

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

Розвиток атомістичної теорії утворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010
Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2, e-mail: shtapenko@rambler.ru, dudkina2@ukr.net

У статті розглянута швидкість зародкоутворення у рамках розвинутої атомістичної теорії. Отримано вираз для розрахунку гетерогенної швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі, який враховує критерій стійкості зародка нової фази. На прикладі електрокристалізації нікелю розраховані значення швидкості зародкоутворення в рамках розвинутої атомістичної теорії і класичної теорії нуклеації. Проведено порівняння з експериментальними значеннями. Показано, що при великих перенапругах на катоді розвинена атомістична теорія дає значення швидкості зародкоутворення ближчі до експериментальних.

Ключові слова: атомістична теорія зародкоутворення, утворення нової фази, швидкість зародкоутворення, адсорбований шар, енергія зв'язку, енергія активації поверхневої дифузії.

Стаття постуила до редакції 12.04.2015 ; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Розвиток фізики конденсованого стану в даний час пов'язаний зі створенням фізико-хімічних процесів отримання нових матеріалів, важливе місце серед яких займають тонкі і надтонкі металеві плівки. Існують різноманітні технології отримання металевих плівок і наноплівок. Серед них найбільш широке поширення отримали процеси пов'язані з конденсацією речовини з пари або з розчинів на підкладці. Перевагою цих методів є можливість керувати в широких межах утворенням і ростом нової фази в адсорбованих шарах. Крім того процес адсорбції може проходити під зовнішніми впливами, такими як електричні і магнітні поля, лазерне випромінювання. Серед технологій осадження речовини на підкладку з розчинів особливо ефективним є електролітичне осадження, що забезпечує широкі можливості управління формуванням структури і властивостей металевих плівок.

Одним із головних завдань електроосадження є можливість керування поверхневою структурою, що не може бути реалізовано без використання теоретичного підходу до дослідження процесу утворення нової фази.

В даний час для опису нуклеації використовується класична теорія зародження, наведена у працях Гіббса, Зельдовича, Фольмера,

Странського і Каїшева [1-4], яка задовільно описує нуклеацію при рівноважних умовах кристалізації. Однак під час утворення нової фази в адсорбованих шарах, за умов великих перенапруг на катоді, експерименти показали, що реальні зародки складаються з декількох атомів [5]. Зазначимо, що при таких розмірах зародків втрачає сенс така безперервна термодинамічна величина, як поверхневий натяг. У таких зародках неможливо визначити поверхню, яка розділяє фази, та розділити властивості на об'ємні й поверхневі. У цьому полягає один з принципових недоліків класичної теорії, який неможливо подолати в рамках самої теорії.

Відома [6] атомістична теорія нуклеації Уолтона для нерівноважних умов кристалізації розроблена для конденсації з газової фази, яка дозволяє описувати малі кластери атомів або молекул. У цій теорії не враховувався вплив катодного потенціалу та структури підкладки на умови кристалізації. У ряді робіт, присвячених теорії нуклеації, йдеться про необхідність використання атомістичної теорії при електрокристалізації за умов великих перенапруг на катоді [7]. Крім того, при механізмі прямого вбудовування, який спостерігається при електрокристалізації, нуклеація може бути описана в рамках атомістичної теорії [8]. Однак розвиток і застосування теорії Уолтона було ускладнено, в першу чергу, через складність визначення енергії зв'язку ад-атомів в кластері і з атомами підкладки. Розвиток методів квантової механіки,

Таблиця

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

| N | ΔE , eВ | E_S , eВ | J_{theor} , $M^{-2} c^{-1}$ | J_{theor}^* , $M^{-2} c^{-1}$ | J_{exp} , $M^{-2} c^{-1}$ |
|---|-----------------|------------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | 10,9 | 0,53 | $4,54 \cdot 10^{15}$ | $9,7 \cdot 10^{14}$ | $4,7 \cdot 10^{16} \div 8,4 \cdot 10^{16}$ |
| 2 | 13,57 | | $3,36 \cdot 10^{14}$ | | |

обчислювальної техніки і відповідного програмного забезпечення дозволяють розраховувати енергію зв'язку в кластері металів.

В роботі досліджено швидкість зародкоутворення нової фази в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі металевих плівок на основі розвиненої атомістичної теорії нуклеації, що є актуальною науковою проблемою.

I. Матеріали та методика

Осадження металевих плівок нікелю здійснювали за допомогою постійного струму, уніполярного, біполярного імпульсного струму з електроліту наступного складу, г/л: - $Ni_2SO_4 \times 7H_2O$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ – 50 г/л. Температура електроліту підтримувалась постійною і рівною 295 К. Частота проходження імпульсів струму (f) змінювалась від 30 до 1000 Гц. Шпаруватість імпульсів струму (Q - відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалась від 2 до 50. У якості аноду при електроосажденні використовували пластини з чистого металу.

