

УДК 669.017

В.М. Козлов, В.П. Хлынцев

ОБРАЗОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЦК МЕТАЛЛОВ

Анотація. У розвиток теорії електролітичної нуклеації проведені розрахунки роботи утворення кристалічних зародків із кристалографічними осями $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$. Показано істотний вплив кристалізаційної перенапруги на число атомів у критичному зародку й число атомних шарів у цьому зародку. Зроблено висновок, що на початковій стадії електрокристалізації вісь текстури повинен бути напрямом $\langle 110 \rangle$ незалежно від величини кристалізаційної перенапруги.

Ключові слова. Кристалічний зародок, критичний зародок, текстура, кристалізаційна перенапруга, вісь текстури, електрокристалізація, індиферентна підложка.

Введение. При электроосаждении металлов на катоде в подавляющем большинстве случаев образуются поликристаллические покрытия, характеризующиеся преимущественной ориентировкой кристаллической решетки зерен (кристаллитов) или текстурой. Согласно экспериментальным данным текстура гальванических покрытий является аксиальной, то есть направление оси текстуры электроосажденных слоев $\langle hkl \rangle$ перпендикулярно поверхности подложки и совпадает с одной из осей симметрии кристаллической решетки данного металла.

Из анализа литературных данных по текстуре электролитических покрытий можно сделать вывод о наличии двух типов текстуры:

- начальной (первичной) текстуры с определенной осью $\langle h_1 k_1 l_1 \rangle$, которая возникает на самой начальной стадии гетерогенной электрокристаллизации, когда подложка в той или иной степени оказывает влияние на электроосаждение металла;

- текстуры роста (вторичной текстуры) с осью $\langle h_2 k_2 l_2 \rangle$, которая возникает при последующем росте покрытия "в толщину", когда подложка уже не влияет на процесс электрокристаллизации металлов.

© Козлов В.М., Хлынцев В.П., 2009

Так как механизмы возникновения первичной и вторичной текстуры электролитических покрытий различны, соответствующие им оси текстур $\langle h_1k_1l_1 \rangle$ и $\langle h_2k_2l_2 \rangle$ могут не совпадать. Этот факт впервые был экспериментально подтвержден исследованиями Г. Финча [1].

При изучении механизма возникновения начальной текстуры электролитических покрытий, которые осаждаются на чужеродную подложку, следует разграничивать два крайних случая, отличающиеся силой взаимодействия атомов осаждаемого металла с подложкой:

1. Электроосаждение на активную поверхность монокристаллической или поликристаллической подложки, когда взаимодействие атомов покрытия с подложкой относительно сильное, и тогда преимущественная ориентация зерен покрытий должна быть обусловлена эпитаксиальным влиянием подложки на процесс электрокристаллизации;

2. Электроосаждение на индифферентную (инертную) поверхность подложки, когда, ввиду отсутствия или относительно слабого взаимодействия атомов покрытия с подложкой, эпитаксиальное влияние подложки на процесс электроосаждения будет отсутствовать.

Для второго случая наибольший теоретический интерес, с нашей точки зрения, представляет теория текстурообразования Н. Пангарова [2]. Согласно этой теории образование текстуры в электроосажденных металлах обусловлено преимущественной ориентацией двумерных зародышей (т. е. зародышей моноатомной толщины), возникающих на поверхности инертной подложки. Направление оси начальной текстуры электролитических покрытий определялось путем сравнения работ образования двумерных зародышей A_{hkl} для разных ориентаций зародышей. Сами же значения A_{hkl} вычислялись с использованием представлений классической (молекулярно-кинетической) теории двумерного зародышеобразования [3, 4].

Однако, с нашей точки зрения, было бы более корректным в предложенной модели образования текстуры рассматривать не двухмерное, а трехмерное зародышеобразование, так как соответствующие расчеты показывают, что на инертной подложке при

реальных режимах электролиза критические зародыши являются многослойными, т. е. трехмерными. В связи с этим нами предложен другой способ расчета работы образования зародыша на инертной подложке с использованием идей атомистической теории зародышеобразования [5, 6]. Такой прием был нами использован при определении оси начальной текстуры металлических гальванопокрытий с ГЦК решеткой, осаждаемых на инертную подложку [7, 8].

Постановка задачи исследования. Задачей данной работы было проведение теоретического исследования стадии зародышеобразования на индифферентной поверхности с использованием атомистической теории электролитической нуклеации с целью определения оси начальной текстуры электроосажденных металлов с ОЦК кристаллической решеткой.

