

УДК 669.017

В.М. Козлов, В.П. Хлынцев, В.Н. Тимошенко

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ЧУЖЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Исходя из концепции о роли стадии некогерентного зародышеобразования в возникновении структурных дефектов при электрокристаллизации металлов, проведен теоретический анализ влияния адсорбции чужеродных частиц на вероятность образования высокоугловых (межзеренных) границ в электролитических осадках. На основании полученных результатов предложена модель образования поликристаллической структуры покрытий в процессе их роста “в толщину”. Теоретические результаты сопоставлены со структурными экспериментальными данными по электроосаждению меди в присутствии поверхностно-активной добавки тиомочевина.

Введение

В работах [1–3] на основе обобщения структурных экспериментальных данных было высказано предположение о том, что механизм образования основной массы кристаллических несовершенств в электролитических покрытиях носит универсальный характер и связан с процессом некогерентного зародышеобразования, протекающим при росте гальванических покрытий “в толщину”. В дальнейшем эта концепция была использована в работах [4,5] при проведении теоретического анализа влияния кристаллизационного перенапряжения на вероятность возникновения высокоугловых (межзеренных) границ в электролитических осадках, являющихся одним из основных типов кристаллических дефектов в электроосажденных металлах. Полученные теоретические результаты были подтверждены экспериментальными данными, согласно которым повышение величины катодного перенапряжения приводило к закономерному

переходу от монокристаллической структуры к поликристаллическому строению цинковых покрытий, осажденных на поверхность собственного монокристалла.

Как известно, в гальваностегии с целью улучшения функциональных свойств покрытий электролитическое осаждение металлов проводится из электролитов, содержащих специально введенные добавки поверхностно-активных веществ той или иной концентрации. Актуальными являются вопросы, связанные с детальным исследованием механизма влияния поверхностно-активных веществ на все стадии электрохимического осаждения металлов на катоде, включая стадии электролитической нуклеации и роста осадков [6]. Исходя из концепции о роли некогерентной электролитической нуклеации в образовании дефектов кристаллического строения в покрытиях, представлял определенный интерес рассмотрение вопроса о влиянии адсорбции чужеродных частиц (атомов или молекул)

на стадию некогерентного зародышеобразования.

Целью данной работы было проведение теоретического анализа стадии некогерентного зародышеобразования в присутствии адсорбированных чужеродных частиц применительно к возникновению высокоугловых границ в гальванических покрытиях, создание модели роста “в толщину” поликристаллических осадков и экспериментальная проверка полученных закономерностей на примере электролитической меди, осажденной из сульфатно-кислого электролита, содержащего поверхностно-активную добавку тиомочевины разной концентрации.

Экспериментальная часть

Объектом экспериментального исследования были электролитические покрытия меди толщиной 60–70 мкм, которые наносились на полированную поверхность нержавеющей стали из сульфатно-кислого раствора ($t=25^{\circ}\text{C}$) с добавкой тиомочевины концентрацией от 5 до 30 мг/л. Осаждение меди проводилось в потенциостатических условиях при катодном перенапряжении 0,15 В. Методом оптической микроскопии исследовалась микроструктура поперечных шлифов осадков меди.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим процесс электролитической нуклеации на октаэдрической грани (111) ГЦК решетки, на которой присутствуют адсорбированные чужеродные частицы (атомы или молекулы). Пусть на этой грани возникает двумерный некогерентный зародыш, разориентированный на угол φ относительно оси, перпендикулярной поверхности подложки. Примем во внимание, что в рассматриваемом случае зародыш будет находиться в контакте с чужеродными частицами, число которых должно зависеть от степени заполнения частицами адсорбата данной кристаллической грани (рис. 1).

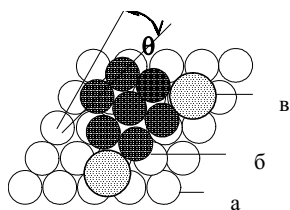


Рис. 1. Схема двумерного некогерентного зародыша из семи атомов с углом разориентировки φ , расположенного на поверхности грани {111} ГЦК металла: а — атомы грани {111}; б — атомы зародыша; в — адсорбированные чужеродные атомы

Работу образования критического зародыша найдем, исходя из представлений атомистической теории гетерогенного зародышеобразования [7–9]. Использование этой теории, в отличие от классической теории нуклеации, является более корректным в тех случаях, когда

кристаллизационное перенапряжение достаточно велико и, следовательно, зародыш состоит из относительно малого числа атомов (от нескольких единиц до нескольких десятков).

