

## О МЕХАНИЗМЕ ДВОЙНИКОВАНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ

Точицкий Т.А., Дмитриева А.Э., Немцевич Л.В.  
ГНУ ИФТТП НАНБ 220072, г.Минск, ул.П.Бровки, 17

Существующие в настоящее время механизмы двойникования в электролитических осадках основываются на двумерном зародышеобразовании. Однако в нанокристаллических пленках роль двумерной нуклеации невелика, поскольку осадки получаются при крайне высоких перенапряжениях катода (~1В). В связи с этим в работе проведено исследование структуры и текстуры нанокристаллических пленок никеля (толщина 5 мкм), полученных методом электролитического осаждения на медные подложки из серноокислых электролитов (рН 6,  $D_k=15 \text{ mA/cm}^2$ ) [1].

Результаты исследования структуры пленок никеля, осажденных из электролитов без добавления поверхностно-активного вещества (ПАВ) - сахарина, показывают, что в осадках формируется аксиальная текстура [110] и кристаллиты имеют двойниковое строение. Введение в электролит сахарина до 0,8г/л приводит к смене текстуры роста пленок на смешанные текстуры и образованию нанокристаллической структуры пленок (Табл.). Факт наличия

**Таблица**

Зависимость катодной поляризации  $\phi$ , содержания серы, оси текстуры, размера кристаллитов (D) и углов разориентировки между соседними блоками  $\bar{\theta}$  от концентрации сахарина в электролите

С сах., г/л	0	0,4	0,8	2	5
$\phi$ , В	0,62	0,72	0,84	0,86	0,90
S, вес. %	-	1,9	2,5	2,7	3,2
Ось текстуры	[110]	[110]+[100]	[111] + [100]	[111]	[111]
D, нм	1000	1000, 100	700, 10	10	10
$\bar{\theta}$ , град	5	13	15	11	10

двойников в нанокристаллических пленках подтверждается электронографическими исследованиями. На электронограммах имеется экстрарефлекс 1/3 (422), который, в соответствии с результатами работы [2], является следствием двойной дифракции на плоскостях матрицы и двойника. При высоких концентрациях сахарина в электролите (более 2г/л) осаждаются нанокристаллические пленки, двойники в которых отсутствуют.

При электролитическом осаждении металлов рост осадка происходит путем присоединения одиночных атомов к кристаллитам. Поэтому формирование структуры кристаллитов нанокристаллических пленок логично объяснить, рассматривая элементарные работы присоединения (отрыва) атомов из различных положений кристаллита на растущей поверхности пленки. Известно [3], что вероятность (p) присоединения атома к кристаллу экспоненциально зависит от энергии связи атома (E) в этом положении:

$$p \approx \exp(E/kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура.

В общем случае, согласно [4], энергии связи присоединяющегося атома с кристаллитом можно представить следующим образом:

$$E = (n_1 + n_2 r_1^6 / r_2^6 + n_3 r_1^6 / r_3^6) \Psi_1, \quad (2)$$

где –  $n_1, n_2, n_3$  – число первых, вторых и третьих соседей, которые отстоят от атома на расстоянии  $r_1, r_2, r_3$ , соответственно (Рис.а);  $\Psi_1 = 2.51 \times 10^{-20}$  Дж – энергия связи между первыми соседями в кристаллической решетке никеля.

В ГЦК-решетке двойникование может происходить только на грани (111), поскольку на ней имеются для присоединения атомов два положения, различающиеся величиной энергии связи: нормальное (В) и двойниковое (С) (Рис.а). Энергии связи присоединяющегося атома к кристаллиту в нормальное и двойниковое положения в центре грани (111) определяются следующими выражениями соответственно:

$$E_{111}^B = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + 3\psi_3' = 3.708\psi_1 \quad (3)$$

$$E_{111}^C = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + \psi' = 3.65\psi_1, \quad (4)$$

