

Ю.Д. Гамбург

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ*

*Институт физической химии РАН,
Ленинский проспект, 31, г. Москва, 119991, Россия*

Интерес к применению для электроосаждения металлов токов, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой и свойствами осадков, включая шероховатость поверхности, размер зерен, чистоту, твердость и т.д., а также возможностью интенсификации процессов осаждения по сравнению с применением постоянного тока. Такая возможность связана отчасти с тем, что в этих условиях удается работать при средней (по времени) плотности тока, более близкой к предельной диффузионной, чем это допустимо при постоянной плотности тока. Это связано с улучшением равномерности распределения тока по поверхности, так как на выступах плотность тока становится ниже и подавляется дендритообразование.

Электродные процессы при наложении на электрод изменяющихся во времени токов или потенциалов могут быть как стационарными или квазистационарными, так и нестационарными в зависимости от соотношения времени релаксации системы (времени практического достижения стационарности) и характерного времени изменения электрического параметра (например, длительности импульса и паузы или периода переменного тока).

Если скорость изменения тока или потенциала достаточно высока, то меняется во времени лишь состояние двойного электрического слоя, а фарадеевский процесс остается стационарным; если эта скорость мала, то процесс является фактически квазистационарным. Наиболее интересны как для практики, так и для теории случаи, когда частота изменения тока и потенциала f сравнима с величиной, обратной времени достижения стационарности t . Последнее может меняться в широких пределах, но поскольку наиболее медленным процессом обычно является диффузия, то t имеет порядок переходного времени $\tau_{\text{п}} \approx \delta^2/D$, где δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, то есть от 10^{-4} до 10 с. Поэтому интересующий нас диапазон частот – от 0,1 до 10^4 Гц. Это, конечно, только грубая оценка, не учитывающая таких особенностей электрического режима как, например, скважность импульсного тока (отношение длительностей импульса и паузы) и таких особенностей электрохимического процесса, как стадийность и т.д.

В случае очень коротких импульсов или быстрых колебаний тока необходимо учитывать ток заряжения двойного слоя (так как не весь заряд идет на фарадеевский электрохимический процесс). Длительность процесса перезарядки двойного слоя имеет порядок

$$t_3 = RTC^*/nFi, \quad (1)$$

где C^* – емкость двойного слоя. Это обычно составляет доли миллисекунды. Следовательно, при частотах порядка 1000 Гц и выше форма фарадеевского тока начинает искажаться по сравнению с заданной. Применяемые формы тока или потенциала, то есть виды зависимостей $i - t$ и $E - t$ определяются главным образом техническими или приборными возможностями. Наиболее распространены формы, допускаемые обычной техникой выпрямления синусоидальных сигналов, а также возможностями полупроводниковой техники, позволяющей получать прямоугольные, пилообразные и другие импульсы с разной скважностью, в том числе и по заданным программам.

* Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения», 25 апреля 2002 года.

Могут применяться и усложненные режимы, например, как показано на рис. 1. При лабораторных исследованиях современная техника позволяет получать практически любые зависимости $i-t$ и $E-t$, то есть любые формы тока и потенциала.

