на выражениях (1.59)-(1.65) и с учетом (3.19) было получено выражение для скорости зародышеобразования в адсорбированных слоях [348]:

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

где j – плотность тока определяемая экспериментально из вольт-амперной характеристики, ΔE и E_s энергия связи и энергия активации адсорбированного атома энергия которого $E_{ad} = ze\eta$. Стоит отметить, что в первоначальном варианте, под экспонентой в знаменателе стоит только kT , т.е энергия теплового движения. В случае электрокристаллизации, как упоминалось выше, необходимо к энергии теплового движения прибавлять еще энергию полученную ад-атомом во внешнем электрическом поле. Значения энергий связи и активации поверхностной диффузии полученные в

4 и 5 разделах позволяют рассчитать скорости зародышеобразования в рамках микроскопической теории.

Для зародышей, которые состоят из нескольких атомов необходимо учитывать их геометрию. В расчетах геометрия зародыша учтена при определении энергии связи. Значения энергий связи и энергий активации поверхностной диффузии взяты из предыдущих разделов.

Рассмотрим зародышеобразование никеля на медной подложке, когда к активному центр подложки, в адсорбированном слое, присоединяется один ад-атом и два ад-атома (N), что делает такой кластер стабильным агрегатом, способным расти при данном перенапряжении за счет подвода новых ад-атомов.

В табл. 5.15 приведены значения ΔE , E_s и скорость зародышеобразования (J_{theor}) рассчитанная по формуле (5.12). Приведены для сравнения значения скорости зародышеобразования (J_{theor}^*), полученные в рамках макроскопической теории зародышеобразования и экспериментальное значение, полученное исходя размера зерен.

Таблица 5.15

Скорость зародышеобразования никеля на медной подложке ($\eta=0,5$ В)

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

Из таблицы видно, что значения скорости зародышеобразования рассчитанные в рамках микроскопической теории для зародыша, содержащего только один атом, по выражению (5.12) более близки к экспериментальным результатам. Это также доказывает справедливость механизма прямого встраивания, который происходит при больших перенапряжениях. В то время, как для зародыша, который содержит два атома, значения J_{theor} гораздо хуже согласуются с экспериментом.

В табл. 5.16 приведены значения скорости зародышеобразования для различных ад-атомов на медных и железных подложках, рассчитанные в рамках микроскопической теории зародышеобразования по выражению (6.15).

Таблица 5.16

Скорости зародышеобразования на медной и железной подложках

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

Из таблицы видно, что при больших пересыщениях значения рассчитанных и экспериментальных значений удовлетворительно согласуются.

5.6. Выводы к разделу 5

По расчетам энергии активации и коэффициентам поверхностной диффузии можно сделать следующие выводы:

1. Рассчитаны энергии активации поверхностной диффузии ад-атомов никеля, меди, железа и цинка как на собственных, так и на подложках

других металлов при различных перенапряжениях подложки. Показано, что с увеличением перенапряжения на подложке энергия активации возрастает. Так, например, при увеличении перенапряжения от 0,3В до 0,5В значение энергии активации возрастает для никеля от 0,63эВ до 0,92эВ для перескока АВ и от 2,39эВ до 2,63эВ для перескока АС; для меди при увеличении перенапряжения от 0,1В до 0,2В E_s возрастает от 0,19эВ до 0,26эВ для перескока АВ и от 1,76эВ до 2,11эВ для перескока АС; для железа при увеличении перенапряжения от 0,2В до 0,3В E_s возрастает от 0,095эВ до 0,14эВ для перескока АВ и от 0,35эВ до 0,53эВ для перескока АС.

2. При диффузии по подложкам других металлов энергия активации может как увеличивать, так и уменьшать свои значения. Например, при диффузии в ближайшее положение (АВ) при перенапряжении подложки 0,2В для ад-атомов меди на железной подложке E_s равно 0,52эВ, на танталовой подложке - 0,052эВ, а на собственной - 0,26эВ.

3. На основании данных об энергии активации поверхностной диффузии были рассчитаны коэффициенты поверхностной диффузии. Коэффициенты поверхностной диффузии зависят от перенапряжения подложки и энергии ад-атома. Например, при диффузии по собственной подложке значение D_s для меди при увеличении потенциала от 0 до 0,2В увеличивается от $4,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ до $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; для железа при увеличении потенциала от 0 до 0,2В увеличивается от $8,47 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ до $7,91 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Установлено, что коэффициенты поверхностной диффузии зависят от энергии ад-атомов. Например, при диффузии по собственной подложке для меди при увеличении энергии ад-атома от 0,2эВ до 0,4эВ значение D_s увеличивается $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ до $1,71 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [346, 348] и апробированы на конференциях [341].

РАЗДЕЛ 6

РАБОТА ПЕРЕХОДА АД-АТОМА ИЗ ДЭС НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОДЛОЖКИ

6.1. Работа перехода ад-атома из ДЭС на собственные подложки

При электролитическом осаждении образование и рост происходит путем присоединения одиночных атомов к кристаллитам. Тогда процесс образования и разрастания зародыша необходимо рассматривать, как некоторые элементарные работы (работы перехода) ад-атомов на подложку. Переход ад-атомов происходит из ДЭС и зависит от состояния подложки: кристаллографической ориентации граней кристаллитов, дефектности подложки и потенциала на ней [131, 349]. Вероятность (W) присоединения ад-атома к кристаллу с учетом кристаллографического направления экспоненциально зависит от энергии связи атома (ΔE) в этом положении. Новая фаза растет за счет присоединения атомов в тех местах, где это сопровождается наибольшим выигрышем энергии, т.е. где большая вероятность присоединения атомов. Чем больше окажется соседей у ад-атома, тем больше окажется выигрыш энергии связи его с кристаллом и тем вероятнее, что именно в этом месте он присоединится к кристаллу.

Согласно кристаллохимической теории электрокристаллизации К.М. Горбуновой [350] и получившей развитие в работах [130, 351], формирование кристаллитов происходит путем образования двумерных зародышей. Очевидно, что с наибольшей скоростью будут образовываться те зародыши, для которых работа A_{hkl} является наименьшей.

Выражение для работы образования A_{hkl} любого типа двумерного зародыша на индифферентной подложке имеет следующий вид [351]

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

где B_{hkl} и C_{hkl} – коэффициенты, z – заряд ад-атома, e – заряд электрона, η – перенапряжение, ψ_0 – работа отрыва атома от поверхности кристалла. Работа образования двумерных зародышей на собственной подложке определяется по формуле, т.к. в этом случае $\psi_0 = C_{hkl}$

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

6.1.1. Работа перехода ад-атома из ДЭС на атомарно-гладкую поверхность подложки

Работа образования зародыша обусловлена теплотой фазового перехода 1-го рода. Известно, что работа образования зародыша на подложке, имеет вид [349]:

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

где S_g и $S_{кр}$ – изменение энтропии в газовой фазе и энтропия плавления соответственно; T – температура перехода; z – заряд иона; e – заряд электрона; η – перенапряжение; b – коэффициент, зависящий от кристаллографического направления (hkl) . В работе [116] нами было предложено рассматривать процесс электрокристаллизация, как процесс преобразования «пар – твердое тело», то есть, минуя жидкую фазу. Это позволило привести формулу (6.1) к следующему виду:

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

где L_s – удельная энергия сублимации; T_s – температура сублимации; N_a – стала Авогадро; T – комнатная температура. Однако формулы (6.3) и (6.4) имеют ряд недостатков, в частности, в определении константы b , которая отвечает за различные кристаллографические направления (hkl). Развитие методов квантовой механики, квантовой химии, вычислительной техники и соответствующего программного обеспечения дают возможность в данное время рассчитывать термодинамические параметры фазового перехода, в частности, энтропию. Это позволило нам получить новое выражение для расчета работы встраивания ад-атома в кристаллическую решетку подложки:

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

где ΔS – изменение энтропии при встраивании ад-атома в кристаллическую решетку подложки.

С помощью пакета квантово-механических программ Gaussian03 был проведен термодинамический анализ упомянутого выше процесса и вычисления энтропии по формуле (2.5)

Изменение энтропии рассчитывали при переходе ад-атома из ДЭС на поверхность подложки при потенциостатических условиях электрокристаллизации. В качестве подложек выбирались грани монокристалла ГЦК (100), (110) и (111). Потенциал подложки соответствовал значениям, которые реализуются при реальных условиях электроосаждения, температура была постоянной и равнялась 295К.

Изменение энтропии при переходе ад-атома из ДЭС на поверхность подложки (ΔS) рассчитывали по следующей формуле:

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

где S_{ad} – энтропия отдельного ад-атома, S_{subs} – энтропия подложки и $S_{ad+subs}$ – энтропия комплекса ад-атома с подложкой.

На рис.6.1 схематично показан переход ад-атома металла из ДЭС на атомарно-гладкую поверхность подложки.

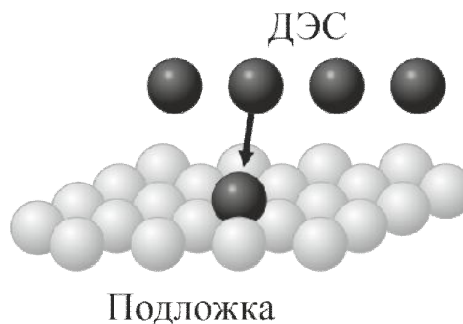


Рис. 6.1. Схематичное изображение перехода ад-атома из ДЭС на поверхность подложки

В таблице 6.1. приведены результаты расчета изменения энтропии (ΔS) и работы (A) при переходе ад-атомов никеля и меди из ДЭС на собственные подложки (плоскость (100)). Работа рассчитывалась через изменение энтропии по формуле (6.5) и для сравнения по (6.4) (A^*). Ионы меди и никеля имели валентность, равную 2; температуры сублимации: $T_{Cu} = 2560\text{K}$, $T_{Ni} = 2915\text{K}$; удельная энергия сублимации: $L_{Cu} = 341,2$ кДж/моль, $L_{Ni} = 429,6$ кДж/моль, $b=1,52$ [4]. Из таблицы видно, что работа перехода из ДЭС на поверхность катода уменьшается с увеличением перенапряжения, что хорошо согласуется с результатами других исследователей [54, 325, 326-330]. Однако значения, рассчитанные по формулам (6.4) и (6.5), различаются на порядок. Это можно объяснить тем, что в формуле (6.4) взят аналог энергии связи – энергия сублимации, которая и вносит погрешность. Кроме того, значения, рассчитанные по выражению (6.5), это значения перехода ад-атома на атомарно гладкую поверхность, которые имеют максимальные значения.

Таблица 6.1

Изменения энтропии и работа перехода ад-атомов никеля и меди из
ДЭС на собственные подложки

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

При исследовании зависимости потенциала на катоде от времени было выявлено, что на начальных стадиях потенциал на катоде возрастает от равновесного (φ_0) до максимального (φ_{max}), затем спадает до установившегося значения (φ_{st}), при котором непосредственно и происходит рост пленки. На рис. 6.2. представлена такая зависимость, полученная при электроосаждении меди.

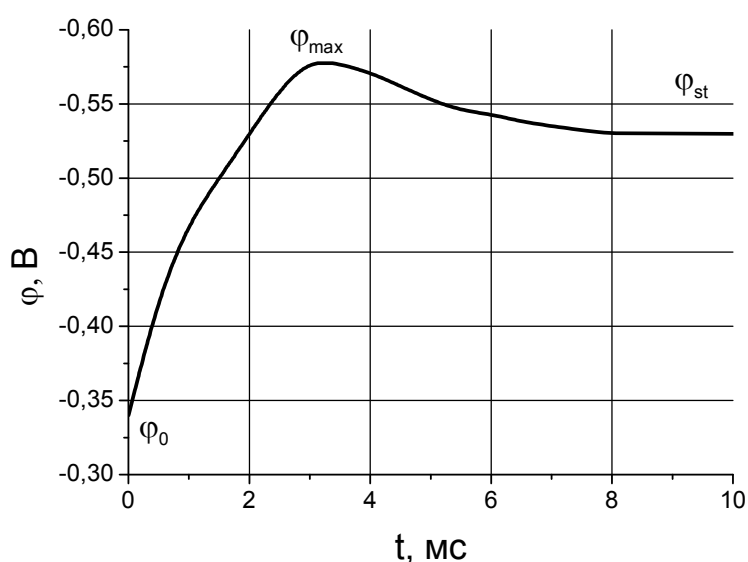


Рис. 6.2. Зависимость потенциала на катоде от времени, полученная при электроосаждении меди из сульфатного электролита

Основной величиной, отвечающей за начальные стадии кристаллизации, является максимальное перенапряжение на катоде, которое определяется, как $\eta_{\max} = \varphi_{\max} - \varphi_0$.

Можно предположить, что дополнительное перенапряжение на катоде обусловлено затратами энергии для образования центра кристаллизации на подложке. В дальнейшем работа перехода ад-атома из ДЭС уменьшается, что и приводит к снижению потенциала до некоторого установившегося значения.

6.1.2. Работа перехода ад-атома из ДЭС на атомарно-шероховатую поверхность подложки

Рассмотрим переход ад-атома из ДЭС на поверхность монокристалла, на которой имеются атомы. На рис. 6.3 показаны такие переходы, когда ад-атом встраивается в кристаллическую решетку подложки, имея в своем окружении 1 атом (а), 2 атома (б) и 3(в).

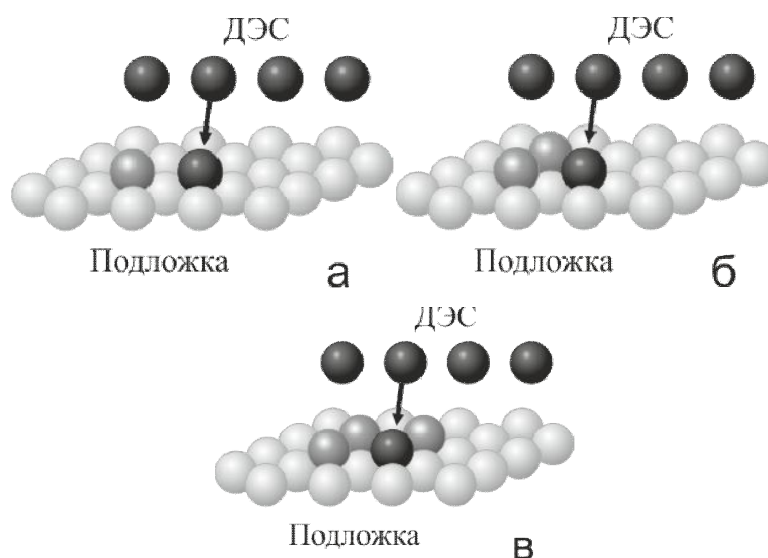


Рис. 6.3. Схематичное изображение перехода ад-атома из ДЭС на атомношероховатую поверхность подложки

В таблице 6.2. приведены результаты расчета работы перехода ад-атомов никеля и меди на шероховатую поверхность при различных потенциалах подложек.

Таблица 6.2

Значения работы перехода ад-атомов никеля и меди на шероховатую поверхность при различных потенциалах подложек

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

Из таблицы видно, что при осаждении на атомарношероховатую поверхность работа перехода уменьшается: для меди (0,1В) с $2,41 \times 10^{-19}$ Дж до $0,29 \times 10^{-19}$ Дж; для никеля (0,5В) с $0,35 \times 10^{-19}$ Дж до $0,047 \times 10^{-19}$ Дж. Эти значения уже хорошо согласуются с данными расчета по формуле (6.4), $0,228 \times 10^{-19}$ Дж и $0,056 \times 10^{-19}$ Дж соответственно. Формула (6.4) позволяет рассчитать работу образования зародыша, который согласно макроскопическим представлениям о нуклеации, должен иметь некоторое критическое значение атомов. Однако, как было показано в разделе 4, электрокристаллизация никеля или меди на собственных подложках

проходит без образования критического зародыша. Поэтому в нашем случае работа перехода из ДЭС на подложку является работой образования зародыша.

6.1.3. Работа перехода ад-атома из ДЭС на индифферентные подложки

Выражение для работы A_{hkl} на индифферентных подложках (6.1), удобно переписать следующим образом [352]:

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

где $A = \psi_0 - C_{hkl}$. При $A > 0$, W_{hkl} принимает минимальное значение, при $A < 0$, W_{hkl} возрастает и нуклеация замедляется. Работа отрыва атомов на гранях ГЦК решетки зависит от плотности размещения атомов на гранях. Следовательно, можно предположить, что в тех местах, где решетка расширена (т.е. плотность размещения атомов ниже), работа отрыва уменьшается, и работа образования должна увеличивать свое значение, и наоборот, в местах грани, где решетка сжата – уменьшать свое значение. Изменение W_{hkl} может привести к изменению образующихся зародышей, т.е. на деформированных участках граней кристаллита произойдет некогерентное зародышеобразование, а на гранях (111) могут образоваться двойники [269, 356-358].

Зарождение на деформированных подложках можно наблюдать, когда собственная растущая пленка является подложкой для осаждаемых ад-атомов. Известно [59, 270, 269, 320, 359], что электроосажденные пленки имеют сильно дефектную структуру. Это, в первую очередь, сказывается на периоде кристаллической решетки, который может, как увеличивать свое значение за счет внедренных атомов, прежде всего водорода [359, 360], так и уменьшать значение за счет точечных и линейных дефектов [270, 360]. В

таблице 6.3 приведены результаты исследования периода решетки электроосажденных металлических пленок.

Таблица 6.3

Период кристаллической решетки электроосажденных металлических пленок при разных условиях осаждения

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

* - для кобальта параметр с.

Из таблицы видно, что жесткие режимы осаждения приводят к уменьшению периода кристаллической решетки, что связано с большой плотностью точечных и линейных дефектов. Проверка данного факта была проведена на примере расчета работы перехода для никеля и меди, которые имели деформированную подложку, как в сторону растяжения, так и в

сторону сжатия. В таблице 6.4 приведены результаты расчета энтропии и работы перехода на собственную деформированную подложку.

Таблица 6.4

Изменения энтропии и работа перехода ад-атомов никеля и меди из ДЭС на собственные деформированные подложки

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

Так же характерным примером является электроосаждение ад-атомов никеля на медную подложку. При эпитаксиальном росте никель продолжает кристаллическую решетку меди, которая имеет период 0,3615 нм (для никеля 0,3524 нм), т.е. для ад-атомов никеля решетка меди сильно деформирована в сторону растяжения. Энергия связи ад-атомов никеля меньше, чем для меди с медной подложкой при одинаковом потенциале (рис.5.2). В таблице 6.5 приведены значения изменения энтропии и работы перехода ад-атома никеля на медную подложку. Для корректного сравнения потенциал подложки брался такой же, как и для осаждения меди при 0,1 и 0,2В. Данные для расчета в предыдущих таблицах.

Таблица 6.5

Изменения энтропии и работа перехода ад-атомов никеля из ДЭС на медную подложку

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

Данные, приведенные в таблицах 6.4 и 6.5, полностью подтверждают вышеописанные предположения и еще раз доказывают справедливость и правомерность квантово-механических расчетов для расчета характеристик процесса нуклеации.

Известно [351], что относительную вероятность формирования зародышей в данном кристаллографическом направлении при данном перенапряжении можно рассчитать как:

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

где A_{hkl} – работа образования зародыша в определенном кристаллографическом направлении. При условии нормировки

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

По данному алгоритму были рассчитаны W_{hkl} для ряда кристаллографических направлений, которые экспериментально наблюдаются при электроосаждении пленок меди и никеля. На рис. 6.4 приведены зависимости $W_{hkl} = f(\eta)$ для ряда кристаллографических направлений. Из рисунков видно, что при малых значениях катодного перенапряжения вероятность образования зародышей с малыми кристаллографическими индексами меньше, чем вероятность с большими индексами. С увеличением перенапряжения, вероятность образования зародышей с малыми кристаллографическими индексами увеличивается, а с большими – уменьшается. Однако, в пределах реализуемых перенапряжений, вероятность образования зародышей с большими кристаллографическими

индексами остается гораздо больше, чем вероятность образования зародышей с малыми индексами.

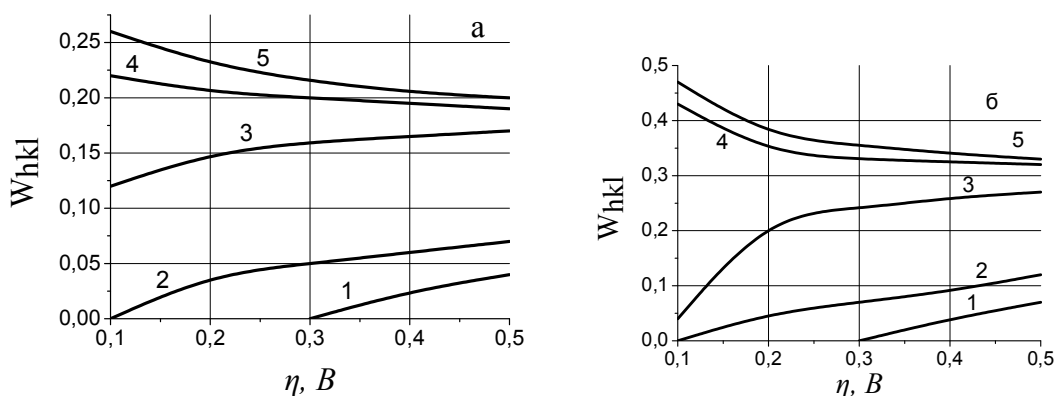


Рис. 6.4. Зависимости относительной вероятности формирования зародышей при данном перенапряжении для меди (а) и никеля (б) для кристаллографических направлений :

1 – [111]; 2 – [100]; 3 – [100]; 4 – [210]; 5 – [211].

6.2. Работа перехода при ЛСО

Исследования структуры металлов и сплавов, полученных лазерно-стимулированным электроосаждением, показали, что на формирование структуры существенное влияние оказывают условия электролитического осаждения. Так применение лазерного излучения в процессе электроосаждения позволило получить более равновесную структуру: увеличить размер блоков мозаики, уменьшить плотность дислокаций [277-281, 282-284, 361-363]. Кроме того применение ЛСО позволило получить локальное осаждение металла, когда электроосаждение происходит в основном в зоне действия лазерного излучения [281, 364-367].

На рис. 6.5 приведены фотографии локального осаждения никеля в зоне действия неподвижного луча и цинка при перемещении подложки. В зависимости от перенапряжения и скорости перемещения подложки, можно добиться, что осаждение происходило только в зоне облучения.

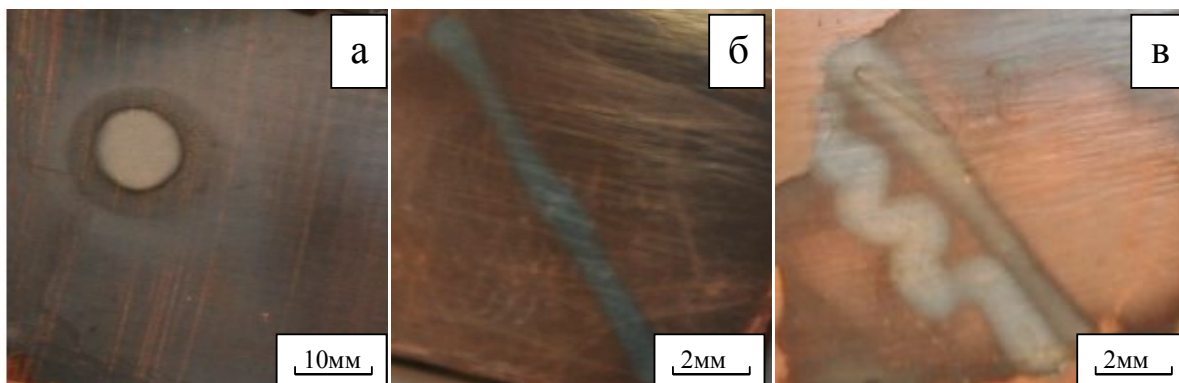


Рис. 6.5. Фотографии локального осаждения никеля (а) и цинка (б, в):

а – локальное осаждение никеля, луч лазера неподвижен;

б, в – локальное осаждение цинка, подложка перемещалась под лазерным лучом.

В работах [277, 281] приведены результаты исследования спектров водных растворов электролитов. Установлено, что в ИК диапазоне излучения водные растворы электролитов никелирования и цинкования имеют низкий коэффициент пропускания: на длине волны излучения газоразрядного CO_2 лазера ($\lambda = 10600$ нм) коэффициент пропускания составляет 10%, рубинового твердотельного лазера ($\lambda=694$ нм) - 58%. Но благодаря сильному локальному разогреву, т.е. высокому температурному градиенту в прикатодной области при облучении источником с достаточно высокой мощностью излучения, имеет место не только эффект микросмешивания, но и локальное кипение водного раствора электролита, что значительно усиливает процесс электроосаждения в области облучения катодной поверхности.

Один из механизмов локального осаждения может быть объяснен в термодинамическом подходе к процессу электрокристаллизации. Электроосаждение будет происходить в тех местах катодной поверхности, для которых работа образования зародыша будет меньше. Наличие области термического воздействия (ОТВ) в прикатодной поверхности, что обусловлено взаимодействием лазерного излучения с раствором электролита,

способствует изменению температуры на фронте фазового перехода, и это должно повлиять на термодинамику данного перехода.

Определение температуры в ОТВ было проведено с помощью медь - константановой термопары. Для этого на фиксированной глубине в прикатодной области проводили измерение температуры радиально через ОТВ. (рис. 6.6).

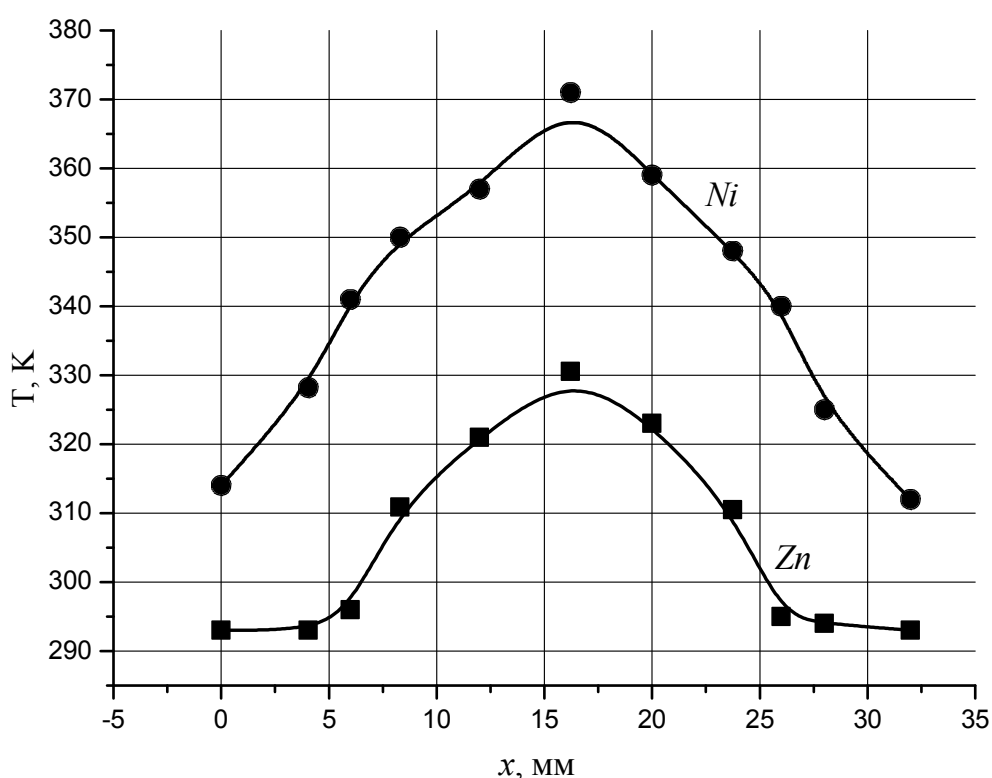


Рис. 6.6. Распределение изменения температуры в ОТВ

Измерения показали, что нагрев центральной области термического воздействия составил 371 К для никеля и 330 К для цинка, комнатная температура 293 К.

На рис. 6.7 и 6.8 приведены вольт-амперные зависимости для различных температур.

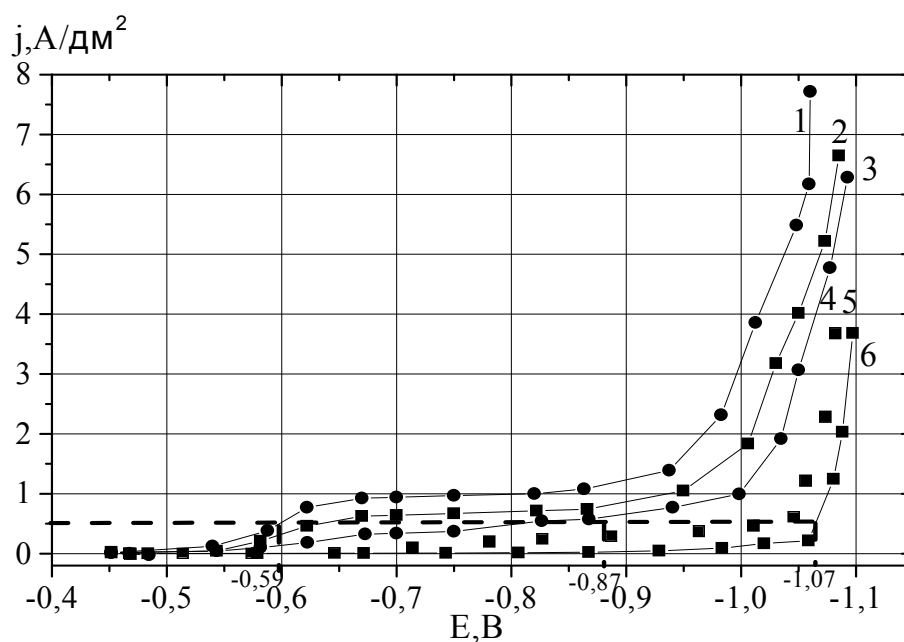


Рис. 6.7. Вольтамперные зависимости, полученные в сульфатном электролите никелирования: при ЛСО ($\lambda=10,6$ мкм): 1- $\omega=3,2 \cdot 10^5$ Вт/м², 2- $\omega=8 \cdot 10^3$ Вт/м², 3- $\omega=3,2 \cdot 10^3$ Вт/м²; на постоянном токе: 4- $T=351$ К; 5- $T=328$ К; 6- $T=293$ К

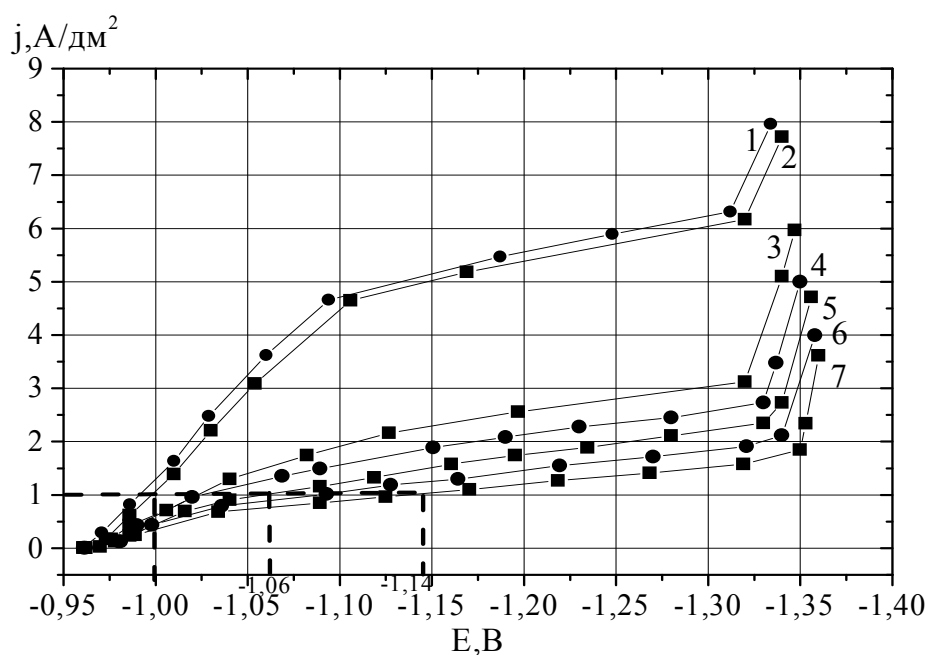


Рис. 6.8. Вольт-амперные зависимости, полученные в сульфатном электролите цинкования: при ЛСО ($\lambda=694$ нм): 1- $\omega=95 \cdot 10^7$ Вт/м²; 2- $\omega=70 \cdot 10^7$ Вт/м²; 3- $\omega=10 \cdot 10^7$ Вт/м²; 4- $\omega=8 \cdot 10^7$ Вт/м²; на постоянном токе: 5- $T=356$ К; 6- $T=324$ К; 7- $T=293$ К

Из представленных зависимостей видно, что с увеличением температуры происходит увеличение плотности тока. Данное обстоятельство может свидетельствовать об изменении многих факторов: уменьшении вязкости водного раствора, увеличении скорости движения ионов и т.д. Одним из важных факторов, влияющих на нуклеацию, является работа образования зародыша или, в нашем случае, работа перехода. Расчет работы по формуле (6.4) для ЛСО никеля, $0,078 \times 10^{-19}$ Дж и $0,047 \times 10^{-19}$ Дж, для потенциалов 0,3В и 0,5В, соответственно. В то время как соответствующие значения для осаждения никеля без ЛСО равны $0,094 \times 10^{-19}$ Дж и $0,056 \times 10^{-19}$ Дж. Согласно проведенным расчетам, работа образования зародышей при потенциостатическом лазерно-стимулированном режиме электроосаждения никеля в 1,2 раза меньше работы при постоянном токе.

Работу в ОТВ для различных температур вычисляли по выражению (6.5). Для этого находили изменение энтропии ΔS при переходе ад-атомов никеля из ДЭС на медную поверхность (плоскость (100)). В таблице 6.6 приведены результаты расчета изменения энтропии (ΔS) и работы (A) такого перехода.

Таблица 6.6

Изменения энтропии и работа перехода ад-атомов никеля из ДЭС на медную подложку при различных температурах

Т, К	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
293	159,98	0,3	702,33	704,11	158,21	0,64
		0,5	691,94	699,23	152,69	0,35
371	170,83	0,3	758,52	853,68	75,67	0,23
		0,5	744,45	849,47	65,81	0,103

Из таблицы видно, что работа перехода ад-атомов никеля из ДЭС на поверхность катода при ЛСО в центре ОТВ в среднем уменьшается в 2,5 раза. Данное обстоятельство, наряду с пандематорными силами и увеличением энергии ад-атомов, объясняет локальное (в зоне действия лазерного луча) электроосаждение металлов.

6.3. Формирование аксиальной текстуры при электрокристаллизации металлов

Современные требования к металлическим покрытиям и пленкам приводят к созданию функциональных материалов с прогнозируемыми физическими свойствами, многие из которых являются структурночувствительными и зависят от типа кристаллической решетки, размера кристаллитов, их ориентировке в пространстве. При этом большое внимание уделяется текстуре металлических пленок.

Условия электролитического осаждения способствуют образованию в пленках преимущественной ориентации кристаллитов [354]. Кристаллиты растут таким образом, что одна из их граней располагается перпендикулярно подложке или вдоль направления тока на катоде, при котором определенное кристаллографическое направление $[hkl]$ в большинстве кристаллитов перпендикулярно подложке. Линия пересечения таких граней представляет ось аксиальной текстуры. В зависимости от условий осаждения ею может быть одна или несколько кристаллографических осей [116].

Реальное металлическое покрытие состоит из многих кристаллитов, однотипно построенных, но по-разному ориентированных в пространстве. При некоторых условиях образования поликристаллического тела и его последующей обработки возможно возникновение определенной ориентации кристаллов (текстуры). При этом кристаллиты выстраиваются так, что в расположении их элементарных кристаллографических ячеек наступает относительный общий порядок. Одно из кристаллографических направлений

многих кристаллов становится параллельным некоторому общему направлению, которое называется осью текстуры. В поликристаллическом теле может быть одновременно несколько различных ориентировок кристаллитов. В этом случае для каждой группы кристаллитов будет существовать своя ось текстуры [368]. Возникновение текстур может быть обусловлено разными причинами. В соответствии с этим возникают текстуры роста, деформации, текстуры рекристаллизации. Согласно Китайгородскому [369], в случае кристаллических зерен различаются: а) аксиальная текстура, т.е. наличие предпочтительного направления для одного из трансляционных векторов; б) плоская текстура - наличие предпочтительной плоскости для одного из векторов; в) полная текстура, т.е. плоская текстура с дополнительным предпочтительным направлением в этой плоскости для второго трансляционного вектора.

В электролитических пленках чаще всего встречаются аксиальные текстуры роста [354]. Текстура электролитических пленок в значительной мере определяет механические, электрические и магнитные свойства. При исследовании предпочтительных ориентировок в гальванических пленках можно получить информацию о реальных перенапряжениях осаждения, а в некоторых случаях - о механизме электроосаждения. На текстуру электролитического осадка влияют ориентирующее действие катода, направленные силы приложенного электрического поля и условия в электролитической ванне [370]. Наблюдаемые кристаллические ориентировки электролитических пленок, в зависимости от условий осаждения, очень многообразны, и их систематизация представляет большие трудности. Долгое время вопрос определения предпочтительной ориентации при электроосаждении был основным при изучении зависимости текстур от условий осаждения. В дальнейшем большое внимание уделялось также исследованию механизма развития текстур в металлических пленках [370-374]. В работе [273] делается вывод, что осью текстуры при электролитическом осаждении никеля является направление более быстрого

роста кристаллитов. Скорость же их роста определяется главным образом величиной плотности тока, которая, в свою очередь, характеризует количество металла, выделяющегося в единицу времени на единице поверхности катода. При более высоких плотностях тока скорость осаждения больше и создаются условия для роста граней с меньшей поверхностной энергией. Однако образование текстуры с осью $[110]$ при низких плотностях тока не может объяснить данный механизм возникновения ориентации. Основными факторами, влияющими на процесс роста пленок, являются скорость поступления катионов через диффузный слой к поверхности катода, толщина этого слоя, скорость разряда катионов, наличие на поверхности катода адсорбционных слоев. Когда скорость доставки ионов металла к катоду больше скорости их разряда, пленки растут таким образом, что грани с наиболее плотной упаковкой атомов (грани низких индексов) располагаются параллельно поверхности подложки. Если же скорость доставки ионов к катоду недостаточна, прикатодный слой обедняется ионами разряжающихся металлов, и кристаллы в осадке растут так, что наиболее плотноупакованные плоскости располагаются перпендикулярно поверхности катода.

Процесс геометрического отбора в растущем агрегате кристаллов и теория геометрического отбора описаны в работах [371, 372]. Показано, что при условиях, когда фронт роста осадка неустойчив, скорость подвода вещества больше к выступающим вершинам зерен, поэтому они растут быстрее других, в результате образуются текстуры, осью которых является направление наиболее длинной пространственной диагонали кристалла. В условиях устойчивости (например, когда микрораспределение тока определяется доставкой электронов через твердую фазу к границе раздела пленок - расплав), наиболее быстро растут самые углубленные участки покрытия. В результате развиваются текстуры, осью которых является направление от центра кристалла к ближайшей его грани; в ГЦК решетке такими плоскостями являются плоскости $\{111\}$, т.е. образуется текстура с

осью [111]. Однако теория геометрического отбора не может объяснить возникновение основной текстуры (текстуры роста) с увеличением толщины осадка, так как она предполагает, что зарождение кристаллов происходит на основе, а в процессе роста увеличивается лишь их размер. Следовательно, теорией геометрического отбора можно объяснить формирование текстуры столбчатых пленок. В настоящее время в ряде публикаций ориентация кристаллитов связывается с работой образования двумерных зародышей кристаллографических граней на поверхности катода [373, 374]. Для той грани решетки, для которой работа образования двумерных зародышей наименьшая, скорость образования двумерных зародышей наибольшая, т.е. данная грань будет определять преимущественную ориентацию кристалла.

В работе [353] предложен механизм образования текстуры в электролитических покрытиях, согласно которому, текстурирование происходит посредством аккомодационного укрупнения зерен (субзерен) основного текстурного компонента за счет их коалесценции, а также за счет коалесценции соседних зерен основного и других компонентов текстуры с исчезновением разделяющих их границ по мере роста электролитического осадка. Данный механизм может объяснить формирование текстуры крупнокристаллического осадка, в котором крупные зерна состоят из субзерен. Однако этот механизм не может объяснить формирование текстуры мелкодисперсного осадка, состоящего из «блоков-кристаллитов».

В работе [354] разработана термодинамическая модель текстурообразования электролитических покрытий. Определяющими факторами процесса формирования текстуры являются термодинамические факторы: на стадии образования зародышей основного текстурного компонента – зернограничная энергия (при мелкокристаллической структуре беспорядочного компонента) или поверхностная энергия (при крупнокристаллической структуре), от соотношения которых зависит ось текстуры, а на стадии роста зерен основного текстурного компонента – объемная энергия, влияющая на степень совершенства текстуры.

Большинство работ [368-374], по теории текстурообразования в электроосажденных пленках, так или иначе связаны с [349], которая позволяет предсказать условия, при которых можно ожидать появление текстуры с заданным направлением. Главным положением этой теории является то, что основным фактором, определяющим ось преимущественной ориентации, является перенапряжение кристаллизации. Так как при электроосаждении перенапряжение кристаллизации эквивалентно пересыщению, то перенапряжение кристаллизации определяет тип двумерного зародыша, который образуется при соответствующих условиях кристаллизации. Отсюда следует, что основным положением теории является то, что двумерный зародыш определяет аксиальную текстуру, которая не изменяется при дальнейшем росте пленки.

Однако проведенные нами исследования аксиальной текстуры электроосажденных пленок никеля и меди показали, что их текстура не постоянна, а меняется в зависимости от толщины пленки при прочих равных условиях получения [375]. Использовали режимы электроосаждения на постоянном и импульсном токе, в которых средняя плотность тока (j) поддерживалась равной $0,5 \text{ А/дм}^2$ для никелирования и 4 А/дм^2 для получения пленок меди. Стоит отметить, что получаемые пленки имели столбчатую структуру в поперечном сечении. На рис.6.9 и 6.10 приведены соответствующие текстурограммы для пленок никеля и меди, полученных на постоянном токе, снятые при различных толщинах.

Из текстурограмм видно, что для всех металлов происходит изменение текстуры, причем наблюдается следующая закономерность: чем меньше толщина металлической пленки, тем текстура имеет большие кристаллографические индексы $[hkl]$, с увеличением толщины – кристаллографические индексы направлений имеют меньшие значения. В таблице 6.7 приведены результаты исследования аксиальной текстуры пленок никеля и меди в зависимости от их толщины.

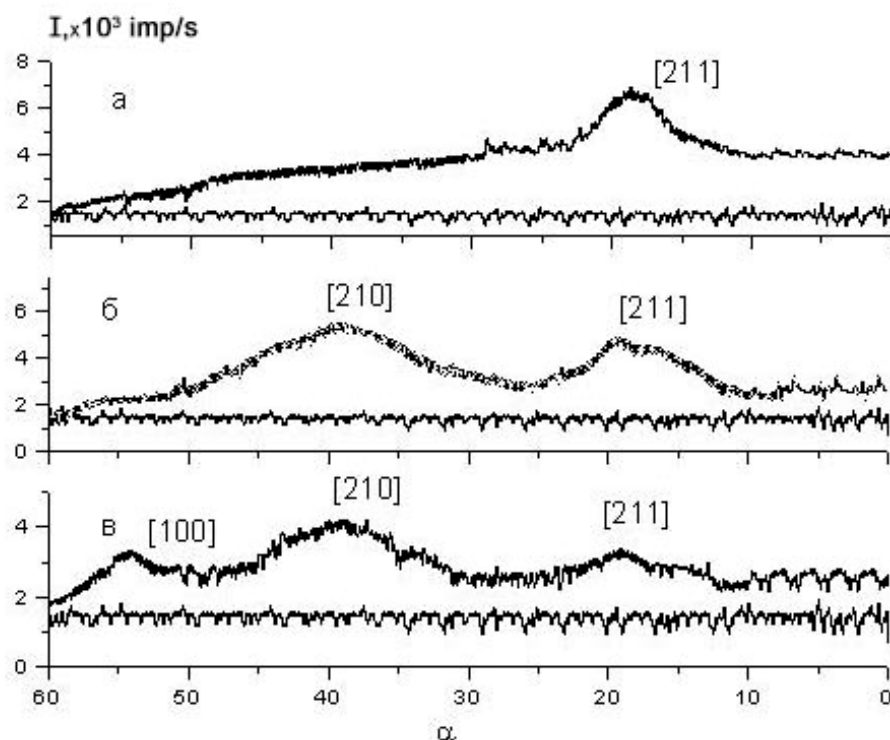


Рис. 6.9. Изменение аксиальной текстуры никелевых пленок, полученных импульсным током в зависимости от их толщины в процессе роста: а – 0,5 мкм; б – 10 мкм; в – 20 мкм.