Свободная энергия Гиббса ΔG образования рассматриваемого зародыша зависит от:

- изменения химического потенциала $\Delta\mu$, обусловленного фазовым переходом на катоде. В случае электрокристаллизации металлов $\Delta\mu = z \cdot e_0 \cdot \Delta\phi$, где z — валентность ионов, e_0 — абсолютное значение заряда электрона, $\Delta\phi$ — абсолютное значение кристаллизационного перенапряжения;

- избыточной свободной энергии зародыша, обусловленной ненасыщенностью связей боковых атомов зародыша. В нашем случае следует учесть энергию связи зародыша с адсорбированными чужеродными частицами $E_{\text{адс}}$;

- избыточной свободной энергии ϵ каждого атома зародыша, обусловленной нахождением зародыша в неправильном (разориентированном) положении.

Исходя из вышесказанного, выражение для ΔG примет следующий вид:

$$\Delta G_{\text{hkl}} = -ize_0\Delta\phi + [i\epsilon_{1/2} - ie_0 - E_0 - E_{\text{адс}}] + i\epsilon, \quad (1)$$

где i — число атомов в зародыше, $\epsilon_{1/2}$ — работа отрыва атома от “полукристаллического положения” [10], E_0 — энергия связи i атомов зародыша между собой, e_0 — работа отрыва изолированного атома от грани (111).

Зависимость ϵ от угла разориентировки некогерентного зародыша можно представить следующим образом [4]:

$$\epsilon = \gamma(\theta)/C, \quad (2)$$

где C — поверхностная плотность атомов кристаллографической грани, на которой возникает зародыш, $\gamma(\theta)$ — удельная свободная энергия некогерентной связи между зародышем и подложкой.

Некогерентные зародыши с углом разориентировки θ , меньшим критического значения θ_0 , порождают в растущем электролитическом осадке дислокационную границу, а при условии $\theta > \theta_0$ возникает обычная высокоугловая (межзеренная) граница [11]. В первом приближении величину $\gamma(\theta)$ можно принять равной либо удельной энергии дислокационной границы, либо удельной энергии межзеренной границы γ_0 . Так как в данной работе анализируются механизм образования поликристаллической структуры покрытий, величину $\gamma(\theta)$ в уравнении (2) примем равной γ_0 .

Величины $\epsilon_{1/2}$, E_0 , и e_0 можно выразить через работу разрыва e_1 двух соседних атомов в ГЦК решетке:

$$\epsilon_{1/2} = 6\epsilon_1; \quad (3)$$

$$\epsilon_o = 3\epsilon_1; \quad (4)$$

$$E_o = N \cdot \epsilon_1. \quad (5)$$

В последнем равенстве N – число связей атомов зародыша между собой. В табл. 1 даны значения N в зависимости от числа атомов i в зародыше.

Что касается величины $E_{\text{адс}}$, то при простых допущениях ее можно принять прямо пропорциональной размеру зародыша (т. е. числу атомов в зародыше i), степени заполнения адсорбированными частицами поверхности катода J и энергии связи чужеродной частицы с зародышем $\epsilon_{\text{адс}}$, т. е.:

$$E_{\text{адс}} = i\vartheta\epsilon_{\text{адс}}. \quad (6)$$

Таблица 1

Зависимость числа связей атомов зародыша между собой N от количества атомов в зародыше i

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N	0	1	3	5	7	9	12	14	16	19

Значение $\epsilon_{\text{адс}}$ можно оценить по теплоте физической адсорбции, величина которой имеет порядок нескольких единиц ккал/моль. В наших исследованиях использовались значения $\epsilon_{\text{адс}}$, равные 10^{-20} , $2 \cdot 10^{-20}$, и $3 \cdot 10^{-20}$ Дж, что соответствовало теплотам адсорбции $\sim 1,4$, $\sim 2,9$ и $\sim 4,3$ ккал/моль.

