

---

---

УДК 544.654.2

## МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ И ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ БИНАРНОГО СПЛАВА В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2020 г. О. В. Гришенкова<sup>а</sup>, \* \*\* , А. В. Косов<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup>, В. А. Исаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: olagris@mail.ru

\*\*e-mail: o.grishenkova@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 02.02.2020 г.

После доработки 11.02.2020 г.

Принята к публикации 18.02.2020 г.

Предложен подход к математическому описанию электрохимического образования и роста зародышей бинарного сплава на поверхности индифферентного электрода в условиях постоянного пересыщения (перенапряжения), рассматривающий общий поток двух сортов осаждаемых ионов в объеме электролита к поверхности полусферических зародышей новой фазы. Усреднение профиля концентраций проводили с учетом мольно-долевого соотношения компонентов. Исследованы случаи мгновенной и прогрессирующей нуклеации и диффузионно-контролируемого роста. Перекрывание диффузионных зон зародышей проанализировано в рамках Scharifker–Hills (SH) модели. Получены уравнения для расчета кажущегося коэффициента диффузии осаждаемых ионов, количества зародышей на единице поверхности электрода, стационарной скорости нуклеации.

*Ключевые слова:* электрокристаллизация, нуклеация, рост, диффузия

**DOI:** 10.31857/S0235010620030020

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы обладают более широким спектром свойств, чем индивидуальные металлы. Постоянно растущая потребность в новых конструкционных и функциональных материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками для нужд современной техники, электроники, энергетики требует лучшего понимания основных закономерностей электрохимического образования сплавов для эффективного управления процессом на наноуровне. Кроме того, проблема совместного выделения металлических примесей при электроосаждении индивидуального металла также отчасти связана со сплавообразованием. Это обуславливает особый интерес к теории электрокристаллизации двух или нескольких металлов [1–4].

Кинетика начальных стадий образования бинарного сплава на индифферентном электроде при электроосаждении в потенциостатических условиях была проанализирована в рамках различных подходов и приближений. В работе [5] на основе атомистической теории электрохимического сплавообразования [6, 7] был предложен метод определения размера и состава критических зародышей сплава по зависимостям стационарной скорости нуклеации от потенциала и концентрации. Модель, описывающая лимитируемый диффузией и разрядом рост зародыша сплава при высоких перенапряжениях на базе классической теории электрокристаллизации, была разработана в [8]. Аналитические выражения для тока при мгновенной и прогрессирующей нуклеации в условиях кинетического или смешанного контроля роста изолированных зародышей были представлены в статье [9]. Díaz-Morales с соавторами [10] описали кинетику нуклеации и диффузионно-контролируемого роста биметаллической фазы, по-

лучили аналитические выражения для определения плотности активных центров на электроде и скорости нуклеации, используя модель Scharifker–Mostany [11].

Целью настоящей работы является развитие теории начальных стадий электрокристаллизации бинарного сплава в потенциостатических условиях для случаев мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом.

### ТЕОРИЯ

Диффузия к единственному полусферическому зародышу при постоянном перенапряжении  $\eta$  может быть описана уравнением второго закона Фика в сферических координатах

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями  $c(r, 0) = c_0$ ,  $\lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c_0$ ,  $c(r_0, t) = c_{sr}$ , где  $c(r, t)$  – концентрация осаждаемых ионов;  $r$  – расстояние от центра зародыша;  $t$  – время;  $D$  – коэффициент диффузии;  $c_0$  и  $c_{sr}$  – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита и у поверхности зародыша, соответственно;  $r_0$  – радиус зародыша. Решение этого дифференциального уравнения с использованием преобразования Лапласа дает профиль концентрации [12, 13]:

$$c(r, t) = (c_0 - c_{sr}) \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \frac{r - r_0}{2(Dt)^{1/2}} \right]. \quad (2)$$

Отсюда для плотности тока роста зародыша,  $i = zeD(\partial c / \partial r)_{r=r_0}$ , имеем

$$i = zeD(c_0 - c_{sr}) \left[ \frac{1}{r_0} + \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right], \quad (3)$$

где  $z$  – валентность осаждаемых ионов;  $e$  – элементарный электрический заряд. Учитывая зависимость  $c_{sr}$  от перенапряжения, а также тот факт, что диффузию к зародышу малого размера, характерного для начальных стадий электрокристаллизации, с хорошим приближением можно считать стационарной, запишем уравнение (3) в виде [14]

$$i = \frac{zeDc_0}{r_0} [1 - \exp(-f\eta)], \quad (4)$$

где  $f = ze/kT$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Поскольку обычно процессы нуклеации на чужеродной подложке происходят при достаточно высоких перенапряжениях, формулы (3) и (4) можно упростить, полагая  $c_0 - c_{sr} \approx c_0$  и  $1 - \exp(-f\eta) \approx 1$ .