Методика и основные результаты исследования. Рассмотрим индифферентную подложку, на которой образуется многослойный зародыш, направление оси которого $\langle hkl \rangle$ перпендикулярно поверхности субстрата. Согласно атомистической теории зародышеобразования общее выражение свободной энергии Гиббса для возникновения рассматриваемого зародыша будет иметь такой вид [9]:

$$\Delta G_{hkl} = -ize_0\Delta\varphi + [i\varepsilon_{1/2} - E(i) - i_s\varepsilon'] \quad (1)$$

где i – число атомов в зародыше, z – валентность разряжающихся ионов, e_0 – абсолютный заряд электрона, $\Delta\varphi$ – абсолютное значение кристаллизационного перенапряжения, $\varepsilon_{1/2}$ – работа отрыва атома от полукристаллического положения, $E(i)$ – энергия связи между атомами зародыша, ε' – работа отрыва осаждаемого атома от инертной подложки, i_s – число атомов зародыша, находящихся в контакте с подложкой. В частном случае для монослойного зародыша $i_s = i$.

Уравнение (1) использовалось для определения работы образования критического зародыша, A_{hkl} , которое было равным максимальному значению ΔG_{hkl} , как функции числа атомов (от 1 до 1000) в зародыше при данном перенапряжении. При этом минимизировалось значение A_{hkl} для зародышей (как двумерных, так и трехмерных, состоящих из нескольких атомных слоев от 2 до 6) с ориентацией по осям $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (основным осям симметрии для ОЦК решетки).

Значения $\varepsilon_{1/2}$ и $E(i)$ в уравнении (1) определялись по методу "работ отрыва" [3, 4], согласно которому:

$$\varepsilon_{1/2} = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2; \quad (2)$$

$$E(i) = N'_1 \varepsilon_1 + N'_2 \varepsilon_2, \quad (3)$$

где ε_1 и ε_2 – работы отрыва двух соседних атомов железа, находящихся на расстоянии первого и второго порядка; N_1 и N_2 – число соседних атомов первого и второго порядка относительно атома, находящегося в полукристаллическом положении (для ОЦК решетки $N_1=4$ и $N_2=3$); N'_1 и N'_2 – число связей первого и второго порядка для атомов зародыша.

Принимая во внимание, что работа разрыва связи между двумя атомами ОЦК решетки обратно пропорциональна шестой степени от расстояния между ними [2], получим: $\varepsilon_2 = 0.42\varepsilon_1$. Тогда можно записать:

$$\varepsilon_{1/2} = 4\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 = 5.26\varepsilon_1 \quad (4)$$

Численное значение $\varepsilon_{1/2}$ определялось по теплоте сублимации железа Q_s : $\varepsilon_{1/2} = Q_s / 2NA$, а затем по уравнению (4) находилось значение ε_1 .

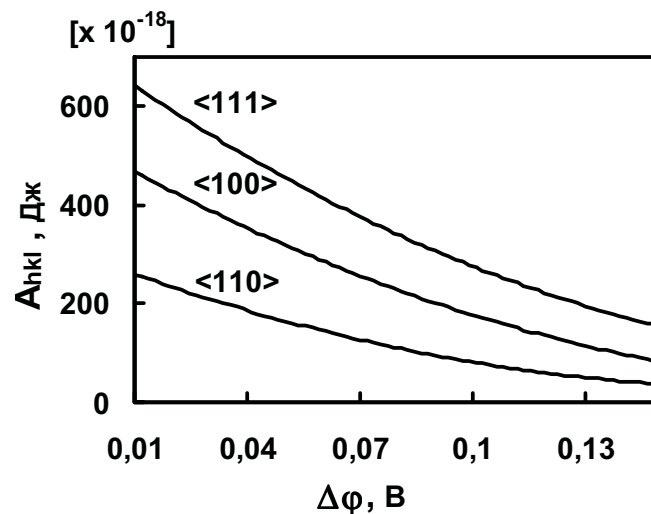


Рисунок 1 - Влияние кристаллизационного перенапряжения $\Delta\phi$ на работу образования критического зародыша A_{hkl} [$\times 10^{-19}$] на индифферентной подложке ($\varepsilon'=\varepsilon_1$), имеющего ось ориентации $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$

Результаты вычислений с применением компьютерной программы показали, что с ростом кристаллизационного

перенапряжения $\Delta\phi$ понижается как число атомов в критическом зародыше i^*_{hkl} , так и число атомных слоев в этом зародыше n^*_{hkl} , то есть уменьшается высота критического зародыша. Сравнивая значения i^*_{hkl} и n^*_{hkl} , для различно ориентированных зародышей, наблюдаются следующие последовательности: $i^*_{110} < i^*_{100} < i^*_{111}$ и $n^*_{110} \leq n^*_{100} \leq n^*_{111}$ для каждого значения перенапряжения $\Delta\phi$.