После подстановки равенств (2)–(6) в уравнение (1) получим:

$$\Delta G_{\text{нкп}} = i(-ze_0\Delta\phi + 3\epsilon_1 + \gamma_0/C - \vartheta\epsilon_{\text{адс}}) - N\epsilon_1. \quad (7)$$

Уравнение (7) было использовано для нахождения работы образования критического некогерентного зародыша A при кристаллизационном перенапряжении $0,05$ В применительно к электроосаждению меди. Величина ϵ_1 находилась по теплоте сублимации металла. В частном случае, для меди $\epsilon_1 = 3 \cdot 10^{-20}$ Дж. Зависимость ΔG от i носит экстремальный характер. Пример такой зависимости представлен на рис. 2 для разных значений энергии связи чужеродной частицы с зародышем при $\vartheta = 0,3$. По найденной зависимости ΔG от i находилась величина A , как максимальное значение ΔG . Таким способом вычислялась работа A для разных степеней заполнения адсорбатом поверхности катода (от $0,1$ до 1) при разных значениях $\epsilon_{\text{адс}}$. Некоторые найденные значения A , а также значения числа атомов в критическом некогерентном зародыше i представлены в табл. 2.

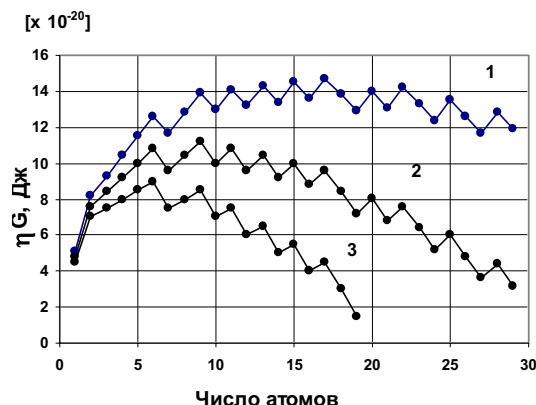


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса образования некогерентного зародыша меди, находящегося в контакте с чужеродными адсорбированными частицами, от числа атомов в зародыше. Энергия связи адсорбированной частицы с зародышем 10^{-20} Дж (график 1), $2 \cdot 10^{-20}$ Дж (график 2) и $3 \cdot 10^{-20}$ Дж (график 3). $\vartheta = 0,3$, $\Delta\phi = 0,05$ В

Исходя из вероятностного характера процесса зародышеобразования, вычислялась вероятность возникновения некогерентных зародышей [12]:

$$W = s \exp(-A/kT), \quad (8)$$

где s – нормировочный множитель.

Таблица 2

Зависимость работы образования критического некогерентного зародыша A и числа атомов в нем i от величины энергии связи чужеродной частицы с зародышем $\epsilon_{\text{адс}}$ ($\Delta\phi = 0,05$ В; $\vartheta = 0,3$)

$\epsilon_{\text{адс}} 10^{-20}$, Дж	1	2	3
$A 10^{-20}$, Дж	14,7	11,2	9
i	17	9	6

Полученные результаты в виде графиков представлены на рис. 3. Исходя из того, что возникновение некогерентных зародышей рассматриваемого типа при их последующем росте инициирует образование высокоугловых (межзеренных) границ в электролитических осадках, вероятность некогерентного зародышеобразования W можно связать со средним размером зерен D , считая, что величина D обратно пропорциональна W . Тогда графики на рис. 3 можно интерпретировать следующим образом.

Пока степень заполнения адсорбатом поверхности катода ϑ не достигнет определенного критического значения (условно обозначим его $\vartheta_{\text{кр}}$), некогерентное зародышеобразование не будет инициировать возникновение высокоугловых границ в осадке. Другими словами, если

$\vartheta < \vartheta_{кр}$, адсорбция чужеродных частиц не будет оказывать эффективного влияния на поликристаллическое строение осадка. Если же значение ϑ будет превышать $\vartheta_{кр}$, то, как это можно видеть по графикам рис. 3, с ростом ϑ вероятность некогерентного зародышеобразования очень быстро достигает больших значений, а это означает, что процесс некогерентной нуклеации должен сопровождаться образованием высокоугловых границ в электроосажденных слоях металла.