Теперь допустим, что в электролите присутствуют не один, а два сорта осаждаемых ионов  $A^{z_A+}$  и  $B^{z_B+}$  с коэффициентами диффузии  $D_A$  и  $D_B$  и концентрациями  $c_A$  и  $c_B$ , соответственно, в результате восстановления которых на поверхности индифферентного катода образуются зародыши бинарного сплава АВ. Если рост зародыша сплава контролируется диффузией, то для каждого из компонентов сплава можно записать

выражение, подобное уравнению (1), т.е.  $\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \left[ \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right]$  и  $\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \left[ \frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_B}{\partial r} \right]$ . Предположим, аналогично [10], что  $c_A = \gamma c_B = c$ ; тогда при суммировании этих уравнений получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right], \quad (5)$$

где  $\tilde{D} = (\gamma D_A + D_B)/(\gamma + 1)$  – коэффициент диффузии “псевдоионов”  $AB^{\tilde{z}+}$ , зависящий от соотношения концентраций осаждаемых ионов. Заряд этих частиц также будет зависеть от доли ионов  $A^{\tilde{z}_A+}$  и  $B^{\tilde{z}_B+}$  в объеме электролита, т.е.  $x_A = c_{0A}/(c_{0A} + c_{0B})$  и  $x_B = c_{0B}/(c_{0A} + c_{0B})$ . Тогда  $\tilde{z} = z_A x_A + z_B x_B$  или  $\tilde{z} = (\gamma z_A + z_B)/(\gamma + 1)$  при условии, что  $c_{0A} = \gamma c_{0B} = c_0$ . При таком подходе вместо уравнения (4) получим

$$i = \frac{\tilde{z} e \tilde{D} c_0}{r_0}. \quad (6)$$

Радиус  $r_0$  полусферического кластера, растущего в условиях диффузионного контроля при достаточно высоких перенапряжениях, когда  $c_{sr} \rightarrow 0$ , равен  $r_0 = (2Dc_0\upsilon\tau)^{1/2}$  [15], а в нашем случае

$$r_0 = (2\tilde{D}c_0\tilde{\upsilon}\tau)^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\tilde{\upsilon} = \upsilon_A x_A + \upsilon_B x_B = (\gamma \upsilon_A + \upsilon_B)/(\gamma + 1)$ ;  $\upsilon_A$  и  $\upsilon_B$  – объемы атомов А и В, соответственно (считаем, что объем новой фазы аддитивно складывается из объемов отдельных компонентов с учетом их мольных долей);  $\tau$  – время жизни кластера.

При множественной нуклеации вокруг каждого зародыша формируется полусферическая диффузионная зона, размер которой увеличивается по мере роста зародыша. Это приводит к постепенному перекрытию диффузионных полей и изменению условий массопереноса. Задача о перекрытии 3D зон может быть решена только в рамках некоторых приближений [11, 16–24]. Наиболее простой вариант решения был предложен в модели Scharifker–Hills (SH) [16, 17]: 3D поля были заменены эквивалентными плоскими диффузионными зонами, степень перекрытия ( $\theta$ ) которых обуславливала переход от сферической диффузии к линейной. Для определения  $\theta$  была использована теория кристаллизации Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami [25, 26]. Применив аналогичный подход к формированию зародышей сплава АВ, получим

$$i = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t)^{1/2} \theta, \quad \theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}), \quad (8)$$

где  $\theta_{ex}$  – доля поверхности электрода, покрытая плоскими диффузионными зонами радиусом  $r_d \sim (\tilde{D}t)^{1/2}$  без учета их перекрытия. Тогда

$$\theta_{ex} = \pi r_d^2 N_0 \quad (\text{мгновенная нуклеация}), \quad (9)$$

$$\theta_{ex} = \pi J_0 \int_0^t r_d^2 du \quad (\text{прогрессирующая нуклеация}), \quad (10)$$

где  $N_0$  – максимальная плотность зародышей на электроде (равна количеству активных центров на единице поверхности электрода);  $J_0$  – стационарная скорость нуклеации. Из уравнений (8)–(10) имеем

$$i = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t)^{1/2} [1 - \exp(-\pi \tilde{k} \tilde{D} N_0 t)] \quad (\text{мгновенная нуклеация}), \quad (11)$$

$$i = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t)^{1/2} [1 - \exp(-2\pi \tilde{k} \tilde{D} J_0 t^2/3)] \quad (\text{прогрессирующая нуклеация}), \quad (12)$$