Мікроструктуру металевих плівок досліджували методом електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа TESLA BS 500.

Приготування тонкої фольги здійснювали за допомогою електрохімічної поліровки в електроліті наступного складу: вода дистильована – 1000 мл, сірчана кислота концентрована – 8 г, оцетова кислота – 10 г, хромовий ангідрид – 10 г, двохромовокислий натрій – 30 г. Робоча температура електроліту 333 К, густина струму $2000 A/m^2$, анод - неіржавіюча сталь.

II. Результати та їх обговорення

В атомістичній теорії швидкість утворення зародків (J) визначається виразом [6]:

$$J = N_n \Gamma_n, \quad (1)$$

де N_n – кількість кластерів розміром n , Γ_n – швидкість, з якою одиночні атоми приєднуються до зародка розміру n . Якщо атоми дифундують по поверхні з середньою швидкістю v , то

$$\Gamma_n = \sigma_n N_1 v, \quad (2)$$

де σ_n – ширина захвату критичним зародком одиночного атома. У деякому наближенні

$$v = av \exp\left(\frac{-E_S}{kT}\right), \quad (3)$$

де a – відстань між адсорбційними ділянками, v –

частота приєднання і E_S – енергія активації для поверхневої дифузії, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура. Таким чином,

$$\Gamma_n = \sigma_n N_1 av \exp\left(-E_S/kT\right). \quad (4)$$

Отримане рівняння справедливе тільки в тому випадку, коли кластери не розпадаються. Тоді важливим параметром стає енергія зв'язку атомів у кластері ΔE . Отже, з урахуванням енергії зв'язку вираз для швидкості прийме вигляд:

$$\Gamma = v \exp\left(-\frac{\Delta E + E_S}{kT}\right). \quad (5)$$

Грунтуючись на формулах (1-5), з урахуванням що при електрокристалізації потік ад-атомів визначається з густини струму, було отримано вираз для швидкості зародкоутворення в адсорбованих шарах:

$$J = \frac{j}{ze} \exp\left(-\frac{\Delta E + E_S}{E_{ad} + kT}\right), \quad (6)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, z – валентність іонів, які розряджаються, e – заряд електрона, ΔE і E_S – енергія зв'язку і енергія активації адсорбованого атома, E_{ad} – енергія ад-атома. У випадку зародження нової фази в адсорбованих шарах, як згадувалося вище, необхідно до енергії теплового руху додавати ще енергію отриману ад-атомом в зовнішньому електричному полі.

Квантово-механічний підхід використаний нами для розрахунків енергії зв'язку і енергії активації поверхневої дифузії, як і самі значення величин ΔE і E_S приведені в роботах [9-12].

Розглянемо зародкоутворення нікелю на мідній підкладці, коли до активного центру підкладки в адсорбованому шарі приєднується один ад-атом і два ад-атома (N), що робить такий комплекс стабільним агрегатом нової фази, здатним рости при даній перенапрузі за рахунок підведення нових ад-атомів.

У табл. наведені значення ΔE , E_S і швидкість зародкоутворення (J_{theor}), розрахована за формулою (6), а також наведені для порівняння значення швидкості зародкоутворення (J_{theor}^*), отримані в рамках класичної теорії зародкоутворення [13]:

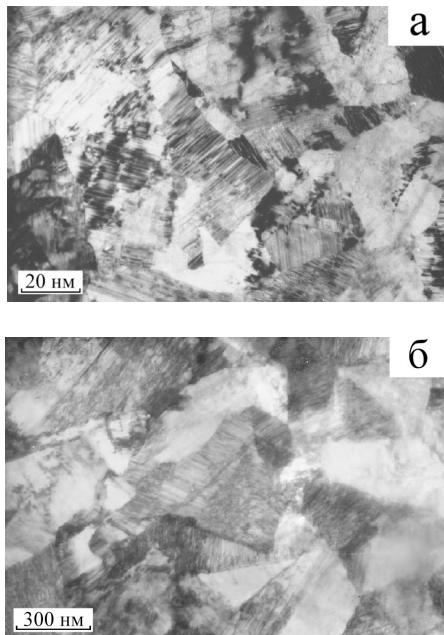


Рис. Мікрофотографії нікелевих плівок:
а – $\eta = 0,5$ В, $f = 30$ Гц, $Q = 32$; б – $\eta = 0,1$,
 $f = 200$ Гц, $Q = 2$

$$J_{theor} = \frac{j}{ze} \exp\left[-\frac{4\sigma^3 V_0^2}{z^2 F^2 \eta^2} \left(-\frac{V_0}{r_{am}^3 RT} + \frac{1.26\pi}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

де j – густина струму, яка визначається експериментально з вольтамперної характеристики, F – постійна Фарадея, R – універсальна газова стала, V_0 – молярний об'єм, σ – коефіцієнт поверхневого натягу, r_{am} – радіус атома, η – перенапруга на катоді.