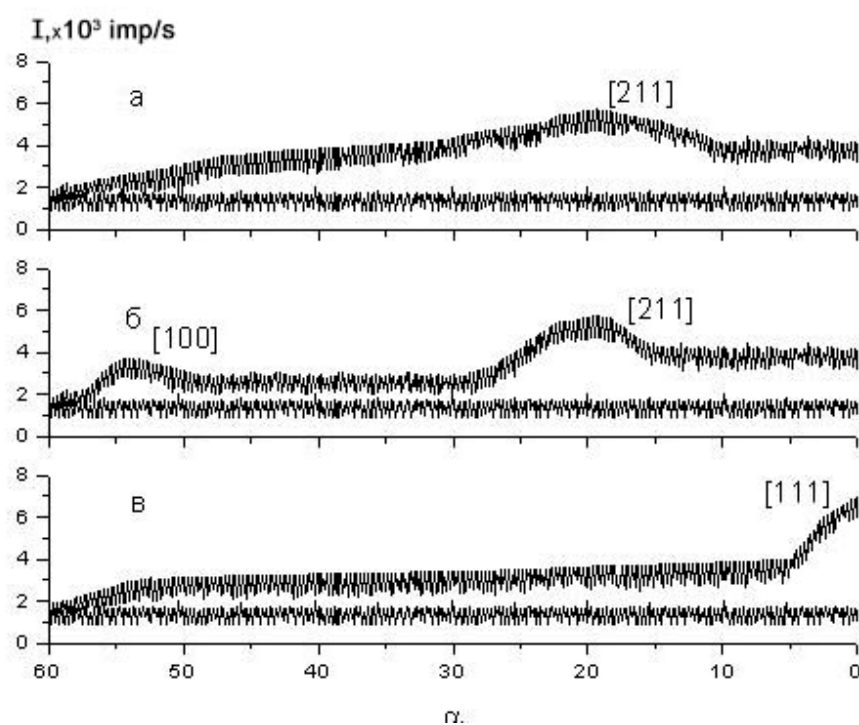


Рис. 6.10. Изменение аксиальной текстуры медных пленок, полученных на постоянном токе в зависимости от их толщины в процессе роста:

а – 0,5 мкм; б – 1 мкм; в – 20 мкм.

Изменение текстуры пленок никеля и меди в зависимости от их
толщины

		Кристаллографические индексы [hkl]				
толщина		Режим	0,5мкм	1мкм	10мкм	20мкм
Металл	Ni	постоянный	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]
		импульсный	[211]	[211]	[211]+[210]	[211]+[210]+[100]
	Cu	постоянный	[211]	[211]+[100]	[211]+[100]+[111]	[111]
		импульсный	[211]	[211]	[211]+[100]	[111]+[100]

На рис. 6.11. показаны электронограммы, полученные на отражение пленок никеля, имеющие разную толщину. Пленки получали на импульсном токе: $j=0,5\text{А/дм}^2$, $f=100\text{Гц}$, $Q=16$.

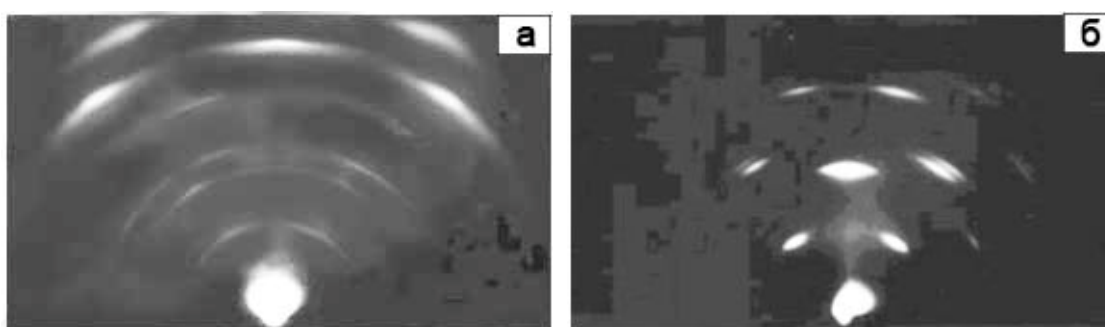


Рис. 6.11. . Микроэлектронограммы пленок никеля:

а – толщина покрытия 100нм, текстура [211];

б – толщина покрытия 10мкм, текстура [110].

На микроэлектронограммах пленок никеля толщиной 100нм (рис. 6.11а), рефлексy соответствуют текстуре [211], в то время как, для пленок толщиной 10 мкм (рис.6.11б) – рефлексy от текстур [110]. Причем рефлексy от [110] свидетельствуют, что степень совершенства текстуры осадков никеля увеличивается. Полученные нами результаты плохо согласуются с работой [128], в которой аксиальная текстура остается неизменной в процессе роста. В наших экспериментах наблюдалось вырождение текстуры начальных стадий в текстуру роста.

Для прогнозирования текстуры в пленках следует решать две задачи: определение текстуры зародыша на чужеродной или собственной подложке и текстуры роста. Первая задача решается путем определения относительной вероятности образования зародышей, имеющих определенную кристаллографическую ориентацию $[hkl]$. В работе [116] нами было показано, что при перенапряжении катода 0,5В, что соответствует вышесказанным условиям осаждения, выше вероятность зарождения двумерных зародышей, ориентированных в кристаллографических направлениях с большими индексами, например $[210]$ и $[211]$, т.е с наименьшей работой перехода ад-атома из ДЭС на подложку.

Для нахождения вероятности образования зародышей, имеющих определенную кристаллографическую ориентацию $[hkl]$, необходимо знать работу разрыва связи между соседними атомами. В [323] работа разрыва связей между ближайшими соседними атомами рассчитывалась через удельные краевые энергии определенных ребер. В предыдущих расчетах, мы использовали энергию сублимации, представляя процесс электрокристаллизации, как конденсацию из пара [116]. Однако недостатком этих расчетов является то, что не был учтен потенциал на подложке, который увеличивает энергию связи.

В таблице 6.8 приведены значения энергии связи при различных перенапряжениях ад-атомов никеля, железа, цинка и меди с медной подложкой для некоторых кристаллографических направлений $[hkl]$ и соответствующих им плоскостей (hkl) . Из таблицы 6.8 видно, что энергия связи растет с увеличением кристаллографических индексов $[hkl]$. Из этого следует, что работа образования зародыша, имеющего ориентацию с большими кристаллографическими индексами, меньше и, следовательно, вероятность формирования аксиальной текстуры с большими кристаллографическими индексами $[hkl]$ больше. В таблице 6.9 приведены результаты расчета работы образования для разных кристаллографических направлений, рассчитанные по выражению (6.5).

Таблица 6.8

Энергии связи атомов никеля, железа, цинка и меди с медной подложкой для разных перенапряжений на плоскостях (200), (220) и (111)

Элемент	η , В	ΔE , эВ		
		[111], (111)	[100], (200)	[110], (220)
Ni	0	1,73	2,01	2,37
	0,3	5,84	6,79	8,15
	0,5	8,67	10,9	12,27
Fe	0	1,41	1,62	1,99
	0,2	3,26	3,74	4,56
	0,3	4,89	5,62	6,81
Zn	0	1,62	1,89	2,36
	0,2	3,82	4,39	5,45
	0,4	6,54	7,51	9,24
Cu	0	1,97	2,32	2,92
	0,1	3,67	4,27	5,31
	0,2	5,87	6,74	8,22

Таблица 6.9

Работа образования для разных кристаллографических направлений

Элемент	η , В	[hkl]	ΔS , Дж/(моль К)	$A \times 10^{19}$, Дж
Ni	0,3	[111]	171,06	0,75
		[100]	158,21	0,64
		[110]	145,38	0,54
	0,5	[111]	164,91	0,42
		[100]	152,69	0,35
		[110]	140,08	0,31
Cu	0,1	[111]	188,57	2,72
		[100]	177,38	2,41
		[110]	162,74	2,03
	0,2	[111]	184,26	1,31
		[100]	172,14	1,13
		[110]	159,62	0,98

Эти результаты хорошо согласуются с экспериментами по исследованию текстуры пленок никеля и меди (рис. 6.9 и 6.10). Существующая на данный момент теория образования текстуры удовлетворительно согласуется с экспериментом только для начальных стадий электрокристаллизации. В дальнейшем процессе роста пленки происходит изменение аксиальной текстуры в сторону уменьшения кристаллографических индексов.

6.4. Выводы к разделу 6

По результатам расчетов и исследований, представленных в этом разделе, можно сделать следующие выводы:

1. Рассчитана работа перехода ад-атомов из ДЭС на поверхность подложек Ni и Cu. Показано, что с увеличением перенапряжения катода работа уменьшается.

2. Исследовано поведение ад-атомов при переходе на атомношероховатую поверхность. Показано, что при наличии трех ближайших соседей значение работы перехода уменьшается для меди (0,1В) от $2,41 \times 10^{-19}$ Дж до $0,29 \times 10^{-19}$ Дж.

3. Применение ЛСО приводит к уменьшению работы перехода в 2,5 раза. Данное обстоятельство объясняет локальное (в зоне действия лазерного луча) электроосаждение металлов.

4. Исследовано специфическое поведение аксиальной текстуры металлических пленок. Показано, что с увеличением толщины пленки формируется аксиальная текстура с меньшими кристаллографическими индексами.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [116, 281, 364, 375] и апробированы на конференциях [363, 365, 366, 367].

РАЗДЕЛ 7

КИНЕТИКА РОСТА, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК

7.1. Типы пленочных структур

Все электроосажденные пленки, одного металла, по своей структуре можно разделить на три вида, в порядке неравновесности условий получения. Пленки с глобулярной (блочной) структурой, со столбчатым типом кристаллической структуры и многослойные структуры [59, 62, 119, 268-276]. Отдельно стоят бинарные электроосажденные пленки, где формирование структуры определяется преимущественным или совместным осаждением того или иного компонента, особенно это касается формирования слоистых структур. Кроме того, формирование определенного типа кристаллической структуры связано с различием механизмов роста. На данный момент известны три основных модели роста [328]:

1. Островковый механизм роста по модели Фольмера-Вебера. Островковый рост по механизму Фольмера-Вебера соответствует ситуации, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трёхмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.

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

3. Механизм роста по модели Странского-Крастанова. Послойный – островковый рост по механизму Странского-Крастанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым ростом. После

завершения формирования двумерного слоя идет рост трехмерных островков. Природа и толщина двумерного слоя (часто называемого слоем Странского-Крастанова) зависят от конкретного случая. Например, этот слой может быть поверхностной реконструкцией с субмонослойным покрытием адсорбата или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев.

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

Поэтому исследования отдельного вида структуры и установления условий его формирования позволяет получить информацию об отдельных свойствах каждого вида электроосажденных пленок материалов, и приблизить решение главной задачи – формирование электроосажденных пленок и покрытий с заданным комплексом свойств.

Скорость нормального роста пленки (u) при электрокристаллизации металлов можно определить из закона Фарадея и уравнения замедленного разряда [300]:

$$u = \frac{A}{Fz\rho} (BT) j_0 e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}}, \quad (7.1)$$

где A и ρ – атомная масса и плотность вещества, кристаллизующегося на катоде; F – постоянная Фарадея; z – валентность, разряжающихся ионов; j_0 – плотность тока обмена; α – коэффициент переноса; η – перенапряжение; BT – выход по току металла.

В таблице 7.1 приведены значения нормальной скорости роста, рассчитанные по формуле (7.1), для электрокристаллизации некоторых металлов при различных условиях электроосаждения.

Таблица 7.1

Значения нормальной скорости роста при электроосаждении для некоторых металлов при различных условиях электроосаждения

Металл	Вид тока	υ, мкм/ч (ВТ,%)			
		$j=50\text{A/m}^2$	$j=75\text{A/m}^2$	$j=100\text{A/m}^2$	$j=150\text{A/m}^2$
Cu	постоянный	6,32(95%)	9,18(92%)	11,98(90%)	17,37(87%)
	импульсный	5,65(85%)	7,78(78%)	9,85(72%)	13,78(69%)
Ni	постоянный	5,78(94%)	8,31(90%)	10,95(89%)	15,68(85%)
	импульсный	4,98(81%)	6,82(74%)	8,49(69%)	11,44(62%)
Fe	постоянный	6,34(95%)	9,31(93%)	12,01(90%)	17,21(86%)
	импульсный	5,74(86%)	7,81(78%)	9,47(71%)	12,61(63%)
Co	постоянный	5,80(94%)	8,42(91%)	11,11(90%)	16,29(88%)
	импульсный	4,87(79%)	6,76(73%)	8,64(70%)	11,85(64%)
Zn	постоянный	7,82(91%)	11,61(90%)	15,30(89%)	22,43(87%)
	импульсный	7,22(84%)	10,57(82%)	12,72(74%)	16,76(65%)

7.2. Пленки с глобулярным типом кристаллической структуры

Глобулярные структуры в электроосажденных пленках формируются, как правило, при небольших перенапряжениях, порядка десятков милливольт. На рис.7.1. показана характерная глобулярная структура.

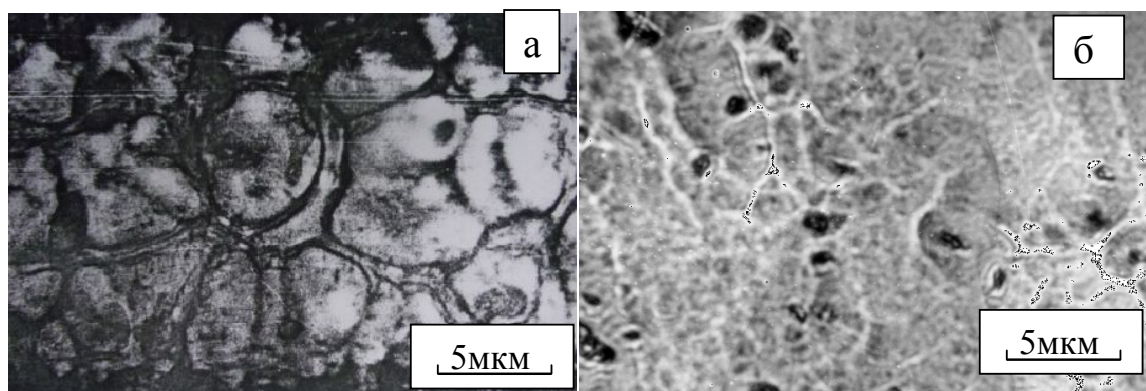


Рис. 7.1. Глобулярная структура медной пленки:

а – структура в поперечном сечении; б – фотография поверхности.

При таких перенапряжениях для описания процесса кристаллизации возможно использование макроскопических представлений, согласно которым образование зародышей определяется разностью энтропий (6.5). В работе [349] показано, что образование трехмерных зародышей связано с глобулярной структурой пленки. Теоретические и экспериментальные исследования нуклеации показали, что при перенапряжении порядка нескольких десятков милливольт скорость зародышеобразования небольшая и составляет $10^{11} \div 10^{13} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (табл.3.2). Формирование глобулярной кристаллической структуры можно объяснить островковым механизмом роста по модели Фольмера-Вебера (рис.7.2).

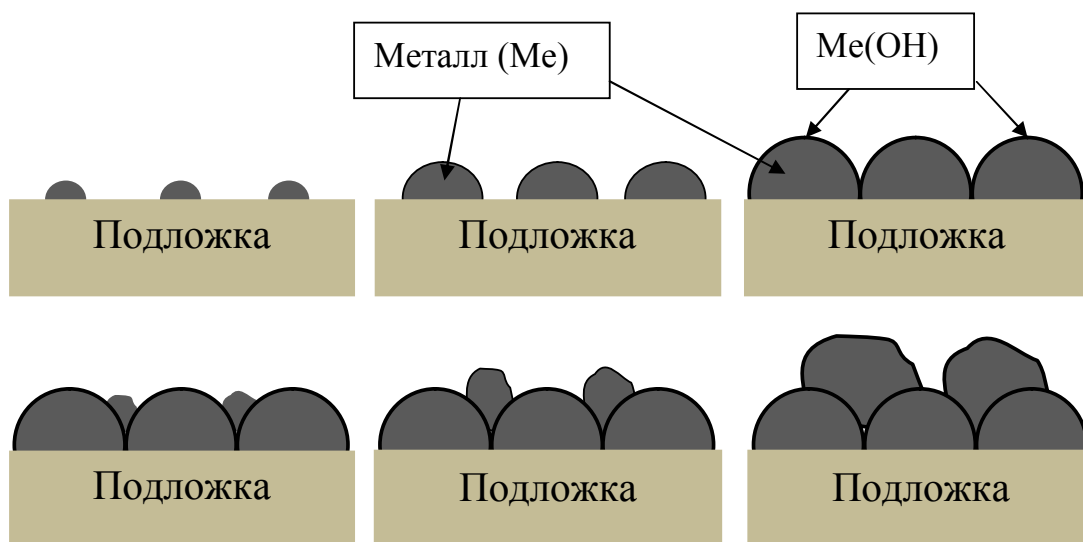


Рис. 7.2. Формирование глобулярной кристаллической структуры в электроосажденных пленках по механизму Фольмера-Вебера

Подтверждением данной модели служат исследования начальных стадий разрастания островков на поверхности катода. На рис. 7.3 приведены фотографии островков при электроосаждении никеля.

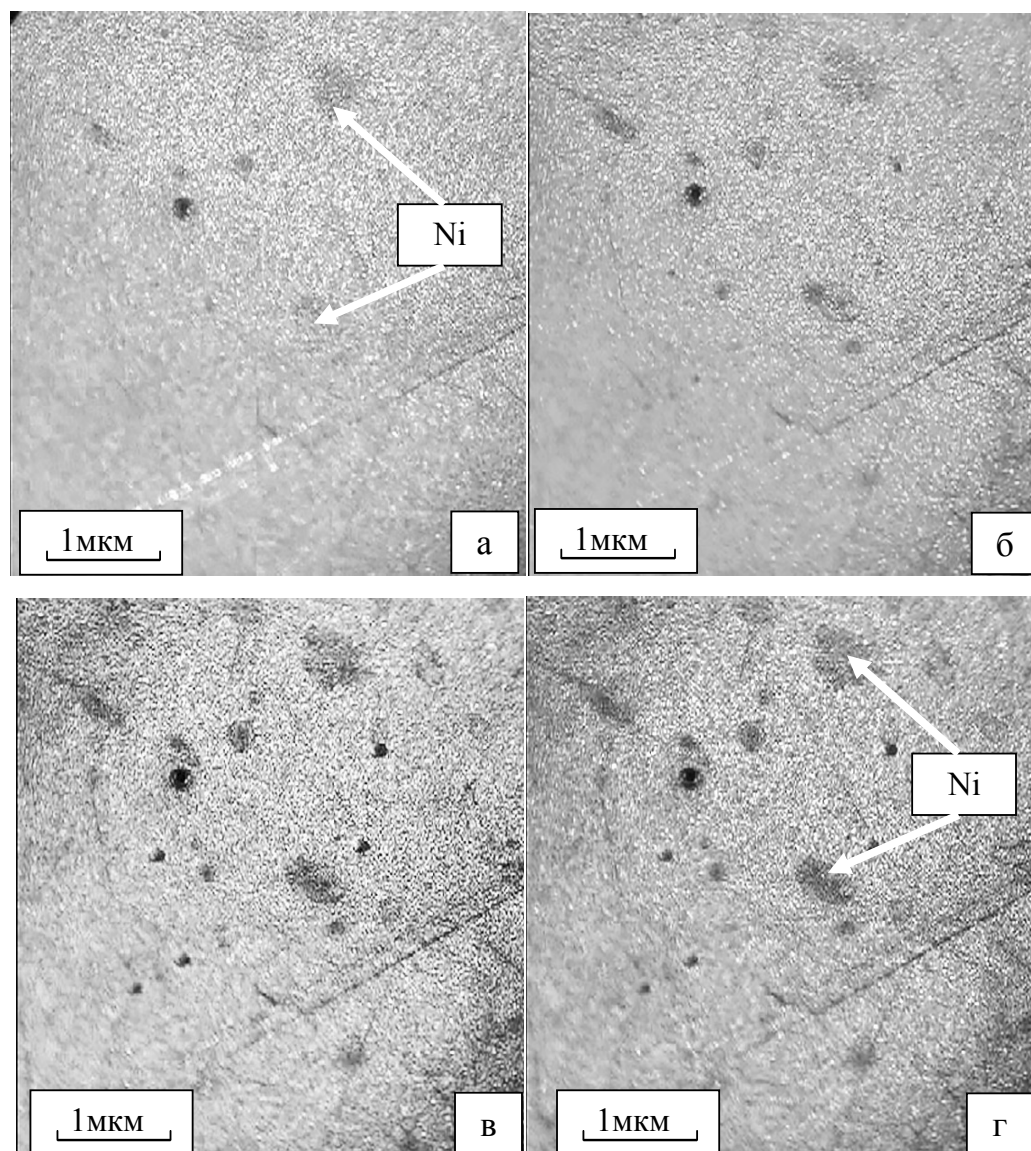


Рис. 7.3. Фотографии начальных стадий осаждения никеля на поверхности медной подложки с использованием постоянного тока (0,06В):
а – 10с; б – 20с; в – 30с; г – 40с.

Из фотографий видно, что за 40с островки никеля не сильно увеличились в размерах, однако их контрастность возросла, что свидетельствует об увеличении толщины слоя никеля. Для дальнейшего превращение островков в объемные глобулы необходимо чтобы, скорость зародышеобразования была малой. Это условие выполняются при малых перенапряжениях, когда скорость подвода ад-атомов ко всем граням достаточная для нормального их роста. Растущие грани обеспечиваются

необходимым количеством ад-атомов не только из раствора, но и за счет диффузии по поверхности. Такие условия способствуют равновесным условиям кристаллизации, что и приводит к формированию блоков мозаики с размерами: 300÷350 нм для кобальта (0,07В); 450÷500 нм для никеля (0,06В); 500÷600 нм для меди (0,06В). Кроме того, для таких пленок выполняется закон Бравэ [376], согласно которому кристалл, в равновесных условиях кристаллизации, ограняется плоскостями с малыми скоростями роста и исчезают те грани, которые имеют наибольшую скорость роста. На рис. 7.4 и 7.5 приведены дифрактограммы пленок меди и никеля с глобулярной структурой.

Из рисунков видно, что распределение интенсивностей линий на дифрактограммах, полученных от электроосажденных пленок близко к эталонным. Кроме того максимальная интенсивность полученная от плоскостей (111) соответствует закону Бравэ, хотя при зародышеобразовании более вероятным являются направления с большими кристаллографическими индексами, например, [210] или [211]. Однако в процессе равновесного роста, эти грани исчезают, а появляются плоскости с минимальной скоростью роста (111).

При электрокристаллизации на катоде всегда происходит выделение водорода, его количество растет с увеличением перенапряжения [59, 62, 65]. Водород выделяется в виде газа, пузырьки которого видны на рис.7.3. Кроме того водород может блокировать поверхность катода образуя пассивную пленку и внедряться в структуру растущей пленки. При внедрении его в пленку возможны различные места его расположения. При низких перенапряжениях водород в основном образует пассивную пленку, представляющую гидроксиды металлов [128]. Толщина этой пленки зависит от количества водорода, который образуется на катоде. При малых толщинах пассивной пленки, ад-атомы могут проникать через нее.

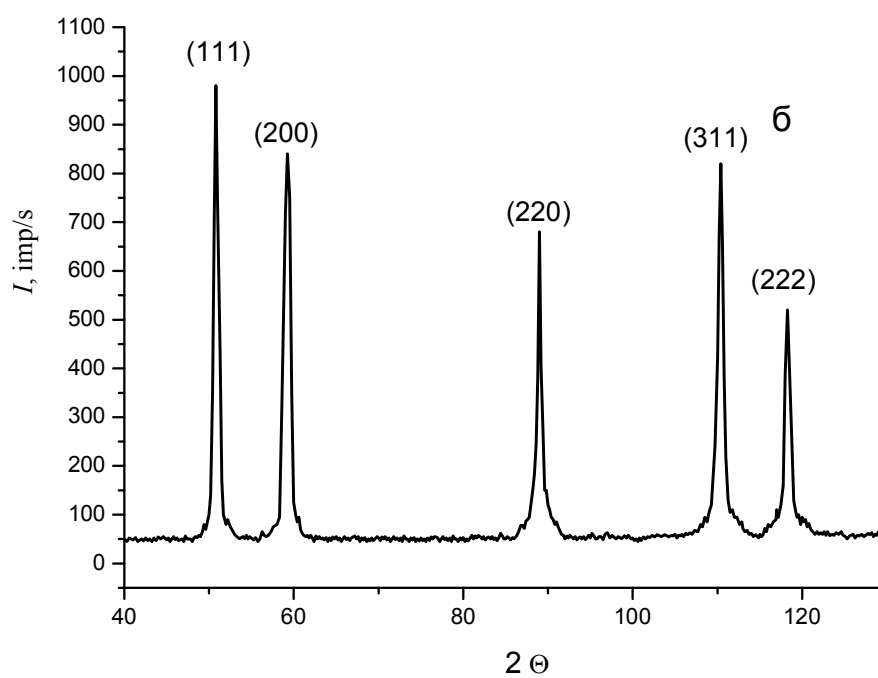
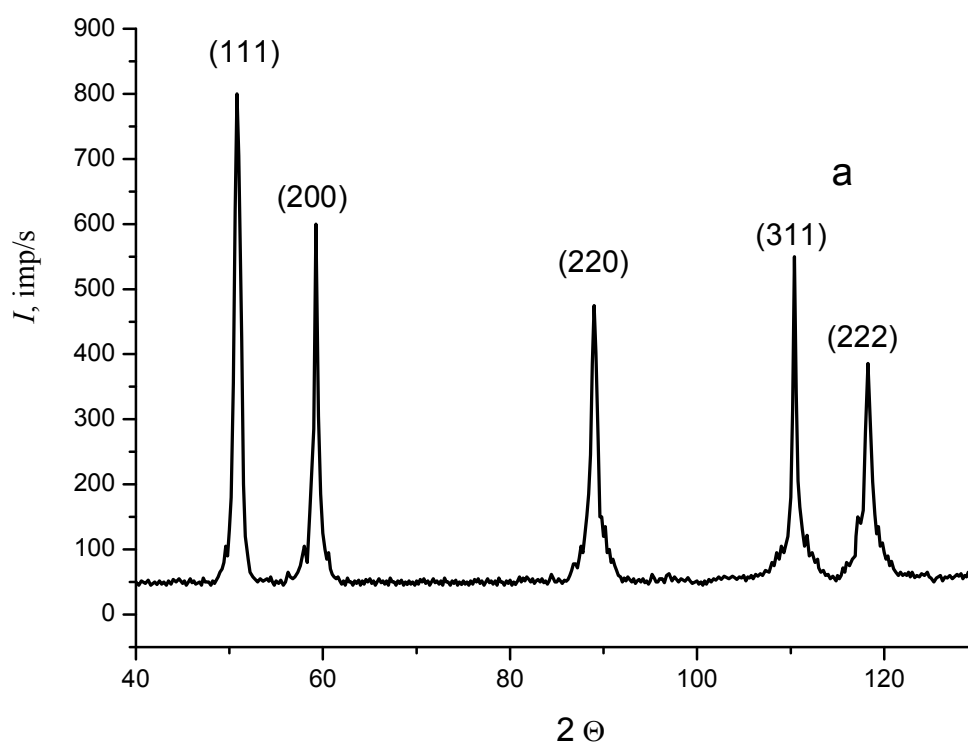


Рис. 7.4. Дифрактограммах пленок меди:
а – постоянный ток (0,06В); б – эталон.

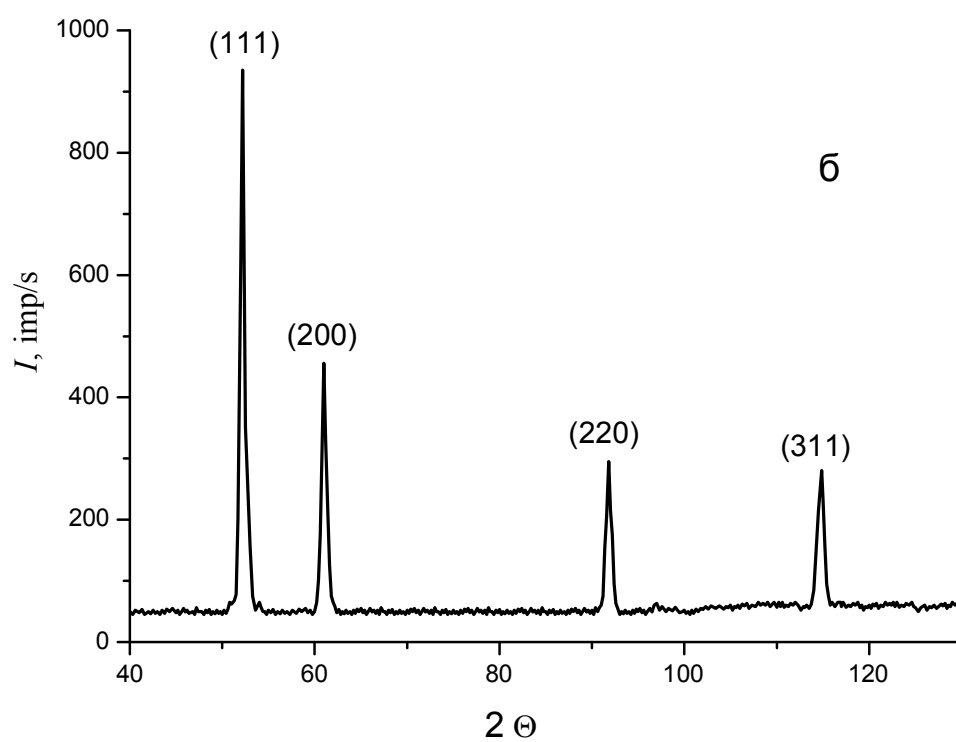
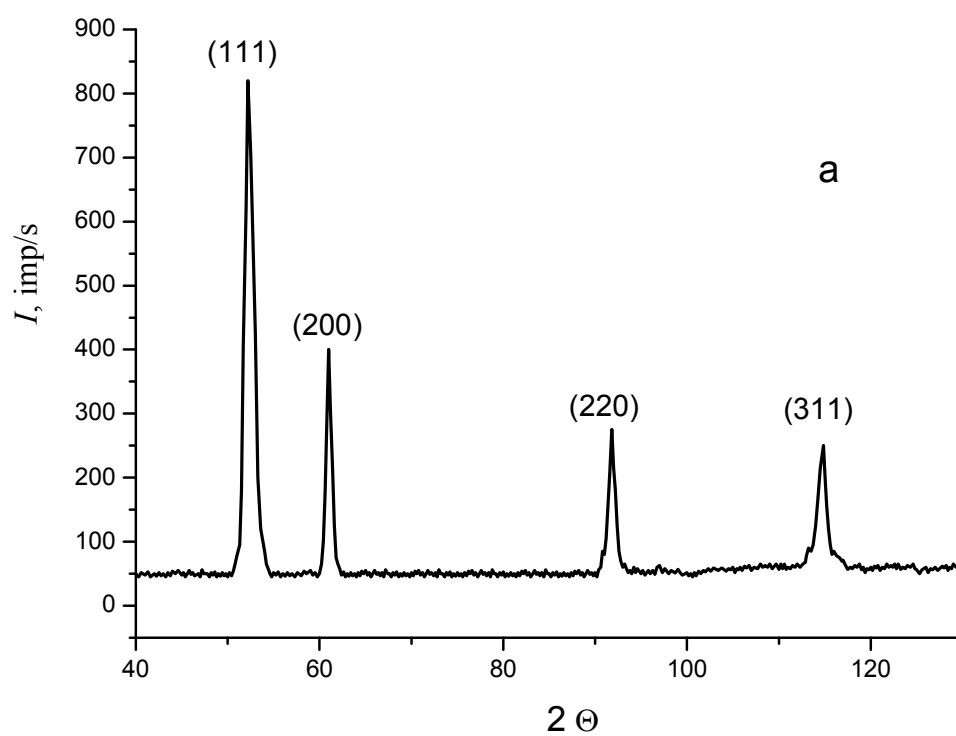


Рис. 7.5. Дифрактограммах пленок никеля:

а – постоянный ток (0,06В); б – эталон.

При росте кристаллитов, происходит и рост пассивной пленки. Наступает такой момент, когда энергии ад-атома уже не достаточно для проникновения через пассивную пленку и тогда происходит зарождение новых центров кристаллизации. На рис.7.2 показаны границы зерен, которые представляют собой гидроксиды металлов. Новые зародыше опять растут до образования новой пассивной пленки. Такой механизм образования глобулярной структуры возможен не только на постоянном токе, но и на импульсном биполярном токе, когда во время обратных импульсов перенапряжение спадает до 0 (рис. 7.6) [272, 377, 378].

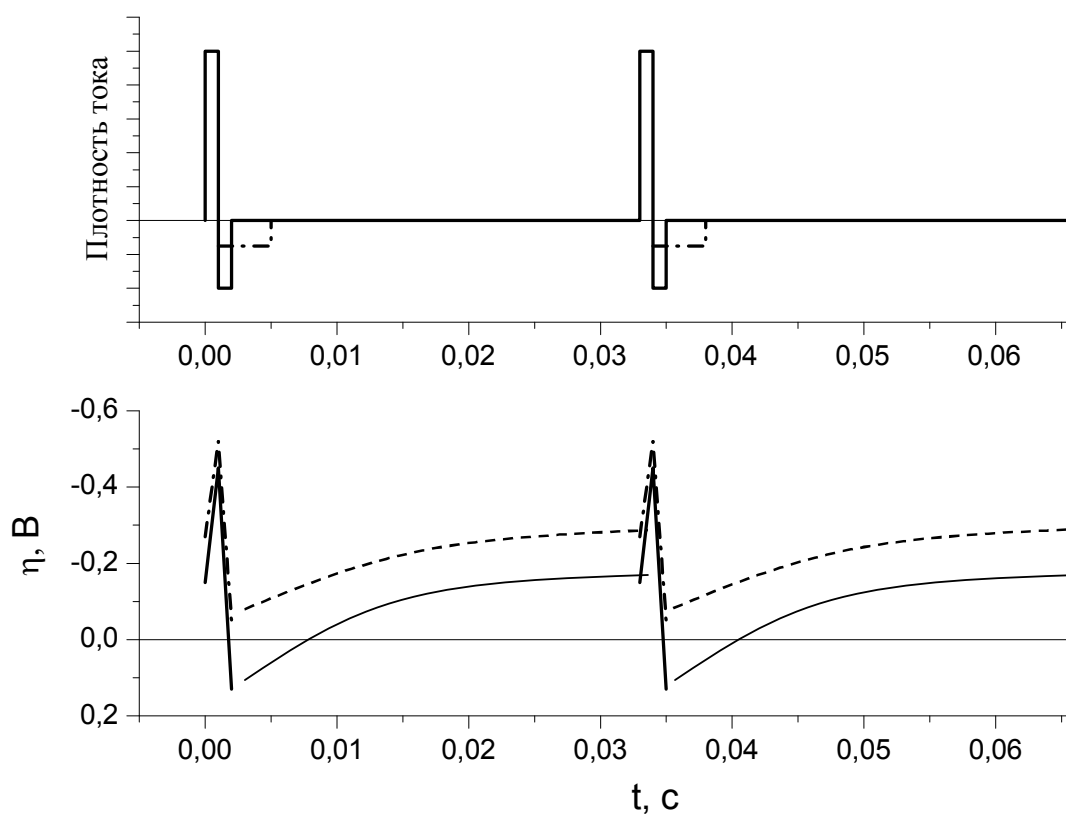


Рис. 7.6. Схематическое изображение биполярного импульсного тока (а) и зависимости изменения потенциала во времени за период (б):

- прям.: $f=30\text{Гц}$, $Q=32$; обрат.: $f=30\text{Гц}$, $Q=32$;
- - - - - прям.: $f=30\text{Гц}$, $Q=32$; обрат.: $f=30\text{Гц}$, $Q=8$.

Процесс формирования структуры пленок, когда значение потенциала за время обратного импульса тока спадает до положительных значений напоминает изотермический отжиг, так как структура становится более равновесной.

7.3. Пленки со столбчатым типом кристаллической структуры

Пленки со столбчатым типом кристаллической структуры, полученные методами электролитического осаждения, встречаются чаще всего [130]. Данные структуры получаются как на постоянном, так и на импульсном токе. На рис. 7.7 приведены наиболее характерные фотографии торцевых шлифов электроосажденных пленок.

Для формирования столбчатой кристаллической структуры необходимо чтобы скорость зародышеобразования была порядка $10^{13} \div 10^{15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Это достигается путем повышения перенапряжения, которое для различных электролитов достигает значения нескольких сотен милливольт. Образование столбчатой кристаллической структуры может быть объяснено послойным механизмом роста по модели Франка-Ван дер Мерве. Расчеты показали, что для ад-атомов Ni, Cu, Zn и Fe на смачиваемых, в том числе и на собственных подложках, значения энергии связи больше энергии ад-атомов. Согласно критериям устойчивости разработанными нами для микроскопической теории нуклеации, когда атомы пленки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом, при таких перенапряжениях наблюдается механизм прямого встраивания, который удовлетворяет требованиям послойного роста по механизму Франка-Ван дер Мерве.

В начале, на подложке появляются атомы вещества растущей пленки (рис. 7.8а). Их энергия связи достаточная чтобы они стали центрами формирования кристаллитов. Следующие ад-атомы будут адсорбироваться в местах с наименьшей работой перехода из ДЭС, которыми могут являться атомные шероховатости (табл. 7.2) (рис. 7.8б).

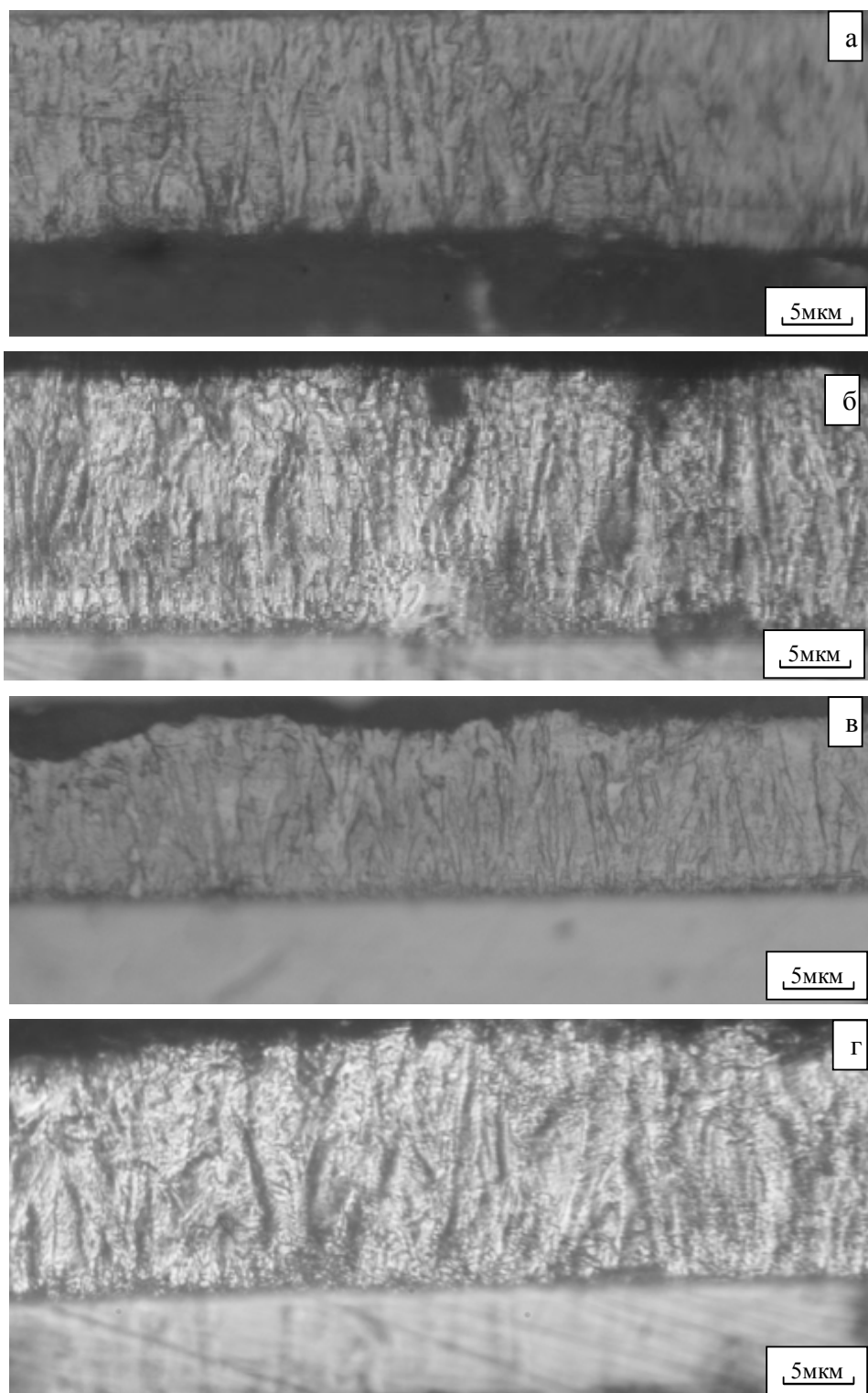


Рис. 7.7. Фотографии торцевых шлифов электроосажденных пленок:

а – Ni, постоянный ток, $\eta=0,2B$;

б – Cu, постоянный, $\eta=0,1B$;

в – Zn, постоянный, $\eta=0,14B$;

г – Zn, импульсный ток, $f=100$ Гц, $\Theta=2$.

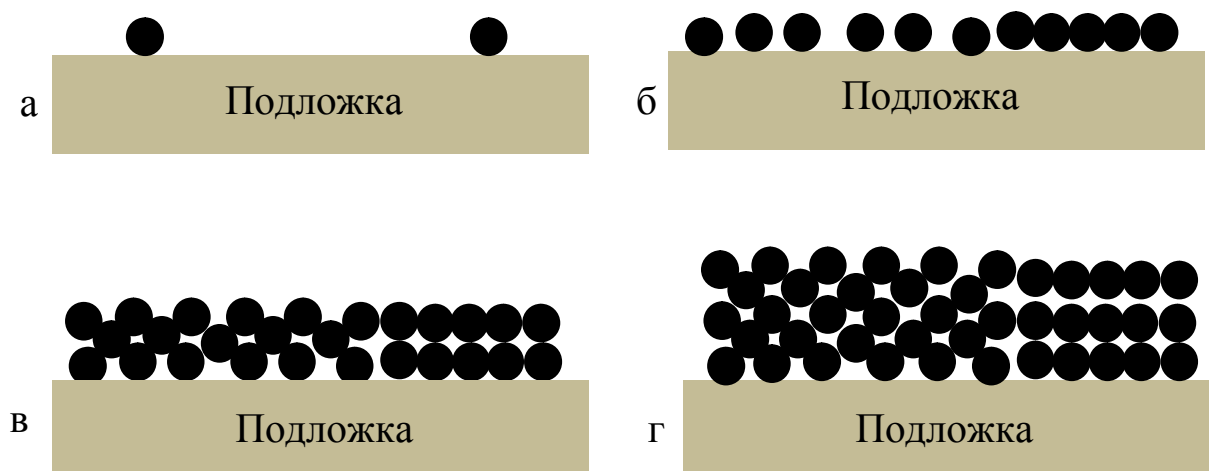


Рис. 7.8. Образование столбчатого вида кристаллической структуры по механизму Франка-Ван дер Мерве и границы между столбами

Данные условия кристаллизации способствуют высокой тангенциальной скорости разрастания кристаллитов. В результате их столкновения образуются некогерентные границы с углом разориентировки кристаллитов $5 \div 10^\circ$ (рис. 7.9). Дальнейший рост столбов происходит без образования новых центров, а послойным присоединением ад-атомов поступающих из ДЭС (рис. 7.8в, г).

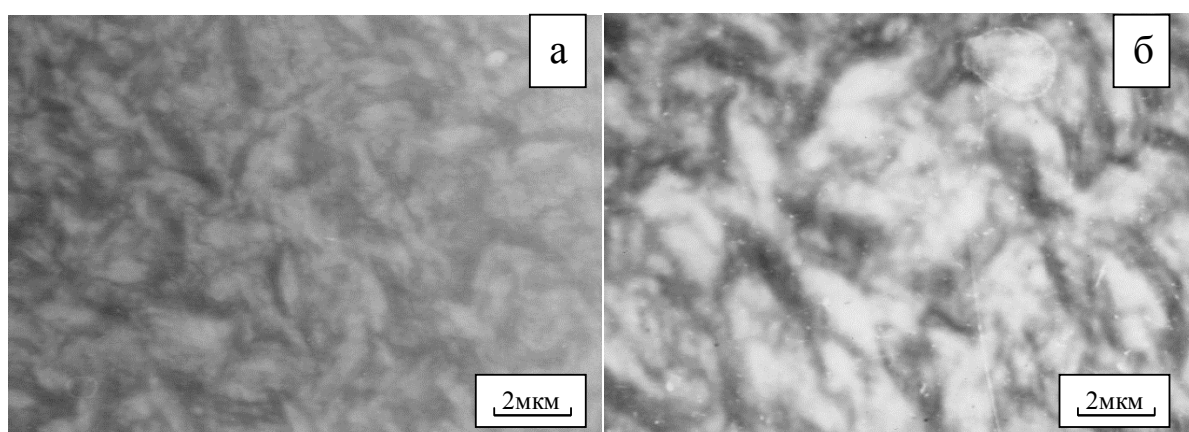


Рис. 7.9. Фотографии поверхности кобальта (а) и меди (б) со столбчатой кристаллической структурой

При потенциалах несколько сот милливольт, в электроосажденных пленках, со столбчатым типом кристаллической структуры, металлов Fe, Ni, Co обнаружено $0,07 \div 0,09$ вес.% содержания водорода. Эти значения существенно превышают содержания водорода ($0,005 \div 0,01$ вес.%) в пленках, полученных при меньших значениях перенапряжений при формировании глобулярной структурой. Атомы водорода, обладающие большой подвижностью [331] диффундируют по поверхности подложки из областей активного роста к периферии кристаллитов. Скапливаясь в больших количествах, на границах зерен водород образует гидроксиды металлов $Me(OH)$ [128]. Из-за малого содержания этих соединений в пленках методами рентгеноструктурного анализа они не были обнаружены и их идентификация затруднена. Кроме того, накоплении водорода на границе зерен и его диффузии в подложку в электроосажденных пленках обнаружено рядом других исследователей [379, 380].