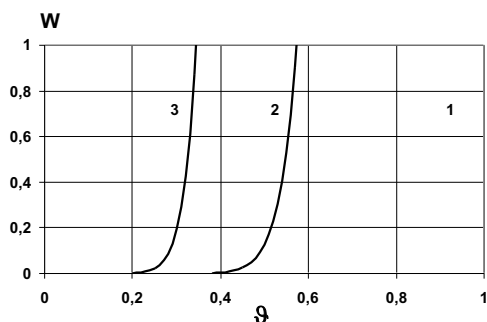


Рис. 3. Влияние степени заполнения поверхности катода адсорбированными чужеродными частицами на вероятность возникновения некогерентных зародышей меди. Энергия связи адсорбированной частицы с зародышем 10^{-20} Дж (график 1), $2 \cdot 10^{-20}$ Дж (график 2) и 310^{-20} Дж (график 3). $\Delta\varphi=0,05$ В

Было установлено, что с ростом $\epsilon_{адс}$, т. е. с увеличением значения теплоты адсорбции, резкое возрастание вероятности некогерентной нуклеации W происходит при меньших значениях степени заполнения адсорбатом поверхности катода ϑ (рис. 3).

Учитывая полученные результаты, рассмотрим модель образования поликристаллической структуры электролитических осадков при их росте “в толщину”, начиная с самой ранней стадии электрокристаллизации металлов. Будем считать, что катодное осаждение проводится на индифферентную поверхность катода. В самом начале электролиза на такой поверхности возникнут трехмерные зародыши, разориентированные друг относительно друга. Дальнейший латеральный рост трехмерных зародышей приводит к их слиянию с возникновением межзеренных границ, т. е. каждый трехмерный зародыш “порождает” одно зерно и таким образом уже на начальной стадии электрокристаллизации формируется поликристаллическая структура покрытия. В дальнейшем каждое из образовавшихся зерен растет в направлении, перпендикулярном поверхности катода, путем последовательного двумерного зародышеобразования. При таком росте электролитического осадка “в толщину” существенную роль в образовании кристаллических дефектов играет стадия неко-

герентного зародышеобразования.

Рассмотрим два возможных механизма роста гальванопокрытий “в толщину” в зависимости от условий электролиза.

1. Условия электролиза таковы, что вероятность возникновения высокоугловых границ W при некогерентной нуклеации практически равна нулю. Тогда в поперечном сечении будет наблюдаться поликристаллическая структура волокнистого (столбчатого) типа, характеризующаяся средним размером зерен L в направлении, параллельном поверхности подложки (рис. 4,а).

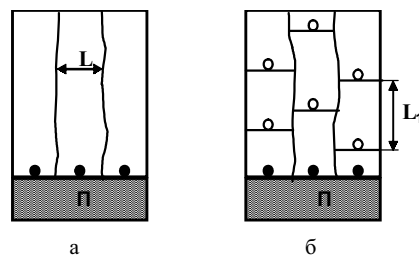


Рис. 4. Модель образования поликристаллической структуры электролитических покрытий с разным типом микроструктуры: а – волокнистый тип; б – изотропный тип. Обозначения: Π – индифферентная подложка; ● – зародыши, возникшие на поверхности подложки на начальной стадии электрокристаллизации; ⊙ – некогерентные зародыши, возникшие при росте осадка “в толщину”; сплошные линии – высокоугловые (межзеренные) границы осадка

2. Условия электролиза таковы, что вероятность возникновения высокоугловых границ W при некогерентной нуклеации близка к единице. Тогда в поперечном сечении будет наблюдаться поликристаллическая структура изотропного типа, характеризующаяся не только средним размером зерен L , но и средним размером зерен L_1 в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (рис. 4,б).

Проанализируем данные по влиянию степени заполнения ϑ адсорбатом поверхности катода на величину W (например, график 1 на рис. 3). Значение W практически равно нулю всех значениях J , меньших 0,7. Это означает, что при $\vartheta < 0,7$ рост осадка “в толщину” должен происходить по первому механизму, т. е. микроструктура осадка в поперечном сечении будет волокнистого типа (рис. 4,а). В то же время при относительно больших значениях ϑ , когда величина W приближается к единице, рост осадка “в толщину” должен происходить по второму механизму, т. е. микроструктура осадка в поперечном сечении будет волокнистого типа (рис. 4,б).

