

ОБРАЗОВАНИЕ АДАТОМОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ
ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ
В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. Ю. Д. Гамбург*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия***e-mail: gamb@list.ru*

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

После доработки 06.06.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Показано, что для корректного анализа процессов зародышеобразования при электроосаждении металлов в гальваностатических условиях необходимо учитывать неравновесность процессов осаждения и растворения, связанную с отклонением электродного потенциала от равновесия. Неучет этого фактора приводит к существенному искажению расчетных результатов. Из экспериментальных зависимостей потенциал–время, полученных в гальваностатических условиях, можно определить равновесную концентрацию адатомов, коэффициент переноса электродной реакции, а в некоторых случаях и плотность тока обмена, если она не слишком велика.

Ключевые слова: металлы, электроосаждение, нуклеация, гальваностатический режим

DOI: 10.1134/S0424857018130170

1. ВВЕДЕНИЕ

Образование кристаллических зародышей при электроосаждении металлов в гальваностатических условиях $i = \text{const}$ было предметом ряда публикаций как теоретических, так и экспериментальных [1–3]. Сначала было установлено, что при включении относительно небольшого катодного тока происходит смещение потенциала в отрицательном направлении. Смещение сначала возрастает, затем проходит через экстремум и далее снижается. Это, как полагали, связано с тем, что первоначально происходит накопление адатомов выделяемого металла на чужеродной поверхности, после чего при достаточно высоком достигнутом перенапряжении начинается образование кристаллических зародышей, которые поглощают часть адатомов. Момент максимума перенапряжения считали соответствующим началу нуклеации. В дальнейшем было достигнуто понимание того, что нуклеация начинается несколько раньше достижения максимума.

Большая часть более поздних работ в данной области выполнялась уже в потенциостатических условиях, существенно упрощающих анализ происходящих процессов. Тем не менее, интерес к процессам при $i = \text{const}$ сохранился, так как основная часть процессов в технике проводится именно гальваностатически. Так, в [3] было уста-

новлено, что при невысокой плотности тока (сравнимой с плотностью тока обмена) вначале наблюдается почти линейное возрастание перенапряжения, связанное с линейным характером зависимости поверхностной концентрации адатомов C_s от времени. При этом предполагалось, что текущая величина электродного потенциала целиком определяется концентрацией адатомов на поверхности и связана с ним уравнением Нернста, которое в данном случае для одноэлектронного процесса принимает вид

$$\eta = (RT/F) \ln C_s / C_s^0, \quad (1)$$

что при невысоком отношении C_s / C_s^0 переходит в

$$\eta = iRT / (F^2 C_s^0), \quad (2)$$

поскольку текущая концентрация адатомов C_s составляет $C_s^0 + it/F$ [моль/см²]. Далее подобный вид зависимости перенапряжения от времени нарушается в момент начала образования зародышей. Необходимо отметить еще несколько сравнительно недавних публикаций по гальваностатической нуклеации [4–6].

Ниже мы покажем, что допущение о линейной зависимости $\eta(t)$, как и допущение о справедливости уравнения Нернста, в данном случае не соответствует действительности, противоречит экс-

перименту и приводит к существенным ошибкам при определении параметров процесса по экспериментальным данным.

2. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ АДАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Пусть концентрация ионов-реагентов в растворе составляет C_0 , плотность тока обмена i_0 , а равновесная концентрация атомов C_s^0 , причем к моменту включения тока эта равновесная концентрация уже установилась. После включения небольшого катодного тока (например, $i = i_0/2$), поверхностная концентрация адатомов, как уже сказано выше, увеличивается согласно $C_s = C_s^0 + it/F$ (процесс опять-таки для простоты считаем одноэлектронным).

Величина плотности тока i связана с величиной текущего перенапряжения η ; поскольку ток мы приняли небольшим, то допустима линеаризация компонентов суммарной зависимости

$$i(t) = i_c(t) + i_a(t) = i_0 \{ \exp[\alpha f \eta(t)] - (C_s/C_s^0) \exp[-(1-\alpha)f\eta(t)] \} \quad (3)$$

(катодный ток мы приняли положительным, как и перенапряжение).

В таком случае

$$i_c(t) = i_0 [1 + \alpha f \eta(t)], \quad (4)$$

$$i_a(t) = -i_0 (1 + it/C_s^0 F) [1 - (1-\alpha)f\eta(t)], \quad (5)$$

где учтено накопление адатомов на поверхности, увеличивающее анодную составляющую плотности тока.

Отсюда, опуская обозначение (t) , получаем

$$i = i_c + i_a = i_0 [f\eta - it/C_s^0 F + itf\eta(1-\alpha)/C_s^0 F] = i_0 [f\eta - it/C_s^0 F + it\eta(1-\alpha)/C_s^0 RT], \quad (6)$$

где $f = F/RT$, α – коэффициент переноса для катодного процесса.