В результате формируются пленки со столбчатым типом кристаллической структуры, которая представляет собой столбчатые зерна с текстурой [001] для ГПУ металлов и [111] для ГЦК металлов, с некогерентными границами. На рис. 7.10 приведены дифрактограммы пленок кобальта и никеля, имеющих столбчатый тип кристаллической структуры.

На приведенных дифрактограммах наблюдается перераспределение интенсивности линий по сравнению с эталоном, что говорит о возможной аксиальной текстуре. Для проверки наличия аксиальной текстуры в данных образцах были проведены исследования по методу Шульце [381]. На рис. 7.11 приведена текстурограмма никеля имеющего столбчатую структуру, с ярко выраженной аксиальной текстурой [111].

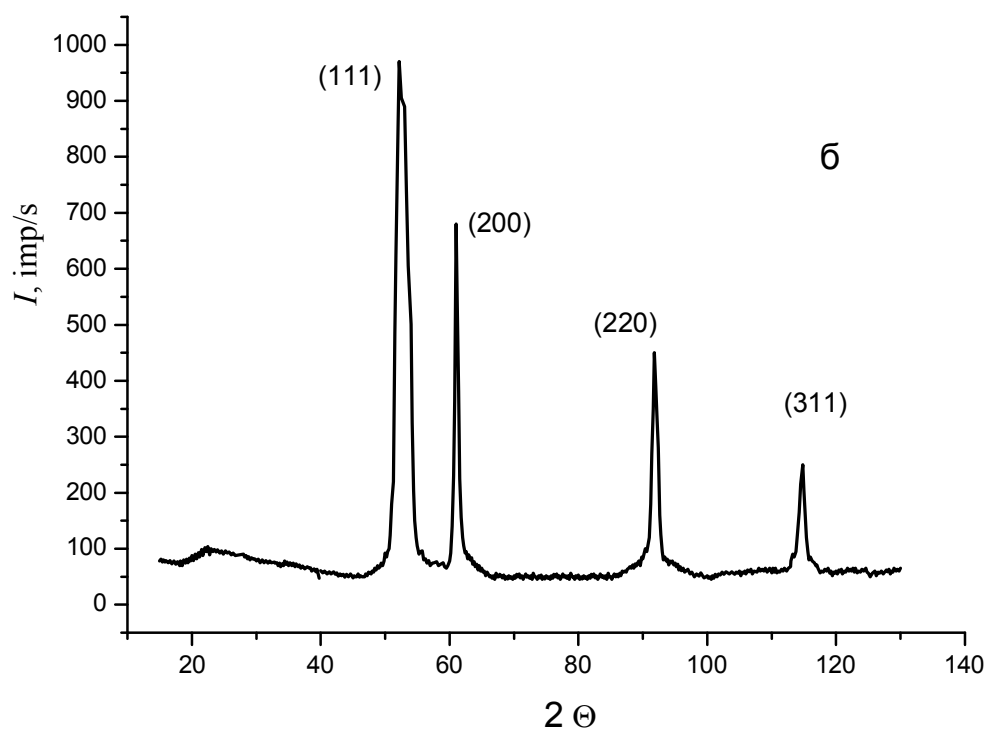
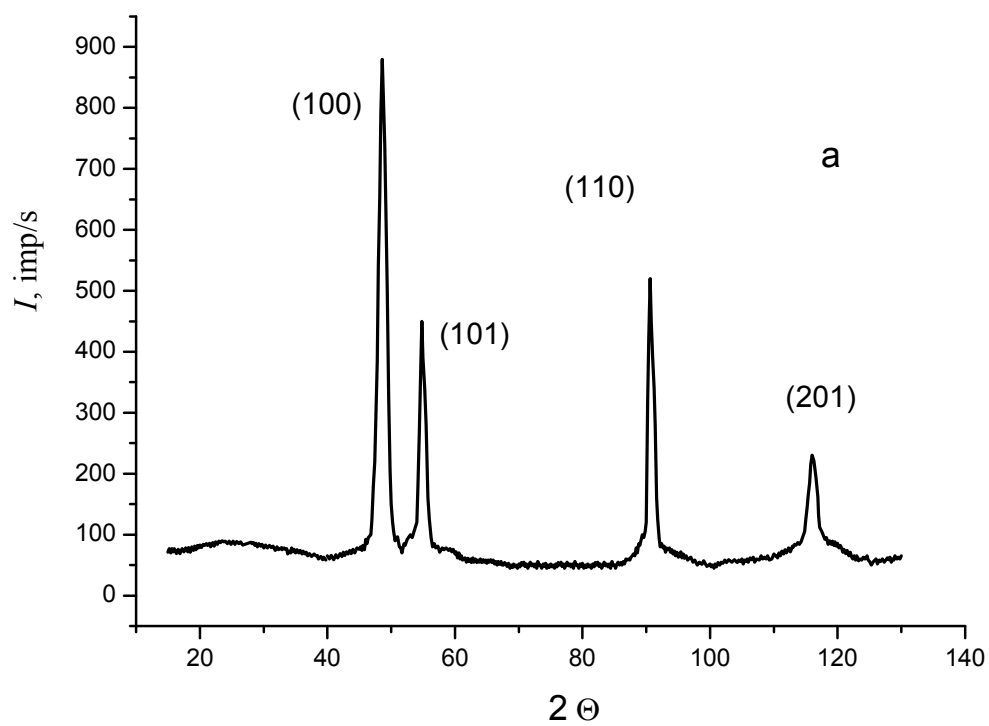


Рис. 7.10. Дифрактограммы пленок кобальта (а) и никеля (б), имеющих столбчатый тип кристаллической структуры

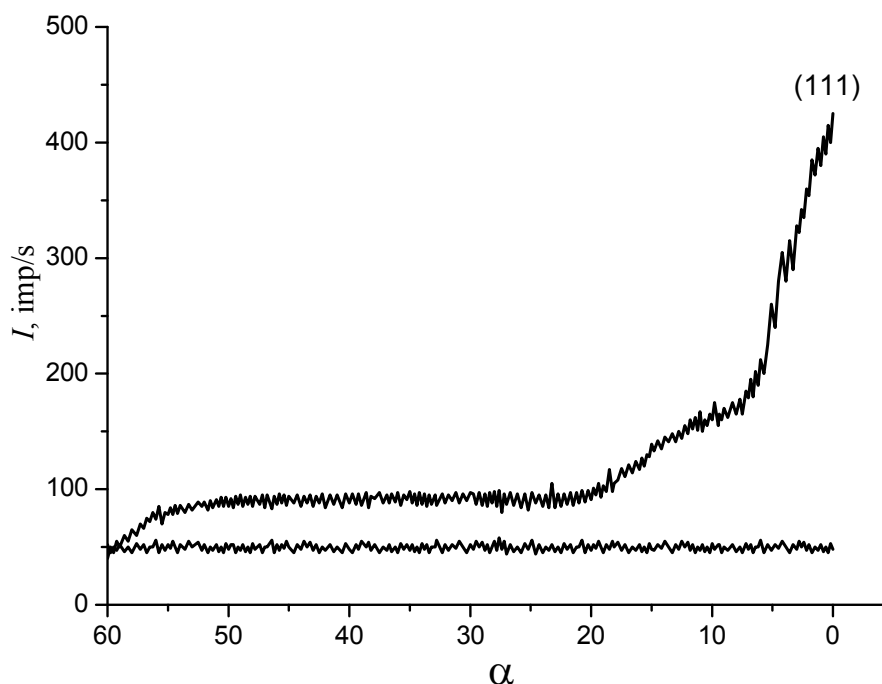


Рис. 7.11. Кривая текстурной записи интерференции $\{111\}$ никелевой пленки, полученной на постоянном токе $\eta=0,2\text{В}$; α – угол наклона образца

7.4. Пленки со слоистым типом кристаллической структуры

Пленки со слоистым типом кристаллической структуры методами электроосаждения получают для чистых металлов Ni, Zn, Fe, Co и некоторых других [59- 61]. Одним из критериев получения слоистых структур является высокие значения перенапряжения ($0,3\div 0,6\text{В}$) и растворы электролитов с определенным значениям pH. Образование слоистых структур, в первую очередь, связано с соосаждением водорода и образованием гидроксидов металлов $Me(OH)$. Однако повышение кислотности электролита (понижение pH) не всегда приводит к формированию слоистой структуры. С повышением перенапряжения, на постоянном токе, происходит увеличение выделения водорода на катоде и полученные пленки имеют «рыхлую» структуру. Образование слоистых структур, в этом случае, возможно с применением

импульсного тока [59, 62, 73, 119, 269-271, 382-386]. На рис.7.12 приведена характерная фотография торцевого шлифа со слоистой структурой.

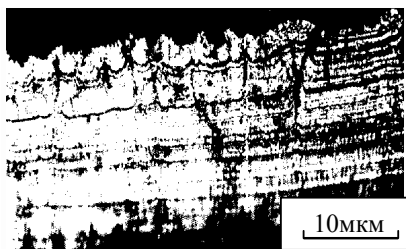


Рис. 7.12. Слоистая структура торцевого шлифа меди:

импульсный ток, $\eta=0,2$ В, $f=50$ Гц, $Q=32$.

Объяснение формирования слоистой структуры в электроосажденных пленках, возможно механизмом роста по модели Странского-Крастанова. Согласно этому механизму, рост пленки начинается с образования центров формирования будущих кристаллитов. При перенапряжениях на катоде больше 300мВ, наблюдается механизм прямого встраивания. Первые ад-атомы вещества растущей пленки, попавшие на подложку становятся центрами кристаллизации (рис.7.13 а). Следующие ад-атомы начинают адсорбироваться рядом с уже имеющимися центрами (рис. 7.13б). Скорость зародышеобразования, при этих условиях осаждения, составляет $10^{15} \div 10^{17}$ м⁻²с⁻¹. Все это способствует быстрому формированию двумерного слоя. Это этап полностью соответствует механизму Франка-Ван дер Мерве. Однако, водород, выделяющийся в большом количестве, не успевает диффундировать по поверхности катода и образует $Me(OH)$ по всей поверхности. Об этом говорит общее число водорода в пленках 0,1%весовых. О большом количестве выделяющегося водорода можно судить и по выходу по току металла (ВТ). Если при малых перенапряжениях (<100мВ) ВТ составляет 90÷95%, то применение импульсного тока, особенно с малыми частотами и большими скважностями, понижает этот показатель до 45÷50%. Выделяющийся водород способствует образованию слоя гидроксидов никеля, которые являются основным компонентом пассивирующей пленки.

Пока пассивная пленка тонкая, ад-атомы пробивают ее и продолжают рост металлической пленки отодвигая пассивную пленку. По мере роста пленки металла увеличивается и толщина пассивной пленки. Если энергии ад-атомов не хватает для проникновения через пассивную пленку, тогда происходит образования новых центров кристаллизации, которые разрастаются по вышеуказанному механизму.

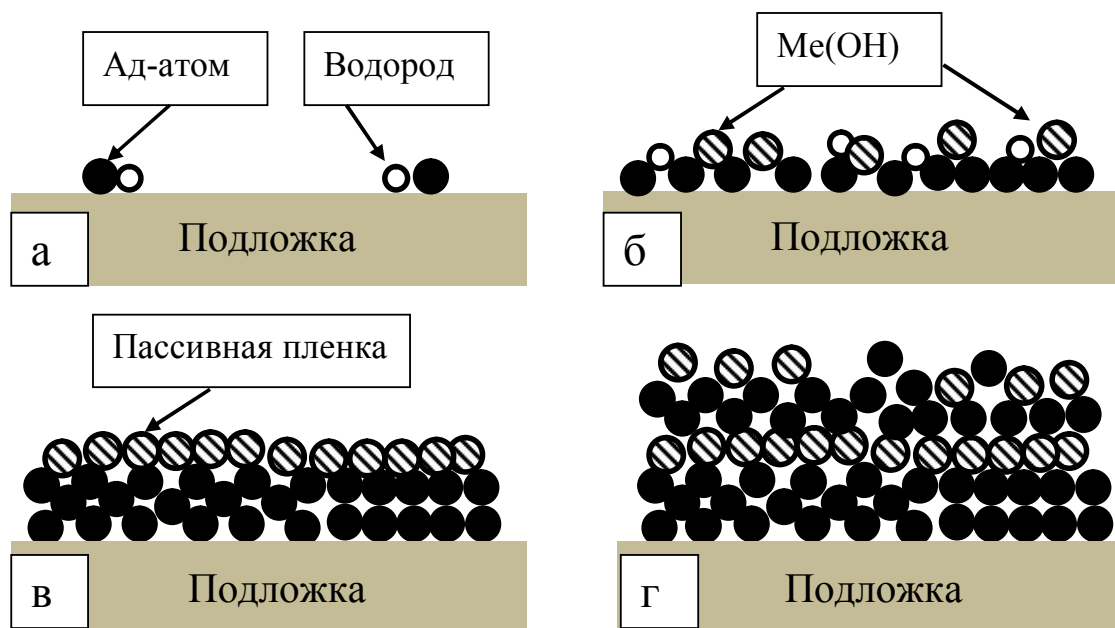


Рис. 7.13. Формирование слоистой структуры в электроосажденных пленках по механизму Странского-Крастанова

Зарождение на пассивных пленках, исходя из значений энергии связи, может происходить, как по диффузионному, так и по механизму прямого встраивания. В результате формируется слоистая структура по механизму Странского – Крастанова. Толщина слоев зависит от состава электролита, перенапряжения на катоде, температуры и некоторых других факторов.

Выше было сказано, что относительная вероятность образования зародышей (W_{hkl}) (рис.6.4) увеличивается с ростом кристаллографических индексов. Однако, при формировании электроосажденных пленок с глобулярной или столбчатой структурой, происходит изменение текстуры в процессе роста, грани с большими кристаллографическими индексами вырождаются, а появляются плоскости с минимальной скоростью роста (111)

для ГЦК решеток. При формировании слоистой структуры, образующиеся кристаллиты не успевают ограняться плоскостями с наименьшими скоростями роста. В таких электроосажденных пленках формируется аксиальная текстура с большими кристаллографическими индексами, например [210] или [211]. На рис. 7.14 и 7.15 приведены дифрактограммы и кривые текстурной записи пленок никеля и меди, имеющих слоистую структуру в поперечном сечении.

Получение слоистых кристаллических структур возможно и для бинарных систем. Особый интерес представляет чередование слоев ферромагнитных металлов кобальт, железо и никель, и немагнитных слоев из группы благородных металлов – медь, серебро, золото, палладий. Примером таких слоистых структур служат пленки Co/Cu, Ni/Cu, Co/W, Co/P и многие другие. Данные слоистые структуры широко используются в качестве магнитного носителя в устройствах хранения и обработки информации [387-392]. Кроме того, в данных слоистых структурах обнаружен эффект гигантского магнитного сопротивления, что также вызывает повышенный интерес к данным структурам [393-401]. Формирование слоистой структуры в бинарных системах, при осаждении из одного электролита, основано на осаждении, преимущественно, одного из металлов. Это возможно благодаря большой разности равновесных потенциал восстановления Co, Ni, и Fe и, меди, серебра. Так например, относительно водородного электрода сравнения, равновесный потенциал никеля $-0,25\text{В}$, меди $+0,34\text{В}$ [275]. Поэтому при малых потенциалах на катоде будут восстанавливаться только такие металлы как, медь, серебро и другие немагнитные металлы. При более высоких потенциалах – кобальт, никель, железо или их сплавы. Изменяя концентрацию основной соли в электролите и значение плотности тока, на постоянном токе, можно получать слои различной толщины того или другого металла. Однако применение программно-контролируемого импульсного тока позволяет в широких пределах управлять формированием толщины и структуры слоев при электроосаждении из одного и того же электролита [269, 271-273, 401, 402].

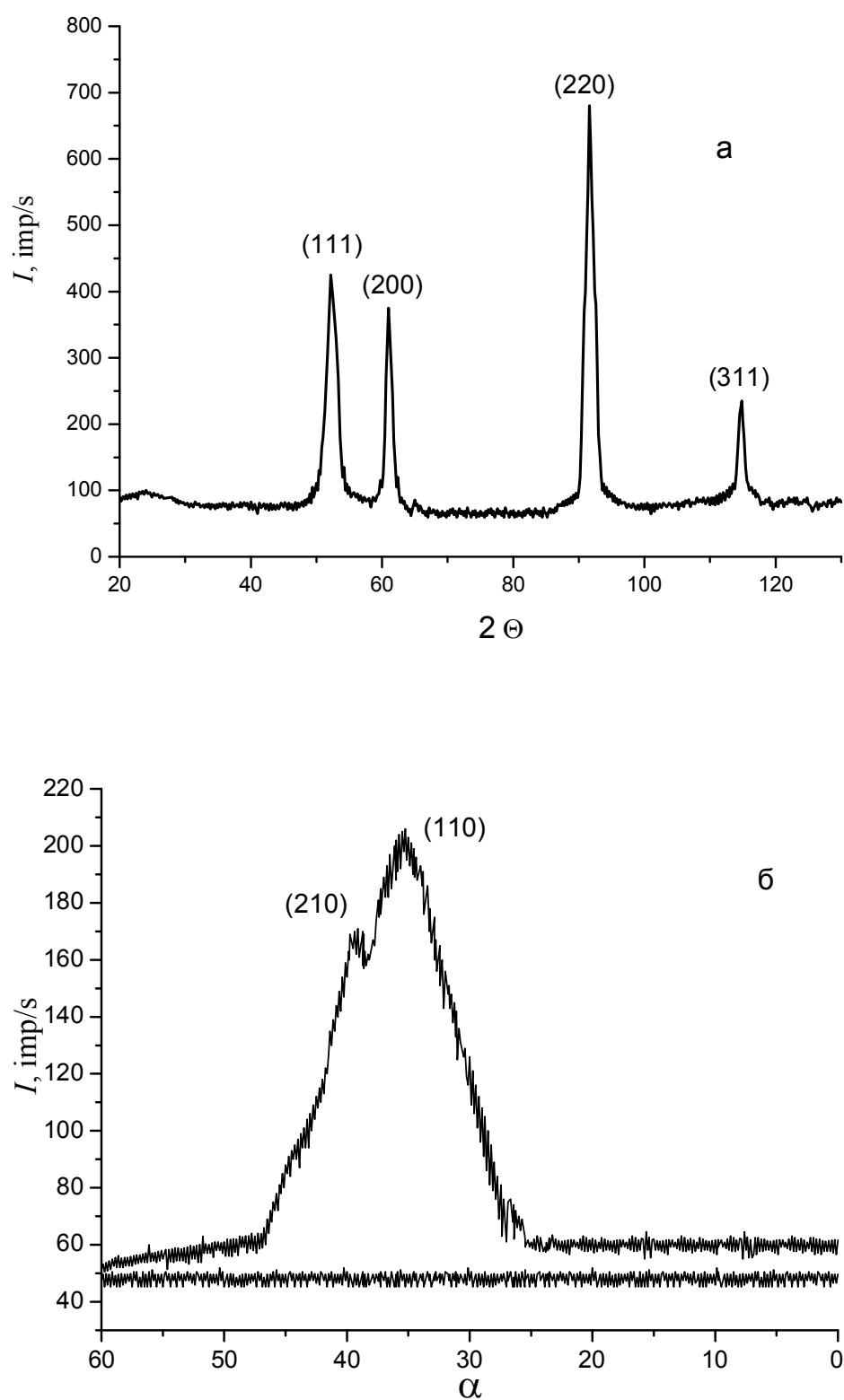


Рис. 7.14. Дифрактограмма (а) и кривая текстурной записи (б) пленок никеля, имеющих слоистую структуру в поперечном сечении ($f=50\text{Гц}$, $Q=32$, $j=1\text{А/дм}^2$)

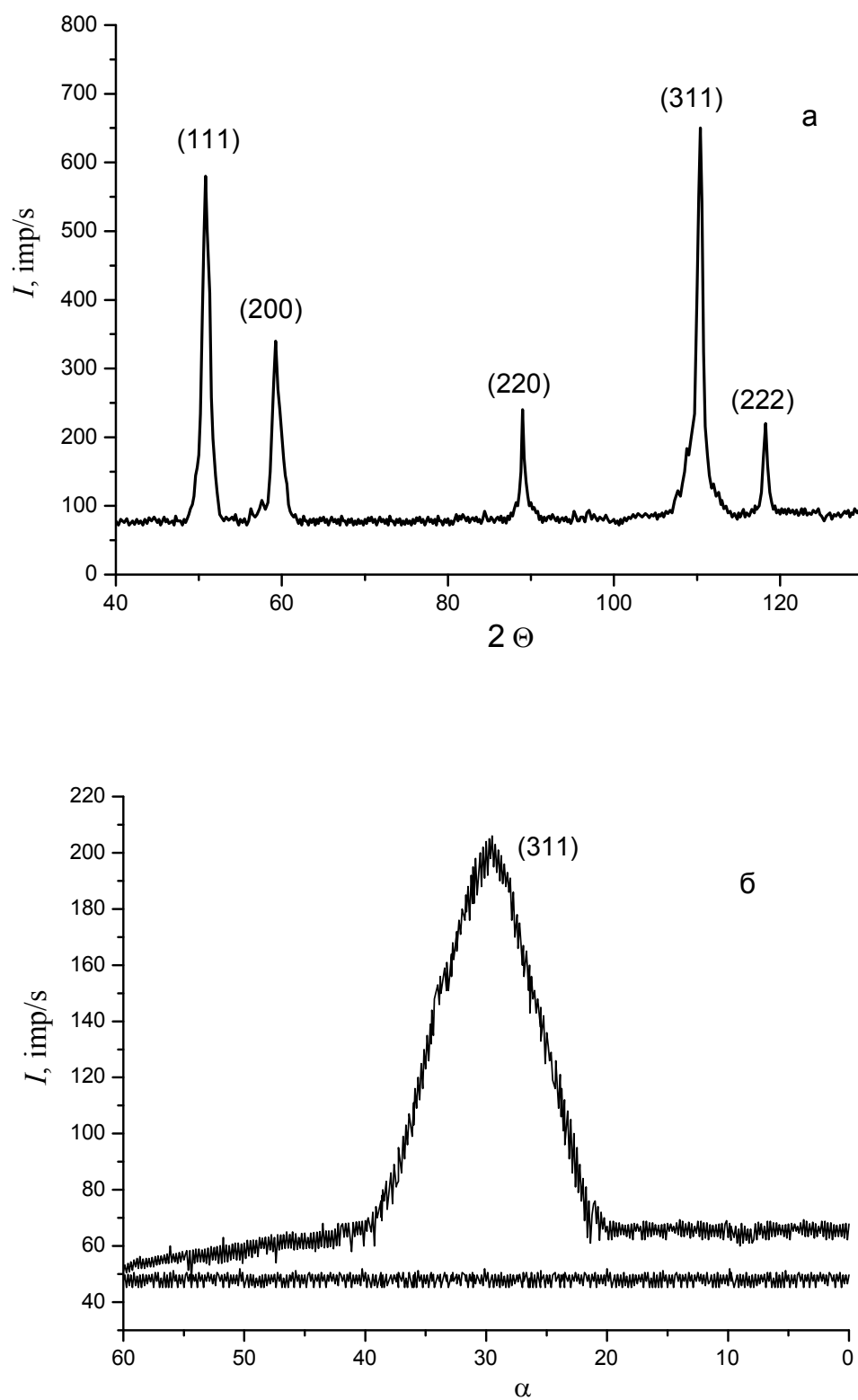


Рис. 7.15. Дифрактограмма (а) и кривая текстурной записи (б) пленок меди, имеющих слоистую структуру в поперечном сечении ($f=30\text{Гц}$, $Q=32$, $j=1\text{А/дм}^2$)

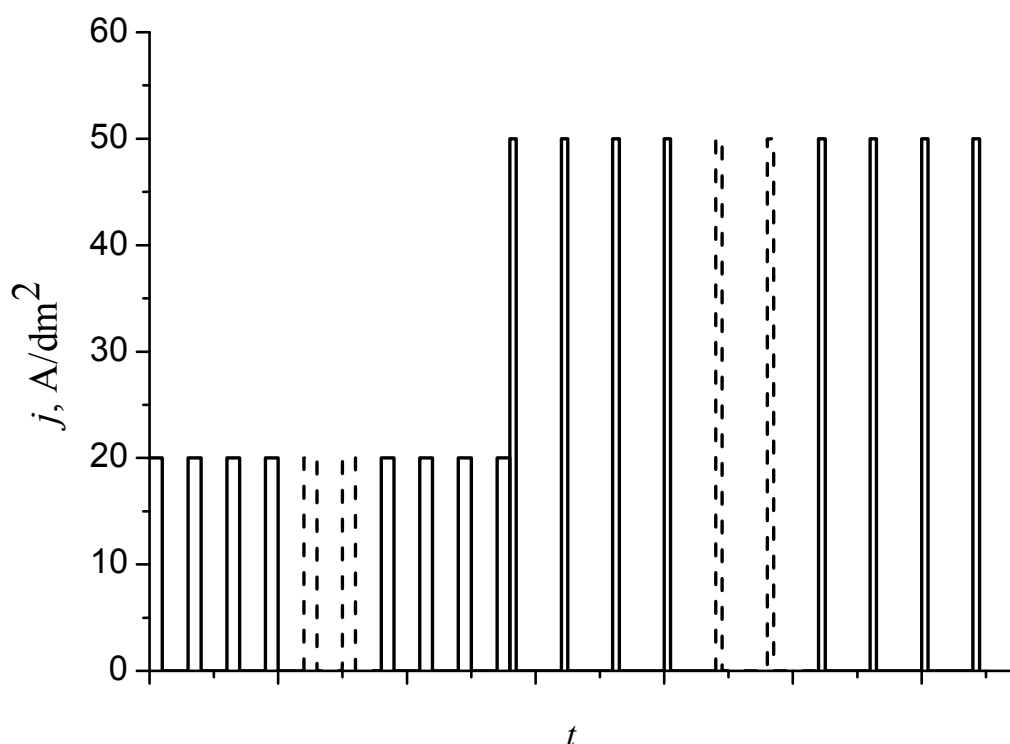


Рис. 7.16. Вид программно-контролируемого импульсного тока для осаждения слоистых пленок.

Во время действия первой пачки импульсов, на подложке кристаллизуется один из металлов или его сплав со вторым компонентом. В зависимости от длительности и параметров этой пачки импульсов, и перенапряжения можно управлять кристаллической структурой слоя, который формируется. Во время действия второй пачки импульсов, условия кристаллизации таковы, что образуются центры кристаллизации второго металла, условия роста которого также определяются параметрами импульсного тока. В результате формируется слоистая структура, состоящая из слоев одного или другого металла, или сплава на их основе. Таким образом нами были получены бинарные слоистые структуры Ni/Cu, и Co/Cu, дифрактограммы полного фазового анализа, которых приведены на рис. 7.17.

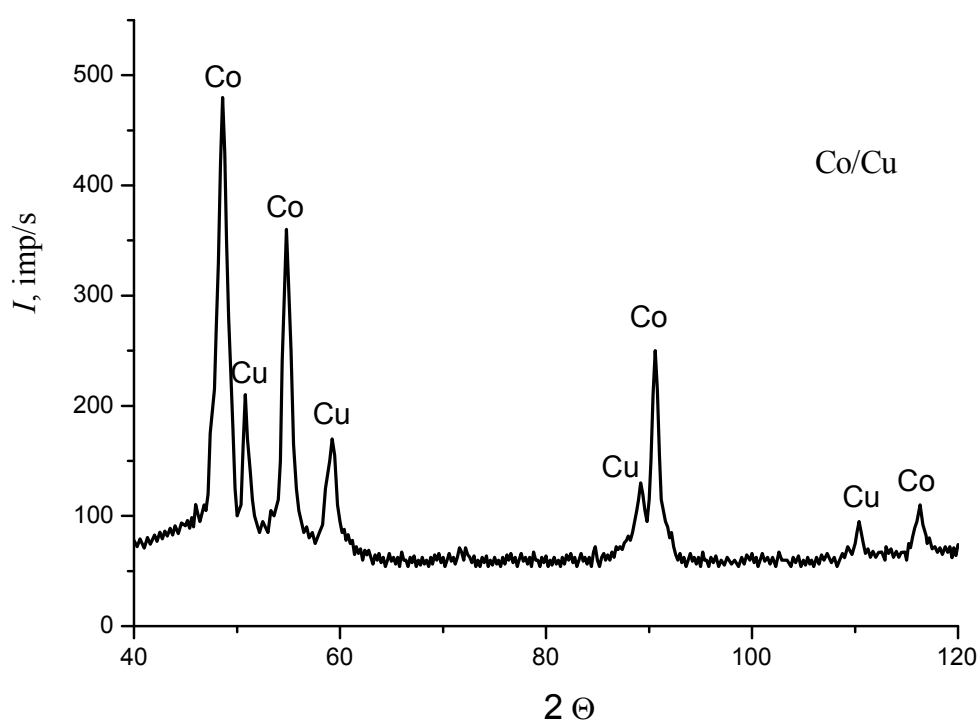
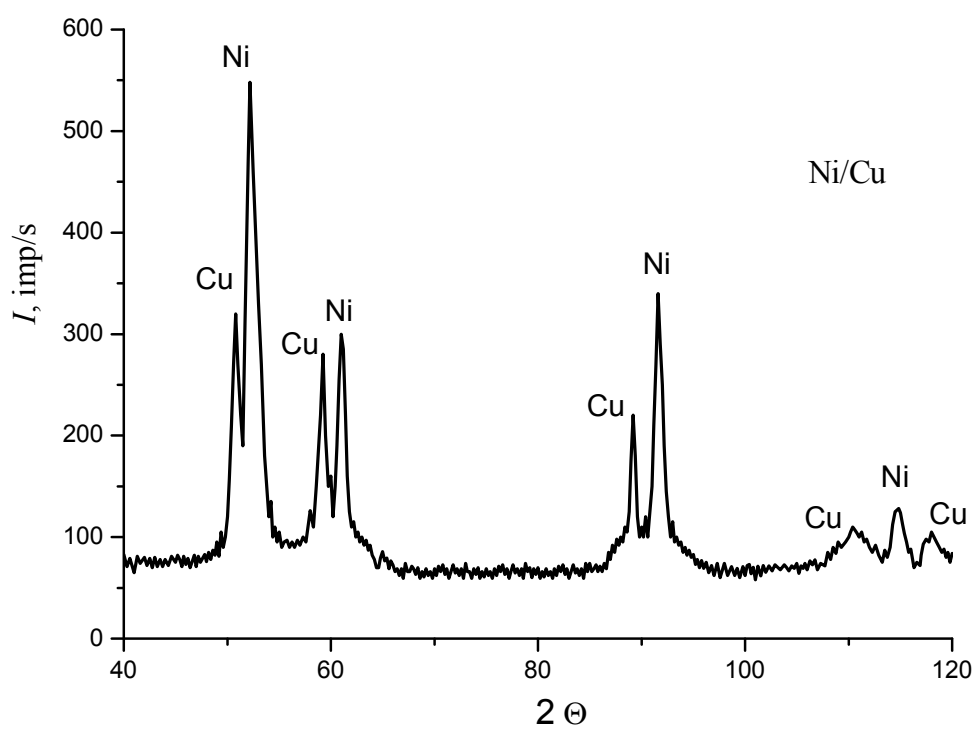


Рис. 7.17. Дифрактограммы полного фазового анализа слоистых бинарных систем

Кроме того, образование подобных слоистых кристаллических структур возможно для металлов, обладающих различными модификациями кристаллической решетки. Примером может служить кобальт, имеющий две модификации кристаллической решетки: низкотемпературный α -Co, имеющий гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку, является устойчивой фазой до температур 727K и высокотемпературный β -Co, имеющий гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Фазы α или β - Co электроосаждением получали из одного электролита при разной его кислотности. Гайгер и Ван дер Берг [403], при электроосаждении из сернокислого электролита, в зависимости от концентрации борной кислоты, наблюдали ГЦК-фазу при $\text{pH} < 5$ и ГПУ-фазу при $\text{pH} > 5$. Другие исследователи [404] получали β - Co при $\text{pH} < 2,4$, α - Co при $\text{pH} > 3$, а в диапазоне $\text{pH}=2,4-2,9$ наблюдали совместное осаждение α - и β -Co. Применение импульсного тока позволило получить нам из одного электролита отдельно фазы α - и β -Co [274-276]. Для получения слоистой структуры был использован прогормаммно-импульсный ток, в результате которого была получена пленка, состоящая из чередующихся слоев α - и β - Co [271]. На рис. 7.18 приведена фотография поперечного сечения такой пленки.



Рис. 7.18. Фотография поперечного сечения пленки, состоящей из чередующихся слоев α - и β -Co.

На рис. 7.19 приведены дифрактограмма и электронограмма электроосажденной пленки, состоящей из чередующихся слоев α - и β -Co.

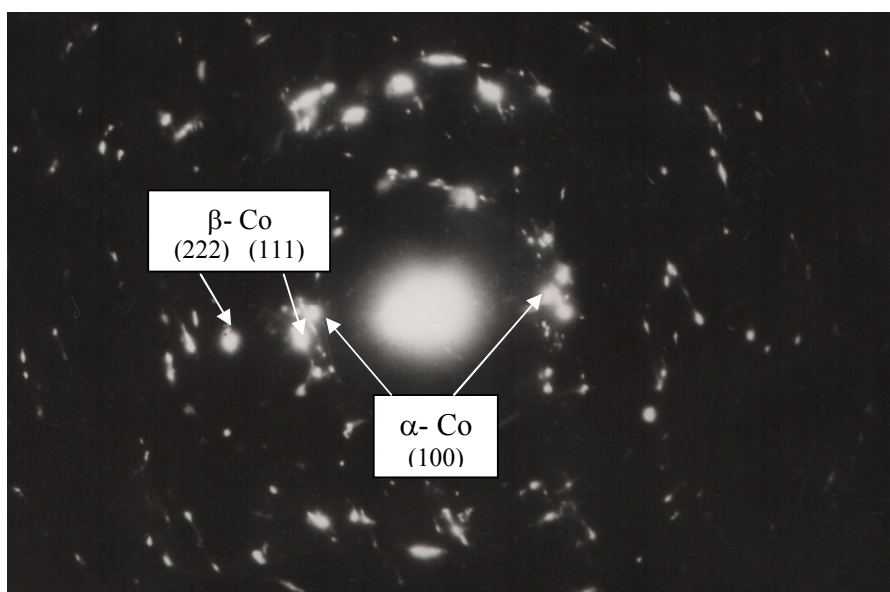
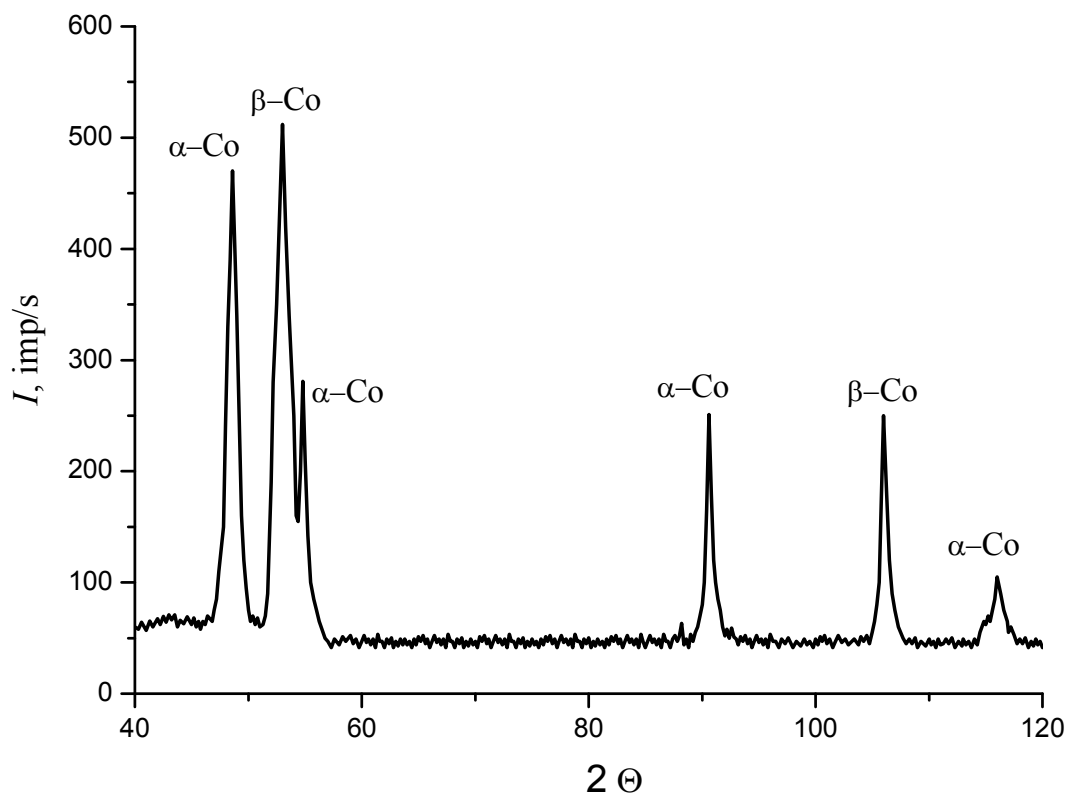


Рис. 7.19. Дифрактограмма и электронограмма электроосажденной пленки, состоящей из чередующихся слоев α - и β -Co.

7.5. Структура и свойства металлических электроосажденных пленок

Известно [59, 65, 73, 119, 120], что формирующаяся структура и физико-химические свойства электроосажденных пленок зависят от перенапряжения на катоде. Описанные выше механизмы роста способствуют формированию электроосажденных пленок с различными размерами блоков мозаики. При малых значениях перенапряжения формируется равновесная структура, характеризующаяся малой плотностью дислокаций, большим размером блоков мозаики. Большие значения перенапряжения приводят к увеличению плотности дислокаций и уменьшению размеров блоков, что свидетельствует о формировании неравновесной структуры. На рис. 7.20 приведены результаты исследования размеров блоков мозаики (D), полученные рентгеноструктурными методами, для пленок кобальта, никеля, меди и цинка, полученных при различных значениях катодного перенапряжения (η). Все эти зависимости нелинейные. На данных зависимостях можно выделить три участка, которые соответствуют различным механизмам нуклеации и роста электроосажденных пленок. На участке 0-1 (при малых значениях перенапряжения катода) формируется структура с большими размерами блоков мозаики. Это свидетельствует о равновесной электрокристаллизации, которая происходит преимущественно по диффузионному механизму нуклеации и островковому механизму роста по модели Фольмера-Вебера. Участок 2-3 (при больших значениях перенапряжения) характеризуется малыми размерами блоков мозаики, что говорит о неравновесной электрокристаллизации. Нуклеация преимущественно проходит при механизме прямого встраивания, а механизм роста по модели Странского-Крастанова. На участке 1-2 нуклеация проходит по смешанному механизму, а послойной рост по модели Франка-Ван дер Мерве.

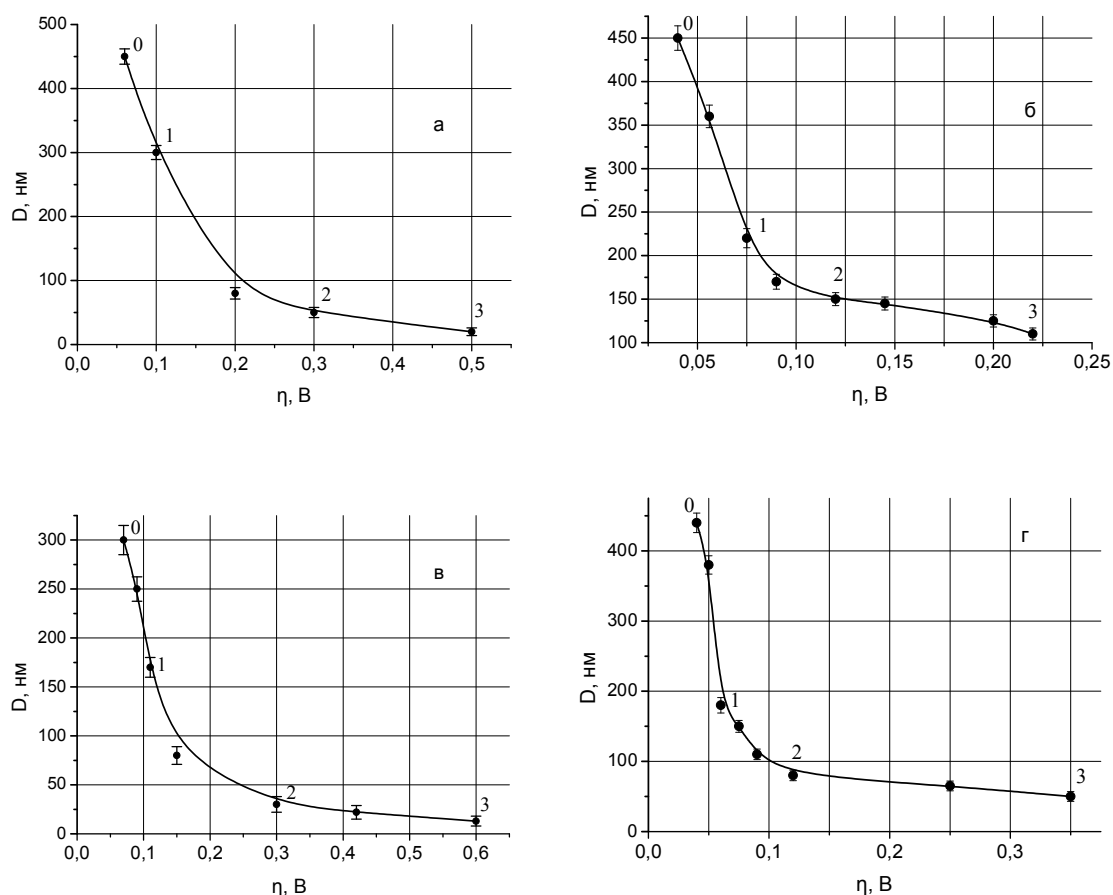


Рис.7.20. Зависимости размеров блоков мозаики электроосажденных пленок от катодного перенапряжения:

а – Ni; б – Cu; в – Co; г – Zn.

Данные рентгеновских исследований тонкой структуры электроосажденных металлических пленок подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями. На рис. 7.21 и 7.22 приведены микрофотографии пленок кобальта и никеля, полученных при различных перенапряжениях подложки. При больших перенапряжениях ($0,5 \div 0,6$ В) металлические пленки имеют мелкокристаллическую структуру с размерами кристаллитов $13 \div 15$ нм для кобальта (рис.7.21 а) и $15 \div 20$ нм для никеля (рис.7.22 а). Электrokристаллизация при небольших перенапряжениях (< 100 мВ) способствует формированию структуры с большими кристаллитами порядка $250 \div 350$ нм.