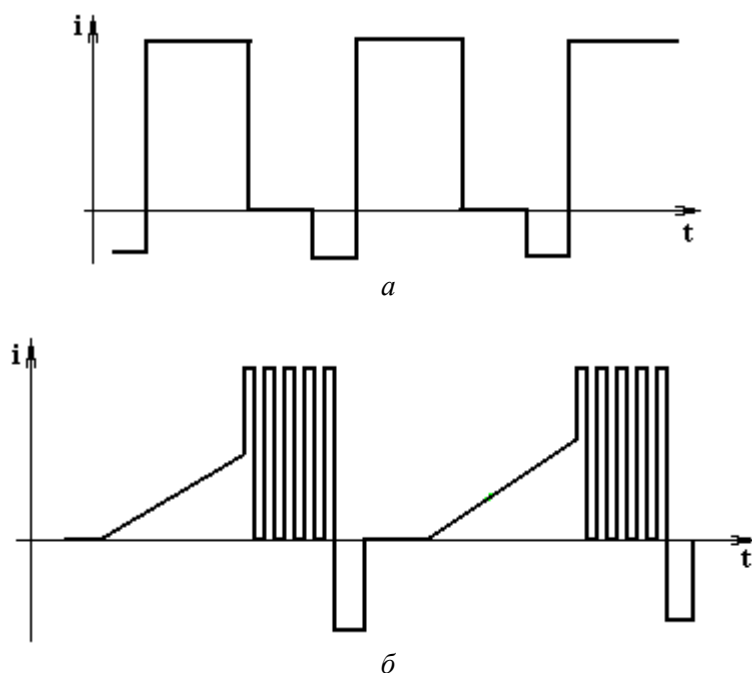


Рис. 1. Примеры возможных зависимостей плотности тока от времени:
a – режим с паузой и обратным импульсом;
б – режим с разверткой тока, пачкой импульсов, анодным импульсом и паузой

Очевидно, что применение таких электрических условий резко расширяет возможности управления структурой и свойствами осадков по сравнению с гальваностатическими или потенциостатическими условиями. Например, давно известно, что применяя повышенную плотность тока в первый момент электроосаждения ("толчок тока"), можно улучшить сцепление осадка с основой и снизить его пористость, а при реверсировании тока получить блестящие осадки в отсутствие специально вводимых блескообразователей. Программные режимы дают возможность ввести в действие ряд дополнительных факторов, влияющих на процесс электрокристаллизации.

Теоретические основы применения импульсных и периодических электрических режимов заключаются прежде всего в нахождении решения задачи нестационарной диффузии при определенных заданных начальных и граничных условиях. К наиболее характерным задачам этого типа относятся:

- установление нового значения приэлектродной концентрации при включении и выключении постоянного тока;
- установление колебаний приэлектродной концентрации при прохождении, наряду с постоянным, и переменного тока;
- установление колебаний приэлектродной концентрации при прохождении чередующихся прямоугольных катодных и анодных импульсов;

Частными случаями являются синусоидальный ток без постоянной составляющей и импульсы, чередующиеся с перерывами (паузами) тока.

Общей основой для рассмотрения подобных задач является уравнение нестационарной диффузии при соответствующих начальных и граничных условиях. Решение этого уравнения определяет концентрацию ионов-реагентов C в любой точке раствора в любой момент времени и, в частности, дает зависимость приэлектродной концентрации от времени, причем обычно оказывается достаточным решить одномерное уравнение. Получаемые решения распространяются и на случай учета миграции; тогда коэффициент диффузии D приобретает смысл эффективного коэффициента D^* , зависящего от электрического поля.

Наложение переменного тока на постоянный

Наиболее интересным случаем является наложение синусоидального тока на постоянный, поскольку любой периодический режим можно рассматривать как сумму постоянной составляющей и ряда Фурье-гармоник.

Граничное условие на электроде при этом ставится как

$$dC/dt(0,t) = (i_{dc} + i_{ac} \sin \omega t)/DnF, \quad (2)$$

где F – константа Фарадея, n – заряд иона-реагента, i – амплитуды переменного (ac) и постоянного (dc) токов.

Второе граничное условие заключается, например, в постоянстве концентрации на внешней границе диффузионного слоя толщиной δ , то есть $C(\delta) = C_o$.

Получаемые решения обычно сложны, но в довольно общем случае решение подобных уравнений для периодического (циклического) i складывается из трех составляющих: постоянного, периодического и релаксирующего [1]. В первом приближении периодическое слагаемое можно считать синусоидальным, а релаксирующее – экспоненциальным, то есть

$$C(x,t) = C_1 + C_2 \sin(\omega t - \gamma) + C_3 \exp(-x/\tau), \quad (3)$$

причем концентрации C_1 , C_2 и C_3 и сдвиг фаз γ между C_2 и i являются функциями x , величина τ равна $\tau_0 = 4\delta^2/(\pi^2 D)$, а $C_1 = C_o - i/(DnF)$.

Поэтому, начиная с некоторого номера n^* цикла тока, экспоненциальным слагаемым (иногда его называют "исчезающий терм") можно пренебречь, причем, как легко показать,

$$n^* \approx \delta^2 \omega / 2D, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi/T$, T – период колебаний. Это в данном случае и есть время установления стационарного периодического режима.

Приближенно (рис. 2): при $0 < \beta < 1$ $\sin \gamma \approx 1$; при $1 < \beta < 3,2$ $\sin \gamma \approx 1,14 - 0,15\beta$; при $\beta > 3,2$ $\sin \gamma \approx 0,71$, где $\beta = \delta(2\omega/D)^{1/2}$.