где  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  - энергии связи между атомом на грани (111) и первыми, вторыми и третьими соседями соответственно (Рис.а);  $3\psi_3'$  - энергия связи между атомом, находящимся на грани (111) в нормальном положении и тремя атомами, находящимися под ним через одну плоскость (111) на расстоянии  $r_3' = a\sqrt{3}/2$  (Рис.б);  $\psi'$  - энергия связи между атомом, находящимся в двойниковом положении, и атомом, находящимся точно под ним через одну атомную плоскость (111) на расстоянии  $r' = 2a/\sqrt{3}$  (Рис.в) ( $\psi_2 = 0.125\psi_1$ ;  $\psi_3 = 0.037\psi_1$ ;  $\psi' = 0.053\psi_1$  [5]). Различие энергии связи по уравнениям (3) и (4) заключается только в значениях четвертых членов  $\psi'$  и  $3\psi_3'$ . Если решетка не деформирована, то  $\psi' = 0,053\psi_1$  и  $3\psi_3' = 0,111\psi_1$ , т.е.  $\psi' < 3\psi_3'$ , и, согласно (1), атомы никеля в центре грани (111) присоединяются преимущественно в нормальное положение (В) (Рис.).

Постепенно при приближении к краю грани (111) энергия связи между присоеди-

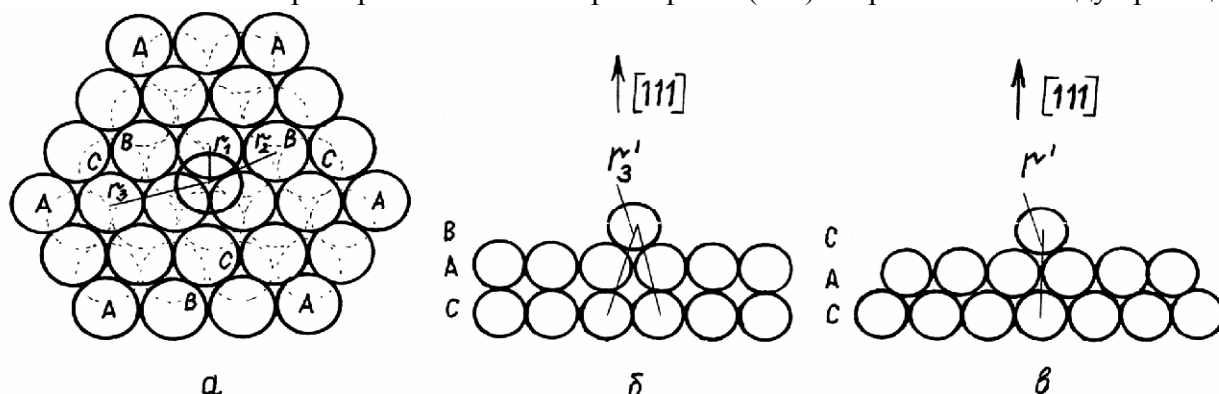


Рис. Двумерные модели расположения атомов в плоскости (111) ГЦК-решетки (а) и присоединения атомов в положения В(б) и С(в) на грани (111). Грани (111) параллельны (а) и перпендикулярны (б) и (в) плоскости рисунка

няющимся атомом и кристаллитом уменьшается, так как уменьшается число ближайших и дальних соседей. В связи с этим выражения для определения энергии связи ( $E_{111,к}$ ) атома с кристаллитом на краю грани (111) имеет другой вид:

$$E_{111,к}^B = 3\psi_1 + 2\psi_2 + 4\psi_3 + 2\psi_3' = 3.472\psi_1 \quad (5)$$

$$E_{111,к}^C = 3\psi_1 + 2\psi_2 + 4\psi_3 + \psi' = 3.451\psi_1 \quad (6)$$

Из сопоставления уравнений (3), (4), (5) и (6) видно, что на краю грани (111) различия в энергиях связи между присоединяющимся атомом в нормальном и двойниковом положениях уменьшаются.