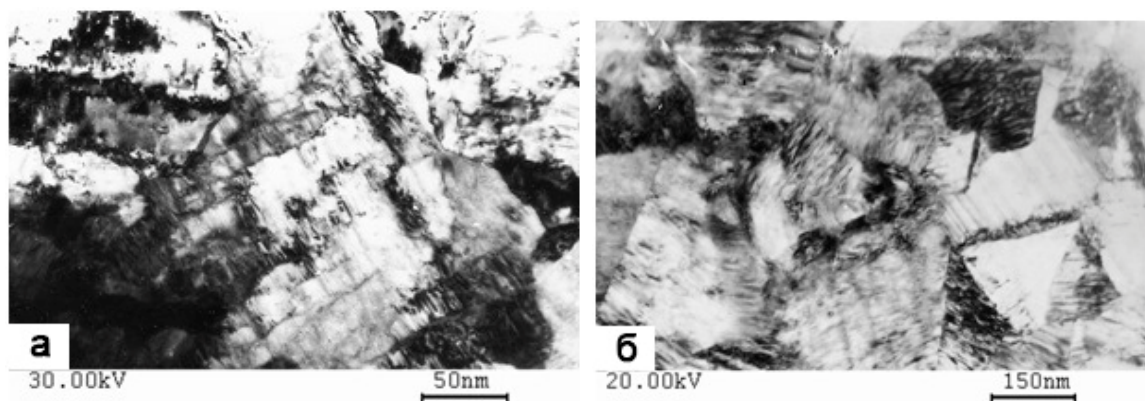


Рис. 7. 21. Микрофотографии кобальтовых пленок:

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

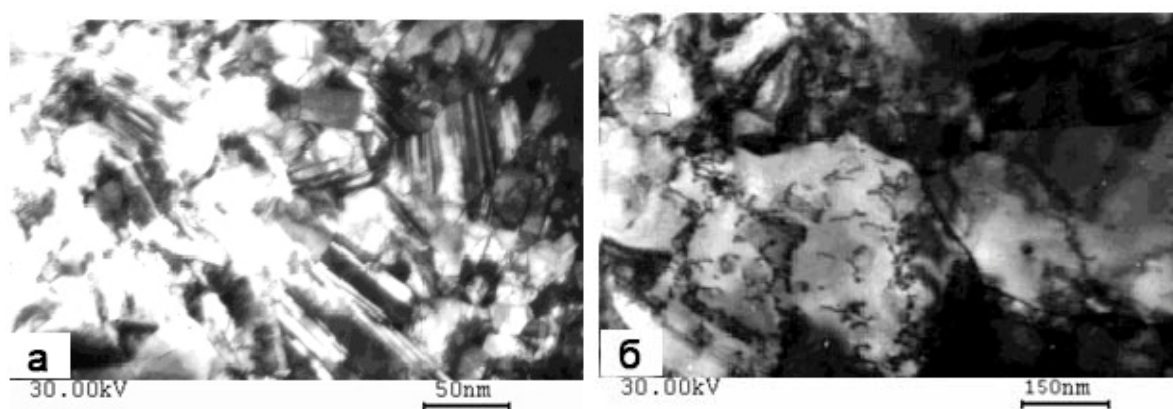


Рис. 7. 22. Микрофотографии никелевых пленок:

а – $\eta=0,5B$, $f=30$ Гц, $Q=32$, б – $\eta=0,1$, $f=200$ Гц, $Q=2$.

В следствии, небольших перенапряжений, при которых формируется столбчатая структура, выделение водорода на катоде не высоко и степень пассивации граней $\{111\}$ не значительно. В то время как, скорость поступления ионов металла из ДЭС превышает скорость поступления чужеродных частиц к этой грани и тем самым обеспечивается ее активный рост. Рост кристаллитов происходит в нормальном и тангенциальном направлении. Скорость роста в тангенциальном направлении превышает скорость нормального роста. Это приводит к истощению раствора и увеличению пассивации. В результате формируются различно ориентированные плоскости $\{111\}$, которые образуют тетраэдры Томпсона [405].

Исходя из предположения, что дислокации, в основном, сосредоточены по границам блоков мозаики, методами рентгеноструктурного анализа были рассчитаны плотности дислокаций (ρ). На рис. 7.23 приведены результаты исследования плотности дислокаций (ρ), для пленок кобальта, никеля, меди и цинка, полученных при различных значениях катодного перенапряжения (η). На этих зависимостях можно также выделить участки, которые принадлежат разным механизмам кинетики зарождения и роста электроосажденных пленок.

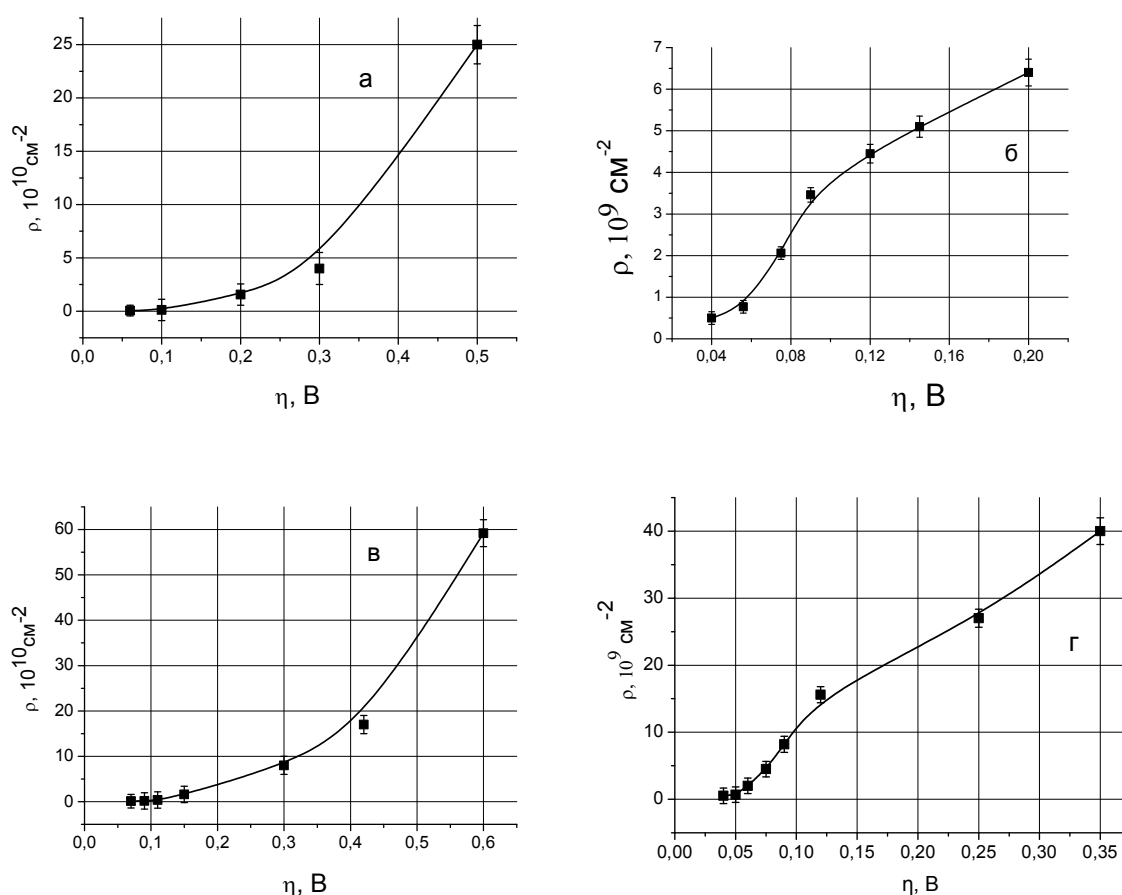


Рис.7.23. Зависимости плотности дислокаций электроосажденных пленок от катодного перенапряжения: а – Ni; б – Cu; в – Co; г – Zn.

Исследования механических и электрических свойств электроосажденных металлических пленок также позволяют установить закономерности между перенапряжением подложки и механизмами

электрокристаллизации. На зависимостях значений микротвердости (H_μ) от перенапряжения катода можно также выделить три участка, которые характеризуются различными механизмами кинетики электрокристаллизации (рис. 7.24).

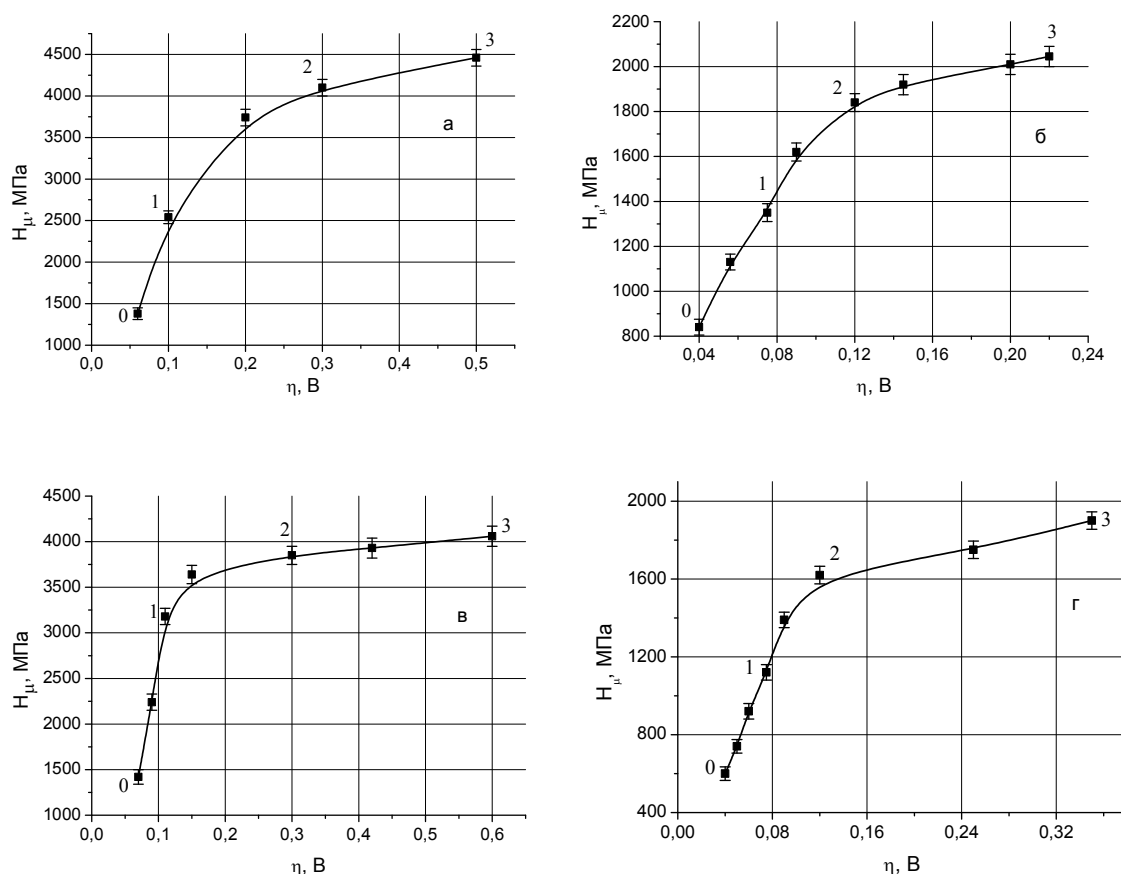


Рис. 7.24. Зависимости микротвердости электроосажденных пленок от катодного перенапряжения:

а – Ni; б – Cu; в – Co; г – Zn.

Исследования предела прочности при растяжении (σ_b) и удельного электросопротивления (ρ_e) электроосажденных металлических пленок показали, что зависимости этих величин от перенапряжения подложки (рис. 7.25 и 7.26) аналогичны зависимостям $D=f(\eta)$ и $H_\mu=f(\eta)$.

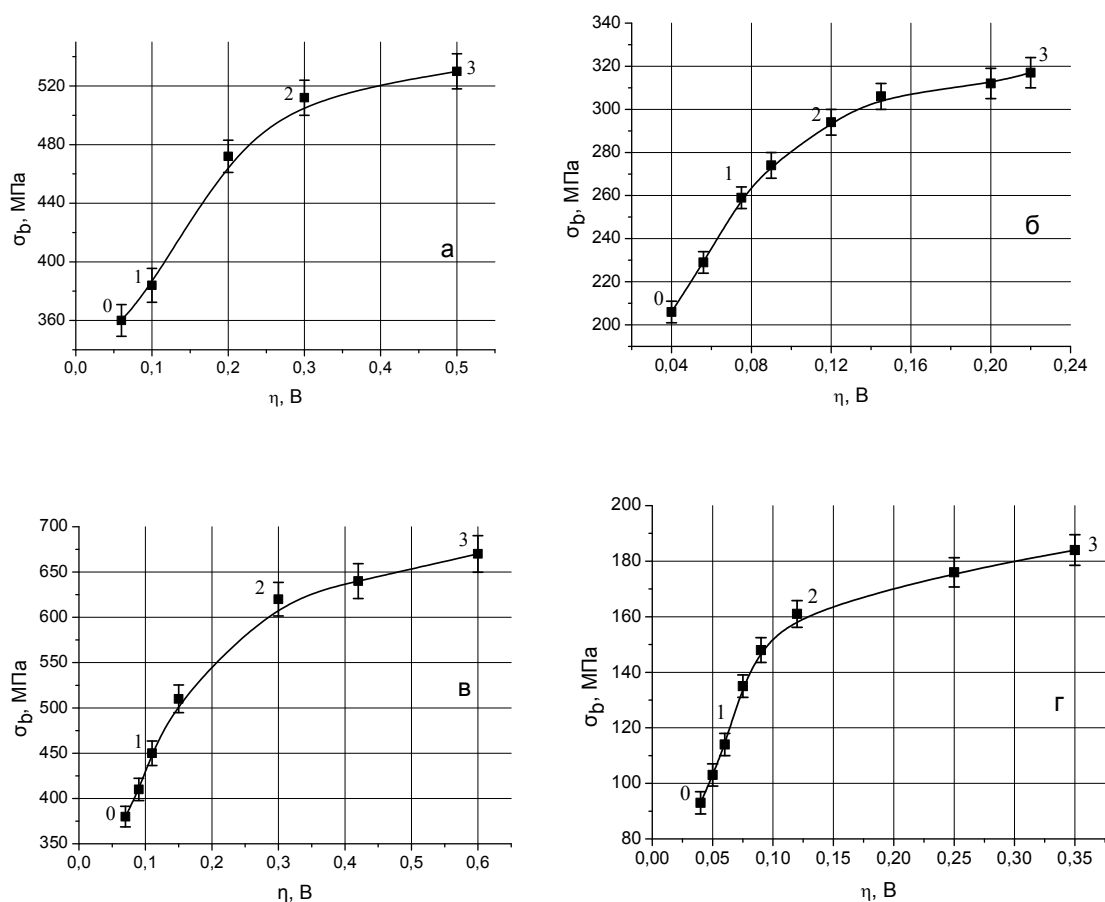


Рис. 7.25. Зависимости предела прочности при растяжении электроосажденных пленок от катодного перенапряжения:

а – Ni; б – Cu; в – Co; г – Zn.

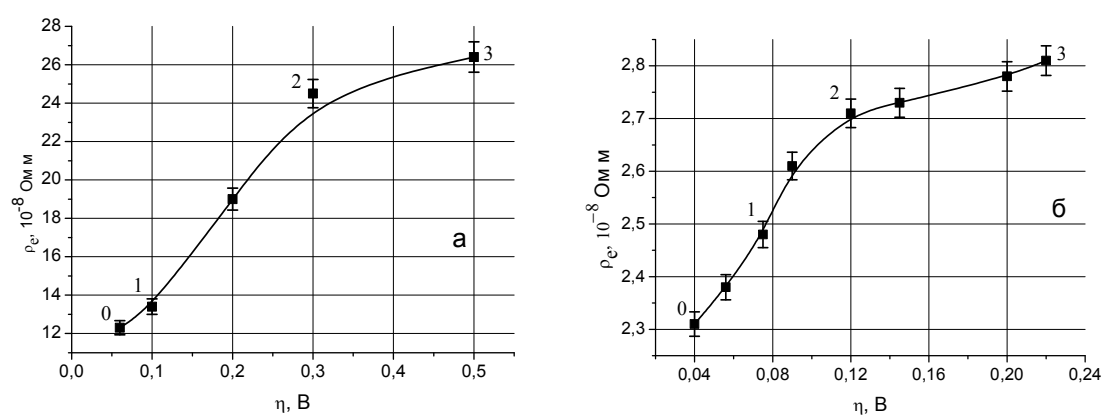


Рис. 7.26. Зависимости удельного электросопротивления электроосажденных пленок от катодного перенапряжения:

а – Ni; б – Cu.

Проведенные исследования размера блоков мозаики, микротвердости, предела прочности и удельного электросопротивления показали, что электрокристаллизация в зависимости от перенапряжения подложки проходит преимущественно по одному из механизмов. В таблице 7.2 приведены перенапряжения, которые соответствуют определенному механизму кинетики электрокристаллизации.

Таблица 7.2

Механизмы электрокристаллизации и перенапряжение подложки

Металл		η , мВ		
		Участок 0-1	Участок 1-2	Участок 2-3
Co		<100	100÷300	>300
Ni		<100	100÷300	>300
Cu		<75	75÷120	>120
Zn		<60	60÷120	>120
Тип структуры		Глобулярная	Столбчатая	Слоистая
Механизм	Нуклеации	Диффузионный	Смешанный	Прямого встраивания
	Роста	Фольмера-Вебера	Франка-Ван дер Мерве	Странского-Крастанова

Эти данные хорошо согласуются с результатами расчета энергии связи (рис. 4.2 и 4.6). Все исследованные электроосажденные металлы при перенапряжении подложки, значение которых соответствуют участку 2-3, имеют энергию связи с подложкой большую, чем энергия соответствующих ад-атомов. При данных условиях электроосаждения, исходя из критерия устойчивости центра зарождения, электрокристаллизация будет проходить, предпочтительно, по механизму прямого встраивания.

7. 6. Выводы к разделу 7

По результатам исследований, представленных в этом разделе, можно сделать следующие выводы:

1. На основании исследования структуры обоснованы модели роста металлических электроосажденных пленок. Показано, что формирование глобулярной структуры происходит по модели Фольмера-Вебера; столбчатой – по модели Франка-Ван дер Мерве; слоистой – по механизму Странского-Крастанова.

2. 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.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [62, 268, 274, 277, 278, 280, 283, 360-362, 382, 401, 402] и апробированы на конференциях [272, 273, 282, 284, 365, 377, 378-386, 391].

РАЗДЕЛ 8

ДИФФУЗИОННЫЙ СЛОЙ НА ГРАНИЦЕ «ПЛЕНКА – ПОДЛОЖКА»

Важнейшей характеристикой электроосажденных пленок и покрытий является их прочность сцепления с подложкой. Для защитных покрытий с большой микротвердостью и износостойкостью необходимо, чтобы они имели высокие значения адгезии. Для некоторых целей тонкие пленки должны хорошо отделяться от подложек, т.е. необходима низкая адгезия.

Адгезия возникает между поверхностями двух разнородных контактирующих тел. В случае электроосаждения – подложкой и растущей пленкой. Адгезия, в первую очередь, определяется взаимодействием между молекулами (атомами) этих тел. Механизм адгезии весьма сложен, фундаментальных работ в этой области практически нет. В немногочисленных статьях и монографиях [406-420] изложены общие вопросы адгезии, в том числе и при электроосаждении металлических пленок. Приводимые результаты сводятся к эмпирическим зависимостям адгезионной прочности от параметров получения пленок: плотности тока, состава электролита, типа подложки и полностью отсутствуют описания механизмов и процессов, приводящих к изменению адгезионной прочности. Однако в ряде последних работ [421, 422] приводятся результаты исследования влияния диффузионного переходного слоя на адгезионную прочность. Поэтому понимание явления адгезии невозможно без комплексного исследования процессов диффузии протекающих на границе «пленка-подложка» и их влияния на адгезионную прочность.

8.1. Исследования диффузионного слоя на границе «пленка-подложка»

При переходе от массивного состояния в область тонких пленок изменяются многие физические и химические свойства вещества. В

частности, в пленочных системах ускоряются диффузионные процессы [423], что радикальным образом влияет на стабильность таких систем и соответственно на долговечность работы приборов и устройств на их основе. Однако, несмотря на востребованность и многолетние исследования [424–427], количественных данных о скорости протекания диффузионных процессов в пленочных бинарных системах в литературе чрезвычайно мало, да и те, зачастую, противоречивы. Кроме того, большинство данных, приводимых в литературе, касаются диффузионных процессов, протекающих при изотермическом отжиге, а не при формировании структуры. Также стоит отметить, что при изучении диффузионных процессов в пленочных системах достаточно сложно разделить вклады различных процессов, протекающих в таких объектах, как при их формировании, так и при дальнейшем термическом отжиге. Поэтому в качестве объектов исследования удобно использовать модельные системы с простым типом взаимодействия, например, Cu-Ni, Ag-Pd. Так, в работе [425] приводятся результаты исследования скорости протекания диффузии в двухслойной пленочной системе Ni/Cu с толщинами слоев металлов по 30 nm. Коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu, полученный авторами при помощи метода атомно-зондовой топографии, составил $4.65 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 623K. Следует отметить, что при температуре отжига ниже 573K, согласно данным [424], структура слоев пленочной системы оставалась неизменной, и лишь по достижении 593K активировались диффузионные процессы в системе. В то же время, согласно данным работы [426], коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu в многослойных пленках с характерной толщиной 3 мкм составил $1.94 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Процесс диффузии наблюдался уже при 573K. Для этого авторами [426] использовались методики кроссекционной световой и просвечивающей электронной микроскопии. Представленные данные противоречат результатам работы [427], в которой на примере ряда наноструктурированных систем было

показано, что с уменьшением толщины образца коэффициент зернограницной диффузии увеличивается.

Формирование структуры на подложке при электрокристаллизации представляют интерес с точки зрения диффузионных процессов в бинарных системах. Именно начальные стадии электрокристаллизации влияют на формирование текстуры, размер кристаллитов, количество дефектов, а, следовательно, и на механические свойства электроосажденных пленок [59, 130]. В частности, на коррозионную стойкость и адгезию, в большей степени, влияет переходной слой между подложкой и пленкой, структура которого полностью определяется начальными стадиями кристаллизации [428-430]. В связи с этим изучение диффузионных процессов на границе «пленка-подложка» представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

При электрокристаллизации с большими перенапряжениями на катоде наблюдается механизм прямого встраивания, когда каждый ад-атом, находящийся на подложке, является центром кристаллизации [78-80]. Кроме того, ад-атом может диффундировать в подложку [431], тем самым образуя, например, непрерывный ряд твердых растворов, который состоит из атомов подложки и атомов кристаллизующего на подложке металла.

Никелевые и цинковые пленки получали с применением постоянного и импульсного тока, а также с применением ЛСО.

В качестве подложки при электроосаждении использовались пластины меди и вольфрама. Выбор подложек был обусловлен тем, что никель с медью образуют непрерывный ряд твердых растворов (диаграмма состояния типа «сигары»), а цинк с медью образует промежуточные фазы [432]. В то же время никель и цинк при электроосаждении на вольфрамовую подложку не образуют никаких соединений [432]. Подложки подвергались механической и химической полировке. В качестве раствора для химической полировки использовали 5% раствор азотной кислоты. Химическая

полировка уменьшала шероховатость и снимала наклеп, образовавшийся после механической полировки. Затем подложки обезжиривались в растворе венской извести и промывались в дистиллированной воде. Толщина осажденных пленок составляла 20÷50 мкм.

8.1.1. Микрорентгеноспектральный анализ переходного слоя «пленка-подложка»

Для изучения диффузии в твердых телах в настоящее время разработано большое число физических и физико-химических методов исследования [433]. Эти методы основаны на измерении распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига или другого внешнего воздействия. При этом распределение концентрации определяется либо прямыми измерениями ее в различных частях исследуемого образца с помощью химических, спектроскопических, рентгеновских, электронографических, радиоактивных и других методов анализа, либо же косвенным образом — посредством изучения характера изменений некоторых физических свойств вещества, вызванных проникновением диффундирующей примеси [326].

Широкое развитие получили методы изучения диффузионных процессов, основанные на использовании радиоактивных изотопов [434]. Им присуща высокая чувствительность, универсальность и сравнительная простота. В настоящее время наиболее перспективным методом измерения диффузионных процессов является масс-спектрометрия, которая, наряду с радиоактивным методом, позволяет определить общее количество внедренного вещества.

В работе химический состав переходного слоя «пленка-подложка» определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02 с разрешающей способностью 5

нм. Анализу подвергались торцевые шлифы подложки с осажденной пленкой, которые так же подвергались полировке механической и химической с добавлением на последнем этапе растворения обратными импульсами тока, которые не только полировали торцевую поверхность, но и, растворяя торцевую поверхность, удаляли с нее частицы другого металла, возможно, попавшие в результате механической полировки. Это дало возможность повысить достоверность микрорентгеноспектрального анализа.

Для определения структуры переходного слоя на границе раздела «пленка-подложка» был проведен элементный химический анализ на наличие атомов осаждаемого материала и атомов подложки. Исследования проводили в направлении, перпендикулярном границе раздела, с шагом 0,5мкм. Область исследования распространялась на 4÷6мкм от границы раздела в одну и другую сторону, в зависимости от условий осаждения пленок. На рис. 8.1 представлены фотографии границы переходного слоя осажденных пленок никеля и цинка на медной подложке и линия, вдоль которой происходило исследование элементного состава.

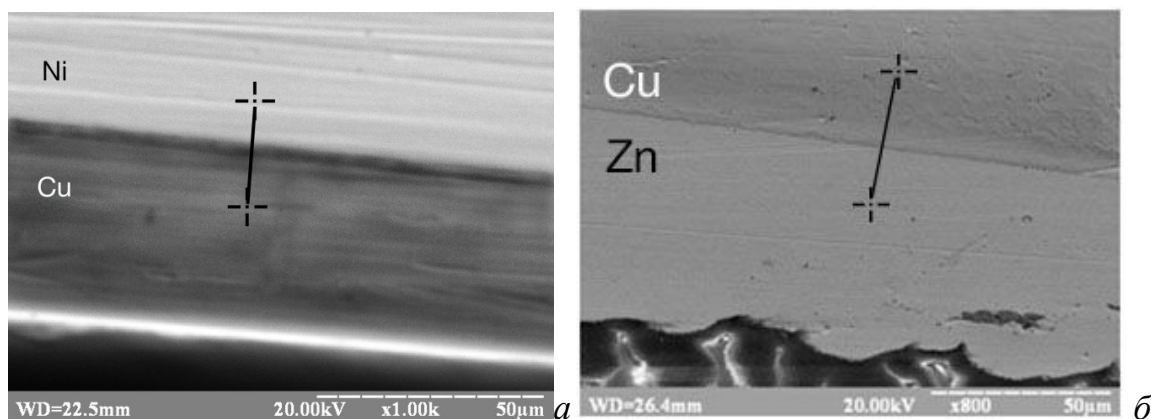


Рис. 8.1. Фотографии поперечного шлифа и пути сканирования переходного слоя «подложка – пленка»: *а* – Ni-Cu; *б* – Zn-Cu.

Качественный анализ переходного слоя «пленка-подложка» приведен на рис. 8.2 и 8.3, на которых представлены спектры микрорентгеноспектрального анализа никелевых и цинковых пленок на медных подложках при различных координатах (x) зонда, полученных осаждением на постоянном токе.

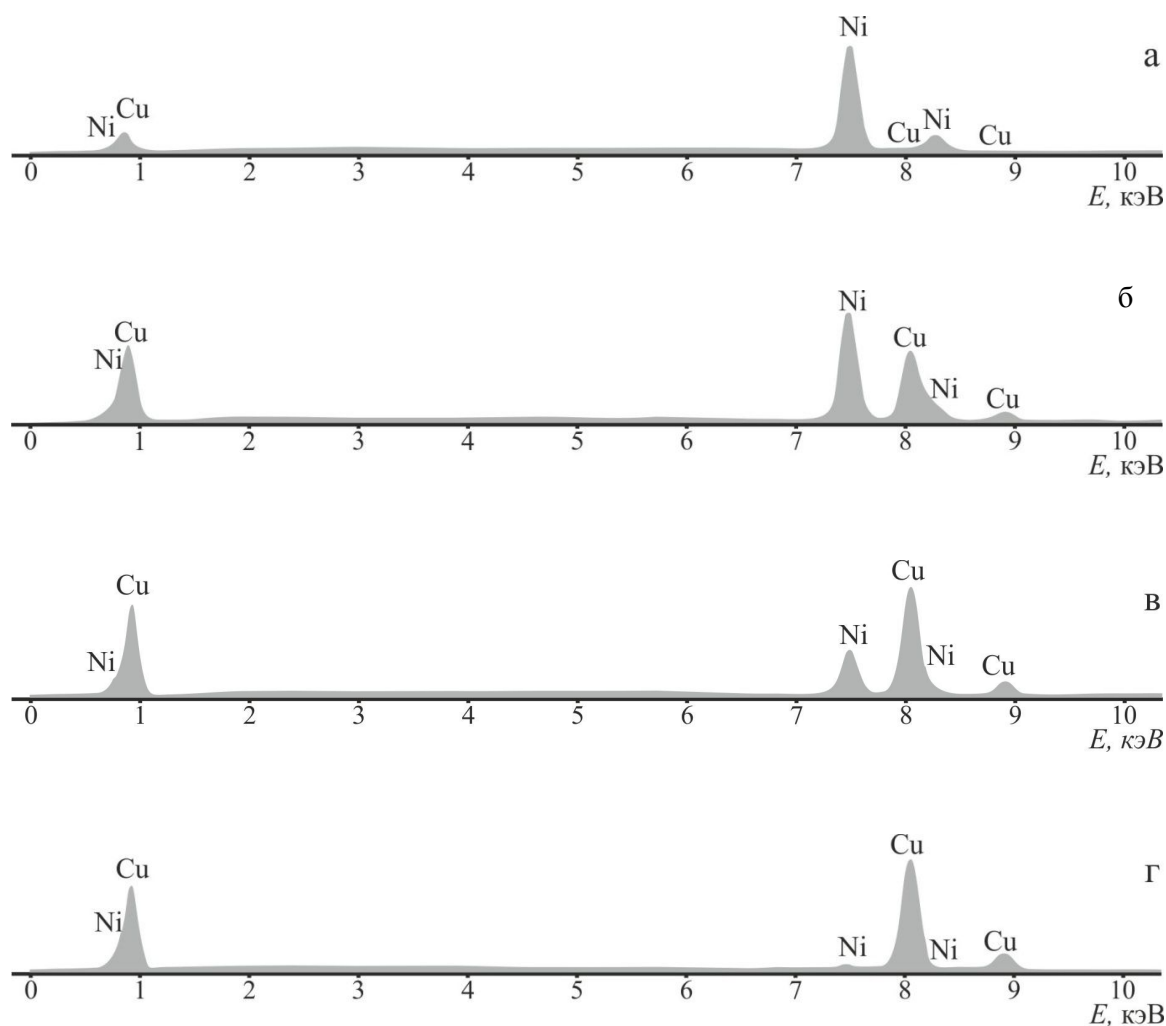


Рис. 8.2. Спектры микрорентгеноспектрального анализа переходной области «пленка-подложка», никелевых пленок на медных подложках, полученных на постоянном токе ($j=0,5\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,1\text{ В}$).

а) $x = -0,5\text{ мкм}$; б) $x = 1\text{ мкм}$; в) $x = 1,5\text{ мкм}$; г) $x = 2\text{ мкм}$.

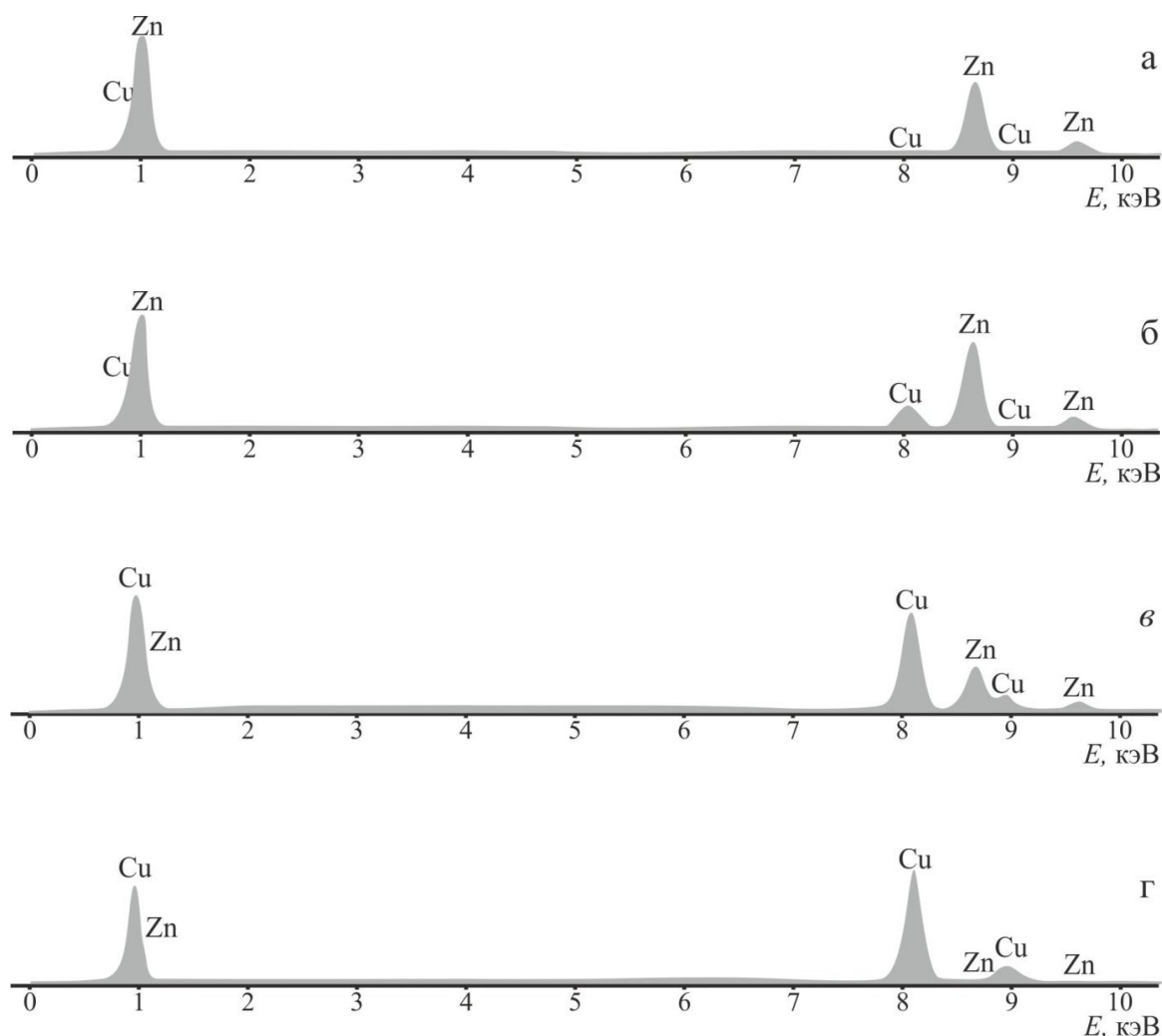


Рис. 8.3. Спектры микрорентгеноспектрального анализа переходной области «пленка-подложка», цинковых пленок на медных подложках, полученных на постоянном токе ($j=1\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,2\text{ В}$).

а) $x = -0,5\text{ мкм}$; б) $x = 1\text{ мкм}$; в) $x = 1,5\text{ мкм}$; г) $x = 2\text{ мкм}$.

Анализ осуществлялся по двум основным элементам, из которых состояла растущая пленка и подложка. Сканирование начиналось с растущей пленки осажденной и продолжалось в глубину подложки.

На представленных рисунках видно, что на спектрах имеются линии, соответствующие двум элементам: кристаллизующего материала Ni или Zn и материала подложки Cu. Вблизи границы раздела со стороны растущих пленок на спектрах присутствуют линии только, соответствующие только

атомам никеля (рис. 8.2 а) и цинка (рис. 8.3 а). При дальнейшем сканировании переходного слоя «пленка-подложка» в глубину на спектрах начинают увеличиваться линии, соответствующие материалу подложки (рис. 8.2 б, в и 8.3.б, в), что свидетельствует об увеличении концентрации атомов материала подложки и уменьшении концентрации атомов материала пленки. При достижении глубины 2,5мкм, в пленках, осажденных на постоянном токе, атомы никеля не были обнаружены (рис. 8.2г). Для цинка глубина диффузионного слоя при осаждении постоянным током составила 2мкм.

Анализируя вышеуказанные спектры, можно сделать вывод, что при электроосаждении имеет место диффузионное взаимодействие между элементами покрытия и поверхностью основного металла, в результате которого никель и цинк диффундируют в металл подложки, образуя переходной диффузионный слой. Для определения количества диффундированных атомов никеля и цинка, а так же глубины, на которую они проникали, был проведен количественный химический анализ переходного слоя «пленка-подложка» электроосажденных пленок никеля и цинка. Исследованию подвергали пленки, полученные при неизменном составе водного раствора электролита и различных значений катодного потенциала (η), который определяется как средней плотностью тока (j) и видом самого тока [59]. Кроме того были исследованы электроосажденные пленки, полученные с использованием лазерно-стимулированного осаждения. В таблицах 8.1 и 8.2 приведены результаты исследования химического анализа переходной диффузионной области пленок никеля и цинка на медных подложках, полученных при различных условиях осаждения.

На рис. 8.4 и 8.5 приведены зависимости, показывающие распределение концентрации осаждаемых атомов и атомов подложки на границе раздела «пленка-подложка».

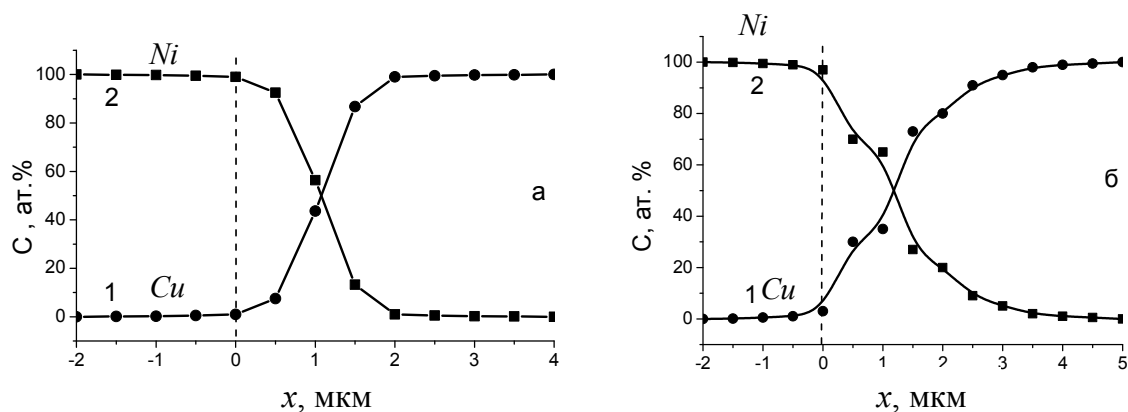


Рис. 8.4. Зависимость концентрации диффундирующего никеля (2) в медную подложку (1) от глубины проникновения при различных условиях кристаллизации: а – постоянный ток ($j=0,5 \text{ A/dm}^2$, $\eta=0,1 \text{ В}$); б – импульсный ток ($j=0,5 \text{ A/dm}^2$, $f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$, $\eta=0,3 \text{ В}$).

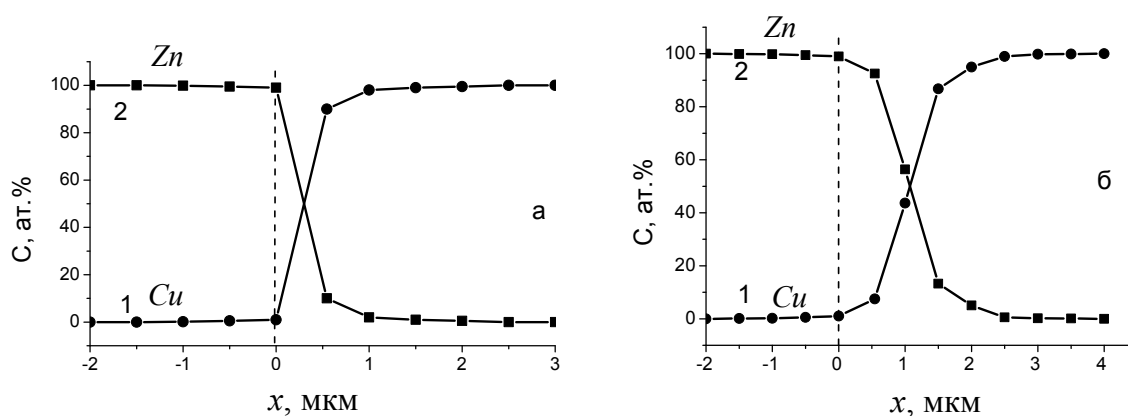


Рис. 8.5. Зависимость концентрации диффундирующего цинка (1) в медную подложку (2) от глубины проникновения при различных условиях кристаллизации: а – постоянный ток ($j=1 \text{ A/dm}^2$, $\eta=0,2 \text{ В}$); б – импульсный ток ($j=1 \text{ A/dm}^2$, $f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$, $\eta=0,4 \text{ В}$).

Таблица 8.1

Концентрации (С, ат.%) диффундирующего никеля в медную подложку при различных условиях осаждения

Вид осаждения	х, мкм	-2	- 1,5	-1	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
	Ni, ат. %	100	100	100	99,5	99	92,5	56,4	13,2	1	0,5	0,2	0,1	0	
постоян.ток, $j=0,5A/дм^2$, $\eta=0,1В$	Cu, ат. %	0	0	0	0,5	1	7,5	43,6	86,8	99	99,5	99,8	99,9	100	
	импульс.ток, $j=0,5A/дм^2$, $f=1000Гц$, $Q=2, \eta=0,2В$	100	100	100	99	98	83,5	60,5	15,2	4,4	2,2	0,8	0,2	0	
импульс.ток, $j=0,5A/дм^2$, $f=50Гц$, $Q=32, \eta=0,3В$	Cu, ат. %	0	0	0	1	2	16,5	39,5	84,8	95,6	97,8	99,2	99,8	100	
	Ni, ат. %	100	100	100	99	97	70	65	27	20	9	5	1	0,5	0
ЛСО, постоян.ток, $j=0,5A/дм^2$, $\eta=0,1В$	Cu, ат. %	0	0	0	1	3	30	35	73	80	91	95	99	99,5	100
	Ni, ат. %	100	100	100	99	98	80	62	22	18	11	7	4	2	0
	Cu, ат. %	0	0	0	1	2	20	28	78	82	89	93	96	98	100

Таблица 8.2

Концентрации (С, ат.%) диффундирующего цинка в медную подложку при различных условиях осаждения

Вид осаждения	х, мкм	-2	-1,5	-1	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
постоян.ток, $j=1\text{A/дм}^2$, $\eta=0,2\text{В}$	Zn, ат.%	100	100	100	99,5	99	40	2	0,5	0					
	Cu, ат.%	0	0	0	0,5	1	50	98	99,5	100					
импульс.ток, $j=1\text{A/дм}^2$, $f=1000\Gamma\text{ц}$, $\bar{Q}=2$, $\eta=0,3\text{В}$	Zn, ат.%	100	100	100	99	9	83,5	42	2	0,4	0				
	Cu, ат.%	0	0	0	1	1	16,5	58	98	99,6	100				
импульс.ток, $j=1\text{A/дм}^2$, $f=30\Gamma\text{ц}$, $\bar{Q}=64$, $\eta=0,4\text{В}$	Zn, ат.%	100	100	100	99	99	92,5	56	13	5	0,5	0			
	Cu, ат.%	0	0	0	1	1	7,5	44	87	95	99,5	100			
ЛСО, постоян.ток, $j=1\text{A/дм}^2$, $\eta=0,2\text{В}$	Zn, ат.%	100	100	100	99	99	94	60	17	12	6	3	1	0,5	0
	Cu, ат.%	0	0	0	1	1	6	40	83	88	94	97	99	99,5	100

Исходя из полученных результатов видно, что при электрокристаллизации никеля и цинка на медной подложке происходит образование диффузной области на границе «пленка-подложка». При этом, в зависимости от условий кристаллизации, диффузия никеля составила $2\div 4$ мкм при изменении катодного потенциала от 0,1В до 0,3В. Атомы цинка проникли на глубину $1,5\div 2,5$ мкм при изменении потенциала от 0,2В до 0,4В. Применение ЛСО приводит к расширению диффузионного слоя до 4 мкм на границе «пленка-подложка». Это объясняется увеличением энергии ад-атомов никеля и цинка за счет поглощения ими монохромного лазерного излучения. При этом более ярко выражено влияние ЛСО на процесс диффузии атомов цинка по сравнению с диффузией атомов никеля, что можно объяснить большей энергией излучения лазера используемого при ЛСО цинка.

Рассмотренные системы Ni-Cu и Zn-Cu могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Никель и медь имеют ГЦК кристаллические решетки с близким параметром решетки $a_{Ni} = 0,3524$ нм, $a_{Cu} = 0,3615$ нм, что создает большие трудности в обнаружении твердого раствора внедрения на границе «пленка-подложка» методом рентгено-структурного анализа. Цинк имеет ГПУ кристаллическую решетку с параметрами $a_{Zn} = 0,2665$ нм, $c_{Zn} = 0,4947$ нм и, согласно диаграмме состояний Cu-Zn (рис. 7.6), возможно образование следующих фаз:

- α -твердый раствор цинка в меди, имеющий решетку ГЦК;
- β -фаза, близкая по составу к интерметаллическому соединению $CuZn$, с ОЦК решеткой;
- γ -фаза, отвечающая по своему составу интерметаллическому соединению Cu_5Zn_8 , с ГЦК решеткой;
- ϵ -фаза, близкая по составу к интерметаллическому соединению $CuZn_3$, с гексагональной плотноупакованной решеткой;

– η -твердый раствор меди в цинке, имеет также гексагональную решетку, но с иным отношением с/а.

Согласно исследованиям авторов [435], при диффузии цинка в медь η и α – твердые растворы в диффузионном слое не образуются. Хорошо обнаруживаются в диффузионном слое β - γ - и ϵ -фазы.