где  $\tilde{k} = (8\pi c_0 \tilde{\upsilon})^{1/2}$  – коэффициент пропорциональности, найденный из условия, что плотности тока, описываемые уравнениями (11) и (12) при малых  $t$ , когда  $\theta \approx \theta_{ex}$ ,

должны быть равны плотностям тока роста изолированных кластеров при соответствующих режимах нуклеации:

$$i = \pi \tilde{z} e \tilde{v}^{1/2} (2\tilde{D}c_0)^{3/2} N_0 t^{1/2} \quad (\text{мгновенная нуклеация}), \quad (13)$$

$$i = 2\pi \tilde{z} e \tilde{v}^{1/2} (2\tilde{D}c_0)^{3/2} J_0 t^{3/2} / 3 \quad (\text{прогрессирующая нуклеация}). \quad (14)$$

При больших  $t$  ( $\theta \approx 1$ ), выражения (11) и (12) сводятся к  $i = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t)^{1/2}$ , т.е. к виду, подобному уравнению Котрелла, справедливому для линейной диффузии к плоскому электроду. Таким образом, этот подход позволяет правильно представить временные зависимости тока (потенциостатические транзистенты тока) в предельных случаях.

Транзистенты плотности тока  $i(t)$ , описываемые уравнениями (11) и (12), имеют максимум ( $i_m, t_m$ ), координаты которого могут быть найдены из условия  $di/dt = 0$ . Для мгновенной нуклеации имеем:

$$t_m = 1.2564 / \pi \tilde{k} N_0 \tilde{D}. \quad (15)$$

Подставляя (15) в уравнение (11), получим

$$i_m = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t_m)^{1/2} [1 - \exp(-1.2564)], \quad (16)$$

$$i_m^2 t_m = 0.1629 (\tilde{z} e c_0)^2 \tilde{D}, \quad (17)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.9543 \frac{t_m}{t} \left[ 1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2. \quad (18)$$

Подобным образом, с учетом уравнения (12), для прогрессирующей нуклеации имеем:

$$t_m = (3.5050 / \pi \tilde{k} J_0 \tilde{D})^{1/2}, \quad (19)$$

$$i_m = \tilde{z} e c_0 (\tilde{D}/\pi t_m)^{1/2} [1 - \exp(-2.3367)], \quad (20)$$

$$i_m^2 t_m = 0.2598 (\tilde{z} e c_0)^2 \tilde{D}, \quad (21)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.2254 \frac{t_m}{t} \left[ 1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2. \quad (22)$$

Формулы (18) и (22) совпадают с классическими зависимостями  $(i/i_m)^2$  от  $(t/t_m)$  SH модели [16, 17], полученными для электроосаждения индивидуального металла; они позволяют определить механизм нуклеации в случае диффузионного контроля роста, сравнивая соответствующие экспериментальные и теоретические безразмерные зависимости. Выражения (15), (17) и (21) подобны уравнениям SH модели, но содержат комбинированные значения  $\tilde{z}$ ,  $\tilde{D}$  и  $\tilde{k}$ . Кажущийся коэффициент диффузии  $\tilde{D} = (\gamma D_A + D_B)/(\gamma + 1)$  можно оценить по уравнениям (17) или (21) и затем рассчитать  $D_A$  при известном значении  $D_B$  или наоборот. Выражения для определения параметров нуклеации в случае образования зародышей сплава найдем из уравнений (15) и (17), (19) и (21) при мгновенной и прогрессирующей нуклеации соответственно:

$$N_0 = 0.0130 (\tilde{z} e / i_m t_m)^2 c_0^{3/2} / \tilde{v}^{1/2}, \quad (23)$$

$$J_0 = 0.0578 (\tilde{z} e / i_m t_m)^2 c_0^{3/2} / (\tilde{v}^{1/2} t_m), \quad (24)$$

$$N_s = 0.0335 (\tilde{z} e / i_m t_m)^2 c_0^{3/2} / \tilde{v}^{1/2}, \quad (25)$$

где  $N_s$  – насыщенная плотность зародышей на электроде при прогрессирующей нуклеации,  $N_s = (J_0/2k'D)^{1/2}$  [17, 27]. Значения  $\tilde{D}$ ,  $N_0$ ,  $J_0$  могут быть также оценены из анализа начальных и конечных участков транзентов по формулам (13), (14) и уравнению  $i = \tilde{z}ec_0(\tilde{D}/\pi t)^{1/2}$ , соответственно.