Для проверки полученных теоретических результатов было проведено экспериментальное исследование влияния концентрации поверхностно-активной добавки тиомочевины в элект-

ролите на характер микроструктуры в поперечном сечении электролитических покрытий меди, осажденных на поверхность нержавеющей стали. Было установлено, что осадки меди, полученные при относительно малых концентрациях добавки тиомочевины (до 15 мг/л), имели микроструктуру волокнистого типа (рис. 5,а) в то время как медные покрытия, полученные при относительно высоких концентрациях добавки ПАВ (от 20 до 30 мг/л) имели микроструктуру изотропного типа (рис. 5,б). Другими словами, эффективное влияние тиомочевины на поликристаллическую структуру медных покрытий происходило только по достижении определенного значения концентрации ПАВ в электролите.

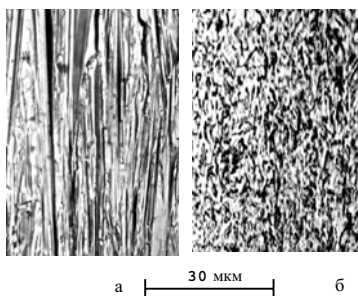


Рис. 5. Микроструктура поперечных шлифов электролитических осадков меди, полученных из электролита, содержащего тиомочевину концентрацией: а – 5 мг/л; б – 25 мг/л

Если предположить, что с увеличением концентрации тиомочевины в электролите также возрастает степень заполнения молекулами ПАВ поверхности катода ϑ , то, сопоставляя полученные экспериментальные данные с теоретическими результатами, можно отметить, что они находятся в достаточно хорошем согласии с предложенным механизмом образования поликристаллической структуры электролитических покрытий.

Выводы

1. На основе атомистической теории электролитической нуклеации исследовано влияние степени заполнения адсорбатом поверхности катода ϑ на работу образования некогерентных зародышей, инициирующих возникновение высокоугловых (межзеренных) границ в электролитических осадках, и на величину вероятности некогерентного зародышеобразования.

2. Установлено, что адсорбция чужеродных частиц на поверхности растущих граней в процессе электрокристаллизации оказывает существенное влияние на возникновение высокоугловых границ в электролитическом осадке только при значениях J , превышающих некоторое критическое значение, которое уменьшается с ростом энергии связи зародыша с адсорбированными чужеродными частицами.

3. Предложена модель образования поликристаллической структуры электролитических покрытий при их росте в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Отмечено, что с повышением степени заполнения поверхности катода адсорбированными чужеродными частицами должен происходить переход от поликристаллической структуры волокнистого (столбчатого) типа к структуре изотропного типа.

4. Проведено экспериментальное исследование влияния концентрации поверхностно-активной добавки тиомочевины в электролите на характер микроструктуры поперечных шлифов медных покрытий. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что они соответствуют теоретическим результатам исследования стадии некогерентного зародышеобразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов В.М. О связи дислокационной структуры электроосажденных металлов с некогерентным зародышеобразованием // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С.1325-1332.
2. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during metal electrocrystallization // J. Crystal Growth. – 1995. – Vol.165. – P.421-428.
3. Козлов В.М., Хлынецов В.П., Тимошенко В.Н. Образование структурных дефектов при электрокристаллизации металлов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 2. – С.35-43.
4. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation: An atomistic analysis // J. Crystal Growth. – 1997. – Vol.177. – P.289-295.
5. Козлов В.М., Хлынецов В.П., Тимошенко В.Н. Теоретический анализ стадии некогерентного зародышеобразования при электрокристаллизации металлов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.35-40.
6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. – М.: Наука, 1966. – 222 с.
7. Walton D. Nucleation of Vapour Deposits // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol.37. – P.2182-2188.
8. Родин Т.Н., Уолтон Д. Образование зародышей в ориентированных пленках // Монокристаллические пленки. – М.: Мир, 1966. – 320 с.
9. Milchev A., Stoyanov S., Kaischew R. Atomistic Theory of Electrolytic Nucleation // Thin Solid Films. – 1974. – Vol.22. – P.255-274.
10. Странский И.Н., Каишев П.К. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей // Успехи физических наук. – 1939. – Т.21. – С.408-465.
11. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1975. – 856 с.