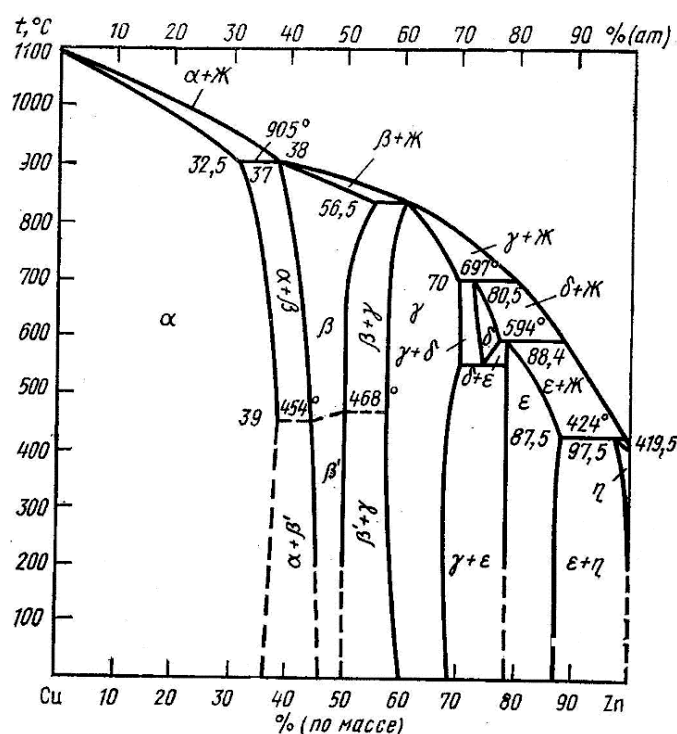


Рис. 8.6. Диаграмма состояний Cu-Zn

Согласно таблице 8.2, при электроосаждении цинка содержание цинка в медной подложке такое, что в диффузионном слое могут образовываться вышеуказанные фазы. Для проверки этого факта были проведены рентгеноструктурные исследования пленок цинка на медной подложке. Для этих исследований были получены цинковые пленки толщиной 5 мкм. При данной толщине на рентгенограммах присутствуют линии материала подложки (Cu) и материала растущей пленки (Zn). На рис. 8.7 приведены дифрактограммы переходного слоя на границе «пленка-подложка» при осаждении цинка на медную подложку.

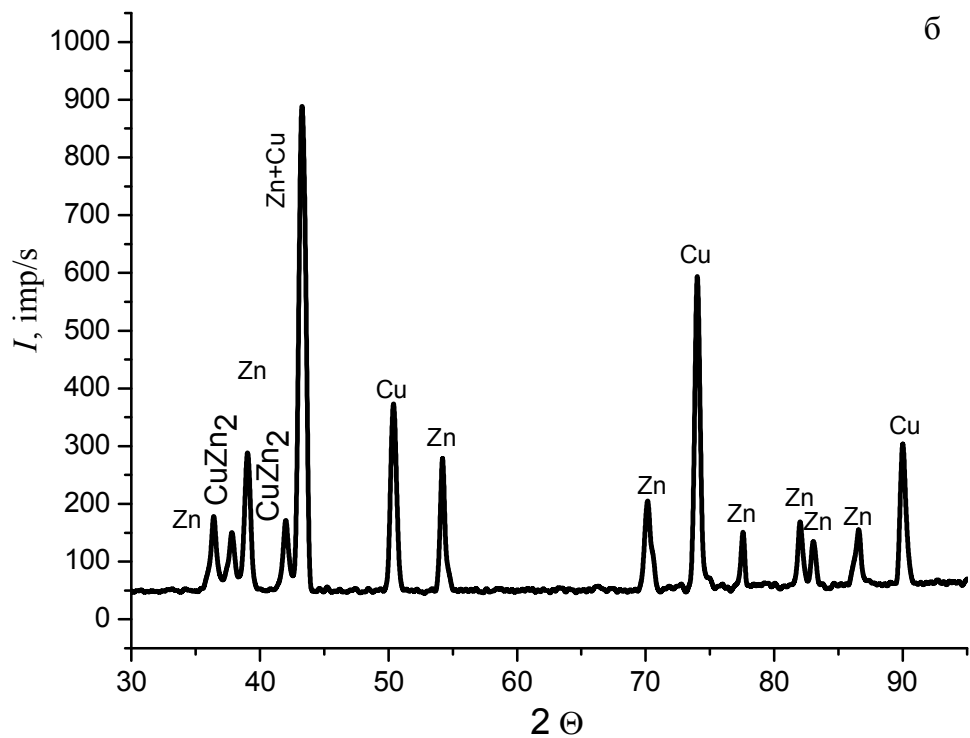
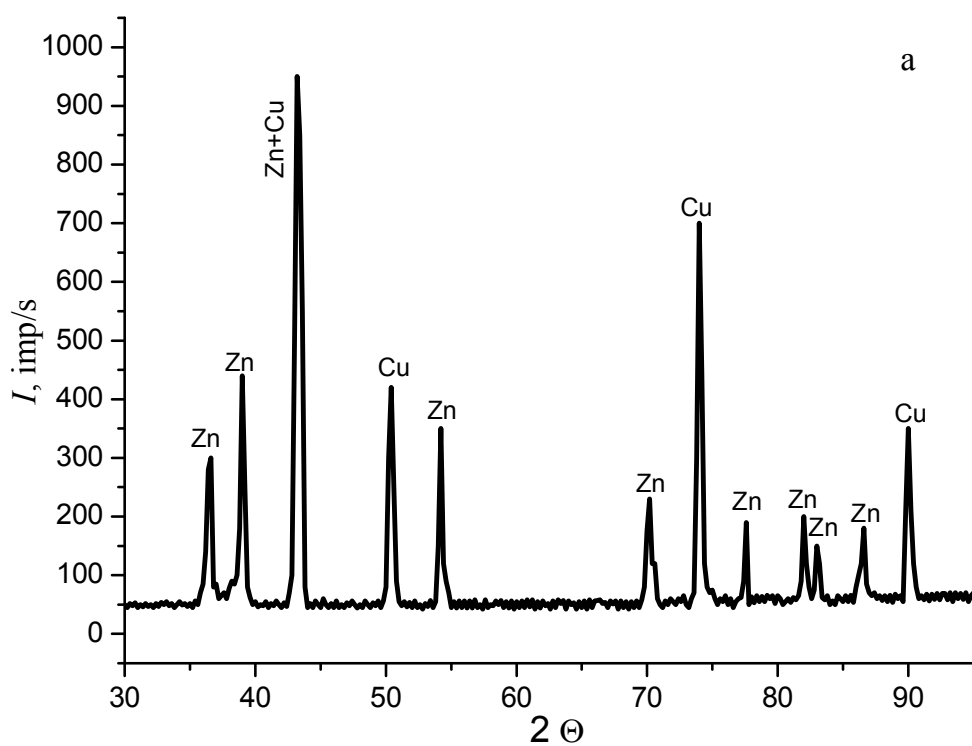


Рис. 8.7 Дифрактограммы переходного слоя при осаждении цинка на медную подложку: а – постоянный ток; б – ЛСО.

Из рисунков видно, что при осаждении цинка на медную подложку на постоянном и импульсном токе на рентгенограммах присутствуют линии, соответствующие только меди и цинку (рис. 8.7а). Это может говорить о том, что при осаждении цинка на постоянном или импульсном токе с «мягкими» режимами в диффузионном слое на границе «пленка-подложка» не образуются твердые растворы, а диффузия происходит исключительно по зернограничному механизму. На рис. 8.7.б представлена рентгенограмма, полученная от диффузионного слоя при ЛСО цинка, на которой присутствуют дифракционные линии, не относящиеся ни к меди, ни к цинку. Идентификация фаз, появление которых возможно в диффузионном слое, очень затруднено, в первую очередь, из-за малого количества данных фаз, а во - вторых, из-за совпадения межплоскостных расстояний [224]. Однако присутствующие дополнительные линии позволяют однозначно идентифицировать их, как фазу CuZn_2 . Похожие рентгенограммы были получены от пленок, осажденных импульсным током с «жестким» режимом.

Диффузионный слой на границе «пленка-подложка» образуется не всегда. Известно, что, если надо отделить электроосажденную пленку от подложки, осаждение надо проводить на подложки из вольфрама, тантала, молибдена или некоторых марок нержавеющей стали. При осаждении на указанные подложки адгезия практически всех конденсированных пленок стремится к нулю. Рассмотрим такой случай, например, как электрокристаллизация никеля на подложке из вольфрама.

На рис. 8.8 приведены спектры микрорентгеноспектрального анализа переходной области «пленка-подложка» системы Ni-W, которые сняты на расстоянии 0,5 мкм границы раздела.

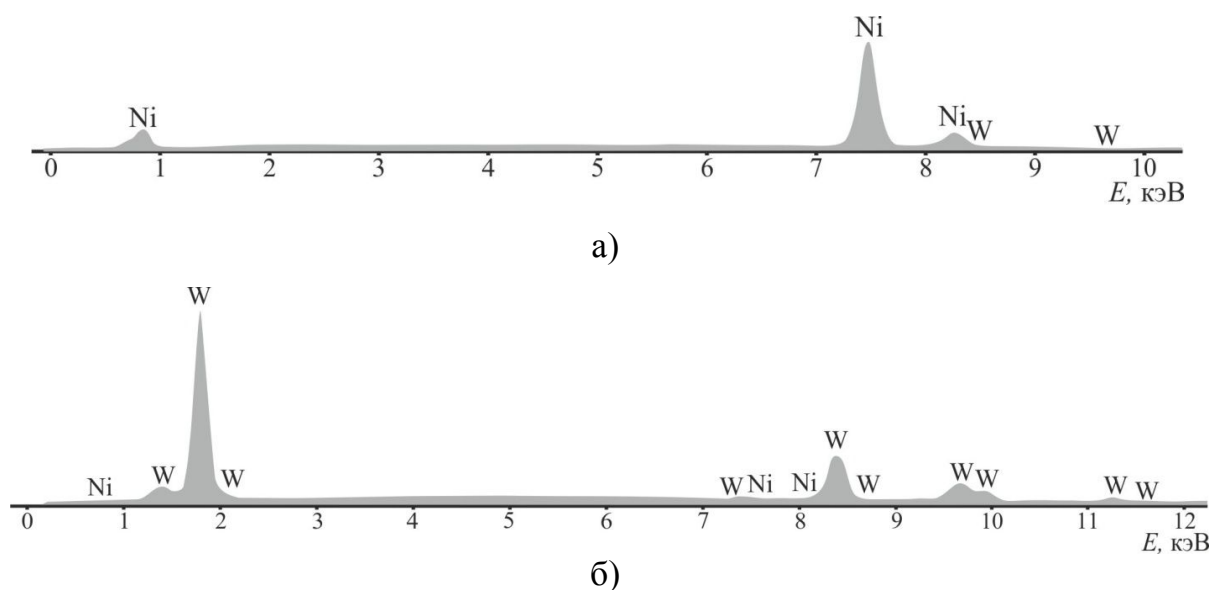


Рис. 8.8. Спектры микрорентгеноспектрального анализа переходной области «пленка-подложка» системы Ni-W: *а* – пленка, *б* – подложка

Из рисунков видно, что данные спектры принадлежат чистым металлам без следов диффузного проникновения. Следовательно, система Ni-W при электрокристаллизации не образует диффузионный слой на границе «пленка-подложка». При осаждении меди, цинка, железа, кобальта на вольфрамовую подложку диффузионный слой не был обнаружен.

Аналогичные исследования были проведены для пленок никеля, меди, цинка, железа, кобальта, осаждаемых на подложки из молибдена. Диффузионный слой при электрокристаллизации в этих системах также не был обнаружен, хотя при пластических деформациях диффузия никеля в молибден наблюдалась [436].

8.1.2. Механизмы диффузии на границе «пленка-подложка»

Из всего существующего набора механизмов диффузии при электрокристаллизации можно выделить два основных: диффузия по границам зерен (зернограничная диффузия) и диффузия по объему зерна

(объемная диффузия). Последняя может происходить разными путями: по вакансиям, механизмам атомного обмена. Обычно объемная диффузия сопровождается образованием новых фаз в системах, в которых они возможны [437]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствует общепринятая точка зрения на многие вопросы, касающиеся особенностей протекания диффузионных процессов в кристаллических материалах.

При этом в большинстве работ по прямому измерению параметров диффузии обнаружен большой разброс экспериментальных данных по значениям коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии в металлах. Это связывают с различными технологическими режимами формирования структуры, различной концентрацией неконтролируемых примесей и другими факторами. По этим и другим причинам отсутствует детальное понимание особенностей физических механизмов диффузионных процессов, протекающих в кристаллических материалах. В работе [438] исследования диффузионной проницаемости металлов показано, что значения коэффициентов зернограницной диффузии (D_b) на несколько порядков больше объемной диффузии (D_V). Так, например, для диффузии меди в никель: $D_b=(5,06 \times 10^{-15} \div 2,2 \times 10^{-14}) \text{ м}^2/\text{с}$, $D_V=(1,4 \times 10^{-34} \div 3,7 \times 10^{-31}) \text{ м}^2/\text{с}$ при изменении температуры от 398K до 443K; кобальта в титане: $D_b=(8,4 \times 10^{-15} \div 4,1 \times 10^{-14}) \text{ м}^2/\text{с}$, $D_V=(1,56 \times 10^{-20} \div 4,8 \times 10^{-19}) \text{ м}^2/\text{с}$ при изменении температуры от 423K до 473K; серебро в меди: $D_b=2 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_V=2,2 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 423K.

При исследовании самодиффузии в крупно- и нанокристаллическом в никеле обнаружена только зернограницная диффузия [439], а объёмную диффузию можно считать «замороженной» [440].

Коэффициенты диффузии сильно зависят от структуры. Так, например, для крупнозернистого и нанокристаллического никеля значения D_b отличаются на 1–5 порядков, при этом колебания величины D_b при одной и той же температуре в различных экспериментах составляют 2–3 порядка [438].

Аномально высокие значения коэффициентов зернограницной диффузии, по сравнению с соответствующими в обычных поликристаллах, были также обнаружены и в ряде экспериментальных исследований нанокристаллических металлов со средним размером зёрен в области 10 нм [441-444], в том числе некоторые из указанных материалов получены методом конденсации. Обсуждению этих аномалий в значительной части посвящен обзор [445]. Наряду с возможным влиянием остаточных пор и вакансионных кластеров, наследованных в процессе приготовления нанокристаллических образцов методами порошковой металлургии и электроосаждения, к настоящему времени было предложено несколько физических объяснений обнаруженной «аномальной» диффузионной проницаемости по границам зерен в достаточно совершенных нанокристаллических материалах с плотностью, близкой к соответствующей для объёмных бездефектных материалов. В работе [441], посвященной исследованию самодиффузии меди в нанокристаллическом состоянии, было показано, что такое состояние характеризуется как более высокой диффузионной проницаемостью, так и более низкой энергией активации по сравнению с обычными поликристаллами. На основании этого был сделан вывод о реализации в нанокристаллических состояниях диффузионного механизма, аналогичного механизму поверхностной диффузии. Однако в этих исследованиях при анализе экспериментальных данных не учитывалось возможное влияние диффузии по тройным стыкам зёрен, которые составляют существенную часть межзёренной области в поликристаллах с размером зёрен в интервале до нескольких десятков нанометров [446], а подвижность атомов в них больше, чем на границах зерен, благодаря большему избыточному объёму [447]. В работе [448] была предложена модель диффузии для поликристаллов, в которой диффузионные пути по межзёренной области включают как границы зерен, так и тройные стыки зерен. Использование этой модели для расчёта коэффициента диффузии показало, что скорость диффузии по тройным стыкам на 3-5 порядков

величины больше, чем соответствующая по границам зерен в температурном интервале 0,17-0,29 Т (Т – температура плавления материала). При этом энергия активации диффузии по тройным стыкам сопоставима с соответствующими величинами для жидких металлов. С другой стороны, в работе [445] было проведено сопоставление коэффициентов зернограницной самодиффузии в нанокристаллической меди, измеренных в интервале температур 300-400К, и коэффициентов зернограницной диффузии в крупнокристаллической меди. Было показано [449], что скорость диффузии атомов меди по границам нанокристаллов, полученных конденсацией и компактированием, практически соответствует таковой в границах хорошо отожжённой крупнозернистой меди. Авторы, не учитывающие влияния тройных стыков [445], показали, что коэффициент диффузии по тройным стыкам не может превышать более, чем на порядок, величины значения коэффициента диффузии по границам зерен.

В порядке обсуждения такого резкого различия в результатах работы [445] необходимо отметить, что анализ экспериментальных данных по диффузии включает использование модельных представлений о структуре поликристалла и введение граничных условий в моделирование диффузионного процесса. Обработка результатов диффузионных экспериментов до сих пор основана на простой модели диффузии по границам зерен, хотя она и не отражает реальной структуры границ.

Однако большинство работ посвящены исследованию механизмов диффузии, протекающих при изотермическом отжиге. При электрокристаллизации диффузионные процессы происходят при формировании растущей пленки в начальных стадиях нуклеации.

Для выяснения механизма проникновения ад-атомов в подложку был исследован элементный состав медной подложки по глубине в различных точках: на границах зерен и на зернах. Для выявления таких точек торцевой шлиф подвергся травлению в 10% растворе азотной кислоты. Это привело к проявлению морфологии медной подложки (рис.8.9) и дальнейшему выбору

точек исследования. Точки для исследования выбирались таким образом, чтобы можно было проследить изменение концентрации никеля по глубине как для границ зерен, так и для самих зерен.

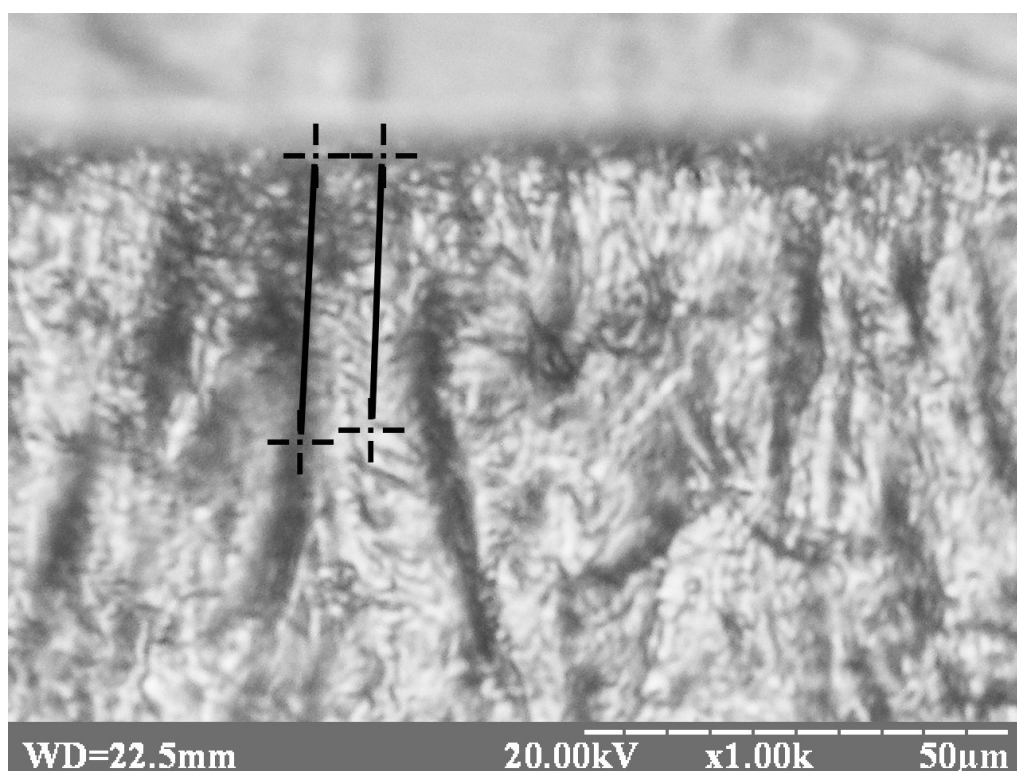


Рис. 8.9. Фотография поперечного шлифа и пути сканирования медной подложки

На рис. 8.10 и 8.11 показано распределение содержания никеля в зерне (d – сечение зерна) от одной границы зерна до другой и в глубь подложки, полученного при различных условиях осаждения. Из рисунков видно, что проникновение ад-атомов в глубь медной подложки при электрокристаллизации происходит, как минимум, по двум путям. В первую очередь, по границам зерен (зернограницная диффузия), которая распространяется до $4 \div 5$ мкм в зависимости от условий осаждения. Во-вторых, по зернам (объемная диффузия), на $2,5 \div 4$ мкм с образованием твердых растворов.

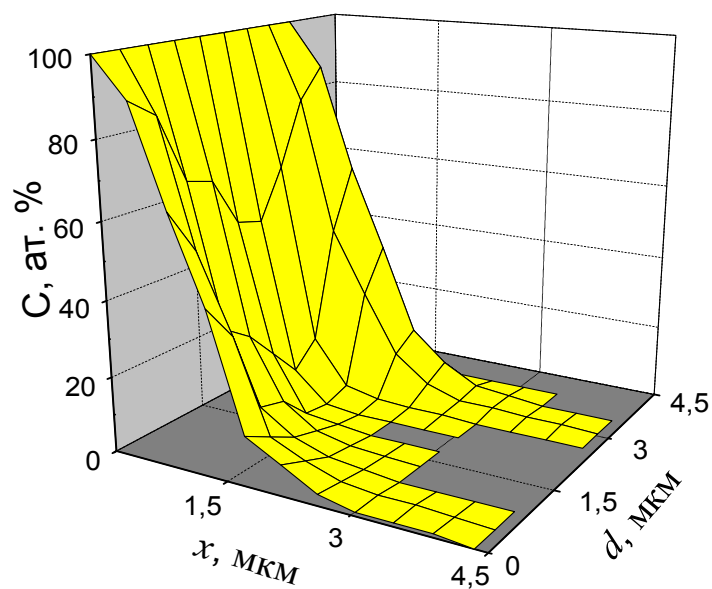


Рис. 8.10. Содержание никеля в зерне меди вблизи границы «пленка-подложка», полученного осаждением на постоянном токе

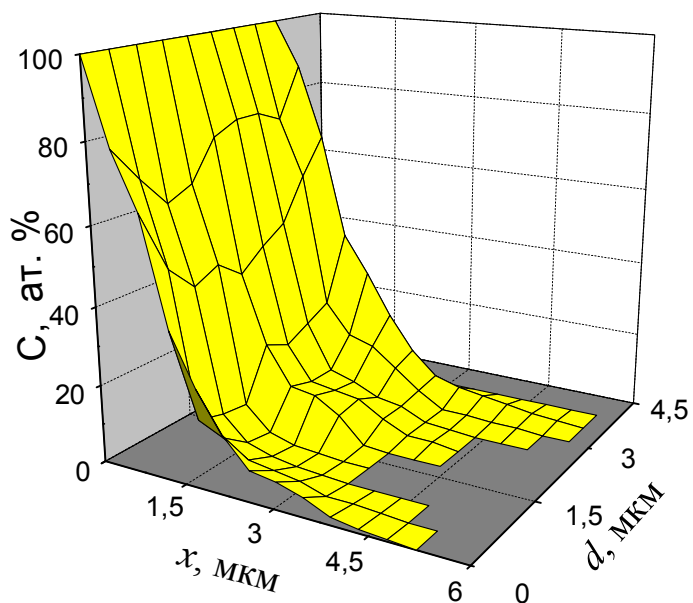


Рис. 8.11. Содержание никеля в зерне меди вблизи границы «пленка-подложка», полученного осаждением на постоянном токе с применением ЛСО

Исследования содержания цинка в медной подложке показали другие результаты в сравнении с содержанием никеля. На рис. 8.12 приведено распределение цинка, полученного осаждением на постоянном токе в диффузионном слое медной подложки.

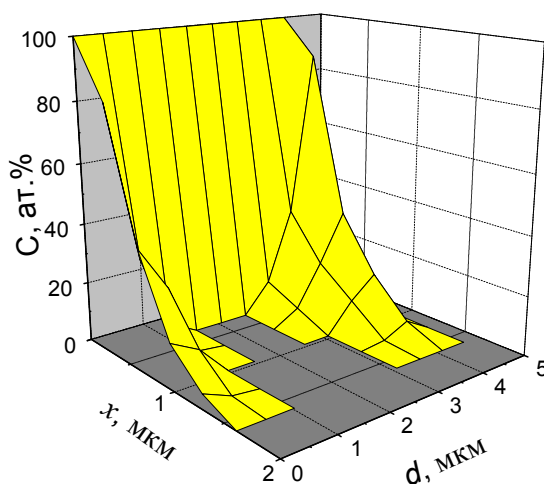


Рис. 8.12. Содержание цинка в зерне меди вблизи границы «пленка-подложка», полученного осаждением на постоянном токе

Из рисунка 8.12 видно, что атомы цинка внедряются в подложку меди преимущественно по границам зерен. В центре зерна атомы цинка обнаруживались на глубине до 0,5 μm , практически на границе «пленка-подложка», в то время, как по границам зерен диффузия распространяется до 1,5 μm при осаждении на постоянном токе. Применение импульсного тока, «мягкого» режима ($f=1000\text{Гц}$, $Q=2$), увеличивало зернограничную диффузию до 2 μm , а объемная диффузия по зерну также не была обнаружена. Эти данные хорошо согласуются с рентгеноструктурными исследованиями, которые показали, что при таких условиях осаждения твердые растворы CuZn в диффузионном слое не обнаруживаются (рис. 8.7а и 8.7б).

Совершенно другие результаты получены при исследовании диффузионного слоя на границе «пленка-подложка» пленок цинка,

полученных ЛСО. На рис. 8.13 показано распределение цинка в зерне и на границе зерна меди.

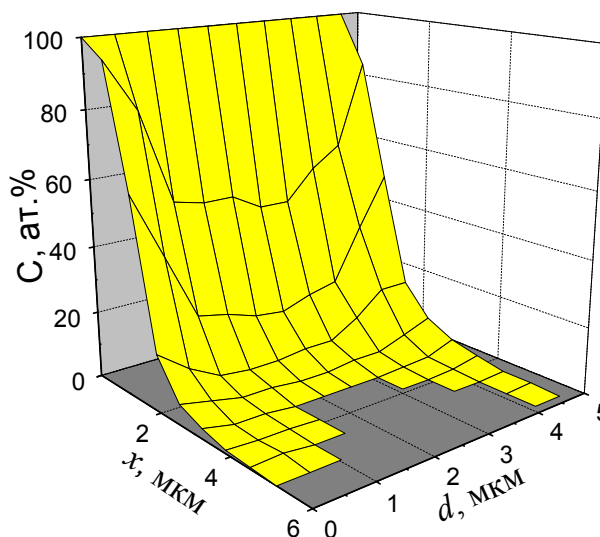


Рис. 8.13. Содержание цинка в зерне меди вблизи границы «пленка-подложка», полученного осаждением на постоянном токе с применением ЛСО

При ЛСО атомы цинка диффундируют в медную подложку не только по границам зерен, но и по объему зерна. Объемная диффузия распространяется до 3мкм, а зернограницная – до 5мкм. Опять-таки эти данные подтверждают рентгеноструктурные исследования, которые показали, что при ЛСО цинка в диффузионной области обнаруживается фаза Cu_5Zn_8 (рис. 8.7б). Объемная диффузия по зерну меди была также обнаружена при осаждении цинка импульсным током с «жесткими» режимами осаждения ($f=30\text{Гц}$, $Q=32$).

8.2. Коэффициенты диффузии при электроосаждении

Экспериментальное определение коэффициента диффузии (D) обычно сводится к анализу зависимости концентрации диффундирующего элемента

от глубины проникновения $C(x)$ [331]. Для определения коэффициента диффузии (D) были построены зависимости распределения атомов растущей пленки в диффузионной зоне в виде функции $\lg(C)=f(x^2)$ (рис.8.14), где C – содержание атомов никеля или цинка в интервале 0-100 ат. %, x – глубина диффузии. Коэффициенты диффузии определяли методом [450] по формуле:

$$D = \frac{1}{4\tau \times b}, \quad (8.1)$$

где τ – время стимулирующего диффузию воздействия, b – величина, зависящая от тангенса угла наклона зависимости $\lg(C)=f(x^2)$. Угол наклона (α) зависимости $\lg(C)=f(x^2)$ определялся экспериментально. На рис. 8.14 приведена зависимость $\lg(C)=f(x^2)$ для концентрации атомов никеля в диффузионной области.

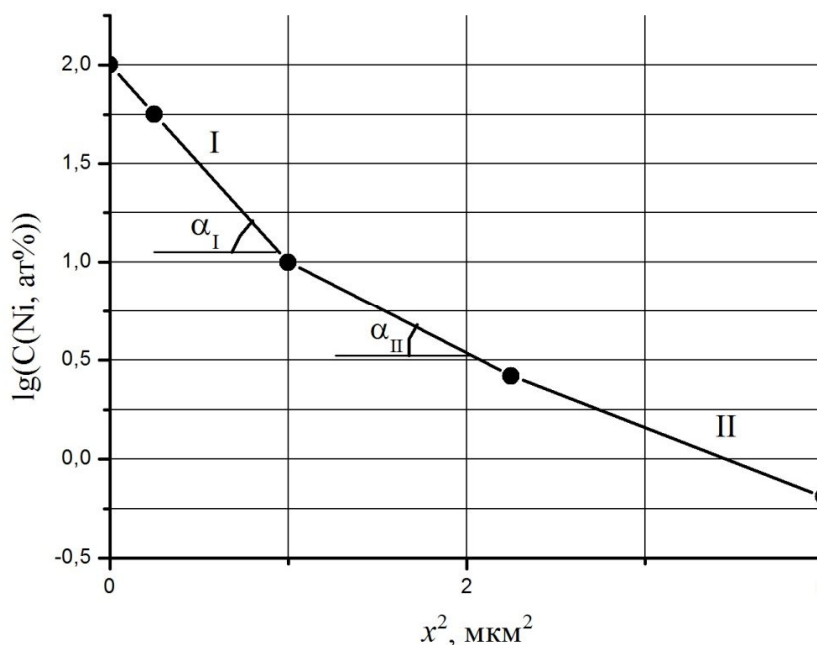


Рис. 8.14. Логарифмическая зависимость концентрации никеля в диффузионной области от глубины проникновения в квадрате (x^2) (постоянный ток, $j=0,5\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,1\text{ В}$)

Время стимулирующего диффузию воздействия (τ), в нашем случае, определяли экспериментально, как время, за которое растущая пленка покрывала всю поверхность катода. В таблице 8.3 приведены данные о времени зарастания поверхности при осаждении никеля и цинка.

Таблица 8.3

Время стимулирующего диффузию воздействия (τ)

		Постоянный ток	Импульсный «мягкий»	Импульсный «жесткий»	Постоянный + ЛСО
$\tau, \text{с}$	Ni	300	100	20	10
	Zn	140	60	15	10

На рис. 8.15 приведены логарифмические зависимости концентрации атомов никеля в диффузионном слое медной подложки для различных условий осаждения от x^2 (табл.1).

На вышеуказанных зависимостях можно выделить два участка, которые отличаются разным углом наклона, что, с нашей точки зрения, можно объяснить различными механизмами диффузии. Как было сказано выше, при диффузии никеля в медь наблюдаются различные механизмы диффузии. Можно предположить, что на первом участке диффузия осуществляется двумя основными механизмами: зернограничным и объемным (I), а на втором - только зернограничным (II).

В таблице 8.4 приведены значения коэффициента диффузии никеля в меди, рассчитанные нами по формуле (8.1) для различных условий осаждения и результаты, полученные другими исследователями.

Из таблицы 8.4 видно, что полученные нами значения коэффициента диффузии (D) хорошо согласуются с результатами, полученными другими исследователями. Большой разброс в значениях D связан, в одном случае, с размерным фактором, толщиной слоев [423], в других случаях, с температурой, при которой происходила диффузия [331, 451].

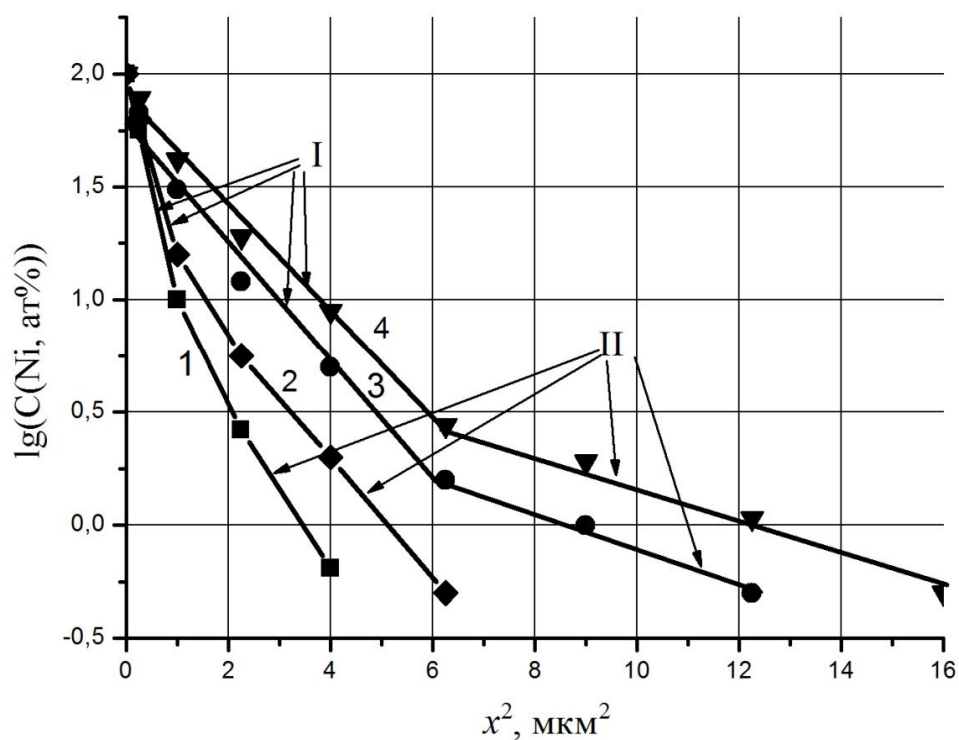


Рис. 8.15. Логарифмические зависимости концентрации никеля в диффузионной области:

- 1 – постоянный ток, $j=0,5 \text{ A/дм}^2$, $\eta=0,1 \text{ В}$;
- 2 – импульс. ток, $j=0,5 \text{ A/дм}^2$, $f=1000 \text{ Гц}$, $Q=2$, $\eta=0,2 \text{ В}$;
- 3 – импульсный ток, $j=0,5 \text{ A/дм}^2$, $f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$, $\eta=0,3 \text{ В}$;
- 4 – ЛСО, постоянный ток, $j=0,5 \text{ A/дм}^2$, $\eta=0,1 \text{ В}$.

Таблица 8.4

Значения коэффициента диффузии никеля в меди.

Условия осаждения	$D, \text{ м}^2/\text{с}$		$D, \text{ м}^2/\text{с}$
	участок		Лит-ра
	I	II	
постоянн.ток,	$(8,3\pm0,4)\times10^{-16}$	$(2\pm0,15)\times10^{-15}$	$10^{-17}\div10^{-7}$ [423] $10^{-20}\div10^{-14}$ [331] $10^{-22}\div10^{-10}$ [451]
импульс. ток	$(3,1\pm0,17)\times10^{-15}$	$(8,7\pm0,4)\times10^{-15}$	
импульс.ток,	$(4,3\pm0,2)\times10^{-14}$	$(1,5\pm0,08)\times10^{-13}$	
ЛСО, постоянн.ток,	$(1,1\pm0,05)10^{-13}$	$(3,3\pm0,18)\times10^{-13}$	

Для более точного определения коэффициентов зернограничной (D_b) и объемной (D_v) диффузии были исследованы зависимости концентрации никеля на границе и в самом зерне (рис. 8.10 и 8.11) при различных условиях осаждения. На рис. 8.16 представлены логарифмические зависимости данных концентрации никеля.

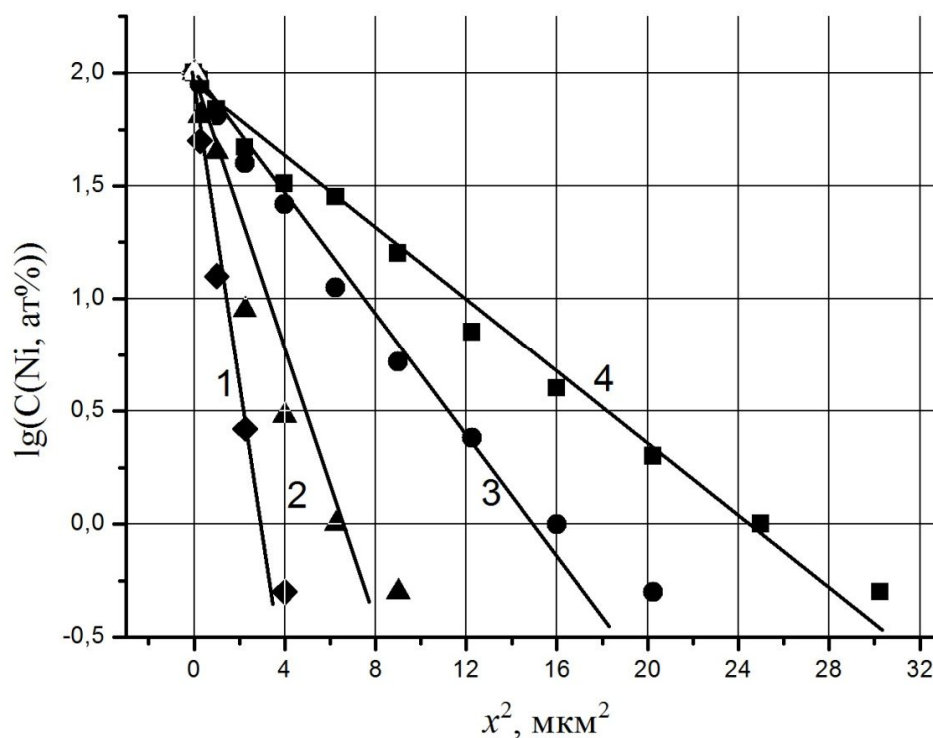


Рис. 8.16. Логарифмическая зависимость концентрации никеля в диффузионной области: по зерну (1) и по границе зерна (3) – постоянный ток, $j=0,5\text{A/дм}^2$, $\eta=0,1\text{В}$; по зерну (2) и по границе зерна (4) – постоянный ток, ЛСО.

В таблице 8.5 приведены значения коэффициентов зернограничной (D_b) и объемной (D_v) диффузии никеля в меди, рассчитанные по формуле (1), по данным зависимостей логарифма концентрации никеля от глубины, представленные на рис. 8.16.

Таблице 8.5

Значения коэффициентов зернограницной (D_b) и объемной (D_v)
диффузии никеля в меди

Условия осаждения	Коэфф. дифф. $D_v, \text{м}^2/\text{с}$	$D_b, \text{м}^2/\text{с}$
постоян.ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, \eta=0,1\text{В}$	$(1,5\pm 0,06)\times 10^{-15}$	$(7,5\pm 0,32)\times 10^{-15}$
ЛСО, постоян.ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, \eta=0,1\text{В}$	$(9,6\pm 0,44)\times 10^{-14}$	$(3,3\pm 0,13)\times 10^{-13}$

Сравнение данных в таблице 8.5 с данными таблицы 8.4 дает хорошую корреляцию. На рис. 8.17 приведены логарифмические зависимости концентрации атомов цинка в диффузионном слое медной подложки для различных условий осаждения от x^2 .

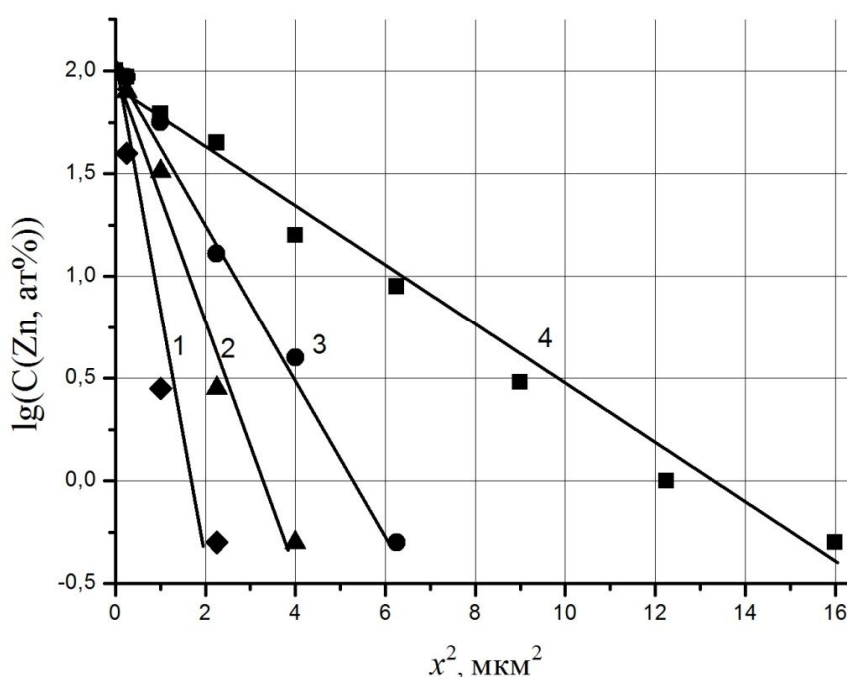


Рис. 8.17. Логарифмические зависимости концентрации цинка в диффузионной области:

- 1 – постоянный ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, \eta=0,1\text{В}$;
- 2 – импульс.ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, f=1000\text{Гц}, Q=2, \eta=0,2\text{В}$;
- 3 – импульсный ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, f=50\text{Гц}, Q=32, \eta=0,3\text{В}$;
- 4 – ЛСО, постоянный ток, $j=0,5\text{А}/\text{дм}^2, \eta=0,1\text{В}$.

В таблице 8.6 приведены значения коэффициента диффузии цинка в меди, рассчитанные нами по формуле (8.1) для различных условий осаждения и результаты, полученные другими исследователями.

Таблица 8.6

Значения коэффициента диффузии цинка в меди

Условия осаждения	τ , с	D , м ² /с	D , м ² /с	
			Ссылка	
			[331]	[437]
постоян.ток, $j=1\text{ A/дм}^2$, $\eta=0,2\text{ В}$	140	$(1,75\pm0,08)\times10^{-15}$	$10^{-10}\div10^{-12}$	4×10^{-15}
импульс.ток, $j=1\text{ A/дм}^2$, $f=1000\text{ Гц}$, $Q=2$, $\eta=0,3\text{ В}$	60	$(7,25\pm0,31)\times10^{-15}$		
импульс.ток, $j=1\text{ A/дм}^2$, $f=30\text{ Гц}$, $Q=32$, $\eta=0,4\text{ В}$	15	$(4,53\pm0,21)\times10^{-14}$		
ЛСО, постоян.ток, $j=1\text{ A/дм}^2$, $\eta=0,2\text{ В}$	10	$(1,74\pm0,08)\times10^{-13}$		

Для определения коэффициентов зернограницной (D_b) и объемной (D_v) диффузии были исследованы зависимости концентрации цинка на границе и в самом зерне (рис. 8.12 и 8.13) при различных условиях осаждения. На рис. 8.18 представлены логарифмические зависимости данных концентрации цинка.

В таблице 8.7 приведены значения коэффициентов зернограницной (D_b) и объемной (D_v) диффузии цинка в меди, рассчитанные по формуле (8.1), по данным зависимостей концентрации никеля, представленные на рис. 8.18.

Существенным отличием диффузии, наблюдаемой нами, от самодиффузии, осуществляемой при высоких температурах, является то, что при электроосаждении диффузия происходит при низких значениях температур: 293К для осаждения постоянным током, 351К – ЛСО. Для таких температур коэффициенты диффузии равны $10^{-22}\div10^{-20}$ м²/с [451]. Однако ад-

атомы осаждаемого вещества обладают значительно большей энергией, чем энергия теплового движения kT .