Ранее нами установлено [1], что основной причиной двойникования в электролитических пленках чистого никеля является деформация кристаллической решетки матрицы, обусловленная включением в тетраэдрические поры решетки атомов водорода. При добавлении в электролит ПАВ на катоде адсорбируются различного вида примеси (частицы

ПАВ, сера, молекулы гидроксидов, водород и т.д.). Частично примеси захватываются растущими кристаллитами никеля. Химический анализ показывает, что в объем кристаллитов включается в основном сера (Табл.). Поскольку сера имеет меньший атомный радиус (0.104нм), чем атомный радиус никеля (0.125нм), то включение серы в матрицу металла приводит к уменьшению периода решетки никеля, и решетка сжимается. В результате в месте включения атома серы в грань (111) никеля расстояния  $r'$  и  $r_3'$  от присоединяющегося атома уменьшаются на  $\Delta r$  (Рис.). Поскольку энергия связи между атомами в металле зависит от расстояния между ними (формула 2), то можно оценить относительную деформацию  $\varepsilon(\frac{\Delta r}{r})$ , при которой  $\psi' \approx 3\psi_3'$ , и присоединение атомов в нормальное и двойниковое положения в центре грани (111) становится равновероятным. Учитывая (2),  $\psi'$  и  $3\psi_3'$  можно выразить через  $\psi_1$ :

$$\psi' = \frac{r_1^6}{r'^6} \psi_1, \quad 3\psi_3' = \frac{3r_1^6}{r_3'^6} \psi_1 \quad (7)$$

При включении атомов S в матрицу никеля  $r' \rightarrow r' - \Delta r'$  и  $r_3' \rightarrow r_3' - \Delta r_3'$  выражения (7) будут иметь следующий вид:

$$\psi' = \frac{r_1^6}{(r' - \Delta r')^6} \psi_1, \quad 3\psi_3' = \frac{3r_1^6}{(r_3' - \Delta r_3')^6} \psi_1, \quad (8)$$

где  $r' \approx 0,94r_3'$ . Решив уравнение

$$\frac{r_1^6}{(r' - \Delta r')^6} \psi_1 = \frac{3r_1^6}{(r_3' - \Delta r_3')^6} \psi_1, \quad (9)$$

находим, что  $\varepsilon \approx 20\%$ .

Для присоединяющегося атома никеля на краю грани (111) кристаллита уравнение (9) имеет другой вид:

$$\frac{r_1^6}{(r' - \Delta r')^6} \psi_1 = \frac{2r_1^6}{(r_3' - \Delta r_3')^6} \psi_1, \quad (10)$$

Решив уравнение (10), находим, что  $\varepsilon \approx 8\%$ .

Поскольку для недеформированной решетки имеются соотношения энергий  $3\psi_3' > \psi'$  и  $2\psi_3' > \psi'$  (т.е. энергия связи атомов в нормальном положении грани (111) больше, чем в двойниковом положении), то и вероятность присоединения атома в нормальном положении грани (111) больше, чем в двойниковом. В связи с этим можно предположить, что адсорбированные примеси на катоде вначале заполняют места грани (111) с более высокой энергией связи, т.е. потенциальные ямы грани (111), соответствующие нормальному положению (Рис. положения В). Последнее приводит к блокировке этих мест роста и увеличению расстояний  $r_3'$ , при этом расстояния  $r'$  остаются неизменными. Используем (2) для оценки относительного увеличения расстояния  $r_3'$ , при котором  $\psi' \approx 3\psi_3'$  в центре грани (111) и  $\psi' \approx 2\psi_3'$  на краю грани (111).

Решив уравнения

$$\frac{r_1^6}{r'^6} \psi_1 = \frac{3r_1^6}{(r_3' + \Delta r_3')^6} \psi_1 \quad \text{и} \quad \frac{r_1^6}{r'^6} \psi_1 = \frac{2r_1^6}{(r_3' + \Delta r_3')^6} \psi_1 \quad (11)$$

находим, что  $\varepsilon \approx 15\%$  и  $\varepsilon \approx 6\%$ , соответственно.

Следовательно, если адсорбированные частицы примеси увеличивают расстояния  $r_3'$  на  $\sim 6-15\%$ , то присоединение атомов никеля в нормальное и двойниковое положения на грани (111) становится равновероятным. Размер атомов серы отличается от атомов никеля на  $\sim 16\%$ . Поэтому при адсорбции и включении чужеродных атомов серы в матрицу никеля

на краю грани (111) деформация достаточна, чтобы  $\psi' \approx 2\psi'_3$ , и атомы никеля присоединились в двойниковые положения грани (111).