## ВЫВОДЫ

Исследованы начальные стадии электрохимического образования бинарного сплава на индифферентном электроде в потенциостатических условиях. В рамках подхода, описывающего общий диффузионный поток двух сортов осаждаемых ионов в объеме электролита к поверхности полусферических зародышей сплава, найдено выражение для плотности тока роста. Рассмотрены случаи мгновенной и прогрессирующей нуклеации. При учете перекрытия диффузионных зон зародышей использовано приближение модели Scharifker–Hills. Получены уравнения для расчета кажущегося коэффициента диффузии осаждаемых ионов  $\tilde{D}$ , плотности и насыщенной плотности зародышей на поверхности электрода  $N_0$  и  $N_s$ , стационарной скорости нуклеации  $J_0$ .

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00061).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
2. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. N.Y.: Springer, 2011.
3. Zangari G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology // Coatings. 2015. **5**. P. 195–218.
4. Landolt D. Fundamental aspects of alloy plating // Plat. Surf. Finish. 2001. **88**. P. 70–79.
5. Milchev A., Michailova E., Zapryanova T. Initial stages of electrochemical alloy formation: size and composition of critical nuclei // Electrochem. Comm. 2004. **6**. P. 713–718.
6. Milchev A., Lacmann R. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation I. Overvoltage dependence of the stationary nucleation rate // J. Cryst. Growth. 1991. **110**. P. 919–924.
7. Milchev A., Lacmann R. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation II. Concentration dependence of the stationary nucleation rate // J. Cryst. Growth. 1991. **110**. P. 925–929.
8. Milchev A., Lacmann R. Electrochemical growth of single metal and alloy clusters – Part II. Potentiostatic conditions. Theory // Electrochim. Acta. 1995. **40**. P. 1475–1478.
9. Milchev A. Electrochemical alloy formation – theory of progressive and instantaneous nucleation without overlap // Electrochim. Acta. 1997. **42**. P. 1533–1536.
10. Díaz-Morales O., Mostany J., Borrás C., Scharifker B.R. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases // J. Solid State Electrochem. 2013. **17**. P. 345–351.
11. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // J. Electroanal. Chem. 1984. **177**. P. 13–23.
12. Bard A., Faulkner L. Electrochemical methods: fundamentals and applications. New York: Wiley, 2001.
13. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
14. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург: УрО РАН, 2007.
15. Fletcher S. Electrochemical deposition of hemispherical nuclei under diffusion control. Some theoretical considerations // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. **79**. P. 467–479.
16. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Electrochemical nucleation // J. Electroanal. Chem. 1982. **138**. P. 225–239.
17. Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // Electrochim. Acta. 1983. **28**. P. 879–889.
18. Sluyters-Rehbach M., Wijenberg J.H.O.J., Bosco E., Sluyters J.H. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth // J. Electroanal. Chem. 1987. **236**. P. 1–20.
19. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // J. Electroanal. Chem. 1990. **283**. P. 35–51.

20. Heerman L., Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **470**. P. 70–76.
21. D'Ajello P.C.T., Munford M.L., Pasa A.A. Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description // *J. Chem. Phys.* 1999. **111**. P. 4267–4273.
22. Matthijs E., Langerock S., Michailova E., Heerman L. The potentiostatic transient for 3D nucleation with diffusion-controlled growth: theory and experiment for progressive nucleation // *J. Electroanal. Chem.* 2004. **570**. P. 123–133.
23. Исаев В.А., Гришенкова О.В., Зайков Ю.П. Анализ геометрико-вероятностных моделей электрокристаллизации // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 355–370.
24. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 2018. **818**. P. 265–269.
25. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. мат.* 1937. № 3. С. 355–359.
26. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М: Наука, 1980.
27. Isaev V.A., Zaykov Yu.P., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L. Analysis of Potentiostatic Current Transients for Multiple Nucleation with Diffusion and Kinetic Controlled Growth // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. P. D851–D856.