Для перевірки отриманих вище теоретичних результатів була оцінена швидкість зародкоутворення, виходячи з розмірів субзерен (L).

З цією метою були приготовлені фольги для електронно-мікроскопічного аналізу таким чином, щоб можна було оцінити розміри субзерен, найближчих до підкладки. На рис. наведені фотографії нікелевих фольг, отриманих за допомогою електронного мікроскопа, які були використані для визначення розміру субзерен. Розрахунки побудовані на тій підставі, що при електрокристалізації з кожного критичного зародка виростає субзерно. Алгоритм розрахунку був наступним.

Моношар металевої плівки з розмірами кристалітів L виростає за час τ . Час τ визначався з виразу для швидкості осадження плівки

$$d = \frac{jk\tau}{\rho}, \quad (8)$$

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

Далі визначали кількість кристалітів, що виростили за одиницю часу на одиничній поверхні. Це і є швидкістю зародкоутворення.

З таблиці видно, що значення швидкості зародкоутворення, розраховані в рамках атомістичної теорії для зародка, що містить тільки один атом, за виразом (6) ближчі до експериментальних результатів. Це також доводить справедливості механізму прямого вбудовування, який спостерігається при великих перенапругах. У той час, як для зародка, який містить два атоми, значення

J_{theor} значно гірше узгоджуються з експериментом.

Таким чином, розраховані значення швидкості зародкоутворення для великих перенапруг ($\sim 0,5$ В) показують правомірність застосування атомістичної теорії нукліації.

- [1] Dzh. V. Gibbs, Termodinamika. Statisticheskaja mehanika (Moskva, Nauka, 1982).
- [2] Ja. B. Zel'dovich, Zhurnal jeksperimental'noj i teoreticheskij fiziki 12(11-12), 525 (1942).
- [3] M. Fol'mer, Kinetika obrazovanija novoj fazy (Moskva, Nauka, 1986).
- [4] I. N. Stranskij, R. K. Kaishev, Uspehi fizicheskij nauk 21(4), 408 (1939).
- [5] Fizicheskaja jenciklopedija / Pod. red. A. M. Prohorova (Moskva, Sov. Jenciklopedija, 1990).
- [6] D. Walton, The journal of chemical physics 37(10), 2182 (1962).
- [7] A. Milchev, Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth (Kluwer Acad. Publ., 2002).
- [8] A. I. Danilov, Ju. M. Polukarov, Jelektrohimiya 17, 1883 (1981).
- [9] E. P. Shtapeko, V. O. Zabłudovs'kij, Є. O. Voronkov, Fizika i himija tverdogo tila 10(2), 473 (2009).
- [10] Je. F. Shtapenko, V. A. Zabłudovs'kij, E. O. Voronkov, Fizika i himija obrabotki materialov 1, 98 (2010).
- [11] E. P. Shtapeko, V. O. Zabłudovs'kij, Є. O. Voronkov, Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija 12, 95 (2010).
- [12] E. P. Shtapeko, V. O. Zabłudovs'kij, V. V. Dudkina, Fizika i himija tverdogo tila 15(4), 618 (2014).
- [13] K. Fetter, Jelektrohimičeskaja kinetika (Moskva, Himija, 1967).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko

The Development of the Atomic Theory of the Formation of a New Phase in Adsorbirivannyh Layers in an External Electric Field

Dnepropetrovsk national university of railway transport, e-mail: shtapenko@rambler.ru, dudkina2@ukr.net

The article deals with the nucleation rate in the development of the atomic theory. The expression for the calculation of heterogeneous nucleation rate in adsorbed layers in an external electric field, which allows for the stability criterion nucleus of a new phase. For example, the values of nickel electrocrystallisation nucleation rate in the development of the atomic theory and the classical theory of nucleation. A comparison with the experimental values. It is shown that at high overvoltage at the cathode developed atomic theory gives values of the nucleation rate closer to the experimental.

Keywords: atomic theory of nucleation of a new phase, the nucleation rate, the adsorbed layer, the binding energy, the activation energy of surface diffusion.