Выражая отсюда η через остальные параметры, получаем

$$\eta = [iRT(C_s^0 F/i_0 + t)] / [F(C_s^0 F + i(1-\alpha)t)]. \quad (7)$$

Необходимо повторить, что это справедливо только для небольших перенапряжений (в пределах линеаризации экспонент). Ясно, что (7) не совпадает с (2) даже при бесконечно большом токе обмена; в последнем случае

$$\eta = (iRTt) / [F(C_s^0 F + i(1-\alpha)t)], \quad (8)$$

то есть перенапряжение оказывается в любой момент времени меньшим и, кроме того, зависит от времени нелинейно. Это связано с тем, что в реальности ситуация на поверхности не является равновесной. Имеющиеся экспериментальные данные действительно показывают, что линейность зависимости $\eta(t)$ не соблюдается даже в самый начальный период измерений после включения тока.

Продифференцировав (8) по времени и найдя производную при $t \rightarrow 0$, получаем следующее выражение для величины C_s^0 :

$$C_s^0 = iRT [1 - i(1-\alpha)/i_0] / [F^2 (d\eta/dt)_0], \quad (9)$$

что также отличается от известной формулы $C_s^0 = iRT / [F^2 (d\eta/dt)_0]$, хотя и совпадает с ней при $i_0 \rightarrow \infty$. Это дает возможность определить равновесную величину заполнения поверхности адатомами.

Формула (8) показывает, что, откладывая η^{-1} как функцию t^{-1} можно определить коэффициент переноса, а также – не прибегая к (9), величину C_s^0 , так как угол наклона этой зависимости составляет $F^2 C_s^0 / iR$, а начальная ордината $(1-\alpha)/RT$. Кроме того, такое построение позволяет определить момент начала нуклеации – это происходит, когда функция начинает отклоняться от линейности.

Если отказаться от линеаризации, которая была нами предпринята только с целью более наглядного представления результатов, то можно распространить данное рассуждение на более широкий диапазон перенапряжений. В этом случае обработка экспериментальных данных потребует несколько более сложного численного анализа. Уравнение для определения величин i_0 , C_s^0 и α при этом принимает вид

$$(it/C_s^0 F) \exp[-(1-\alpha)f\eta] = -i/i_0 + \exp(\alpha f \eta) - \exp[-(1-\alpha)f\eta]. \quad (10)$$

Это позволяет, используя достаточный массив экспериментально найденных величин η при соответствующих t и заданной плотности тока i (в особенности при нескольких различных плотностях тока), численно определить указанные параметры электрохимического процесса.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

С помощью приведенных формул мы проанализировали представленные в [2] экспериментальные данные, относящиеся к гальваностатическому осаждению кадмия (с учетом того, что

это двухэлектронный процесс). Оказалось, что нуклеация начиналась в этих исследованиях существенно раньше (и, соответственно, при меньших заполнениях), чем предполагали авторы: например, при плотности тока 11 мкА/см^2 зародыши возникали не через 100 с после начала накопления адатомов, а уже через 27 с. Найденный по формуле (8) коэффициент переноса составил 0.6, а величина равновесной концентрации адатомов C_s^0 оказалась равной $2.4 \times 10^{-10} \text{ моль/см}^2$, т.е. около 1.4×10^{14} атомов на 1 см^2 . Это примерно в 1.6 раза меньше, чем нашли авторы [2]. Плотность тока обмена по этим данным вычислить не удалось, так как она была как минимум на порядок выше применявшихся плотностей тока (от 11 до 80 мкА/см^2). Для ее вычисления необходимо выполнить аналогичные эксперименты при более высоких токах и с миллисекундным разрешением.

Началу процессов нуклеации соответствовали накопленные концентрации C_s^* адатомов Cd от 1.5×10^{-9} до 2×10^{-9} , что отвечает интервалу перенапряжений от 22 до 26 мВ, в полном согласии с экспериментальными данными [2].

При этом мы полагаем, что непосредственной причиной начала образования зародышей является не достигнутое перенапряжение, а именно достаточно высокая поверхностная концентрация адатомов C_s^* . И притом не пересыщение по адатомам по сравнению с начальной величиной, т.е. C_s^*/C_s^0 , а именно сама величина C_s^* , при которой вероятность нуклеации резко возрастает, в соответствии с нашей моделью, развитой в [7]. Такой подход, в частности, снимает все вопросы,

относящиеся к выделению истинной величины кристаллизационного перенапряжения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (РФФИ) за поддержку данной работы (проект № 15-03-00150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самарцев, А.Г., Евстропьев, К.С. Явления перенапряжения при электролитическом выделении металла. *Журн. физической химии*. 1934. Т. 5. № 7. С. 854.
2. Гуцов, И. Кинетика электролитического фазообразования в гальваностатических условиях. *Известия Института физикохимии Болгарской АН*. 1964. Т. 4. С. 69.
3. Трофименко, В.В., Коваленко, В.С., Житник, В.П., Лошкарев, Ю.М. Кинетика нестационарного зародышеобразования в гальваностатическом режиме электролиза. *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 887
4. Milchev, A. and Montenegro, M.I., A galvanostatic study of electrochemical Nucleation, *J. Electroanal. Chem.* 1992, vol. 333, p. 93–102.
5. Исаев, В.А. *Электрохимическое фазообразование*. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 123 с.
6. Isaev, V.A. and Grishenkova, O.V., Galvanostatic phase formation, *J. Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, p. 2383–2386.
7. Гамбург, Ю.Д. Кинетическая модель электрохимической нуклеации. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 1510. [Gamburg, Yu.D., Kinetic model of electrochemical nucleation, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 1397.]