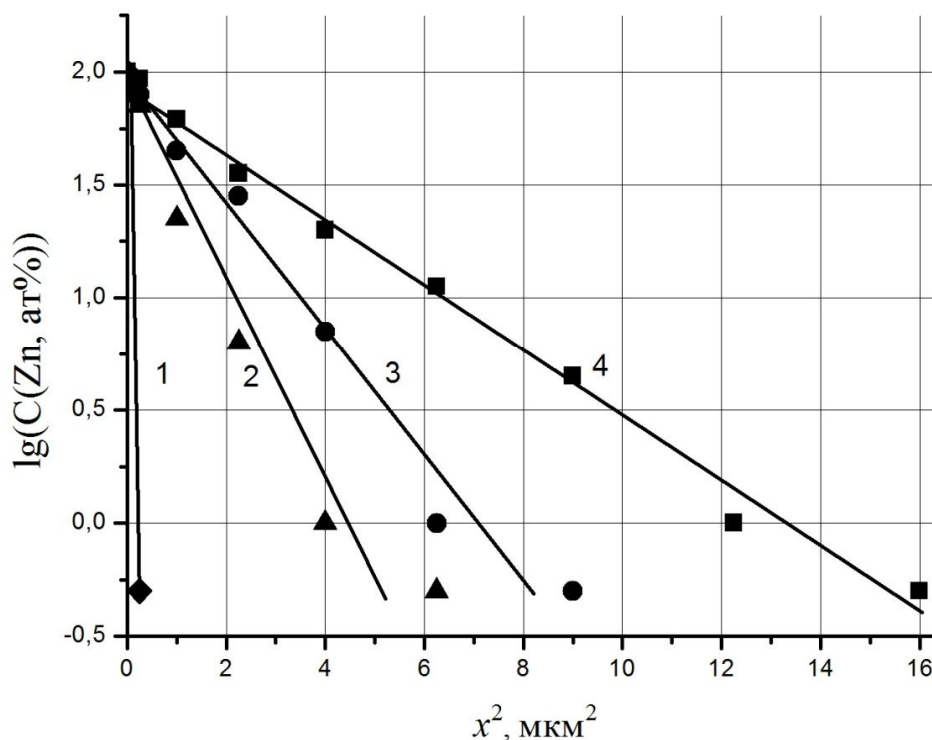


Рис. 8.18. Логарифмическая зависимость концентрации цинка в диффузионной области: по зерну (1) и по границе зерна (3) - постоянный ток, $j=1\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,1\text{ В}$; : по зерну (2) и по границе зерна (4) - постоянный ток, ЛСО.

Таблица 8.7

Значения коэффициентов зернограницной (D_b) и объемной (D_V) диффузии цинка в меди

Кoeff. дифф.		
Условия осаждения	$D_V, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_b, \text{ м}^2/\text{с}$
постоян.ток, $j=1\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,2\text{ В}$	$(1,94\pm0,09)\times10^{-16}$	$(6,98\pm0,34)\times10^{-15}$
ЛСО, постоян.ток, $j=1\text{ А/дм}^2$, $\eta=0,2\text{ В}$	$(6,79\pm0,33)\times10^{-14}$	$(1,74\pm0,08)\times10^{-13}$

8.3. Энергия внедрения ад-атома в матрицу подложки

Многие физические и химические свойства электроосажденных пленок являются структурно чувствительными. Если на твердость, прочность, магнитные свойства влияет тип кристаллической решетки, размер кристаллитов, количество дефектов, то на коррозионную стойкость и адгезию, в большей степени, влияет переходной слой между подложкой и пленкой, структура которого полностью определяется начальной стадией кристаллизации. В связи с этим изучение начальных стадий кристаллизации представляет интерес с теоретической и практической стороны.

Кроме макроскопического случая зародышеобразования [300], возможно появление центров кристаллизации без образования зародышей [78, 80]. Новая фаза продолжает непрерывный ряд твердого раствора. Этот механизм возможен для двухкомпонентных систем, которые могут образовывать твердый раствор замещения.

Известно [300], что электроосаждение осуществляется не из всего объема электролита, а из двойного слоя, вернее, из его плотной части. Определение точного значения энергии атома представляет довольно сложную задачу. В настоящее время существует немного методик, но, по мнению большинства исследователей, адсорбированный атом обладает энергией $\approx 10kT$. На наш взгляд, твердый раствор замещения может образоваться, когда энергия адсорбированного атома будет больше энергии, необходимой для внедрения в кристаллическую решетку подложки, хотя непрерывный твердый раствор возможен и при меньших значениях энергии адсорбированного атома. На рисунке 8.19 представлен механизм образования твердого раствора. Адсорбированный атом в случае прямого встраивания, которое наблюдается при больших пересыщениях на фронте кристаллизации, может занимать 4 основных положения в кристаллической решетке подложки. С энергетической позиции наиболее вероятными являются положения 2 и 3, затем следует 1. Для того чтобы адсорбированному атому

занять положение 4 требуется наибольшая энергия. Хотя все четыре положения адсорбированного атома соответствуют непрерывному твердому раствору, наибольший интерес вызывает возможность занятия адсорбированным атомом положения 4, т.е. стать атомом замещения в кристаллической решетке подложки.

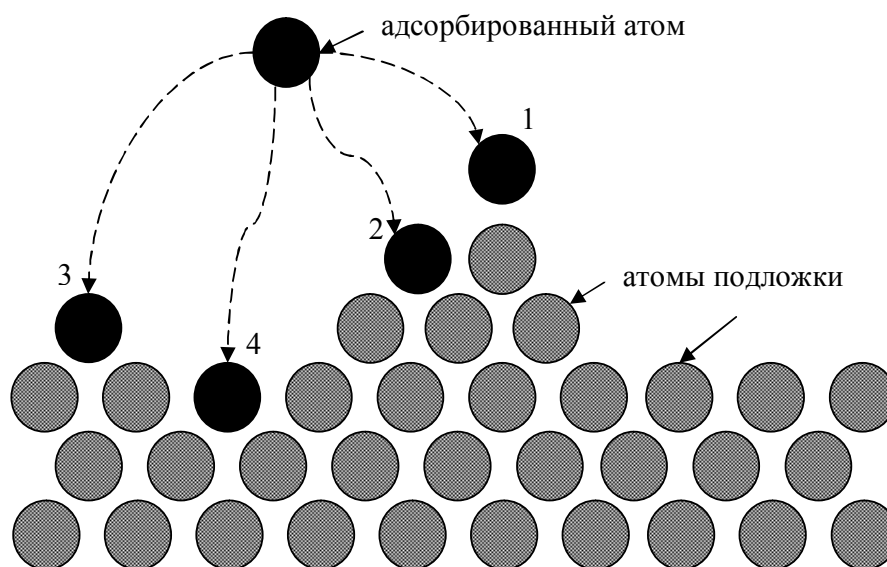


Рис. 8.19 Механизм образования твердого раствора на межфазной границе

Рассмотрим образования твердого раствора на границе «пленка-подложка». Определим возможность внедрения адсорбированного атома в кристаллическую решетку подложки, атомные объемы которых равны v_{ad}^0 и v_{matr}^0 соответственно. Согласно модели несовпадающих сфер, предложенной Мотом и Набарро [453], адсорбированный атом рассматривается, как упругая сфера, помещенная в отверстие объема v_{matr} в изотропном упругом континууме.

Обозначим атомные радиусы чистых компонентов r_{ad}^0 и r_{matr}^0 , тогда связь между ними:

$$r_{ad}^0 = (1 + \varepsilon) r_{matr}^0 \quad (8.2)$$

где $\varepsilon = \frac{\partial r}{\partial x}$ – относительная скорость изменения параметра решетки.

Пусть адсорбированный атом вводится в бесконечный кристалл, где его объем становится равным v_{ad} , а эффективный радиус

$$r_{ad} = (1 + C_6 \varepsilon) r_{matr}^0, \quad (8.3)$$

где C_6 – коэффициент, который определяется из теории упругости [454-457]:

$$C_6 = \frac{3K_{ad}}{3K_{ad} + 4G_{matr}} \quad (8.4)$$

где K_{ad} – эффективный модуль сжатия адсорбированного атома.

Исходя из теории упругости и симметрии задачи для кубических кристаллов [456, 457], $C_6=1$. Предположим, что адсорбированный атом не сжимаем, тогда

$$K_{ad} = \infty, C_6 = 1, v_{ad} = v_{ad}^0. \quad (8.5)$$

Введение адсорбированного атома в кристаллическую решетку матрицы приводит всю систему в напряженное состояние. Напряжения, возникающие в матрице, вызваны только сдвиговыми деформациями и могут быть выражены через модуль сдвига матрицы G_{matr} .

Энергия деформации всей системы состоит из суммы энергий деформаций матрицы и адсорбированного атома и равна:

$$W_s = W_{matr} + W_{ad}, \quad (8.6)$$

где [299]

$$W_{matr} = 6 G_{matr} C_6^2 \varepsilon^2 v_{ad}, \quad (8.7)$$

$$W_{ad} = 9v_{ad} K_{ad} (C_6 - 1)^2 \varepsilon^2 / 2. \quad (8.8)$$

Подставляя (8.7) и (8.8) в (8.6) с учетом (8.4) получаем:

$$W_s = 6G_{matr} C_6 \varepsilon^2 v_{ad}, \quad (8.9)$$

учитывая, что [299]

$$\varepsilon = \frac{\Delta v}{3v_{ad}}, \quad (8.10)$$

где Δv - разность атомных объемов матрицы и адсорбированного атома и с учетом (8.2) равная

$$\Delta v = v_{ad}^0 - v_{matr}^0 = 4\pi\varepsilon (r_{matr}^0)^3. \quad (8.11)$$

С другой стороны Δv определяется следующим выражением:

$$\Delta v = 4\pi C_6 \varepsilon (r_{matr}^0)^3, \quad (8.12)$$

С учетом (8.5), (8.10) - (8.12) выражение (8.9) принимает вид:

$$W_s = 8\pi^2 G_{matr} \left(\frac{r_{ad}^0}{r_{matr}^0} - 1 \right)^2 \frac{(r_{matr}^0)^6}{(r_{ad}^0)^3} \quad (8.13)$$

Полученное выражение (8.13) позволяет рассчитать энергию, необходимую для внедрения адсорбированного атома в матрицу, значение которой может выступать, как энергия активации объемной диффузии.

Важным параметром в данном выражении являются значения модуля сдвига матрицы (G_{matr}). В большинстве справочников значения модуля сдвига приводятся для поликристаллических материалов и практически отсутствуют данные о значениях модуля сдвига в различных кристаллографических направлениях (hkl).

Модуль сдвига можно определить с помощью модуля Юнга (E) и коэффициента Пуассона (ν):

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (8.14)$$

8.4. Определение модуля Юнга для металлов с кубической решеткой

Развитие физики прочности и пластичности связано с теоретическим прогнозированием прочностных свойств материала. Теоретические значения прочностных свойств, в частности модуля упругости, необходимы для решения многих задач физики прочности и пластичности, например, задачи Гриффитса [458]. Кроме того, существующие методы расчета модуля Юнга ограничиваются некоторыми средними значениями и не позволяют определить модули Юнга для различных кристаллографических направлений $[hkl]$.

Прочностные свойства любого кристаллического материала зависят, в первую очередь, от сил межмолекулярного или межатомного взаимодействия, которые сравнимы с модулем упругости. В первую очередь, это касается монокристаллических образцов, в которых разрушения кристалла происходят только вдоль определенных плоскостей и связаны с разрывом связей в кристаллической ячейке. В то же время, для поликристаллических материалов разрушения могут проходить по межфазным границам.

Во всех известных методах расчета модуля Юнга основным является определение сил или энергии связи между ближайшими атомами, ионами или молекулами в зависимости от типа кристаллической структуры. Для металлических материалов таковым является взаимодействие ионов. Так, например, в ряде методик для расчета модуля Юнга используется только кулоновское взаимодействие [459, 460], которое, на наш взгляд, недостаточно полно описывает энергию взаимодействия в кристаллической решетке. В [461] для определения модуля упругости материала с кристаллической структурой используется сумма теплоты плавления и теплоты парообразования, т.е. энергия сублимации. В ряде работ для нахождения энергии используется квантово-механический подход. Так, например, в работе [462] использовалось приближение Хартри-Фока, которое в некоторых случаях дает хороший результат, однако не учитывает эффекты электронной корреляции, а в [463] электронная корреляция учитывается функционалом, не содержащим градиента электронной плотности, и, кроме того, в расчётах полных энергий и энергий связи не делается поправка на конечный размер используемого базисного набора, который, в свою очередь, не оптимизирован во всём конфигурационном пространстве, а содержит различные значения параметров для разных его областей.

Модуль Юнга определяли из отношения изменения полной энергии кристаллической решетки в определенном кристаллографическом направлении (ΔW_{hkl}) к изменению объема в данном кристаллографическом направлении (ΔV_{hkl}) [464]:

$$E_{hkl} = \frac{\Delta W_{hkl}}{\Delta V_{hkl}}. \quad (8.15)$$

Изменением полной энергии кристаллической решетки является разница между полной энергией кристалла в недеформированном состоянии

(W_{total}) и полной энергией кристалла, деформированного в направлении $[hkl]$ (W_{hkl}):

$$\Delta W_{hkl} = |W_{total} - W_{hkl}| \quad (8.16)$$

Для расчета полных энергий недеформированного и деформированного состояния кристалла в направлении $[hkl]$ проведены расчеты с помощью пакета программ GAUSSIAN 03.

При расчетах W_{total} строилась кристаллическая решетка (рис.8.20), которая затем достраивалась в трех направлениях, тем самым создавая объемный кристалл с объемом V_0 . Моделирование деформации растяжения кристалла проводили по различным кристаллографическим направлениям, для каждого из которых определяла геометрическая конфигурация с объемом V_{hkl} . По литературным данным [302] упругая деформация в металлах не должна превышать десятые доли процента. В своих расчетах мы растягивали кристалл на 0,1% в одном из кристаллографических направлений ($a+0,001a$), при этом остальные параметры кристаллической решетки оставались неизменными. Данная методика расчета модуля Юнга хорошо работает для монокристаллов, для которых не возникают трудности в построении геометрической конфигурации, для проведения квантово-механических расчетов [465].

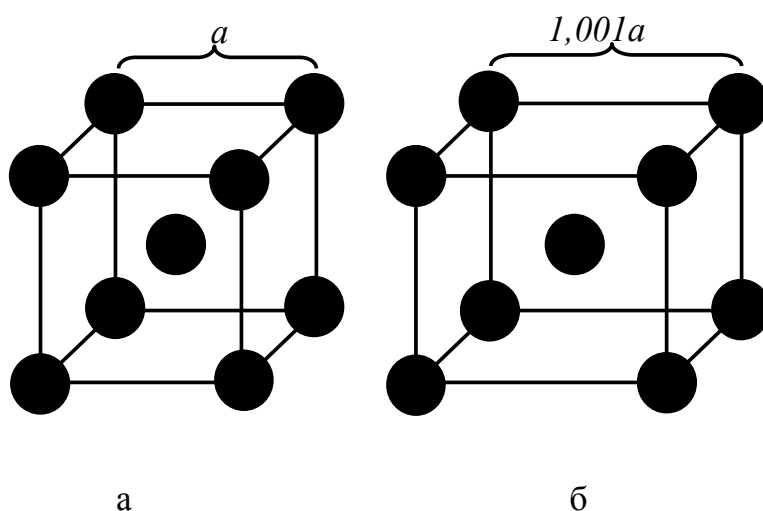


Рис. 8.20. Растяжения ОЦК кристалла в направлении $[100]$

Для экспериментальной проверки рассчитанных значений модуля Юнга был использован импульсный ультразвуковой метод [466], относящийся к велосиметрическим методам. Для определения модуля упругости вырезались из монокристаллов образцы в виде параллелепипеда $1 \times 1 \times 5 \text{ см}^3$ в определенных кристаллографических направлениях [100], [110]. По значениям времени прохождения ультразвуковых волн (τ), по формуле (2.1) рассчитывали значения модуля Юнга исследуемого материала. Экспериментальное определение модуля Юнга было проведено на ультразвуковом дефектоскопе УК10ПМС при температуре 295К для вольфрама и молибдена в кристаллографических направлениях [100], [110]. Для этих же материалов проведены квантово-механические расчеты. В таблице 8.8 приведены значения модуля Юнга для монокристаллов вольфрама и молибдена в кристаллографических направлениях [100], [110], полученные в результате квантово-механического расчета по формуле (8.19) (E_{hkl}), и экспериментальные значения с использованием импульсного ультразвукового метода (E_{exp}). Из таблицы видно, что значения модуля упругости, рассчитанные квантово-механическим методом, хорошо согласуются с экспериментальными значениями, полученными для монокристаллов. Однако реальные экспериментальные значения модулей упругости меньше теоретических.

Таблица 8.8

Значения модулей Юнга вольфрама и молибдена в направлениях [100], [110]

Мет алл	V_0 , 10^{-30} м^3	[hkl]	V_{hkl} , 10^{-30} м^3	ΔV_{hkl} , 10^{-30} м^3	W_{total} , 10^{-19} Дж	W_{hkl} , 10^{-19} Дж	ΔW_{hkl} , 10^{-19} Дж	E_{hkl} , ГПа	E_{exp} , ГПа
Mo	31,1667	[100]	31,19 79	0,0312	607.85926	607,941004	0,081744	262	200
		[110]	31,19 8	0,0314		607,94906	0,0898	286	215
W	31,5545	[100]	31,58 6	0,0316	610.32932	610,419696	0,090376	286	259
		[110]	31,58 63	0,0318		610,425356	0,096036	302	270

Это можно объяснить тем, что, при моделировании структуры для расчета энергии связи по формуле (8.15), была использована «идеальная» структура монокристаллов, тогда как реальные монокристаллы обладают небольшим количеством точечных и линейных дефектов. Кроме того, наблюдаемое различие можно объяснить некоторой переоценкой эффектов электронной корреляции в теории функционала плотности.

Для проверки на поликристаллических образцах были взяты пленки железа, никеля и меди, полученные электроосаждением. Осаждение производили униполярным, биполярным и программным импульсным током, а также на постоянном токе.

В качестве подложки был выбран тантал, с которым вышеуказанные металлы имеют очень низкую адгезионную прочность. Металлические пленки получались толщиной 20-50 мкм, механически отделялись от танталовой подложки и подготавливались для измерения упругих свойств. Модуль Юнга определяли на разрывной машине ИП 5158-1,0, предел точности измерения $\pm 2\%$.

Реальные значения модуля Юнга поликристаллических материалов, полученные в испытаниях на разрыв, значительно меньше теоретических. В первую очередь, это связано с наличием дефектов. Поэтому для получения теоретического значения модуля Юнга реальных кристаллических материалов необходимо было смоделировать кристаллическую структуру, приближенную к реальной [467]. Для этого полученные пленки исследовались на тонкую структуру, а лишь затем испытывались на разрывной машине.

В таблице 8.9 приведены значения модуля Юнга для железа, которое имеет ОЦК решетку, меди и никеля с ГЦК решеткой, рассчитанные по формуле (8.19) для монокристаллов и реальных кристаллов (E_{hkl}), и проведено сравнение с экспериментальными данными (E_{exp}).

Из таблицы 8.9 видно, что результаты расчета модуля Юнга с использованием квантово-механического подхода хорошо согласуются с

экспериментальными значениями. Кроме того, прослеживается зависимость влияния дефектности структуры на значения модуля Юнга. Казалось бы, уменьшение параметра решетки должно приводить к увеличению модуля Юнга, поскольку атомы располагаются на более близком расстоянии. Однако эксперимент и расчеты показали, что увеличение плотности дислокаций приводит сначала к уменьшению, а затем к увеличению модуля Юнга, что хорошо коррелирует с гипотетической диаграммой Одингга [442].

Значения модуля Юнга, рассчитанные по формуле (8.15), хорошо согласуются с результатами других исследователей. Так, например, в работе [469] для поликристаллической меди $E=125$ ГПа, а для монокристалла в направлении $[100]$ $E_{100}=68,4$ ГПа; для поликристаллического железа $E=211$ ГПа, для монокристалла в направлении $[100]$ $E_{100}=132$ ГПа; поликристаллический молибден $E=305$ ГПа. В работе [470] приведены минимальные и максимальные значения модуля Юнга, так для меди $E=(68\div 194)$ ГПа, для железа $E=(135\div 290)$ ГПа. Для поликристаллических материалов приведены следующие значения [471]: для вольфрама $E=350$ ГПа, для никеля $E=210$ ГПа, для меди $E=110$ ГПа.

Расстояние между атомами меняется в зависимости от кристаллографических направлений. Это определяет анизотропию механических и физических свойств кристалла. Поэтому образцы, вырезанные из монокристалла в различных направлениях, имеют различные значения модуля Юнга. В гранецентрированной и объемно центрированной решетках имеются три главные плоскости с наиболее плотной упаковкой атомов, которые обозначаются (100) , (110) , (111) . Эти плоскости имеют минимальную поверхностную энергию. ГЦК и ОЦК металлы имеют наибольший модуль Юнга в направлении $[111]$, в то время как наименьший - в направлении $[100]$. Реальные материалы состоят из множества хаотично ориентированных монокристаллов, что приводит к изотропии их свойств.

Таблица 8.9

Значения модуля Юнга никеля, меди и железа

	Металл	a , нм	ρ , см ⁻²	$W_{\text{total}}, 10^{-19}$ Дж	[100]					[110]					$E_{\text{exp}}, \text{ГПа}$
					$V_{\text{hkl}}, 10^{-30}$ м ³	$\Delta V_{\text{hkl}}, 10^{-30}$ м ³	$W_{\text{hkl}}, 10^{-19}$ Дж	$\Delta W_{\text{hkl}}, 10^{-19}$ Дж	$E_{\text{hkl}}, \text{ГПа}$	$V_{\text{hkl}}, 10^{-30}$ м ³	$\Delta V_{\text{hkl}}, 10^{-30}$ м ³	$W_{\text{hkl}}, 10^{-19}$ Дж	$\Delta W_{\text{hkl}}, 10^{-19}$ Дж	$E_{\text{hkl}}, \text{ГПа}$	
Ni	Монокристалл	0,3524	---	21116,56	43,81	0,0438	21116,494	0,081	185	43,807	0,0439	21116,483	0,0926	211	---
	Постоянный ток	0,3520	2×10^{11}	21115,17	43,66	0,0436	21115,097	0,072	166	43,658	0,044	21115,086	0,0832	189	172
	Импульсный ток: $f=10 \text{ Гц}$, $Q=32$	0,3516	10^{12}	21115,79	43,51	0,0434	21115,713	0,076	175	43,509	0,0442	21115,701	0,088	200	189
Cu	Монокристалл	0,3615	---	22967,15	47,29	0,0472	22967,102	0,045	95	47,289	0,0474	22967,089	0,0574	121	---
	Постоянный ток	0,3613	3×10^9	22966,86	47,21	0,0471	22966,819	0,038	80	47,21	0,0467	22966,807	0,049	105	82
	Импульсный ток: $f=50 \text{ Гц}$, $Q=32$	0,3611	7×10^{10}	22966,25	47,13	0,0471	22966,215	0,039	84	47,132	0,047	22966,199	0,0559	119	92
Fe	Монокристалл	0,2866	---	11373,02	23,57	0,0235	11372,981	0,042	180	23,565	0,0238	11372,974	0,0492	207	---
	Постоянный ток	0,2864	8×10^{10}	11372,54	23,52	0,0235	11372,498	0,038	161	23,516	0,02405	11372,492	0,0445	185	175
	Импульсный ток: $f=30 \text{ Гц}$, $Q=16$	0,2861	7×10^{11}	11372,44	23,44	0,0234	11372,397	0,039	168	23,442	0,0238	11372,390	0,0457	192	182

Полученные значения модуля Юнга могут быть использованы для нахождения модуля сдвига (G) и для определения по формуле (8.13) значения энергии, необходимой для внедрения адсорбированного атома в матрицу (W_s). В таблице 8.10 приведены значения модуля сдвига (G), рассчитанные по формуле (8.14) с учетом данных таблиц 8.8 и 8.9.

Таблица 8.10

Значения модуля сдвига

Металл		ν	[hkl]	E, ГПа	G, ГПа
Ni	монокристалл	0,31	[100]	185	70,6
			[110]	211	80,5
	Постоянный ток		[100]	166	63,4
			[110]	189	72,1
	Импульсный ток: $f=10\text{Гц}$, $Q=32$		[100]	175	66,8
			[110]	200	76,3
Cu	монокристалл	0,34	[100]	95	35,5
			[110]	121	45,2
	Постоянный ток		[100]	80	29,9
			[110]	105	39,2
	Импульсный ток: $f=50\text{Гц}$, $Q=32$		[100]	84	31,3
			[110]	119	44,4
Fe	монокристалл	0,28	[100]	180	70,3
			[110]	207	80,9
	Постоянный ток		[100]	161	62,9
			[110]	185	72,3
	Импульсный ток: $f=30\text{Гц}$, $Q=16$		[100]	168	65,6
			[110]	192	75
Mo	монокристалл	0,30	[100]	262	100,8
			[110]	286	110
W	монокристалл	0,29	[100]	286	111
			[110]	302	117,1

В таблице 8.11 приведены результаты расчета по формуле (8.13) значений энергий, необходимых для внедрения адсорбированного атома в матрицу (W_s).

Представленные в таблице 8.11 значения энергий, необходимых для внедрения адсорбированного атома в матрицу подложки (W_s), сильно зависят, в первую очередь, от материала подложки. Видно, например, что энергия, необходимая для внедрения атома никеля в медную подложку, равняется $(0,53 \div 0,8) \times 10^{-20}$ Дж, в то время, как для внедрения в вольфрамовую - $(52,5 \div 55,3) \times 10^{-20}$ Дж, т.е. отличается приблизительно в 100 раз. Для того, чтобы определить, возможность образования твердого раствора на границе «пленка-подложка» при электрокристаллизации, необходимо сравнить полученные значения W_s с энергиями, которыми обладает ад-атом (E_{ad}).

Таблица 8.11

Значения энергий, необходимых для внедрения адсорбированного атома в подложку (W_s)

Подложка	r_{matr}^0 , Å	G_{matr} , ГПа	Пленка	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
			Cu	1,28	25,4÷27,6	3,2÷9,6

Как показано в таблице 8.6, для определения энергии ад-атома необходимо чтобы перенапряжение было 0,2÷0,5В для никеля, 0,3÷0,7В для цинка 0,1÷0,3В для меди. В результате, значения энергии ад-атомов равны: $(6,4 \div 16) \times 10^{-20}$ Дж для никеля; $(9,6 \div 22,4) \times 10^{-20}$ Дж для цинка и $(3,2 \div 9,6) \times 10^{-20}$ Дж для меди.

Значения энергий, необходимых для внедрения адсорбированного атома в матрицу подложки (W_s), рассчитаны для бездефектной структуры. Наличие точечных и линейных дефектов, которыми обладают реальные материалы, должно уменьшить значение W_s . Однако сравнение энергии ад- атомов с результатами, представленными в таблице 8.13, говорит, что возможно образование твердого раствора на границе «пленка-подложка» при электрокристаллизации никеля и меди на железе, цинка и никеля на медной подложке. Последнее полностью подтверждается вышеприведенными результатами исследования диффузионного слоя (рис. 8.2 и 8.3). Также о справедливости предложенной теории и правильности выражения (8.33) говорят результаты кристаллизации никеля и меди на молибденовых и вольфрамовых подложках. Исходя из рассчитанных значений энергий, необходимых для внедрения адсорбированного атома в матрицу подложки (W_s), при электрокристаллизации никеля и меди образование твердых растворов невозможно. Это также подтверждается результатами исследования химического состава переходной области «пленка-подложка» (рис. 8.8) и результатами исследования адгезии, которая в данном случае, полностью отсутствует.

8.5. Адгезионная прочность электроосажденных металлических пленок с металлическими подложками

Проведенные исследования диффузионного слоя на границе «пленка-подложка» показали, что атомы осаждаемого материала проникают вглубь подложки, образуя твердые растворы или различные фазы. Количество диффундирующего вещества зависит, в первую очередь, от условий осаждения. На рис. 8.21 приведены зависимости адгезионной прочности (σ_{adh}) пленок никеля, цинка и железа с медной подложкой, полученных при различных перенапряжениях.

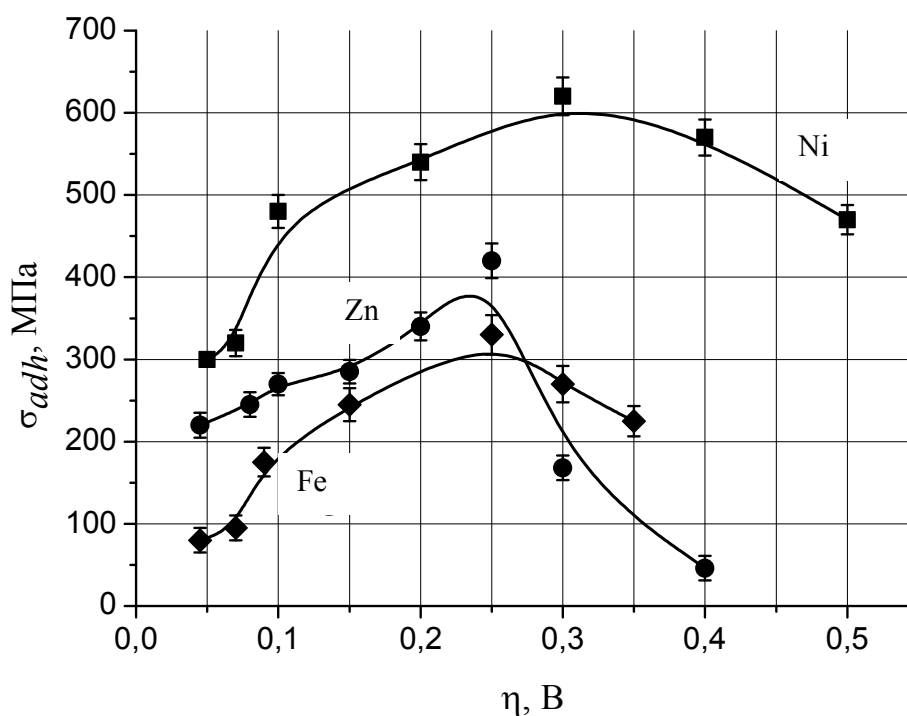


Рис. 8.21. Зависимости адгезионной прочности (σ_{adh}) пленок никеля, цинка и железа с медной подложкой, полученных при различных перенапряжениях

Из рисунка видно, что все представленные зависимости носят экстремальный характер. В начале, с увеличением перенапряжения для всех зависимостей наблюдается рост адгезионной прочности. Это связано с внедрением ад-атомов растущей пленки в кристаллическую решетку подложки сообразованием диффузионного переходного слоя, что подтверждается нашими исследованиями границы «пленка-подложка» [320, 428-430]. С увеличением катодного перенапряжения концентрация атомов растущей пленки в подложке и глубина диффузионного слоя увеличиваются, что приводит к повышению значений адгезионной прочности [472]. Однако дальнейшее увеличение перенапряжения приводит к уменьшению адгезионной прочности.

Это связано с двумя основными факторами влияющими на уменьшение адгезии. Во первых, с увеличением перенапряжения происходит значительное выделение водорода, который блокирует поверхность катода и образует пассивную пленку, что в свою очередь приводит к уменьшению адгезионной прочности [473]. Во вторых, в диффузионном слое на границе «пленка-подложка» может образовываться не только твердый раствор, но и различные фазы. Так, например, при осаждении цинка на медную подложку с «жесткими» режимами осаждения ($f=30\text{Гц}$, $Q=32$) в диффузионном слое была обнаружена фаза CuZn_2 , которая значительно понижает адгезионную прочность [474]. При осаждении никеля и железа на медную подложку понижение адгезионной прочности можно связать только с выделением водорода и образованием пассивной пленки, то при осаждении цинка, на уменьшение адгезионной прочности, оказывают влияние оба фактора. Поэтому для цинка уменьшение адгезионной прочности более ярко выражено.

Подобные зависимости адгезионной прочности наблюдаются и для стальных подложек (рис. 8.22). В качестве подложки использовали конструкционную сталь 3. Однако стоит отметить, что общее снижение адгезионной прочности, по сравнению с медной подложкой, связано с уменьшением энергии связи вышеуказанных атомов с атомами железа, что было показано выше (рис. 5.2 и 5.6).

Теоретический подход для прогнозирования адгезионной прочности основанный на значениях энергии связи, данных микрорентгеноспектрального анализа диффузионной области «пленка-подложка» и значений энергии активации объемной диффузии, разработанной нами, в рамках модели несовпадающих сфер, позволяют, по крайней мере, качественно прогнозировать адгезионную прочность электроосажденных пленок.

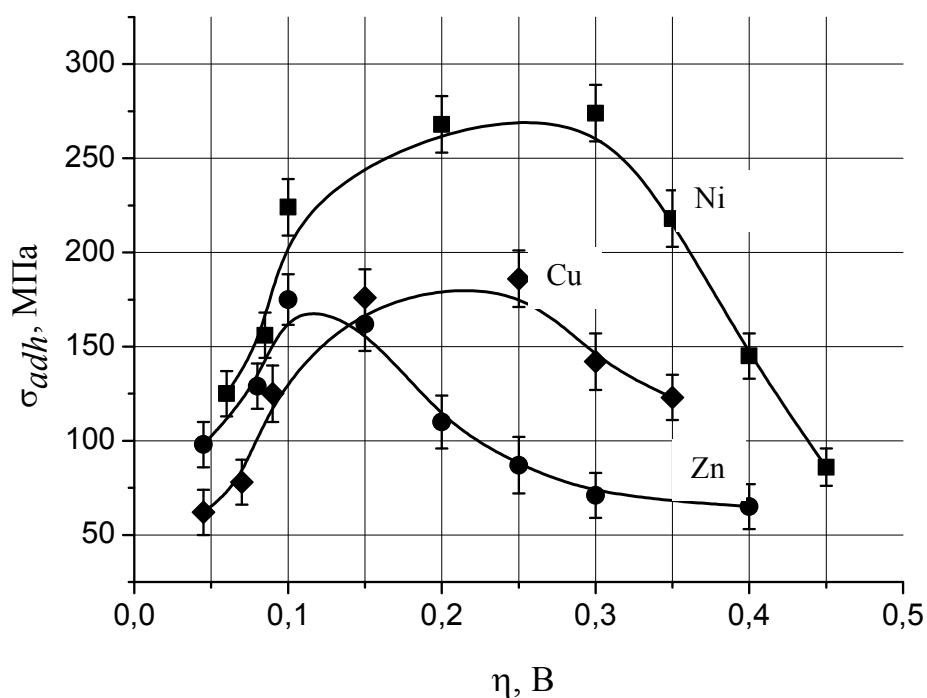


Рис. 8.22. Зависимости адгезионной прочности (σ_{adh}) пленок никеля, цинка и меди со стальной подложкой, полученных при различных перенапряжениях

Рассмотрим электроосаждение никеля на вольфрамовую подложку. Данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 8.8) показывают, что в переходной области «пленка-подложка» не обнаружен диффузионный слой. Расчет энергии активации объемной диффузии атомов никеля в вольфрамовую подложку дает значение $(52,5 \div 55,3) \times 10^{-20}$ Дж, в то время как максимальная энергия ад-атома никеля 16×10^{-20} Дж. Также можно отметить, что энергия связи атомов никеля с не смачиваемыми подложками мала (рис.5.10). Все перечисленные факторы говорят, что адгезионная прочность никелевой пленки на вольфраме должна быть маленькой. На рис.8.23 приведены результаты качественного определения адгезионной прочности методом вдавливания алмазной пирамиды микротвердомера ПМТ 3 в границу «пленка-подложка».

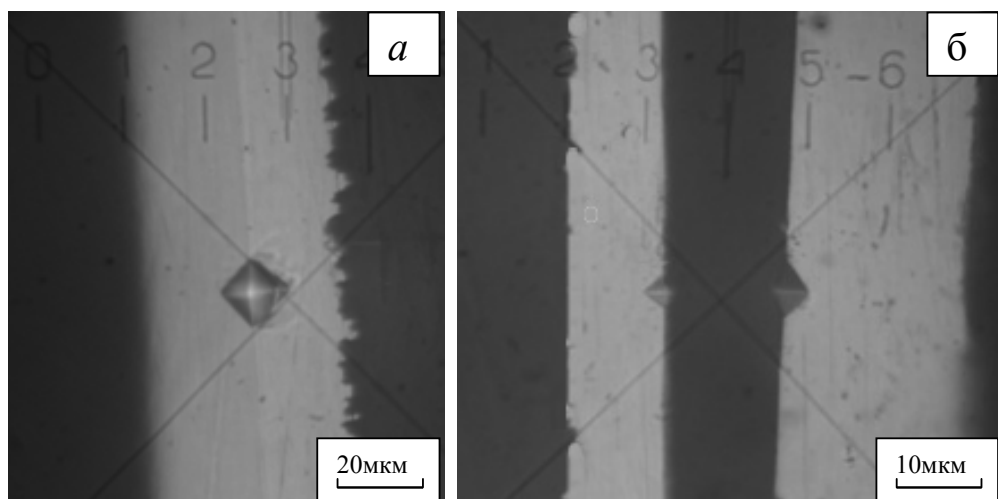


Рис. 8.23. Фотографии поперечного сечения пленок Ni на медной (а) и вольфрамовой (б) подложках

На фотографиях видно, что при вдавливании индентора с нагрузкой 120г в границу никеля и меди, отчетливо виден отпечаток пирамиды и отслаивание пленки от подложки не происходит (рис.8.23а). Это свидетельствует о высокой адгезионной прочности никелевой пленки на медной подложке. На рис.8.23б приведена фотография никелевой пленки на вольфрамовой подложке. Отслоение происходило при вдавливании индентора на границу раздела «пленка-подложка» уже при нагрузке 20г, что говорит о низкой адгезионной прочности. Количественное определение адгезионной прочности показало значения $10^4 \div 10^5$ Па. Похожие значения наблюдались и для Ni с танталовой подложкой.

Применение ЛСО, как правило, приводит к увеличению адгезионной прочности. На рис. 8.24 приведены зависимости адгезионной прочности пленок никеля и цинка с медной подложкой, полученных при различных перенапряжениях с использованием ЛСО.

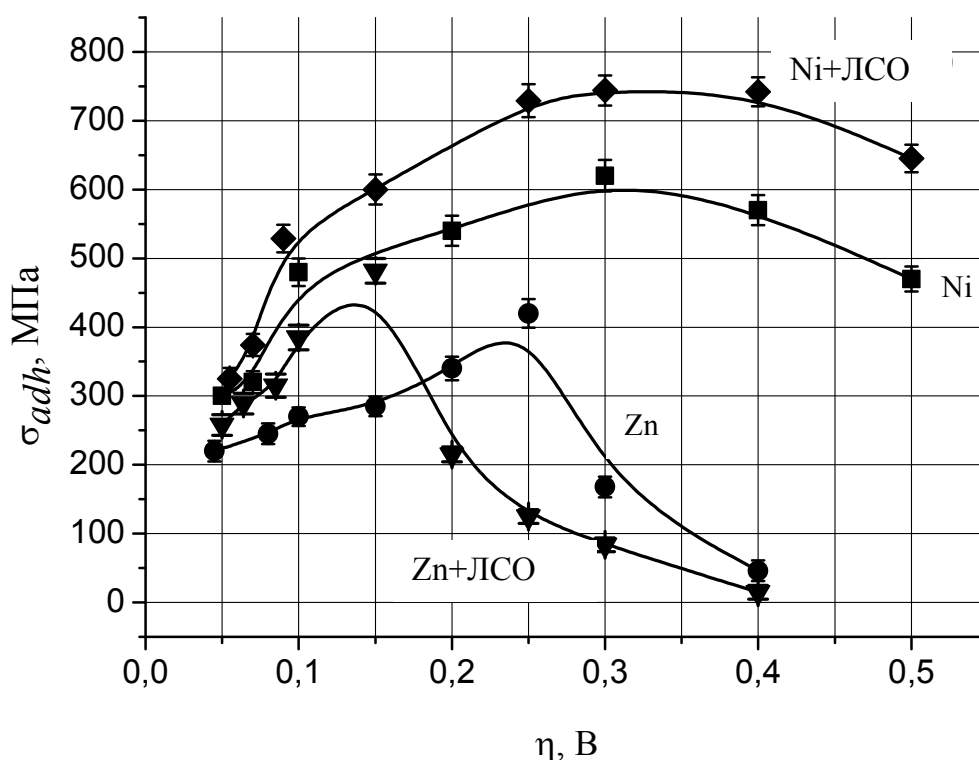


Рис. 8.24. Зависимости адгезионной прочности (σ_{adh}) пленок никеля и цинка с медной подложкой, полученных при различных перенапряжениях с использованием ЛСО

Из рисунка видно, что применение ЛСО для осаждения никеля на медную подложку приводит к увеличению максимальной адгезионной прочности от 620 МПа до 729 МПа. Это связано с увеличением энергии ад- атомов никеля за счет поглощения энергии фотонов, что приводит к увеличению глубины диффузионной области на границе «пленка-подложка» (рис. 8.10 и 8.11). Следует отметить, что глубина диффузионного слоя увеличивается не только по границам зерен, но и по объему зерна. Применение ЛСО для осаждения цинка также приводит к увеличению максимальной адгезионной прочности от 420 МПа до 485 МПа. Однако при этом максимум адгезионной прочности смещается от 0,25 В до 0,15 В и дальнейшее уменьшение более значительное по сравнению с осаждением без

ЛСО. Это также связано с увеличением диффузионной области (рис. 8.13 и 8.14) и образованием различных фаз в диффузионной области.

8.6. Выводы к разделу 8

По данному разделу можно сделать следующие выводы:

1. Исследования переходного слоя на границе «пленка-подложка», образованного электроосаждением металлических пленок на металлических подложках, показали, что в переходном слое происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки. Глубина диффузионного слоя на медной подложке составила: для атомов никеля от 2 мкм на постоянном токе, до 4 мкм на постоянном токе с применением ЛСО; для атомов цинка от 1,5 мкм на постоянном токе, до 4 мкм на постоянном токе с применением ЛСО.

Полученные значения коэффициента диффузии в поликристаллической меди (D) (для никеля $8,3 \times 10^{-16} \div 3,3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, для цинка $1,75 \times 10^{-15} \div 1,74 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$) говорят о высокой подвижности ад-атомов и сильно зависят от условий осаждения, а точнее от энергии осаждаемых ад-атомов. Большой разброс в значениях коэффициента диффузии, на наш взгляд, связано с различными механизмами диффузии.

Рентгеноструктурные исследования переходного слоя на границе раздела «пленка-подложка» показали, что при электрокристаллизации импульсным током с «жесткими» режимами и с использованием ЛСО в диффузионном слое образуется фаза CuZn_2 , что говорит о том, что диффузия цинка в медь происходит по двум механизмам: зернограничному и объемному.

2. Предложен квантово-механический подход для расчета значения модуля Юнга монокристаллических и поликристаллических материалов в различных кристаллографических направлениях.

3. В рамках модели несовпадающих сфер получено выражение для расчета энергии активации объемной диффузии. Рассчитанные значения по предложенной формуле для различных систем хорошо согласуются с результатами исследования диффузии в переходном слое на границе «пленка-подложка».

4. Установлено, что определяющим фактором, отвечающим за адгезионную прочность металлических пленок с металлической подложкой, является образование диффузионной области на границе «пленка-подложка». Показано, что повышение адгезионной прочности достигается за счет расширения диффузионной зоны и образованию твердых растворов. Уменьшение адгезионной прочности при больших перенапряжениях связаны с выделением водорода, который блокирует поверхность катода и образует пассивную пленку, и образованием промежуточных фаз.

Основные результаты исследований данного раздела опубликованы в работах [320, 431, 428, 464, 465, 467] и апробированы на конференциях [429, 430, 474].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертации, на основании расчетов энергии связи, энергии активации поверхностной диффузии, работы перехода ад-атомов на поверхность подложки, изучения процессов диффузии на границе «пленка-подложка», исследования структуры и свойств установлены физические закономерности между кинетикой электрокристаллизации, структурой и свойствами металлических пленок. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые на основании данных расчета энергии связи и критерия устойчивости центра зарождения установлено, что при нуклеации ад-атомов Ni, Cu, Fe, Zn на смачиваемых подложках устойчивым является зародыш из одного атома, т.е. наблюдается механизм прямого встраивания. При электрокристаллизации на не смачиваемых подложках (Ta, W, Mo) устойчивым является кластер из 5 атомов никеля и 4 атомов меди и железа, т.е. формирование кластеров идет по диффузионному механизму.

2. Впервые рассчитаны значения энергий связи ад-атома с подложкой, имеющей дефекты кристаллического строения. Показано, что пассивная пленка приводит к существенному уменьшению энергии связи, что делает процесс диффузии по поверхности катода возможным. Вакансия около ад-атома несущественно изменяет значение энергии связи. Атомные неоднородности в плоскости кристаллизации в виде ступени роста значительно повышают энергию связи ад-атомов с подложкой.

3. Впервые рассчитаны энергии активации поверхностной диффузии ад-атомов никеля, меди, железа и цинка, как на собственных, так и на подложках других металлов при различных перенапряжениях. Показано, что с увеличением перенапряжения на подложке энергия активации возрастает.

4. На основании данных об энергии активации поверхностной диффузии рассчитаны коэффициенты поверхностной диффузии.

Установлено, что коэффициенты поверхностной диффузии зависят от перенапряжения подложки и энергии ад-атома.

5. Рассчитана работа перехода ад-атомов из двойного электрического слоя на поверхность подложек Ni и Cu. Показано, что с увеличением перенапряжения катода или количества ближайших соседей значение работы перехода уменьшается.

6. Впервые исследовано специфическое поведение аксиальной текстуры металлических пленок. Показано, что аксиальная текстура изменяется в процессе их роста. Это приводит к тому, что при увеличении толщины электроосажденных пленок, в процессе их роста, значения кристаллографических индексов аксиальной текстуры уменьшаются.