## MODEL OF NUCLEATION AND DIFFUSION-CONTROLLED GROWTH OF BINARY ALLOY NUCLEI UNDER POTENTIOSTATIC CONDITIONS

O. V. Grishenkova<sup>1</sup>, A. V. Kosov<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>, V. A. Isaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The approach to the mathematical description of the electrochemical formation and growth of binary alloy nuclei on an indifferent electrode under conditions of constant supersaturation (overpotential) was proposed, which considers the general flow of two types of depositing ions in the electrolyte bulk to the surface of hemispherical new phase nuclei. The concentration profile was averaged taking into account the mole fraction ratio of the components. Cases of instantaneous and progressive nucleation with diffusion-controlled growth were investigated. The overlap of the diffusion zones of the nuclei was analyzed in the framework of the Scharifker–Hills (SH) model. Equations were obtained for calculating the apparent diffusion coefficient of the depositing ions, the number density of nuclei, and the steady-state nucleation rate.

*Keywords:* electrocrystallization, nucleation, growth, diffusion

## REFERENCES

1. Gamburg Yu.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i spлавov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. М.: Yanus-K, 1997. (in Russian).
2. Gamburg Yu. D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. N.Y.: Springer, 2011.
3. Zangari G. *Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology // Coatings*. 2015. **5**. P. 195–218.
4. Landolt D. *Fundamental aspects of alloy plating // Plat. Surf. Finish.* 2001. **88**. P. 70–79.
5. Milchev A., Michailova E., Zapryanova T. Initial stages of electrochemical alloy formation: size and composition of critical nuclei // *Electrochem. Comm.* 2004. **6**. P. 713–718.
6. Milchev A., Lacmann R. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation I. Overvoltage dependence of the stationary nucleation rate // *J. Cryst. Growth*. 1991. **110**. P. 919–924.
7. Milchev A., Lacmann R. On the nucleation theory of electrochemical alloy formation II. Concentration dependence of the stationary nucleation rate // *J. Cryst. Growth*. 1991. **110**. P. 925–929.
8. Milchev A., Lacmann R. *Electrochemical growth of single metal and alloy clusters – Part II. Potentiostatic conditions. Theory // Electrochim. Acta.* 1995. **40**. P. 1475–1478.
9. Milchev A. *Electrochemical alloy formation – theory of progressive and instantaneous nucleation without overlap // Electrochim. Acta.* 1997. **42**. P. 1533–1536.
10. Diaz-Morales O., Mostany J., Borrás C., Scharifker B.R. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases // *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**. P. 345–351.

11. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal. Chem.* 1984. **177**. P. 13–23.
12. Bard A., Faulkner L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. N.Y.: Wiley, 2001.
13. Galus Z. *Fundamentals of electrochemical analysis*. Chichester: Ellis Horwood, 1976.
14. Isayev V.A. *Elektrokhimicheskoye fazoobrazovaniye [Electrochemical phase formation]*. Yekaterinburg: UB RAS, 2007. (In Russian).
15. Fletcher S. Electrochemical deposition of hemispherical nuclei under diffusion control. Some theoretical considerations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1983. **79**. P. 467–479.
16. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Electrochemical nucleation // *J. Electroanal. Chem.* 1982. **138**. P. 225–239.
17. Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* 1983. **28**. P. 879–889.
18. Sluyters-Rehbach M., Wijenberg J.H.O.J., Bosco E., Sluyters J.H. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 1987. **236**. P. 1–20.
19. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **283**. P. 35–51.
20. Heerman L., Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **470**. P. 70–76.
21. D'Ajello P.C.T., Munford M.L., Pasa A.A. Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description // *J. Chem. Phys.* 1999. **111**. P. 4267–4273.
22. Matthijs E., Langerock S., Michailova E., Heerman L. The potentiostatic transient for 3D nucleation with diffusion-controlled growth: theory and experiment for progressive nucleation // *J. Electroanal. Chem.* 2004. **570**. P. 123–133.
23. Isayev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Analiz geometriko-veroyatnostnykh modeley elektrokristallizatsii [Analysis of geometric-probabilistic models of electrocrystallization] // *Rasplavy*. **2016**. № 5. P. 355–370. (In Russian).
24. Isayev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 2018. **818**. P. 265–269.
25. Kolmogorov A.N. K statisticheskoy teorii kristallizatsii metallov [To the statistical theory of crystallization of metals] // *Izv. AN SSSR. Ser. mat.* 1937. № 3. P. 355–359. (In Russian).
26. Belen'kiy V.Z. Geometriko-veroyatnostnyye modeli kristallizatsii. Fenomenologicheskii podkhod [Geometric-probabilistic crystallization models. The phenomenological approach]. M: Nauka, 1980. (In Russian).
27. Isayev V.A., Zaykov Yu.P., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L. Analysis of Potentiostatic Current Transients for Multiple Nucleation with Diffusion and Kinetic Controlled Growth // *J. Electrochem. Soc.* 2019. **166**. P. D851–D856.