В ГЦК-решетке имеется система плоскостей {111}, образующая тетраэдр Томпсона, четыре независимые грани которого могут развиваться самостоятельно. Хотя зародыши двойников могут образоваться на нескольких гранях (111) системы граней {111}, но формирование двойников происходит только на тех гранях (111), которые растут по слоевому механизму, т.е. преимущественно развиваются при росте кристаллита. Преимущественный рост граней (111) в каком-либо направлении зависит главным образом от соотношения между скоростями роста кристаллита в направлении нормали к катоду и пассивацией его адсорбированными продуктами катодных реакций. Так, при текстуре [110] скорость роста кристаллитов превышает скорость пассивации, и преимущественно развиваются грани (111), расположенные в кристаллитах перпендикулярно к плоскости пленки (нормальный рост [1]). Поэтому при внедрении частиц примесей (в основном водорода) в матрицу никеля в начале роста граней (111) формируются двойники с плоскостями двойникования, расположенными по нормали к плоскости пленки.

При добавлении в раствор ПАВ скорость пассивации превышает скорость роста кристаллитов, изменяется механизм роста граней (111), преобладающим становится «боковой» рост, при текстуре [110] под углом  $\sim 35^\circ$  к плоскости пленки [1]. В этом случае, согласно рассмотренному механизму (1-9), в начале граней (111), растущих в новом направлении, могут образоваться зародыши двойников. Образование двойников приводит к появлению дополнительных осей текстуры пленок, т.е. формированию смешанных текстур [110]+[100] и [111]+[100] (Табл.). При текстуре [111], когда поверхность кристаллитов обращена к раствору гранями (111) с наиболее насыщенными атомными связями, вероятность захвата адсорбированных примесей, в основном серы, растущими кристаллитами мала, примеси выталкиваются на поверхность и включаются преимущественно в границы между кристаллитами, где образуются сульфиды никеля [6]. Адсорбированные на поверхности кристаллитов частицы примесей, согласно рассмотренному механизму (1-11), способствуют образованию микродвойников с плоскостями двойникования (111), параллельными плоскости пленки [1], а включенные в границы примеси увеличивают угол разориентировки между соседними кристаллитами (Табл.).

При увеличении концентрации ПАВ в растворе более 2г/л, по-видимому, адсорбированные частицы примесей постепенно заполняют места граней (111) с более низкой энергией связи, соответствующие двойниковому положению (Рис., положения С). Последнее приводит к увеличению расстояний  $g'$ , а следовательно, и уменьшению энергий  $\psi'$ . В этом случае соотношение энергий  $\psi' < 3\psi'_3$  и  $\psi' < 2\psi'_3$  сохраняется, и, согласно (1), формируется нанокристаллический осадок, двойники в котором отсутствуют.

Таким образом, рассматривая элементарные работы присоединения (отрыва) атомов из различных положений на гранях (111) ГЦК решетки растущего наноразмерного кристаллита никеля, можно сделать вывод о том, что при деформации решетки матрицы на 6-15%, обусловленной включением примесей, образуется такое энергетическое состояние, когда атомы с одинаковой вероятностью присоединяются в нормальные и двойниковые положения на гранях (111) и в кристаллитах формируются двойники.

[1] Т.А Точицкий, В.М Федосюк. Электролитически осажденные наноструктуры. БГУ, Минск (2002)

[2] H.Z. Schlotterer. Kristallographic. 119. 321. (1964).

[3] Л.Н Степанова., Н.Н. Шефталъ. Рост кристаллов. Наука, М, 9.(1972)

[4] Б. Хонигман. Рост и форма кристаллов. Изд.-во иностр.лит., М (1961)

[5] Н.А.Пангаров. Рост кристаллов. Наука, М (1974)

[6] Ю.М.Полукаров и др. Электрохимия. 12, 7, 1157 (1976)