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

8. Впервые проведены комплексные исследования переходного слоя на границе «пленка-подложка», которые показали, что в переходном слое на начальных стадиях происходит диффузия осаждаемого металла в материал подложки. Глубина диффузионного слоя в медной подложке составила для атомов никеля 2мкм, для атомов цинка – 1,5мкм. Применение лазерно-стимулированного осаждения увеличило глубину диффузионного слоя до 4 мкм. Рассчитаны коэффициенты диффузии.

9. На основании исследования диффузионного слоя установлено, что диффузия происходит по различным механизмам: как по границам зерен, так и по объему зерна.

10. Впервые используя значения полной энергии кристалла в деформированном и недеформированном состоянии, рассчитаны значения модуля Юнга для монокристаллов Mo и W и для поликристаллов Ni, Cu и Fe

в различных кристаллографических направлениях, проведена их экспериментальная проверка.

11. Впервые рассчитаны значения энергии активации объемной диффузии в рамках модели несовпадающих сфер, которые позволяли прогнозировать образование твердого раствора на границе «пленка-подложка».

12. Установлено, что определяющим фактором, отвечающим за адгезионную прочность металлических пленок с металлической подложкой, является образование диффузионной области на границе «пленка-подложка». Показано, что повышение адгезионной прочности достигается за счет расширения диффузионной зоны и образованию твердых растворов. Уменьшение адгезионной прочности при больших перенапряжениях связано: 1) с выделением водорода, который блокирует поверхность катода и образует пассивную пленку; 2) с образованием промежуточных фаз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика/ Джозайя Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы/ Джозайя Гиббс. – М., Л.: Гос.изд.техн-теорет.лит., 1950. – 492 с.
3. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ. – 1942. – Т.12, Вып. 11 – 12. – С. 525–536.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы /Макс Фольмер. Пер. с нем. – М.: Наука, 1986 г. – 208 с.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей/Яков Ильич Френкель. – М.: Изд – во АН СССР, 1945. – 342 с.
6. Becker R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen / R.Becker, W.Döring // Ann. Physik. – 1935. – Bd.24, H.8. – S.719 – 752.
7. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden/ M.Volmer, A.Weber // Ztschr. Phys. Chem. – 1926. – Bd.119. – S.277 – 301.
8. Физическая энциклопедия / Под. ред. А.М. Прохорова. – М.: Сов. Энциклопедия. – Т.II. – 1990. – С.496 – 498.
9. Walton D. Nucleation of vapor deposits/ D.Walton // The journal of chemical physics. – 1962. – V. 37, № 10. – P.2182 – 2188.
10. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth. / A. Milchev — N.Y.: Kluwer Acad. Publ., 2002. — 265 p.
11. Данилов А.И. Учет перенапряжения перехода в рамках классической теории электролитической нуклеации/ А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров //Электрохимия. – 1981. – т. 17. – С. 1883 – 1889.
12. Рыжов В.Н. Статистическая теория кристаллизации простых систем: автореф. дисс. на соискание науч. степени д-ра физ.-мат. наук: спец. 01.04.02 «Теоретическая физика»/В.Н. Рыжов. – Дубна, 1997. – 24 с.
13. .Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы/ Ю. И. Петров, М. Я. Ген. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

14. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Борис Иванович Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.
15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей : пер. с англ. / А. Адамсон ; пер. И. Г. Абидор ; ред. З. М. Зорин, В. М. Муллер ; предисл. Б. В. Дерягин . – М. : Мир, 1979 . – 568 с.
16. Базаров И.П. Термодинамика/ И.П. Базаров. – М.: Высш.шк., 1991. – 376с.
17. Термодинамика в физической химии/ О.М. Полторак. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
18. Бугаева С.Г. Математическое моделирование фазовых переходов при различных плотностях фаз: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.03 «Радиофизика»/С.Г. Бугаева. – Новосибирск, 1993. – 17 с.
19. Rasmussen D.H. Homogeneous nucleation kinetics / Rasmussen D.H., Appleby M.R., Leedom G.L.. et all. // J. Cryst. Growth. – 1983. – V.64. – P.229 – 238.
20. Осипов А.В. Кинетика массовой кристаллизации расплава на начальной стадии / А.В. Осипов // Физ.твер.тела. – 1994. – Т.36, № 5. – С. 1213 – 1228.
21. Abraham F.F. Homogeneous nucleation theory: Suppl.1 to Adv. Theor. Chem/ F.F. Abraham. – N.Y.: Acad, press, 1974. – 263 p.
22. Dillman, A., Meier G.E.A. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase / A. Dillman, G.E.A. Meier // J. Chem. Phys. – 1991. – V.94, №5. – P.3872 – 3884.
23. Ford I.J. Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory / I.J. Ford //Phys. Rev. E. – 1997. – V.56, Iss.5. – P. 5615 – 5629.
24. Mayer J.E. The Statistical Mechanics of Condensing Systems. II / J.E.Mayer // J. Chem. Phys. – 1937. – V.5, №1. – P.74 – 83.
25. Reiss H. The replacement free energy in nucleation theory / H.Reiss // Adv. Colloid and Interface Sci. – 1977. – V.7. – P. 1 – 66.

26. Белюстин А.В. Роль решетки в формировании граней кристалла / А.В. Белюстин // Кристаллизация и фазовые переходы / Под ред. Н.Н.Сироты. – Минск: Изд – во АН БССР, 1962. – С.108 – 113.
27. Странский И.Н. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И.Н.Странский, Р.Каишев // УФН. – 1939. – Т.21, Вып.4. – С.408 – 465.
28. Стрикленд – Констэбл Р. Кинетика и механизм кристаллизации/ Стрикленд – Констэбл Р.. – Л.: Недра, Ленингр.отд., 1971. – 310 с.
29. Строителев С.А. Кристаллохимический аспект представлений о зарождении и росте кристаллов / С.А. Строителев // Механизмы и кинетика кристаллизации / Под ред. Н.Н.Сироты. – Минск, 1969. – С.47 – 54.
30. Уббеллоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура/ А.Р.Уббеллоде. – М.: Мир, 1969. – 420 с.
31. MacKenzie A.R. Are the (solid – liquid) Kelvin equation and the theory of interfacial tension components commensurate? / A.R. MacKenzie // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101, Iss.10. – P. 1817 – 1823.
32. Dillman A. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase / A.Dillman, G.E.A.Meier // J. Chem. Phys. – 1991. – V.94, №5. – P.3872 – 3884.
33. Jaeger H.L. Nucleation of supersaturated vapors in nozzles. I. H₂O and NH₃ / H.L.Jaeger, E.J.Willson, P.G.Hill, K.C. Russell // J. Chem. Phys. – 1969. – V.51, №12. – P.5380 – 5388.
34. Kappes M.M. Production of large sodium clusters (Na_x, x < 65) by seeded beam expansions / M.M. Kappes, R.W. Kunz, E. Schumacher // Chem. Phys. Lett. – 1982. – V.91, №6. – P.413 – 418.
35. Muhlbach J. Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters / J. Muhlbach, E. Recknagel, K. Sattler // Surface Sci. – 1981. – V.106. – P. 188 – 194.
36. Майер Дж. Статистическая механика/ Дж. Майер, М. Гепперт – Майер. – М.: Мир, 1980. – 544 с.

37. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей/ В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
38. Куни Ф.М. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара / Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин // УФН. – 2001. – Т.171, №4. – С. 345 – 385.
39. Роулинсон Дж. Молекулярная теория капиллярности/ Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 375 с.
40. Kashchiev D. Nucleation. Basic theory with applications/ D. Kashchiev. – Oxford : Butterworth – Heinemann, 2000. – 544 p.
41. Щекин А.К. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах/ А.К. Щекин, Ф.М. Куни, Д.В. Татьяненко – С – Петербург: СПбГУ, 2002. – 50 с.
42. Dufour L. Thermodynamics of Clouds/ L. Dufour, R. Defay . – New York, London: Academic Press, 1963. – 255 p.
43. Лактионов А. Г. Равновесная гетерогенная конденсация/ А. Г. Лактионов. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 155 с.
44. Indekeu J. O. The role of surface spinodals in nucleation and wetting phenomena / J. O. Indekeu , D. Bonn // J. Mol. Liquids. – 1997. – Vol. 71, № 2 – 3. – P. 163 – 173.
45. Кукушкин С А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин , А. В. Осипов // УФН. – 1998, – Т.168, №10. – С. 1083 – 1116.
46. Bonn D. Nucleation and wetting near surface spinodals / D. Bonn , J.O. Indekeu // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 74. – P. 3844–3847.
47. Бирченко А.П. Кинетика зародышеобразования при структурном ОЦК – ГПУ переходе в твердом гелии / А.П. Бирченко, Е.О. Вехов, Н.П. Михин и др. // Физика низких температур. – 2013. – Том 39, № 6, – с. 627 – 634.
48. Козадеров О. А. Кинетика гетерогенной нуклеации палладия при анодном селективном растворении Ag,Pd – сплавов / О.А. Козадеров, А.В. Дорохов, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 189 – 196.

49. Карпенко А.Ю. Источники кластерного пучка. Часть 1. Методы получения кластерных пучков / А.Ю. Карпенко, В.А. Батулин // Журнал нано – та електронної фізики. – 2012. – Том 4, № 3. – С. 3 – 15.
50. Осипов А.В. Распределение зародышей по размерам и кинетика пересыщения в тонких пленках / А.В. Осипов // Поверхность. – 1989. – №11. – С.116 – 118.
51. Осипов А.В. Коалесценция кластеров в тонких пленках/ А.В. Осипов // Металлофизика. – 1990. – Т. 12, № 4. – С. 44 – 48.
52. Осипов А.В. Метод итераций в кинетике конденсации тонких пленок / А.В. Осипов // Металлофизика. – 1990. – Т. 12, № 2. – С.104 – 109.
53. Осипов А.В. Точно решаемые модели зарождения тонких пленок на неидеальных подложках / А.В. Осипов // Металлофизика. – 1991. – Т. 13, № 6. – С. 92 – 101.
54. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей/ Алексей Николаевич Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
55. Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации металлов/ Ю.М. Полукаров // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.:ВИНИТИ. – 1979. – Т.15. – С.3 – 61.
56. Каишев Р. Избрани трудове / Ростислав Каишев. – София: Изд. Болг. АН, 1980. – 545 с.
57. Stoyanov S. Thin film nucleation and growth theories: a conformation with experiments / S. Stoyanov, D. Kashchiev // Current topic in Material science. – 1981. – V. 7. – P. 69 – 141.
58. Kaischew R., Stoyanov S., Kashchiev D. Recent investigations on nucleation and crystal growth processes / R. Kaischew, S. Stoyanov, D. Kashchiev // Journal of Crystal Growth. – 1981. – V. 52, № 1. – P. 3 – 13.
59. Костин Н.А. Импульсный электролиз/ Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.
60. Budevski E. Electrocrystallization/ E. Budevski . – In: Comprehensive treatise of Electrochemistry. Edited by B.E.Conway, J.O'M.Bockris, E.Yeager,

- S.U.M.Khan and R.E.White. – New York and London: Plenum Press, 1983. – V. 7. – P. 399 – 450.
61. Staikov G. Electrocrystallization in Nanotechnology/ G. Staikov . – Weinheim: Wiley – VCH, 2007. – 265 p.
62. Заблудовский В. А. Лазерно – стимулированное электроосаждение металлов / В.А. Заблудовский, В. В. Дудкина, Э. Ф. Штапенко.– Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. –184 с.
63. Дамаскин Б.Б. Электрохимия/ Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, – 2006. – С. 612 – 625.
64. Мостани Х. Электрохимическое зародышеобразование и классическая теория: зависимость скорости зародышеобразования от перенапряжения и температуры / Х. Мостани // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 704 – 711.
65. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов/ Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус – К, 1997. – 384 с.
66. Шелудко А. О механике и термодинамике систем с линией трехфазного контакта/ А. Шелудко, Б.В. Тошев, Д. Платиканов. – В кн.: Современная теория капиллярности. – Л.:Химия, 1980. – 275 с.
67. Milchev A. Electrolytic nucleation of Ag on a glassy carbon. Part 1. Mechanism of critical nucleus formation. Part 2. Steady – state nucleation rate/ A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov // Electroanalyt. Chem., – 1980. – V. 107. – P. 323 – 336, 337 – 352.
68. Трофименко В.В. О разделении перенапряжения кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В.В. Трофименко, Ю.М. Лошкарев, В.С. Коваленко. // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 227. – С. 1181 – 1184.
69. Трофименко В.В. Реакция перехода при электролитическом выделении меди / В.В. Трофименко, В.С. Коваленко, Ю.М. Лошкарев // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233. – С. 1142 – 1145.

70. Трофименко В.В. Перенапряжение кристаллизации в процессах зарождения новой фазы / В.В. Трофименко, Ю.М. Лошкарев // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1986. – № 17, вып. 6 – С. 17 – 22.
71. Трофименко В.В. Пересыщение в процессе роста электролитических осадков меди / В.В.Трофименко, И.Н. Косенко, В.П. Житник и др. // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – С. 387 – 394.
72. Заблудовский В.А. Перенапряжение кристаллизации при электролизе импульсным током сверхвысоких амплитуд / В.А. Заблудовский, Н.А. Костин // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1985. – № 2. – С. 42 – 45.
73. Заблудовский В.А. Прогнозирование параметров импульсного тока для получения мелкокристаллической структуры покрытий / В.А. Заблудовский, Н.А. Костин, В.И. Каптановский // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, вып. 7. – С. 861 – 864.
74. Штапенко Э.Ф. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе / Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский // Физика и химия обработки материалов. – 2001, №2. – С.59 – 62.
75. Заблудовский В.А. Влияние дефектов кристаллической решетки на величину стационарного потенциала никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе / В.А. Заблудовский, Н.А. Костин // III Укр. респ. конф. по электрохимии. – Киев: Наукова Думка, 1980. – С.59 – 60.
76. Сапронова Л. В. Кинетика электрокристаллизации никеля из глицинсодержащих электролитов / Сапронова Л. В. и др. // Вестник ВГУ, серия: химия. биология. Фармация. – 2012. – № 2. – С. 87 – 92.
77. Данилов А.И. Влияние концентрации ионов промежуточной валентности на скорость зарождения кристаллов меди / А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – С. 1427 – 1430.
78. 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.

79. 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.
80. 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.
81. Kashchiev D. On the relation between nucleation work, nucleus size and nucleation rate / D. Kashchiev // J.Chem.Phys. – 1982. – V.76. – P. 5098 – 5102.
82. Исаев В.А. Скорость зародышеобразования в потенциостатических условиях электроосаждения / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1986. – № 17. – Вып. 6. – С. 14 – 17.
83. Kashchiev D. Solution of the non – steady state problem in nucleation kinetics / D. Kashchiev // Surf.sci. – 1969. – V. 14. – P. 209 – 220.
84. Kashchiev D. The kinetic approach to nucleation / D. Kashchiev // Cryst. research & Technol. – 1985. – V. 20. – P. 723 – 731.
85. Ролдугин В.И. О природе нестационарности в процессах электролитической нуклеации / В.И. Ролдугин, А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – С. 661 – 667.
86. Полукаров Ю.М. Пересыщение при электролитической нуклеации / Ю.М. Полукаров, А.И. Данилов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – С. 374 – 376.
87. Исаев В.А., Барабошкин А.Н. Нестационарное электрохимическое зародышеобразование, лимитируемое диффузией / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – С. 87 – 91.
88. Исаев В.А., Барабошкин А.Н. Нестационарное электрохимическое зародышеобразование, лимитируемое разрядом ионов / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Расплавы. – 1988. – Т 2. – С. 112 – 114.

89. Isaev V.A. Non – steady – state electrochemical nucleation under potentiostatic conditions / V.A. Isaev // J.Electroanalyt. Chem. – 1998. – V. 453. – P. 25 – 28.
90. Milchev A. Contribution to the theory of nucleation on preferred sites Part I, Part II / A. Milchev // Electrochim. Acta. – 1985. – V 30. – P. 125 – 131; – 1986. – V. 31. – P. 977 – 980.
91. Milchev A. Electrochemical nucleation on active sites – what do we measure in reality? Part I, Part II / A. Milchev // J. Electroanalyt. Chem. – 1998. – V. 457. P. 35 – 46, 47 – 52.
92. Milchev A. Probabilistic aspects of mercury electrodeposition on a Pt single crystal cathode. Part I/ A. Milchev, V. Tsakova // Electrochim. Acta. – 1985. – V. 30. – P. 133 – 142.
93. Tsakova V. Probabilistic aspects of mercury electrodeposition on a Pt single crystal cathode – II / V. Tsakova, A. Milchev // Electrochim. Acta. – 1990. – V. 35 – P. 339 – 343.
94. Роулинсон Дж. Молекулярная теория капиллярности/ Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 375 с.
95. Scharifker B. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B. Scharifker , G. Hills // Electrochim. Acta. – 1983. – V. 28. – P. 879 – 889.
96. Scharifker B. Three – dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site / B. Scharifker, J. Mostany // J.Electroanalyt. Chem. – 1984. – V. 177 – P. 13 – 23.
97. Markov I. Screening action and growth kinetics of electrodeposited mercury droplets / I. Markov, A. Boynov, S. Toshev // Electrochim. Acta. – 1973. – V. 18. – P. 377 – 384.
98. Milchev A. Theory of progressive nucleation and growth accounting for the ohmic drop in the electrolyte/ A. Milchev, V. Tsakova // J.Appl.Electrochem. – 1990. – V. 20. – P. 301 – 306.

99. Milchev A. Ohmic drop and zones of reduced overpotential during the growth of small clusters/A. Milchev//J.Appl.Electrochem. – 1990. – V. 20. P. 307 – 318.
100. Milchev A. Electrochemical growth of spherical clusters under joint ohmic, diffusion and iontransfer limitations. Part I / A. Milchev // J.Electroanalyt. Chem. – 1991. – V. 312. – P. 267 – 275.
101. Коварский Н.Я. О влиянии электрического поля зародышей на их взаимное упорядочение при массовой электрокристаллизации / Н.Я. Коварский, Т.А. Аржанова, И.И. Грицына и др. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 1168 – 1172.
102. Коварский Н.Я. О стимулирующем действии диффузионного фронта, распространяющегося от растущего зародыша, на возникновение новых центров электрокристаллизации / Н.Я. Коварский, И.И. Грицына, Т.А. Аржанова // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – С. 1605 – 1611.
103. . Коварский Н.Я. Влияние зон исключения зарождения на пространственное упорядочивание трехмерных зародышей при электрокристаллизации / Н.Я. Коварский, В.А. Авраменко, А.В. Войт и др.// Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – С. 521 – 526.
104. Лежава Т.И. Локальное омическое падение напряжения в растворе при электрокристаллизации / Т.И. Лежава // Изв. СОАН СССР, сер. хим. – 1986. – Вып. 6, № 17. – С. 26 – 31.
105. Adzic G. Nucleation rings around a growing crystal / G. Adzic, A.R. Despic, D.M. Drazic // J.Electroanal. Chem. – 1987. – V. 220. – P. 169 – 172.
106. . Adzic G. A method of obtaining a small number of nucleation sites and growing large crystal grains / G. Adzic, A.R. Despic, D.M. Drazic // J.Electroanal. Chem. – 1988. – V. 239. – P. 107 – 111.
107. . Bostanov V. Shape and propagation rate of monoatomic layers upon electrocrystallization of Cd onto a screw – dislocation – free (0001) crystal face / V. Bostanov, R. Naneva // J. Electroanal. Chem. – 1986. – V. 208. – P. 153 – 164.

108. Obretenov W. Spatial distribution of 2D-nuclei / W. Obretenov, V. Bostanov, E. Budevski // J. Electroanal. Chem. – 1984. – v.170. – P. 51 – 62.
109. Budevski E. Statistical analysis of the 2-D nucleation and electrocrystallization of silver / E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli, M. Labram // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 28. – P. 925 – 931.
110. Сидельникова О.Н. Морфология поверхности грани (111) серебра при росте с наложением переменного синусоидального тока на постоянный. / О.Н. Сидельникова, А.И. Маслий, В. Бостанов, Е. Бudevский // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1986. – Вып. 6, № 17. – С. 31 – 37.
111. Маслий А.И. Электрохимическое поведение моногранных серебряных электродов при больших амплитудах переменного тока / А.И. Маслий, З.В. Леоненко, О.Н. Сидельникова и др.// Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1986. – Вып. 6, № 17. – С. 38 – 41.
112. Маслий А.И. О равновесной концентрации адатомов на бездислокационной кубической грани серебра, находящейся в контакте с раствором нитрата серебра / А.И. Маслий, В. Бостанов, Т. Витанов и др.// Изв. СОАН СССР, сер. хим. – 1986. – Вып. 4, № 11. – С. 26 – 31.
113. Budevski E.B. The meaning of exchange current densities in electrocrystallization / E.B. Budevski // J.Electroanal. Chem. – 1987. – V. 229. – P. 423 – 427.
114. Barradas R.G. Model of 2D electrocrystallization with coupling to diffusion and/or dissolution / R.G. Barradas, E. Bosco // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 31. – P. 949 – 964.
115. Исаев В.А. Формирование слоя осадка в условиях двумерного зарождения и роста / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – С. 284 – 286.
116. Пичугина Н.В. 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.

117. Sluyters – Rehbach M. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion – controlled growth / M. Sluyters – Rehbach, J.H. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters // J. Electroanal.Chem. – 1987. – V. 236. – P. 1 – 20.
118. Исаев В.А. Скорость электрохимического образования нанокластеров / В.А. Исаев, О.В. Гришенкова // Расплавы. 2010. № 2. С. 77 – 82.
119. Барабошкин А.Н. Кинетика образования слоя электродного осадка / А.Н. Барабошкин, В.А. Исаев // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. –С. 806–808.
120. Гришенкова О.В. Образование нано – и микрокристаллов при электроосаждении. II. Фоновый расплав / О.В. Гришенкова, В.А. Исаев // Расплавы. – 2009. – № 5. – С. 65 – 70.
121. Исаев В.А. Скорость электролитического зародышеобразования, лимитируемого диффузией или миграцией / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – С. 996 – 998.
122. Исаев В.А. Формирование трехмерного электродного осадка / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – С. 227 – 229.
123. Isaev V.A. 3D electrochemical phase formation / V.A. Isaev // J. Electroanalyt. Chem. – 1994. – V. 377. – P. 33 – 37.
124. Mirkin M.V. 3D nucleation and growth under controlled potential / M.V. Mirkin, A.P. Nilov // J. Electroanal. Chem. – 1990. – V. 283. – P. 35 – 51.
125. Heerman L. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion – controlled growth / L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock. // Electrochim.Acta. – 2001. – V. 47. – P. 905 – 911.
126. Higuchi W. I. A test of the becker – doering theory of nucleation kinetics / W. I. Higuchi, T. O`konski // Journal of colloid science. – 1960. – № 15. – P. 14 – 49.

127. Lothe·J. Reconsiderations of nucleation theory / J. Lothe·, G. Pound // Journal of chemical physics. – 1962. – V. 36, № 8. – P. 2080 – 2085.
128. Точицкий Т. А. Электролитически осажденные наноструктуры /Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк. – Мн.: БГУ, 2002. – 363 с.
129. Точицкий Т.А. Двойникование в наноструктурных пленках и нанопроволоках/ Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк. – Мн.: Изд. Центр БГУ, 2009. – 442 с.
130. Поветкин В.В. Структура электролитических покрытий/ В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. – М.: Металлургия, 1989. – 135с.
131. Подборнов Н. В. Модель ориентированного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов / Н. В. Подборнов, А.И. Жихарев, И.Г. Жихарев // Электрохимия . – 1990. – Т. 26, вып. 7. – С. 831 – 838.
132. Milchev A. Atomistic theory of electrolytic nucleation / A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaischew // Thin solid films. – 1974. – V. 22 – P. 255 – 274.
133. Milchev A. Electrolytic nucleation of Ag on a glassy carbon. Part 1/ A. Milchev, E.Vassileva, V.Kertov // Mechanism of critical nucleus formation. Part 2. Steady – state nucleation rate. J. Electroanalyt. Chem. – 1980. – v. 107, – P. 323 – 336, 337 – 352.
134. Milchev A. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation. I. Overvoltage dependence of the stationary nucleation rate. II. Concentration dependence of the stationary nucleation rate/ A. Milchev, R. Lacmann // J.Cryst.Growth. – 1991. – v.110. – P.919 – 924, 925 – 929.
135. Майер Дж. Статистическая механика/ Дж. Майер, М. Гепперт – Майер. – М.: Мир,1980. – 544 с.
136. Christiansen J.A. On the kinetics of formation of precipitates of sparingly soluble salts and kinetic determination of the size of crystal germs / J.A. Christiansen, A.E. Nielsen // Acta Chem. Scand. – 1951. – V. 5. – P. 673 – 679.

137. Hoare M.R. Physical cluster mechanics: Statistics and energy surfaces for monatomic systems / M.R. Hoare, P. Pal // *Adv. Phys.* – 1971 – V. 20, №84. – P. 161 – 196.
138. Demo P. Analytical Calculation of Time Lag of Homogeneous Nucleation / P. Demo, Z. Kozisek // *Phil. Mag. B.* – 1994. – V.70, Iss.1. – P.49 – 57.
139. Rasmussen D.H. Homogeneous nucleation kinetics / D.H. Rasmussen, M.R. Appleby, G.L. Leedom et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1983. – V. 64. – P. 229 – 238.
140. Wu D.T. Nucleation theory / D.T. Wu // *Solid State Physics Advance.* – 1997. – V. 50. – P. 37 – 187.
141. Казакова И.В. Кластерные модели в численных экспериментах по гомогенной нуклеации пара / И.В. Казакова, Г.В. Гадияк // *Химическая физика.* – 1997. – Т. 16, № 4. – С. 114 – 129.
142. Лушников А.А. Современное состояние теории гомогенной нуклеации / А.А. Лушников, А.Г. Сутугин // *Успехи химии.* – 1976. – Т. XLV, Вып.3. – С. 385 – 415.
143. Ikeshoji T. Molecular dynamics simulation for the cluster formation process of Lennard – Jones particles: Magic numbers and characteristic features / T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Y. Hashi, Y. Kawazoe // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105, Iss. 12. – P. 5126 – 5137.
144. Lee J.K. Theory and Monte Carlo simulation of physical clusters in the imperfect vapor / J.K. Lee, J.F. Barker, F.F. Abraham // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 58, № 8. – P. 3166 – 3180.
145. Жуховицкий Д.И. Влияние несферичности кластеров на скорость нуклеации / Д.И. Жуховицкий // *Изв. Акад. Наук. Физика.* – 1996. – Т.60, Вып. 9. – С. 30 – 33.
146. Жуховицкий Д.И. Численное моделирование эволюции кластера в пересыщенном паре / Д.И. Жуховицкий // *Изв. Акад. Наук. Физика.* – 1996. – Т. 60, Вып. 9. – С. 34 – 38.

147. Kuhrt F. Das Tropfenmodell realer Gase / F. Kuhrt // Ztschr. Phys. – 1952. – Bd. 131. – P. 185 – 204.
148. Stillinger F.H. Rigorous basis of the Frenkel – Band theory of association equilibrium / F.H. Stillinger // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – P. 1486 – 1494.
149. Lothe J. Reconsiderations of Nucleation Theory / J. Lothe, G.M. Pound // J. Chem. Phys. – 1962 – V. 36, № 8. – P. 2080 – 2085.
150. Griffin G.L. Microscopic capillarity approximation: Free energies of small clusters / G.L. Griffin, R.P. Andres // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71, № 6. – P. 2522 – 2530.
151. Александров В.Д. Модель гомогенного образования зародышей с реальной структурой при кристаллизации из расплава / В.Д. Александров // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66, вып. 2. – С. 567 – 570.
152. Milchev A. Electrochemical nucleation and growth of nano – and microparticles: some theoretical and experimental aspects / A. Milchev, L. Heerman // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48. – P. 2903 – 2913.
153. Bauer S.H. Homogeneous nucleation in metal vapors. 5. A self – consistent kinetic model / S.H. Bauer, D.J. Frurip // J. Phys. Chem. – 1977. – V. 81, № 10. – P. 1015 – 1024.
154. Buckle E.R. A kinetic theory of cluster formation in the condensation of gases / E.R. Buckle // Trans. Faraday Soc. – 1969. – V. 65. P. 1267 – 1288.
155. Yamashita M. Dimer depletion by solute species in free jet expansion / M. Yamashita, T. Sano, S. Kotake, J. B. Fenn // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75, № 11. – P. 5355 – 5361.
156. Герасименко В.С. К теории нестационарного роста кристаллов / В.С. Герасименко, В.Я. Любов // Механизм и кинетика кристаллизации / Под ред. Н.Н.Сироты. – Минск, 1969. – С. 80 – 95.
157. Brady J. W. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n = A^{*n+i}$ / J. W. Brady, J. D. Doll, D. L. Thompson // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71, № 6. – P. 2467 – 2472.

158. Chiang Pen – Pong. A kinetic approach to crystallization from ionic solution. II. Crystal nucleation / Pen – Pong Chiang, M.D. Donohue, J.L.Katz. // J. Colloid and Interface Sci. – 1988. – V. 122, № 1. – P. 251 – 265.
159. Паташинский А.З. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка / А.З. Паташинский, Б.И. Шумило // ЖЭТФ. – 1985. – № 5. – С. 17 – 23.
160. Mitus, A.C. The liquid – liquid phase transition /A.C. Mitus, A.Z. Patashinskii, B.I. Shumilo // Phys.Lett. – 1985. – № 113. – P. 41 – 44.
161. Oxtoby D.W. Nonclassical Nucleation Theory – An Exactly Soluble Model / D.W. Oxtoby // Phys. Scr. – 1993. – V.T49A. – P. 65 – 69.
162. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации/ Н.А. Авдонин. – Рига: Занатне, 1980. – 178 с.
163. Дохов М.П. Межфазная энергия твердых тел и расплавов: автореф. дисс. на соискание науч. степени д – ра техн. наук: спец. 01.04.07 «Физика твердого тела»/М.П. Дохов. – Москва, 1993. – 38 с
164. Мелешко Л.О. Исследование фазовых превращений в переохлажденных расплавах: автореф. дисс. на соискание науч. степени д – ра физ. – мат.наук: спец. 01.04.07 «Физика твердого тела»/Л.О. Мелешко – М. – 1970. – 34 с.
165. Sen S. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids / S. Sen, T. Mukerji // J. Non. Cryst. Solids. – 1999. – V.246, Iss.3. – P.229 – 239.
166. Гончар Н.С. Конденсация и кристаллизация: Матем. аспекты теории/ Н.С. Гончар. – Киев: Наук.думка, 1991. – 198 с.
167. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах/ Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1975. – 255 с.
168. Асхабов А.М. Кватаронный механизм образования и роста кристаллов / А.М. Асхабов , Р.В. Галиулин // Доклады РАН. – 1998. – Т.363, №4. – С.513 – 514.

169. Асхабов А.М. Кластеры "скрытой" фазы – кватароны и зародышеобразование / А.М. Асхабов, М.А. Рязанов // Доклады РАН. – 1998. – Т.362, №5. – С.630 – 633.
170. Асхабов А.М. Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур / А.М. Асхабов, Н.П. Юшкин // Доклады РАН. – 1999. – Т.386, №1. – С.84 – 86.
171. Burton J.J. Configuration, Energy, and Heat Capacity of Small Spherical Clusters of Atoms / J.J. Burton // J. Chem. Phys. – 1970. – V.52, №1. – P.345–352.
172. Burton J.J. Densely Packed Small Clusters of Atoms / J.J. Burton // Nature. – 1971, – V.229. – P.335 – 336.
173. Hoare M.R. Physical cluster mechanics: Statistics and energy surfaces for monatomic systems. / M.R. Hoare, P. Pal // Adv. Phys. – 1971 – V.20, №84. – P.161 – 196.
174. Kristensen W.D. Thermodynamics of small clusters of atoms: A molecular dynamics simulation / W.D. Kristensen, E.J. Jensen, R.M. Cotterile // J. Chem. Phys. – 1974, – V.60, №11. – P.4161 – 4169.
175. Bartell L.S. Structure and transformation: Large molecular clusters as models of condensed matter / L.S. Bartell // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1998 – V.49. – P.43 – 72.
176. Hettema H. The direct Monte Carlo method applied to the homogeneous nucleation problem / H. Hettema, J.S. McGeaters // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 105, Iss.7. – P.2816 – 2827.
177. Kazakova I.V. Numerical modeling of oversaturated vapor condensation .1. Thermodynamic properties of new – phase nuclei / I.V. Kazakova, G.V. Gadiyak // Chem. Phys. Rep. – 1997. – V.16, Iss.2. – P.323 – 355.
178. Leach A.R. Molecular modelling: principles and applications. 2nd edition/ A.R. Leach. – Essex: Pearson, 2001, 2ed. – 744 p.
179. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия/ Н.Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001. – 519 с.

180. Заводинский В.Г. Квантово – механические методы исследования наноразмерных систем/ В.Г. Заводинский , А.А. Гниденко . – Хабаровск, 2013. – 49 с.
181. Петров Ю.И. Физика малых частиц/ Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
182. Ланкин А.В. Столкновительная рекомбинация в неидеальной плазме / А.В. Ланкин // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – С. 1013 – 1023.
183. Reinholz H. Optical and Transport Properties in Dense Plasmas Collision frequency from bulk to cluster / H. Reinholz, T. Raitza, G. Roepke, I.V. Morozov // Int. J. Mod. Phys. B. – 2008. – V. 22. – P. 4627 – 4641.
184. Lankin A.V. Collisional recombination in strongly coupled plasmas / A.V. Lankin, G.E. Norman // J. Phys. A. – 2009. – V. 42. – P. 214042.
185. Raitza T. Spatially resolved dynamic structure factor of finite systems from molecular dynamics simulations / T. Raitza, G. Roepke, G. Reinholz, I.V. Morozov // Phys. Rev. E. – 2011. – V. 84. – P. 036406.
186. Smirnov G.S. Melting and superheating of sI methane hydrate: Molecular dynamics study / G.S. Smirnov, V.V. Stegailov // Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 136, № 4. – P. 044523.
187. Морозов И.В. О релаксации среды после ее возбуждения одиночными быстрыми тяжелыми ионами / И.В. Морозов, Г.Э. Норман, И.Ю. Скобелев // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 133. – С. 701 – 717.
188. Ланкин А.В. Релаксация конденсированной среды после ее возбуждения одиночным быстрым тяжелым ионом / А.В. Ланкин, И.В. Морозов, Г.Э. Норман, И.Ю. Скобелев // ДАН. – 2008. – Т. 419, № 1. – С.41 – 46.
189. Kuksin A.Yu. Theory and molecular dynamics modeling of spall fracture in liquids / A.Yu. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Pisarev et al. // Physical Review B. – 2010. – V. 82. N. 17. – P. 174101.
190. Янилкин А.В. Применение суперкомпьютеров для молекулярно – динамического моделирования процессов в конденсированных средах /

- А.В. Янилкин, П.А. Жилияев, А.Ю. Куксин и др. // Вычислительные методы и программирование. – 2010. – Т. 11. – С. 111 – 116.
191. Писарев В.В. Определение свободной энергии поверхности кристалл – расплав / В.В. Писарев // Теплофизика высоких температур. – 2012. – V.50, №6. – P. 769 – 774.
 192. Норман Г.Э. Молекулярно – динамический анализ кристаллизации переохлажденного расплава алюминия/ Г.Э. Норман, В.В. Писарев // Журнал физической химии. – 2012. – V. 86, № 9. – P. 1578 – 1583.
 193. Grabowski P.E. Wave packet spreading and localization in electron – nuclear scattering / P.E. Grabowski, A. Markmann, I.V. Morozov et al. // Phys. Rev. E. – 2013. – V. 87. – P. 063 – 104.
 194. Van Duijneveldt J.S. Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation/ J.S. Van Duijneveldt, D. Frenkel // J. Chem.Phys. – 1992. – V. 96, № 6. – P. 4655 – 4668.
 195. Toto N. Atomistic study of xenon crystal growth via low – temperature atom beam deposition/ N. Toto, C. Schön, M. Jansen // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82, № 11. – P. 115401.
 196. . Trudu F. Freezing of a Lennard – Jones Fluid: From Nucleation to Spinodal Regime / F. Trudu, D. Donadio, M. Parrinello // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97, № 10. – P. 105701.
 197. Норман Г.Э. Гомогенная нуклеация в перегретом кристалле.Молекулярно – динамический расчет/ Г.Э.Норман, В.В. Стегайлов //Докл. РАН. – 2002. – т. 386, N. 3. – С. 328 – 332.
 198. Norman G.E. Simulation of ideal crystal superheating and decay / G.E. Norman, V.V. Stegailov // Molecular simulation. – 2004. – V. 30, № 6. – P. 397 – 406.
 199. Bazhiron T.T. Molecular dynamics simulation of cavitation in a lead melt at negative pressures/ T.T. Bazhiron, G.E. Norman, V.V. Stegailov // Russ. J.Phys. Chem. A. – 2006. – V. 80. № 1. – P. 90 – 97.

200. Insepov Z. Molecular dynamics simulations of bubble formation and cavitation in liquid metals / Z. Insepov, A. Hassanein, T. T. Bazhirova et al. // *Fusion Science and Technology*. – 2007. – V. 52, № 4 – P. 885 – 889.
201. Kuksin A.Yu. Theory and molecular dynamics modeling of spall fracture in liquids / A.Yu. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Pisarev et al. // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82, № 17. – P. 174101.
202. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике/ Д.В. Хеерман . – М.: Наука, 1990. – 175 с..
203. Гулд Х. Компьютерное моделирование в физике/ Х. Гулд , Я. Тобочник . – М.: Мир, 1990. – 400 с.
204. Товбин Ю.К. Метод молекулярной динамики в физической химии/ Ю.К. Товбин. – М.: Наука, 1996. – 334 с.
205. Frenkel D. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications/ D. Frenkel, B. Smit. – Elsevier, USA: Academic Press, 2002. – 638 p.
206. Федоренко Р.П. Введение в вычислительную физику/ Р.П. Федоренко . – М.: Изд – во Моск. физ. – техн. ин – та, 1994. – 245 с.
207. Metropolis N. The Monte Carlo Method / N. Metropolis, S. Ulam//*Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – Vol.44, №247. P.335 – 340.
208. Hale B.N. A Monte Carlo method for approximating critical cluster size in the nucleation of model systems / B.N. Hale, R.C. Ward // *J. Statist. Phys.* – 1982. – V.28. – P.487 – 495.
209. Базаров Л.Ш. Численное моделирование динамики процесса гомогенного зародышеобразования В – кварца и алмаза / Л.Ш. Базаров, Т.Н. Дребущак, В.И. Гордеева, Ф.Х. Уракаев // *Доклады РАН*. – 1997. – Т.356, №2. – С. 238 – 240.
210. Borisov Yu. A. The calculation of clusters of alkali metals by the density functional method / Yu. A. Borisov // *Chem Phys. Lett.* – 1976. – V.44, №1. – P.17 – 19.

211. Юренев П. В. Применимость методов TD-DFT для расчета электронного спектра поглощения гексаамминорутения(II) в водном растворе/ П. В. Юренев, А. В. Щербинин., Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2010. – том 84, № 1, – С. 44–48.
212. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций/ С.Л. Хурсан. – Уфа: ЧП Раянов, 2005. – 164 с.
213. Крученецкий В.З. Основы нанотехнологий. Учебное пособие / В.З. Крученецкий, В.В. Крученецкий, А.А.Калабина. – Алматы, 2012. – 191с.
214. Волохов В.М. GRID и вычислительная химия / В.М. Волохов, Д.А. Варламов, А.В. Пивушков и др.// Вычислительные методы и программирование, – М.: МГУ, – 2009, – т.10, № 1, – С.224 – 235
215. Волохов В.М. Применение GRID технологий в области вычислительной химии / В.М. Волохов, Д.А. Варламов, А.В. Пивушков, А.В. Волохов //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 7. – С.1483 – 1490.
216. Волохов В.М. Грид – сервисы в вычислительной химии: достижения и перспективы / В.М. Волохов, Д.А. Варламов, А.В. Волохов и др. // Вестник Уфимского Государственного авиационно – технического университета. Серия «Управление, вычислительная техника и информатика», – 2011, – т. 15, № 5 (45), – С.161 – 169.
217. Серба П.В. Квантово – химические расчеты в программе GAUSSIAN/ П.В. Серба, С.П. Мирошниченко, Ю.Ф. Блинов. – Таганрог: Изд – во ТТИ ЮФУ, 2012, – 100 с.
218. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах/ В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М., Изд – во МГУ, 1972. – 278 с.
219. Брандои Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля/ Д. Брандои, У. Каплан. – М., Техносфера, 2004. – 384с.
220. Иванов А.Н. Дифракционные методы исследования материалов/ А.Н. Иванов. – М.: ГТУ «МИСиС», 2008. – 99 с.

221. Лысак Л.И. Изучение внутризеренной мозаичной структуры металлов по ширине рентгеновских интерференционных линий / Л.И. Лысак // Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев: АН УССР. – 1954. – № 5. – С. 45 – 60.
222. Исаенкова М.Г. Рентгенографическое определение макронапряжений. Учебное пособие/ М.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2007. – 60 с.
223. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм/ Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1986. – 328 с.
224. Бразгин И.А. К методике прецизионного измерения параметра кристаллической решетки / И.А. Бразгин, В.Д. Данилов, Л.Ф. Зезюлина // Заводская лаборатория. – 1971. – № 9. – С. 1097 – 1098.
225. Бородкина М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов/ М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. – М.: Metallurgia, 1981. – 271с.
226. Эндрюс К. Электрограммы и их интерпретация/ К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Кноди: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 256 с.
227. Электронная микроскопия в металловедении: Справочник / А.В. Смирнова, Г.А. Кокорин, С.М. Полонская и др / Под ред. А.В. Смирновой. – М.: Metallurgia. – 1985. – 191с.
228. Вашуль В. Практическая металлография/ В. Вашуль, П. Хорст: Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1988. – 318 с.
229. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки/ Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – 143 с.
230. Шкержик Я. Рецептурный справочник для электротехника/ Я. Шкержик. Пер. с чешск. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 142 с.
231. Мамонтов Е.А. Анализ ошибок при измерении микротвердости электролитического железа / Е.А. Мамонтов, В.Ф. Голочак // Электрохимическая обработка металлов. – Кишинев: Штинца. – 1971. – С. 208 – 210.

232. Вячеславов П.М. Методы испытаний электролитических покрытий / П.М. Вячеславов, Н.М. Шмелева/ Под ред. Вячеславова П.М. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88 с.
233. Алешин Н.П. Методы акустического контроля металлов/ Н.П. Алешин, В.Е. Белый, А.Х. Вовилкин и др.. – М.: Машиностроение, 1989. – 465 с.
234. Ермолов И. Н. Неразрушающий контроль / Справочник // Под ред. В. В. Ключева. Т. 3: Ермолов И. Н., Ланге Ю. В. Ультразвуковой контроль. – М: Машиностроение, 2006. – 864 с.
235. Parr R.G. Density – Functional Theory of Atoms and Molecules/ R.G. Parr, W. Yang. – N. Y.: Oxford University Press, 1989. – 333p.
236. Koch W. Chemists Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition/ W. Koch, M.C. Holthausen. – N. Y.: Wiley – VCH, 2001. – 293p.
237. Арбузников А.В. Гибридные обменно – корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции/ А.В. Арбузников // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. Приложение. – S.5 – 38.
238. Sabbe M.K. First – principles kinetic modeling in heterogeneous catalysis: an industrial perspective on best – practice, gaps and needs / M.K. Sabbe, M.F. Reyniersa, K. Reuter // Catal. Sci. Technol. –2012. –V. 2. –P. 2010–2024.
239. Lopez N. State – of – the – art and challenges in theoretical simulations of heterogeneous catalysis at the microscopic level / N. Lopez, N. Almora – Barrios, G. Carchini et al. // Catal.Sci. Technol. –2012. –V. 2. –P. 2405–2417.
240. Allison T.C. Evaluation of methods to predict reactivity of gold nanoparticles / T.C. Allison, Y.Y. J Tong. // Phys. Chem. Chem. Phys. –2011. –V. 13. –P. 12858–12864.
241. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – 136, № 3B. – P. B864 – B871.
242. Kohn W. Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – 140, № 4A. – P. A1133 – A1138.