Поступила в редакцию 5.02.2014

INFLUENCE OF FOREIGN PARTICLES ADSORPTION ON POLYCRYSTALLINE STRUCTURE OF THE ELECTRODEPOSITED METALS

V.M. Kozlov, V.P. Hlyntsev, V.N. Timoshenko

National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

Electrolytic deposition of metals is carried out from the electrolytes containing surface-active additives in order to improve the functional properties of deposits. Therefore it is important to study in detail the influence of surface-active additives on all stages of metals deposition on cathode, including the stage of noncoherent nucleation. On the basis of the atomic theory of nucleation, a theoretical analysis of noncoherent nucleation in the presence of adsorbed foreign particles was performed. The influence of the adsorption factors on the probability of the formation of high-angle boundaries in the electrodeposits is considered. Based on the obtained data, a model of the formation of two different types of polycrystalline structure electrodeposits is created. It is established that the transition from a polycrystalline structure fiber type to the structure of isotropic type must occur when exceeding a certain value for the filling degree of the adsorbate cathode surface. Theoretical results are confirmed by experimental structural data on electrodeposition of copper obtained from the electrolyte containing additive thiourea with the different concentration.

Keywords: electrolytic deposition; noncoherent nucleation; polycrystalline structure; foreign particles adsorption; surface-active additive.

REFERENCES

1. Kozlov V.M. O svyazi dislokatsionnoi struktury elektroosazhdennykh metallov s nekogerentnym zarodysheobrazovaniem [On relationship between dislocated structure of electrodeposited metals and noncoherent nucleation]. *Elektrokhimiya*, 1981, vol. 17, pp. 1325-1332. (in Russian).

2. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during metal electrocrystallization. *J. Crystal Growth*, 1995, vol. 165, pp. 421-428.

3. Kozlov V.M., Khlyntsev V.P., Timoshenko V.N. Obrazovanie strukturnykh defektov pri ehlektrokristallizatsii metallov. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 2, pp. 35-43. (in Russian)

4. Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. Formation of structural defects during non-coherent nucleation: An atomistic analysis. *J. Crystal Growth*, 1997, vol. 177, pp. 289-295.

5. Kozlov V.M., Hlyntsev V.P., Timoshenko V.N. Teoreticheskiy analiz stadii nekogerentnogo zarodysheobrazovaniya pri ehlektrokristallizatsii metallov [Theoretical analysis on the noncoherent nucleation stage at metal electrocrystallization]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 2, pp. 35-40. (in Russian).

6. Kabanov B.N., *Ehlektrokhimiya metallov i adsorbtsiya* [Electrochemistry of metals and adsorption]. Nauka, Moscow, 1966. 222 p. (in Russian).

7. Walton D. Nucleation of vapour deposits. *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, pp. 2182-2188.

8. Rodin T.N., Uolton D. Obrazovanie zarodyshei v orientirovannykh plenkakh. *Monokristallicheskie plenki*. [Formation of nuclei in orientated films. Monocrystalline films]. Mir, Moscow, 1966. 320 p. (in Russian).

9. Milchev A., Stoyanov S., Kaischew R. Atomistic theory of electrolytic nucleation. *Thin Solid Films*, 1974, vol. 22, pp. 255-274.

10. Stranskii I.N., Kaishev R.K. K teorii rosta kristallov i obrazovaniya kristallicheskikh zarodyshei [On the theory of crystals growth and crystal nuclei formation]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 1939, vol. 21, pp. 408-465. (in Russian).

11. Grabskii M.V., *Struktura granic zeren v metallakh* [Structure of grain boundaries in metals]. Metallurgiya, Moscow, 1972. 160 p. (in Russian).

12. Vetter K., *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Elektrochemische Kinetik]. Khimiya, Moscow, 1975. 856 p. (in Russian).