Было установлено, что с ростом кристаллизационного перенапряжения $\Delta\phi$ работа образования критического зародыша A_{hkl} понижается для каждой из ориентаций зародыша (рис.1). Причем для любого значения $\Delta\phi$ выполняется неравенство:

$$A_{110} < A_{100} < A_{111} \quad (5)$$

Из рис.1 видно, что с ростом кристаллизационного перенапряжения разница в значениях работ A_{110} , A_{100} и A_{111} постепенно уменьшается.

Согласно теории электрокристаллизации металлов вероятность возникновения критических зародышей W_{hkl} с ориентацией $\langle hkl \rangle$ связана с работой их образования следующей зависимостью [10]:

$$W_{hkl} = B \cdot \exp(-A_{hkl}/kT) \quad (6)$$

где B – константа.

Тогда с учетом выражения (5) можно записать:

$$W_{110} > W_{100} > W_{111} \quad (7)$$

Если принять, что из каждого критического зародыша при его дальнейшем росте образуется одно зерно поликристаллического покрытия, то тогда величины W_{hkl} в выражении (7) следует интерпретировать как вероятность образования кристаллитов (зерен) с соответствующей ориентацией вдоль направления $\langle hkl \rangle$.

Выводы.

1) Осью начальной текстуры ОЦК металлов, электроосажденных на индифферентной подложке, должно быть направление $\langle 110 \rangle$, перпендикулярное поверхности подложки, независимо от величины кристаллизационного перенапряжения $\Delta\phi$.

2) Степень совершенства первичной текстуры с осью $\langle 110 \rangle$ (т. е. процент кристаллитов-зерен с указанной осью ориентации) должна понижаться с ростом величины $\Delta\phi$. Можно предположить, что первичная текстура в покрытиях, полученных в условиях очень высоких перенапряжений $\Delta\phi$, практически будет отсутствовать.

Полученный теоретический результат относительно оси начальной текстуры ОЦК металлов, осаждаемых на инертную подложку, может быть проверен экспериментально путем исследования текстуры очень тонких покрытий, чтобы исключить появление вторичной текстуры (текстуры роста), что будет являться предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Finch G.I., Wilman H., Yang L. Texture of electrolytic deposits [Text] / G.I Finch, H.Wilman, L. Yang //Disc. Faraday Soc.-1947.-N1.-p.144-157.
2. Pangarov N.A. Texture formation of electrodeposits [Text] / N.A. Pangarov // Electrochim. Acta.-1962.-N7. -P.139-143.
3. Странский И.Н., Каишев Р.К. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей [Текст] / И.Н. Странский, Р.К. Каишев //Успехи физических наук.-1939.-№21.-С. 408-413.
4. Kaishev R., Bliznakov G. Zur Theorie der Ausscheidung von homopolaren Kristallen auf strukturlosen Unterlagen [Text] / R.Kaishev, G.Bliznakov //Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.-1949.-N 1.-P. 23-29.
5. Walton D. Nucleation of Vapor Deposits Nucleation [Text] / D.Walton //J. Chem. Phys.-1962.-N 37.-P.2182-2185.
6. Stoyanov S. On the Atomistic Theory of Nucleation Rate [Text] / S. Stoyanov //Thin Solid Films.-1973.-N 18.-P. 91-93.
7. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Texture formation of electrodeposited fcc metals [Text] / V.M. Kozlov, L. Peraldo Bicelli // Materials Chemistry and Physics.-2002.-N 77.-P. 289-232.
8. Козлов В.М., Хлынцев В.П. О механизме образования начальной текстуры электроосажденных ГЦК металлов [Текст] / В.М Козлов, В.П.Хлынцев //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць.-2003.-№ 1(24).-С. 85-91.
9. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation: An atomistic analysis [Text] /V.M Kozlov, L. Peraldo Bicelli //J. Crystal Growth.-1997.-N 177.-P. 289-293.
10. Erdey-Grus T., Volmer M. Zur Frage der elektrolytischen Metalluberspannung [Text] / T. Erdey-Grus, M.Volmer //Z. phys. Chem.-1931.-N 157A.-P.165-169.