243. Burke K. Perspective on density functional theory / K. Burke // J. Chem. Phys. –2012. –V. 136. –P. 150901(9).
244. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density – functional theory in chemical physics / A.D. Becke // J. Chem. Phys. –2014. –V. 140. –P. 18A301(17).
245. Schreckenbach G. Theoretical Study of Stable Trans and Cis Isomers in $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ – Using Relativistic Density Functional Theory / G. Schreckenbach, P.J. Hay, R.L. Martin // Inorg. Chem. – 1998. –V.37. – P. 4442 – 4451.
246. Schreckenbach G. Density Functional Calculations on Actinide Compounds. Survey of Recent Progress and Application to $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ – (X = F, Cl, OH) and AnF_6 (An = U, Np, Pu)/ G. Schreckenbach, P.J. Hay, R.L. Martin // J. Comput.Chem. – 1999. –V. 20. – P. 70 – 90.
247. Becke A. D. Density – functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke //J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648 – 5652.
248. Lee C. Development of the Colle – Salvetti correlation – energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – V.37. – P.785 – 89.
249. Miehlich B. Results obtained with the correlation – energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr / B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss// Chem. Phys. Lett. – 1989. – V. 157. – P. 200 – 206.
250. David A. Keire. Chelators for Radioimmunotherapy/ A. Keire David, Yun Hee Jang, Li Lin et al.// Inorg. Chem. – 2001. – V. 40, №17. – P. 4310 – 4318.
251. Kohn W. Density Functional Theory of Electronic Structure / W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100. – P. 12974 – 12980.
252. Andzelm J. Density Functional Methods in Chemistry/ J. Andzelm, J. Labanowski. – Heidelberg: Springer Verlag, 1991. – 443p.
253. Бузько В. Ю. Изучение структурных характеристик акваиона иттрия(3+) методами функционала плотности/В.Ю. Бузько, И.В. Сухно,

- А.А. Полушин, В.Т. Панюшкин// Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 429 – 435
254. Андреева Т. А. Влияние гибридных потенциалов метода DFT на результаты исследования жидкокристаллической фазы вещества /Т. А. Андреева, М. Е. Бедрина// Вестник СПбГУ. – 2015. – Сер. 10, вып. 1. – С.16 – 24.
255. Holthausen M.C. Benchmarking approximate density functional theory. I. s/d Excitation energies in 3d transition metal cations / M.C. Holthausen // J. Comput. Chem. –2005. –V. 26. –P. 1505–1518.
256. Legge F.S. DFT calculations for Cu – , Ag – , and Au – containing molecules / F.S. Legge, G.L. Nyberg, J.B. Peel // J. Phys. Chem. A. –2001. –V. 105. –P. 7905–7916.
257. Schultz N.E. Databases for transition element bonding: metal–metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations / N.E. Schultz, Y. Zhao, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. A. –2005. –V. 109. –P. 4388–4403.
258. Mayhall N.J. Investigation of Gaussian4 theory for transition metal thermochemistry / N.J. Mayhall, K. Raghavachari, P.C. Redfern, L.A. Curtiss // J. Phys. Chem. A. –2009. –V. 113. –P. 5170–5175.
259. Handzlik J. DFT study of molybdena–silica system – A selection of density functionals based on their performance in thermochemistry of molybdenum compounds / J. Handzlik // Chem. Phys. Lett. –2009. –V. 469. –P. 140–144
260. Amin E.A. Zn coordination chemistry: development of benchmark suites for geometries, dipole moments, and bond dissociation energies and their use to test and validate density functionals and molecular orbital theory / E.A. Amin, D.G. Truhlar // J. Chem. Theory Comput. –2008. –V. 4. –P. 75–85.
261. Rogal J. CO oxidation at Pd(100): A first – principles constrained thermodynamics study / J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler // Phys. Rev. B. – 2007. –V. 75. –P. 205433(11).

262. Tafreshi S.S. Adsorption of hydrazine on the perfect and defective copper (111) surface: a dispersion – corrected DFT study/ S.S. Tafreshi, A. Roldan, N.Y. Dzade, N.H. de Leeuw // *Surface Science*. –2014. –V. 622. –P. 1–8.
263. Furche F. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition – metal chemistry / F. Furche, J.P. Perdew // *J. Chem. Phys.* –2006. – V. 124. –P. 044103(27)
264. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами GAUSSIAN и GAUSSVIEW/ Е.В.Бутырская. – Солон – пресс, 2011. – 224 с.
265. Foresman J. Exploring Chemistry with electronic structure methods/ James Foresman. Gaussian, Inc. 1996. – 302 p.
266. Ochterski Joseph W. Thermochemistry in Gaussian/ Joseph W. Ochterski. – Gaussian, Inc. 2000 – 19 p.
267. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al – Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

268. 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.
269. Zabloudovsky V.A. Structure, Texture and Properties of Metallic Multilayers Deposited by a Program – controlled Pulse Current Method / V.A. Zabloudovsky, N.V. Fedotava, E.F. Shtapenko // Transaction of IMF. – 1996. – V.74, №3. – P.106 – 107.
270. Заблудовский В.А. 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.
271. Zabloudovsky V.A. The Obtained of Cobalt Multilayers by Programme – controlled Pulse Current / V.A. Zabloudovsky, E.F. Shtapenko // Transaction of IMF. – 1997. – V.75, №5. – P.203 – 204.
272. Штапенко Э.Ф. Влияние биполярного импульсного тока на структуру и свойства электролитических пленок / Э.Ф. Штапенко, М.С. Прокопчук // 70 – ая Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 15 – 16, 2010, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2010. – С.250 – 251.
273. Заблудовский В.А. 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.

274. Zabloudovsky V.A. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties / V.A. Zabloudovsky, E.Ph. Shtapenko, V.S. Gribok, R.Ph. Ganitsh // Transaction IMF. – 2000, 78(3). – P. 110 – 112.
275. Заблудовский В.А. Структура, фазовый состав и свойства металлических многослойников, полученных программным током / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т.20, №1. – С.65 – 68.
276. Shtapenko E.F. Structure and Properties of Cobalt Films Obtained / E.F. Shtapenko, V.A. Zabloudovsky // Transaction of IMF. – 1998. – V.76, №3. – P.105 – 107.
277. 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.
278. 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.
279. Заблудовский В.А. 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.
280. 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.
281. Дудкина В.В. Локальное лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко // Вісник

Дніпропетровського університету. Серія: Фізика. Радіоелектроніка.–2009.
– вип.16, №2. – С. 154 – 160.

282. Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф., Дудкина В.В., Баскевич А.С. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, А.С. Баскевич // 7-ая 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.
283. 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.
284. Заблудовский В.А. Лазерно-стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина // 67-ая Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 24 – 25, 2007, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2007. – С.250 – 251.
285. Джюве А.П. Некоторые особенности начальных стадий электрокристаллизации меди из сернокислых растворов / А.П. Джюве, В.В. Ясулайтене, Ю.Ю. Матулис // Исследования в области электрокристаллизации металлов. – Вильнюс: Минтис, 1977, С. 5 – 10.
286. Данилов А.И. Влияние энергетического состояния подложки на кинетику образования и роста зародышей новой фазы. Методические аспекты изучения начальных стадий электрокристаллизации меди на платине / А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, Ю.М. Полукаров // Электрохимия. – 1994. – т.30. – С.748 – 754.
287. Якубец А.Н. Начальные стадии кристаллизации сплава Ni-7% В на графитовом волокне / А.Н. Якубец, М.Г. Гольдинер, В.П. Бузинова // Физика и химия обработки металлов. – 1974. – №4. – С.129 – 130.

288. Полукаров Ю.М. Исследование начальной стадии электрокристаллизации серебра / Ю.М. Полукаров, Г.А. Феклистов // Электрохимия. – 1967. – Т.3, №4. – С.323 – 328.
289. Бублик А. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках / А. Бублик, Б. Пинес // ДАН СССР. – 1952. – К87. – С.215 – 217.
290. Рачинскас В.С. Исследование начальных стадий электроосаждения пленок магнитных сплавов кобальт – вольфрам / В.С. Рачинскас, Л.В. Орловская, В.А. Парфенов, В.В. Ясулайтене // Электрохимия. – 1996. – Т.32, №1. – С.1387 – 1401.
291. Reimer L. Elektronenoptische Untersuchung der Kristall – baufehler in galvanischen Nickelschichten auf Kupfer – Einkristallflächen / L. Reimer, J. Ficker, T. Pieper // Z.Metallkunde. – 1961. – V.52. – P.753 – 760.
292. Reimer L. Elektronenmikroskopische Oberflächenabdrucke von Elektrolytisch nieder / L. Reimer, M. Aust // Z.Metallkunde. – 1959. – V.50. – P.101 – 106.
293. Данилов А.И. Изучение начальных стадий электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов различной кислотности на стеклоуглероде методом дискового электрода с кольцом. Циклическая вольтамперометрия / А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина, Ю.М. Полукаров // Электрохимия. – 2002. – т.38. – С.825 – 835
294. Заблудовский В.А. Скорость зародышеобразования при изменяющемся пересыщении / В.А.Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок, А.Н. Гуливец, Р.Ф. Ганич, Т.Е. Дорогань // X Национальная конференция по росту кристаллов, ноябрь, 24 – 29, 2002, Москва, РФ: сборник тезисов.– Москва, 2002.–С.37.
295. Исаев В.А. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1985. – Т.21, вып. 7. – С.960 – 963.

296. Исаев В.А. Скорость электролитического зародышеобразования, лимитируемая диффузией или миграцией / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1986. – Т.22, вып. 7. – С.996 – 998.
297. Kashchiev D. Nucleation at Variable Supersaturation / D. Kashchiev // Surface Science. – 1969. – V.18. – P.293 – 297.
298. Kashchiev D. Nucleation at Time – Dependent Supersaturation / D. Kashchiev // Surface Science. – 1970. – V.22. – P.319 – 324.
299. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория/ Дж. Кристиан. Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 806с.
300. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Клаус Феттер –М.: Химия, 1967. –856 с.
301. Tewari S.N. Microstructure and nucleation behavior of lead particles in rapidly quenched immiscible alloys / S.N. Tewari // J. Mater. Sci. Lett. – 1989. – V.8, №9. – P.1098 – 1100.
302. Шульце Г. Металлофизика/ Г. Шульце – М.: Мир, 1971. – 503 с.
303. Милчев А. Теоретические аспекты электрохимического зародышеобразования при высоких пересыщениях/ А. Милчев, С. Стоянов, Р. Каишев // Электрохимия. – 1977. – т. 13. – С. 855 – 860.
304. Deutsch T.F. Laser photodeposition of metal films with microscopic features / T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich, R.M. Osgood // Appl. Phys.Lett. – 1979. – Vol.35, №.2. –P.175 – 177.
305. Stremsdoerfer G. Localized photoactivation with Pd of p – InP previous to an electroless gold plating / G. Stremsdoerfer, J.R. Marten, M. Garrigues, J.L. Perossier // J.Electrochemical Society. –1986. –Vol.133, №.4. –P.851 – 852.
306. Molenaar A. Autocatalytic deposition of gold – copper alloys / A. Molenaar // J.Electrochemical Society. –1982. –Vol.129, №.9. –P.1917 – 1921.
307. Серянов Ю.В. Лазерно стимулированное электроосаждение олова на медь из щелочного станнатного электролита / Ю.В. Серянов, А.В.

- Калмыков, М.В. Нестеренко, В.М. Райгородский // Защита металлов. – 1988. –Т.24, №6. –С.1025 – 1028.
308. Серянов Ю.В. Влияние локальной температуры на кинетику лазерного электроосаждения олова / Ю.В. Серянов, М.В. Нестеренко, А.Л. Львов // Электрохимия. –1990. –Т.26, №2. –С.148 – 154.
309. Брук М.Р. Лазерно – стимулированное химическое осаждение никелевых пленок / М.Р. Брук, Е.А. Морозова, Г.А. Шафеев // Физика и химия обработки материалов. –1991. – №3. –С.85 – 89.
310. Заблудовский В.А. 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-ая 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.
311. 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 університету. Серія: Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – вип.12/№1. – С. 107 – 111.
312. 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.
313. Мамонтов Е.А. Исследование влияния условий электроосаждения на образование структурных несовершенств электролитического цинка / Е.А. Мамонтов, В.М. Козлов, В.М. Азовский // Электрохимия. – 1979. – Т.15, №9. –С.1747 – 1750.

314. Козлов В.М. Исследование влияния некогерентной нуклеации на поликристаллическую структуру гальванопокровов / В.М. Козлов, В.П. Хлынцев, В.В. Калениченко // Системные технологии. – 2013. – №1 (78) . – С.26 – 34.
315. Ландау Л.Д. Теоретическая физика в 10 томах. Том 9, часть 2. Статистическая физика. Теория конденсированного состояния 3 – е изд., стереот / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 496 с.
316. 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.
317. Салем Р.Р. Теория двойного слоя / Р.Р. Салем. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 104 с.
318. Луст Э.И. Анализ строения двойного электрического слоя на модельной поликристаллической поверхности висмута / Э.И. Луст , У.В. Пальм // Электрохимия. – 1986. – Т.22, № 4, – С.565 – 568.
319. Бобринская Е.В. Двойной электрический слой и адсорбция н – бутанола на сплавах системы Ag – Au. автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Бобринская Е.В. . – . Воронеж, 2000. – 20 с.
320. 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.
321. Bockris John O'M. Modern electrochemistry / John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy. – New York, – 2002. – V.1, 2. – 769p.
322. Тарасевич М.Р. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах/ М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева. В кн. Кинетика сложных электрохимических реакций. Ред. В.Е.Казаринов. – М.: Наука, 1981. – С. 104 – 165.

323. Reimer L. Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. 4th Edition / L. Reimer . – Berlin: Springer, 1997. – 584 p.
324. Лукомский Ю.Я. Физико – химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424с.
325. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов / Я. Нывлт. – Москва: Химия, 1974. – 152 с.
326. Пичугин В.Ф. Материаловедение поверхности и тонких пленок / В.Ф. Пичугин. – Томск: Изд – во ТПУ, 2008. – 173 с.
327. Киселев, В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. – М.: Изд – во МГУ, 1999. – 248 с.
328. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука, 2006. – 490с.
329. Гегузин Я.Е. Поверхностная диффузия и растекание / Г Я.Е.егузин. – М.: Наука, 1969. – С.11 – 77.
330. Зайт В. Диффузия в металлах/ В. Зайт М.: Ин. лит – ра, 1958. – 381с.
331. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах/Б.С. Бокштейн – М.:Металлургия, 1978. – 248 с.
332. Одишария Г. А. Об автоэмиссионных методах количественного изучения поверхностной диффузии и самодиффузии/ Г. А. Одишария, В. Н. Шредник// Труды 1 – го Всесоюзного совещания по автономной микроскопии. – Харьков, 1976. – С. 81.
333. Мюллер Э.В. Полевая ионная микроскопия / Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. – М.: «Наука», 1980. – 220 с.
334. Liu C.L. EAM study of surface self – diffusion of single adatoms of fee metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt / C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter // Surf. Sci. – 1991. – V.253. – P. 334 – 344.
335. Chang C.M. Modeling of Ir adatoms on Ir surfaces / C.M. Chang, C.M. Wei, S.P. Chen // Phys. Rev. – 1996. – V54. –P.17083 – 17096. .

336. Lorensen H. T. Mechanisms of self – diffusion on Pt(110) / H. T. Lorensen, J. K. Norskov, K. W. Jacobsen // *Phys. Rev.* – 1999. – V.60, №8. – P.5149 – 5152.
337. Davydov S.Yu. Theory of adsorption on high – temperature superconductors: two – dimensional model / S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov // *Surface Science.* – 1992. – V. 275. – P. 137 – 141.
338. Wills J. M. Further studies on interactions in simple metals and transition metals / J. M. Wills, W. A. Harrison // *Phys. Rev. B.* – 1984. V.29, №10. – P.5486– 5490.
339. Давыдов С.Ю. Расчет энергии активации поверхностной самодиффузии атомов переходных металлов / С.Ю. Давыдов // *Физика твердого тела.* – 1999. – Т. 41, № 1, – С. 11 – 13.
340. Давыдов С.Ю. Об оценке потенциального рельефа (гофрировки) поверхности при адсорбции атомов d – металлов на d – подложках / С.Ю. Давыдов // *Письма в ЖТФ.* – 1998. – Т. 24, №23. – С. 70 – 74.
341. Штапенко Э.Ф. Энергия активации поверхностной диффузии ад – атомов Cu 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.
342. Naumovets A.G. Surface diffusion of adsorbates / A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula // *Surf Sci Rep.* – 1985. – № 4. – P. 365 – 434.
343. Pedersen M. Diffusion of N adatoms on the Fe(100) surface / M. Pedersen, L. Österlund, J. Mortensen et.al. // *Phys.Rev.Lett.* – 2000. – V.84.№12. – P.4898 – 4901.
344. Braun O. M. Role of long jumps in surface diffusion / O. M. Braun, R. Ferrando // *Physical Review E.* – 2002. – V. 65. – P. 061 – 107.

345. Aminpour M. Effect of misfit dislocation on surface diffusion / M. Aminpour, O. Trushin, T. Rahman. // *Physical Review B*. – 2011. – № 84. – P. 035455.
346. 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.
347. Суржиков А.П. Радиационно – термические процессы в порошковых ферритовых материалах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов. – Москва: Энергоатомиздат, 2008. – 121 с.
348. 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.
349. Жихарев А.И. Ориентированная электрокристаллизация / А.И. Жихарев, И.Г. Жихарева. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1994. – 289 с.
350. Горбунова, К.М. Кристаллохимическая теория реального роста кристаллов при электролизе / К.М. Горбунова, П.Д. Данков // *Успехи химии*. – 1948. – Т. 17. – С. 710–732.
351. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллитов при электроосаждении металлов. / Н.А. Пангаров / *Рост кристаллов*. – М.: Наука, 1974. – т.10. – С.71 – 97.
352. Поветкин В.В. Структура и свойства электролитических сплавов / В.В. Поветкин, Н.М. Ковенский., Ю.И. Устиновщиков.–М.:Наука, 1992.–253с.
353. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами / Кудрявцев Н.Т. – М.:Химия, 1979. – 352с.
354. Гири́н О.Б. Механизм образования текстуры в электро – литических покрытиях / О.Б. Гири́н, Г.М. Воробьев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1991. – №4. – С.161 – 167.

355. Гирин О.Б. Термодинамическая модель образования текстуры электролитических покрытий / О.Б. Гирин, Г.М. Воробьев // Известия АН СССР. Металлы. – 1991. – №5. – С.119 – 127.
356. Точицкий Т.А. О механизме двойникового в электролитически осажденных пленках сплавов никель – вольфрам. / Т.А. Точицкий [и др.] // Поверхность. – 2005. – № 10. – С. 1021–107.
357. Точицкий, Т.А. О механизме двойникового в электролитических пленках никеля на медных подложках с текстурой [110] / Т.А. Точицкий, Ж.Н. Архипенко, А.Э. Дмитриева // Поверхность. – 2007. – № 10.– С. 1–5.
358. Точицкий, Т.А. Двойникование в электролитических пленках никеля / Т.А. Точицкий, А.Э. Дмитриева // Поверхность. – 2008. – № 1. – С. 1–5.
359. Zabloudovsky V.A. The Structural Relaxation Of Amorphous Co – P Films Obtained By Pulsed Current / V.A. Zabloudovsky, A.N. Gulivets, A.S. Baskevich et al // Transaction IMF. – 2001, V.79, №6. – P. 207 – 208.
360. Заблудовский В.А. Особенности электрокристаллизации металлических пленок при высоких пересыщениях / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.С. Грибок и др. // Вісник ДНУ, Серія “Фізика. Радіоелектроніка”. –2002. – Вип.8. – С.14 – 22.
361. Пат. 8471 Україна, МПК 6 C25D 5/18 Спосіб лазерно – стимульованого електролітичного осадження багат шарових сплавів нікель–фосфор / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна, В.С. Краєва, О.М. Гулівець, Р.П. Ганіч, Д.В. Герасименко, О.С. Баскевич; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – №20041209960; заявл. 06.12.2004; опубл. 15.08.2005, Бюл. №8.
362. 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.
363. Заблудовский В.А. Лазерно-стимулированное электроосаждение пленок Ni-P/ В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина, Э.Ф. Штапенко и др.. //8 –

ая 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.

364. Пат. 18614 Україна, МПК C25D 5/00 Спосіб локального лазерно – стимульованого електролітичного осадження плівок цинку / В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, В.В. Дудкіна; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № u2006 05425; заявл. 18.05.2006; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
365. Заблудовский В.А. Локальное лазерно – стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина, А.Н. Гуливец // 6-ая 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.
366. Заблудовский В.А. Локальное лазерно – стимулированное электроосаждение цинка / В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина // 66-ая Международная конференция «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта», май, 11 – 12, 2006, Днепропетровск, Украина: сборник тезисов. – Днепропетровск, 2006. – С.361 – 362.
367. 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.
368. Точицкий Т.А. О механизме формирования преимущественной ориентации кристаллов в электролитических пленках металлов с ГЦК – решеткой / Т.А. Точицкий // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18, № 9. – С. 38 – 42.

369. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – М.: Техн. – теоретич.литература, 1952. – 205с.
370. Шмидт В.В. Влияние адсорбции на равновесное образование граней при электрокристаллизации смешанных кристаллов металлов/ В.В. Шмидт, И.Г. Жихарева, Ю.В. Пахаруков, А.А. Ракашов// Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 5. – С. 50 – 53.
371. Барабошкин А.Н. Об устойчивости плоского фронта роста осадка при электрокристаллизации из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин // Труды института электрохимии Уральского фил. АН СССР. – 1966. – В.8. – С.85 – 93.
372. Барабошкин А.Н. Текстуры роста металлов, электроосажденных из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин и др. // Электрохимия. – 1978. – Т.XIV, в.1. – С.9 – 15.
373. Пангаров Н. О преимущественной ориентации кристаллов электролитически отожженного гексагонального кобальта / Н. Пангаров, С. Рашков // Изв. Ин – та фи – зико – химии Болгарии. – 1962. – №1. – С.79 – 101.
374. Пангаров Н. О преимущественной ориентации кристаллов электролитически осажденного железа / Н. Пангаров, Д. Добрев // Изв. Ин – та физико – химии Бол – гарии. – 1962. – №2. – С.101 – 116.
375. Штапенко, Э.Ф. Изменение аксиальной текстуры в процессе роста при электрокристаллизации ГЦК – металлов / Э.Ф.Штапенко, В.А. Заблудовский // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – № 5. – С. 611 – 617.
376. Шаскольская М.П. Кристаллография/ М.П. Шаскольская–М.: Высш. шк.,1976, – 392 с.
377. Заблудовский В.А. 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.
378. Заблудовский В.А. 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.
379. Крапивный Н.Г. Диффузия электрорлитического водорода в подложку при осаждении металлов / Н.Г. Крапивный // Водород в металлах. – Пермь: Перм. ун – т. – 1984. – С.13 – 17
380. Козлов В.М. Влияние водорода на тонкую структуру электролитического никеля/ В.М. Козлов // Водород в металлах. – Пермь: Перм. ун – т. – 1984. – С. 56 – 60.
381. Силохин Ю.В. Об одном источнике ошибок при количественном определении текстур/ Ю.В. Силохин, Т.Я. Морозова // Заводская лаборатория. – 1973. – №6. – С. 705 – 707.
382. Пат. 70562 Україна, МПК C25D 5/00. Спосіб електролітичного осадження багатшарових 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.
383. Заблудовский В.А.. 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.
384. Заблудовский В.А. 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.

385. Заблудовский В.А. 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, 2009г., Харьков, Украина: сборник тезисов.– Харьков, 2009. – С.320.
386. Заблудовский В.А. 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.
387. Федосюк В.М. Наноструктурные пленки и нанопроволоки / В.М. Федосюк. – Минск, Издательский центр БГУ, 2006. – 312 с.
388. Fedosyuk V. M. Fine structure and Possible Growth Mechanism of Some Electrodeposited CuCo Granular Alloys / V. M. Fedosyuk, T. A. Tochitskii, H. J. Blythe, G. A. Jones // J.Magn. and Magn. Matter.–2001. – V.224. – P.221.
389. Федосюк В. М. Сверхтонкие электролитически осажденные многослойные Co/Cu и CoNi/Cu пленки на арсениде галлия / В. М. Федосюк, В. Шварцатер, О. И. Касютин // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000, – Т.22, N4, – С.42 – 47.
390. Nallet P. Interface characterization in electrodeposited Co – Cu multilayers / P. Nallet, E. Chassaing, M.G. Wals, M.I. Hytch // J.Appl.Phys. – 1996. – V.79. – P.6884 – 6889.
391. Заблудовский В.А. 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.
392. Штапенко Э.Ф., Заблудовский В.А. Магнитные свойства кобальтовых пленок, полученных программным импульсным током // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т.20, №7. – С. 45 – 48.
393. Baibich M.N. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V.61, № 21. – P. 2472 – 2475.
394. Лобода В.Б. Электропроводность тонких пленок Ni и сплавов Ni-Cu в слабых магнитных полях в интервале температур 100 – 700К / В.Б. Лобода, С.Н. Пирогова, Ю.А. Шкурдода // Вісник СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. – 2003. – №10(56). – С. 89 – 99.
395. Ким П.Д. Аномальная температурная зависимость магнитосопротивления в мультислоях Co/Cu /П.Д. Ким, Д.Л. Халяпин, И.А. Турпанов и др. // ФТТ. – 2000. – Т.42, Вып.9. – С. 1641 – 1643.
396. Лобода В.Б., Шкурдода Ю.А., Пирогова С.Н. Структура и гальваномагнитные свойства трехслойных пленок Co/Cu/Co / В.Б. Лобода, С.Н. Пирогова, Ю.А. Шкурдода // Вісник СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. – 2004. – №8(67). – С. 107 – 115.
397. Чеботкевич Л.А. Структура и магнитные свойства отожденных пленок Co/Cu/Co / Л.А. Чеботкевич и др. // ФММ. – 2002. – Т.89, №3. – С.56 – 61.
398. Черных П.Н. Исследование магнитомягких плёнок Co-Fe-Ni методом РОР и ERD / П.Н. Черных, В.С. Куликаускас, Е.В. Хоменко и др.// Поверхность. – 2006. – №2. – С.70 – 73.
399. Chechenin N.G. FCC/BCC competition and enhancement of saturation magnetization of nanocrystalline Co-Ni-Fe films / N.G. Chechenin, E.V. Khomenko, J.Th.M. de Hosson // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т.85, № 4. – С. 251 – 254.

400. Khomenko E.V. Magnetic properties of thin Co-Fe-Ni films / E.V. Khomenko, E.E. Shalyguina, N.G. Chechenin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 316, №2. – P. 451 – 453.
401. Пат. 29691 Україна, МПК 6 C25D 5/18. Спосіб електроосадження багатшорових 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.
402. 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. Ганіч; заявник і патентовласник ДНУЗТ. – № u201400950, заявл. 03.02.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл.№13.
403. Gaigher H.L. The fcc – hcp Phase Transition in Electrodeposited Epitaxial Cobalt Films / H.L. Gaigher, Van der Berg // Electrochimica Acta. – 1976. – V.21. – P. 45 – 49.
404. . Точицкий Т.А. О механизме формирования ГПУ и ГЦК фаз в электролитически осажденных пленках кобальта и сплавов на его основе / Т.А. Точицкий, А.В. Болтушкин, В.Г. Шадров // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, №2. – С. 197 – 200.
405. Точицкий, Т.А. О механизме формирования структуры электролитически осажденных пленок / Т.А. Точицкий, Л.Ф. Ильюшенко, А.В.Болтушкин // Вес. АН БССР. Сер. фіз. – мат. навук. – 1987. – № 5. – С. 52 – 56.
406. Ваграмян А.Т. Физико – механические свойства электролитических осадков/ А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. – М.: Изд. АН СССР, 1960. –206 с.
407. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
408. Мамонтов Е.А. Образование тонкой структуры при электрокристаллизации металлов / Е.А. Мамонтов, В.М. Козлов, Л.А.

- Курбатова // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 6. – С. 128 – 132.
409. Груев И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: "Радио и связь", 1988. – 124с.
410. Ковенский И.М. Формирование структуры железо – никелевых покрытий в зависимости от условий электрокристаллизации / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – № 1. – С. 117 – 119.
411. Kovenskii I.M. Mossbauer study of electrodrodeposited iron – based alloys / I.M Kovenskii., V.V. Povetkin // J. Hyperfine Interactions. – 1990. – № 52. – P. 367 – 371.
412. Ковенский И.М. Об изменении структуры электроосажденных металлов при отжиге / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин, Н.И. Матвеев // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 2. – С. 97 – 103.
413. Ковенский И.М. Особенности структуры электроосажденных сплавов железо – кобальт / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин // Ядерно – спектроскопические исследования сверхтонких взаимодействий. – М.: МГУ, 1990. – С. 79 – 83.
414. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы; наука и технология/ Э. Кинлок. Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 484 с.
415. Тарасенко Ю. П. Адгезионные свойства и структурные особенности плазменных покрытий на основе никеля / Тарасенко Ю. П., Поздняков С. В., Лютцау В. Г. // Физика и химия обработки материалов . – 1991. – Т. 4, № 2. – С. 97 – 102.
416. Talbot D. Corrosion science and technology/ D. Talbot, J. Talbot. – Boca Raton: CRC Press, 1997. – 552 p.
417. Белоус В.А. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом / В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов,

- А.К. Турчина//Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 4. – С. 221 – 223.
418. Киреев С. Ю. Свойства электролитических покрытий сплавом олово – цинк для гетероструктур изделий приборостроения / С. Ю. Киреев, Ю.П. Перелыгин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2009. – № 2 (10). – С. 201 – 208.
419. Константинов В. М. Адгезия покрытий Ti – N на модифицированной стальной подложке / В. М. Константинов, Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук // Металлургия : республиканский межведомственный сборник научных трудов. Вып. 35 / ред. колл.: В. И. Тимошпольский [и др.]. – Минск : БНТУ, 2014. – С. 272 – 281.
420. Поветкин В.В. Особенности структуры электролитических сплавов Fe – Ni / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 3. – С. 136 – 139.
421. Заверюхина Н.Н. Влияние ультразвука на адгезию металлических покрытий к цветным металлам / Н.Н. Заверюхина // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 16. – С. 82 – 88.
422. Дудкина В.В. Адгезионная прочность никелевых и цинковых покрытий с медной основой, электроосажденных в условиях внешней стимуляции лазерным излучением // Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту. – 2013. – В. 2, № 44. – С. 83 – 91.
423. Миненков А.А. Размерная зависимость энергии активации диффузии в слоистой пленочной системе Cu–Ni/ А.А. Миненков, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.П Крышталь. //Физика твердого тела. – 2014. – Том 56, вып. 4. – С.790 – 793.
424. Lefakis H. Low temperature interdiffusion in Cu/Ni thin films / H. Lefakis , J.F. Cain , P.S. Ho // Thin Solid Films. – 1983. – V. 101. – P. 207 – 218.
425. Chellali M.R. Triple junction and grain boundary diffusion in the Ni/Cu system / M.R. Chellali, Z. Balogh, L. Zheng, G. Schmitz // Scripta Mater. – 2011. – V. 65. – P. 343 – 346.

426. Shu B.P. An investigation of grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu in an electrodeposited Cu/Ni micro – multilayer system / B.P. Shu, L. Liu, Y.D. Deng et al. // *Materials Letters*. – 2012. – V. 89. – P. 223 – 225.
427. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals/ H. Gleiter // *Physica status solidi (b)*. – 1992. – Volume 172, Issue 1. – P. 41–51.
428. 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. Zabludovskii, V. V. Dudkina // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, №. 3. – pp. 256–260.
429. Заблудовський В.О. 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.
430. 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.
431. Штапенко Е.П. Утворення неперервного ряду твердих розчинів у перехідному шарі «підкладка – плівка» при електрокристалізації / Е.П. Штапенко // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2007. – Том 8 , №2. – С.422 – 425.
432. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3т.: Т.1./ Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
433. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И. А. Случинская. – М.: Мир, 2002. – 376 с.

434. Шалаев А.М. Радиационно – стимулированные процессы в металлах / А.М. Шалаев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 176 с.
435. Попов А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. – 160 с.
436. Грабовецкая Г.П. Зернограничная диффузия никеля в субмикроструктурном молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией / Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин, И.В. Раточка и др. // Письма в «Журнал технической физики». – 2008. – Т.4 – №34. – С. 1 – 7.
437. Колобов Ю.Р. Роль диффузно – контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов / Ю.Р. Колобов, А.Г. Липницкий, М.Б. Иванов, Е.В. Голосов // Композиты и наноструктуры. – 2009. – №2 – С. 5 – 24.
438. Kolobov Yu.R. Grain boundary diffusion characteristics of nanjstructured nickel / Yu.R. Kolobov, G.P. Grabovetskay, M.B. Ivanov, et. al. // Scripta Met. – 2001. – V. 44. – № 6. – P. 873 – 878.
439. Bokstein B. Grain Boundary Diffusion in Consolidated Nanomaterials. Stress Effect On Grain Boundary Diffusion / B. Bokstein, M. Ivanov, Yu. Kolobov, A. Ostovsky / In Nanodiffusion: Diffusion in Nanostructured Materials /Editor D.L.Beke // Journal of Metastabile and Nanocrystalline Materials. – 2004. – V. 19. – P. 69 – 107.
440. Валиев Р.З. Объёмные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
441. Horvath J. Diffusion in nanocrystalline material / J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter // Solid State Communications. – 1987. – V. 62. – P. 319 – 322.
442. Wang Z.B. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment / Z.B. Wang, N.R. Tao, W.P. Tong et.al.// Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – P. 4319 – 4329.

443. Schumacher S. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K / S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauss, H. Gleiter // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V37. – P. 2485 – 2488.
444. Hofler H.J. Diffusion of Bismuth and Gold in Nanocrystalline Copper / H.J. Hofler, R.S. Averback, H. Hahn, H. Gleiter // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 74, № 6. – P. 3832 – 3839.
445. Дивинский С.В. Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нано – кристаллических материалах с иерархической структурой / С.В. Дивинский, С.М. Захаров, О.А. Шматко // *Успехи физ. мет.* – 2006. – Т. 7. – С. 1–39.
446. Palumbo G. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials / G. Palumbo, S.J. Thorpe, K.T. Aust // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – V. 24, № 7. – P. 1347–1350.
447. Bokstein B. Direct experimental observation of accelerated Zn diffusion along triple junctions in Al / B. Bokstein, V. Ivanov, O. Oreshina et.al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2001. – V. 302. № 1. – P. 151–153.
448. Chen Y. Geometric considerations for diffusion in polycrystalline solids / Y. Chen, C.A. Schuh // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 063524.
449. Surholt T. Grain boundary self – diffusion in Cu polycrystals of different purity / T. Surholt, Chr. Herzig // *Acta Materialia*. – 1997. – V. 45, № 9. – P. 3817–3823.
450. Пат. 2212027 RU. Способ определения коэффициентов диффузии в пленочных материалах/ Тулеушев А. Ж., Володин В. Н., Горлачев И. Д., Тулеушев Ю. Ж.. Заявлено 14.11.2001; Оpubл.15.02.2006, Бюл.№ 2.
451. Исаков М.Г. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред/ М.Г. Исаков, В.А. Карпельев // *Физика твердого тела*. – 2001. – Том 43, вып. 3. – С. 563–568.
452. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндерман. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.

453. Mott N. F. An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model / N. F. Mott, R.N. Nabarro // Proc. Phys. Soc. – 1940. – V. 52, – P. 86–89.
454. Ландау Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Учебное пособие. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., - 1987. – 248 с.
455. Черных К.Ф. Нелинейная упругость / К.Ф. Черных . – С.-Пб.: изд. «Соло», 2004. – 420с.
456. Беленький Г.Л. Деформационные явления в слоистых кристаллах / Г.Л. Беленький, Э. Ю. Салаев, Р. А. Сулейманов // Успехи физических наук. – 1988. – Т.155, вып.1. – С. 89–127.
457. Шешенин С. В. О прикладных итерационных методах / С. В. Шешенин , И. С. Кузь // Вычислительная механика деформируемого твердого тела. – 1990 - Вып. 1. – С. 63–74.
458. Мешков Ю.А. Два подхода к задаче А. Гриффитса о прочности твердых тел / Ю.А. Мешков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – №8. – С. 11–17.
459. Пат. 2226266 РФ, МПК7 G 01 N 3/00. Способ определения модуля упругости/ И. Х. Бадамшин; патентообладатель УГАТУ. – №2002111976; заявл. 06.05.2002; опубл.27.03.2004, Бюл.№ 9.
460. Пат. 2277703 РФ, МКИ6 G 01 N 3/00. Способ определения модуля упругости поликристаллических материалов / И. Х. Бадамшин; патентообладатель УГАТУ.– № 2004121105/28; заявлено 09.07.2004г.; опубл. 10.01.2006, Бюл.№ 16.
461. Пат. 2366921 РФ, МПК51 G 01 N3/00. Способ определения модуля упругости материала с кристаллической структурой / А.М. Полянский, В.А. Полянский; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственный комплекс Электронные и Пучковые Технологии" (RU). – №2008116518/28; заявлено 18.04.2008; опубл.10.09.2009, Бюл.№7.

462. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.1 / М.А. Штремель. – М.: МИСиС, 1999. – 384 с.
463. Mehl, M. J. First principles calculations of elastic properties of metals/ Mehl M. J., Klein B. M., Papaconstantopoulos D. A. // In Intermetallic compounds: principles and practice, Volume 1 : principles.– London, 1994,– P. 195–210.
464. 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.
465. 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.
466. Алешин Н.П. Методы акустического контроля металлов / Н.П. Алешин, В.Е. Белый, А.Х. Вовилкин и др.. – М.: Машиностроение, 1989. – 465 с.
467. Штапенко Е.П. 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.
468. Одинг И.А. О роли дислокаций в процессе ползучести / И.А. Одинг // Известия АН СССР. ОТН. – 1948. - №12. – С. 1795–1802.
469. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов – 3-е изд., перераб. и доп / В.С. Золотаревский. – М.: МИСИС, 1998. – 400 с.
470. Штрауф Е. Молекулярная физика / Е. Штрауф. – Издательство: ГИТТЛ, 1949. – 576с.
471. Анурьев В. И. Справочник конструктора-машиностроителя в 3т. Т. 1/В. И. Анурьев; 8-е изд., перераб и доп. Под ред. И. Н. Жестковой – М.: Машиностроение, 2001. – 34 с.
472. Плеханов В. И. Влияние термической обработки на прочность сцепления электроосажденных покрытий с металлической основой. -

автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» / В.И. Плеханов. – Тюмень, 2002. – 24 с.

473. Зиман З.З. Основи фізичного матеріалознавства / З.З. Зиман, А.Ф. Сіренко. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
474. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет полной энергии медной подложки методом ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-31g. Расчет проводился по формуле (2.3)

$$W = U + T_S \{ \varphi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

Результаты

Gaussian 03: IA32W-G09RevA.02 11-Jun-2004
02-Apr-2013

%chk=Cu14-[0-0].chk

%mem=1500mb

%nproc=2

Will use up to 2 processors via shared memory.

Default route: MaxDisk=150GB

b3lyp /6-31g(d) scf=maxcycle=1000

1/38=1/1;

2/12=2,17=6,18=5,40=1/2;

3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,74=404/1,2,3;

4//1;

5/5=2,7=1000,38=5/2;

6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;

99/5=1,9=1/99; -----

Cu14 [-2] -----

Symbolic Z-matrix:

Charge = -2 Multiplicity = 1

Cu

Cu 1 B1

Cu 1 B2 2 A1

Cu 2 B3 1 A2 3 D1 0

Cu 2 B4 1 A3 3 D2 0

Cu 5 B5 3 A4 1 D3 0

Cu 6 B6 5 A5 3 D4 0

Cu 6 B7 5 A6 3 D5 0

Cu 6 B8 5 A7 3 D6 0

Cu 6 B9 5 A8 3 D7 0

Cu 2 B10 1 A9 5 D8 0

Cu 8 B11 6 A10 5 D9 0

Cu 3 B12 1 A11 5 D10 0

Cu 13 B13 3 A12 1 D11 0

Variables:

B1 3.61487

B2 3.61487

B3 3.61487

B4 2.5561

B5 3.6149

B6 2.55607

B7 2.55607

B8 2.55607

B9 2.55607

B10 2.5561

B11 2.5561

B12 2.5561

B13 2.55608

A1 90.

A2 90.

A3 45.

A4 89.99949

A5 90.00051

A6 90.00051

A7 90.00051

A8 90.00051

A9 45.00007

A10 60.00023

A11 45.00007

A12 60.00026

D1 0.

D2 0.

D3 89.99949

D4 -90.

D5 180.

D6 0.

D7 90.

D8 -90.00034

D9 -35.26398

D10 90.00034

D11 -125.2646

Задаваемая
геометрия
кластера в виде
Z- матрицы

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	29	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	29	0	0.000000	0.000000	3.614869
3	29	0	3.614869	0.000000	0.000000
4	29	0	3.614869	0.000000	3.614869
5	29	0	1.807435	0.000000	1.807435
6	29	0	1.807435	-3.614900	1.807389
7	29	0	0.000023	-3.614900	-0.000023
8	29	0	0.000023	-3.614945	3.614801
9	29	0	3.614846	-3.614900	-0.000023
10	29	0	3.614846	-3.614945	3.614801
11	29	0	-0.000011	-1.807439	1.807435
12	29	0	1.807435	-1.807484	3.614834
13	29	0	1.807435	-1.807439	-0.000011
14	29	0	3.614857	-1.807462	1.807412

Геометрия кластера в
декартовых координатах

Distance matrix (angstroms):

1	2	3	4	5
1 Cu	0.000000			
2 Cu	3.614869	0.000000		
3 Cu	3.614869	5.112197	0.000000	
4 Cu	5.112197	3.614869	3.614869	0.000000
5 Cu	2.556098	2.556098	2.556098	0.000000
6 Cu	4.427299	4.427336	4.427299	4.427336
7 Cu	3.614900	5.112235	5.112203	6.261155
8 Cu	5.112203	3.614945	6.261129	5.112235
9 Cu	5.112203	6.261155	3.614900	5.112235
10 Cu	6.261129	5.112235	5.112203	3.614945
11 Cu	2.556102	2.556102	4.427303	4.427303
12 Cu	4.427284	2.556134	4.427284	2.556134
13 Cu	2.556102	4.427303	2.556102	4.427303
14 Cu	4.427284	4.427303	2.556102	2.556134
6	7	8	9	10
6 Cu	0.000000			
7 Cu	2.556066	0.000000		
8 Cu	2.556066	3.614824	0.000000	
9 Cu	2.556066	3.614824	5.112133	0.000000
10 Cu	2.556066	5.112133	3.614824	0.000000
11 Cu	2.556125	2.556133	2.556101	4.427284
12 Cu	2.556093	4.427266	2.556101	4.427266
13 Cu	2.556093	2.556101	4.427266	2.556101
14 Cu	2.556093	4.427266	4.427266	2.556101
11	12	13	14	
11 Cu	0.000000			
12 Cu	2.556081	0.000000		
13 Cu	2.556113	3.614845	0.000000	
14 Cu	3.614868	2.556081	0.000000	

Матрица
межатомных
расстояний

This structure is nearly, but not quite of a higher symmetry.
Consider Symm=Loose if the higher symmetry is desired.
Stoichiometry Cu14(2-)
Framework group C1[X(Cu14)]
Deg. of freedom 36
Full point group C1 NOp 1
Largest Abelian subgroup C1 NOp 1
Largest concise Abelian subgroup C1 NOp 1

Анализ симметрии
заданной геометрии
кластера

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	29	0	2.739972	1.292520	0.788930
2	29	0	-0.514239	2.618221	1.637404
3	29	0	1.641150	-2.016156	1.744195
4	29	0	-1.613061	-0.690455	2.592669
5	29	0	0.563455	0.301033	1.690799
6	29	0	-0.563448	-0.301034	-1.690784
7	29	0	1.613041	0.690441	-2.592642
8	29	0	-1.641143	2.016118	-1.744221
9	29	0	0.514233	-2.618194	-1.637389
10	29	0	-2.739951	-1.292517	-0.788968
11	29	0	0.549401	1.654357	-0.477612
12	29	0	-1.627102	0.662840	0.424210
13	29	0	1.627101	-0.662845	-0.424216
14	29	0	-0.549407	-1.654330	0.477626

Приведение заданной геометрии к системе центра масс

Характеристика базиса

Rotational constants (GHZ): 0.1229171 0.1229148 0.1229145
 Standard basis: 6-31G(d) (6D, 7F)
 There are 504 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
 Integral buffers will be 262144 words long.
 Raffenetti 2 integral format.
 Two-electron integral symmetry is turned on.
 504 basis functions, 1456 primitive gaussians, 546 cartesian basis functions
 204 alpha electrons 204 beta electrons
 nuclear repulsion energy 11856.0729923629 Hartrees.
 NAtoms= 14 NActive= 14 NUniq= 14 SFac= 7.50D-01 NAtFMM= 80 NAOKFM=F Big=F
 One-electron integrals computed using PRISM.
 NBasis= 504 RedAO= T NBF= 504
 NBsUse= 504 1.00D-06 NBFU= 504
 Harris functional with IExCor= 404 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 4.73D-02 ExpMax= 7.68D+04 ExpMxC= 1.15D+04 IAcc=2 IRadAn= 0 AccDes= 0.00D+00
 HarFok: IExCor= 404 AccDes= 0.00D+00 IRadAn= 0 IDoV= 1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 FoFCou: FMM=F IPFlag= 0 FMFlag= 100000 FMFlg1= 0
 NFxFlg= 0 DoJE=T BraDBF=F KetDBF=T FulRan=T
 Omega= 0.000000 0.000000 1.000000 0.000000 0.000000 ICntrl= 500 IOpCl= 0
 NMat0= 1 NMatS0= 1 NMatT0= 0 NMatD0= 1 NMtDS0= 0 NMtDT0= 0
 IICent= 4 NGrid= 0.
 Petite list used in FoFCou.