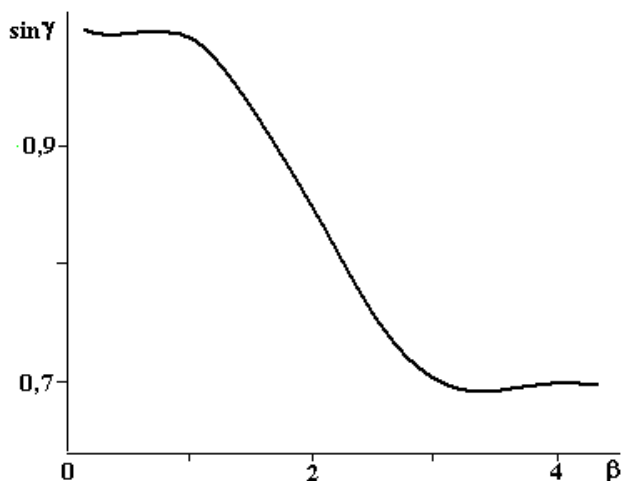


Рис. 2. Зависимость сдвига фаз от параметра β

Это означает, что приэлектродная концентрация C_s колеблется вблизи средней величины $C_s = C_o - i_{\text{пост}}/DnF$, совпадающей с концентрацией, устанавливающейся в отсутствие переменного тока. Колебания происходят с амплитудой, равной C_2 и с частотой, равной частоте переменного тока, но с опозданием по фазе γ , которое при малой величине β составляет $\pi/2$, а при большой $\pi/4$. Критерий β является важной характеристикой переменного-токового режима и связан с отношением глубины проникновения концентрационной волны к толщине диффузионного слоя.

При высоких частотах необходимо учитывать также зарядку двойного слоя, что дает некоторый дополнительный сдвиг фаз.

Концентрация C_s не может упасть ниже нуля, что дает естественное условие для нахождения максимального амплитудного значения переменного тока:

$$i_{ac} < nFC_0(2D\omega)^{1/2} - i_{dc}\beta. \quad (5)$$

Если $i_{ac}/i_{dc} > 1$, то в течение некоторой части периода ток оказывается анодным (рис. 3). Такой режим осаждения представляет особый интерес.

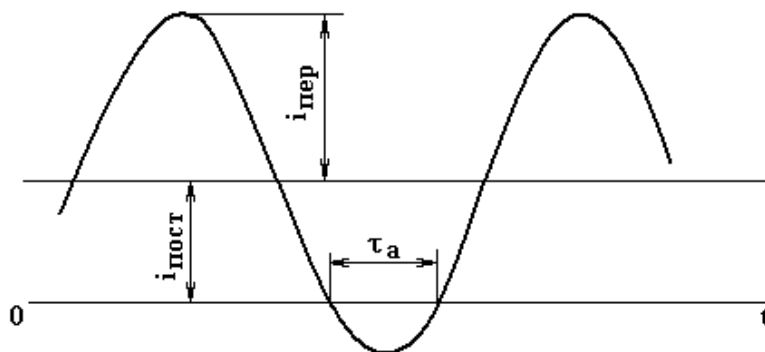


Рис. 3. Наложение переменного тока достаточно большой амплитуды на постоянный: возникают анодные импульсы

При $i_{ac}/i_{dc} = \beta$ после окончания анодного периода восстанавливается первоначальная приэлектродная концентрация $C_s = C_0$.

По мере продвижения от электрода вглубь раствора амплитуда колебаний концентрации спадает по закону $\exp(-x/\lambda)$, где $\lambda = (D/\omega)^{1/2}$. На расстоянии от электрода около $x = 5\lambda$ амплитуда колебаний концентрации уменьшается более чем в 100 раз, то есть становится пренебрежимо малой. Поэтому такое расстояние можно условно считать границей проникновения концентрационной волны.

В обычных условиях $\lambda \ll \beta$; это дает основания для разделения всего диффузионного слоя на две части [2]: пульсирующую и стационарную (рис. 4). Такое разделение возможно в случае не только переменного, но и пульсирующего тока. В последнем случае, однако, толщина пульсирующего слоя не постоянна, а изменяется во время импульса и паузы.

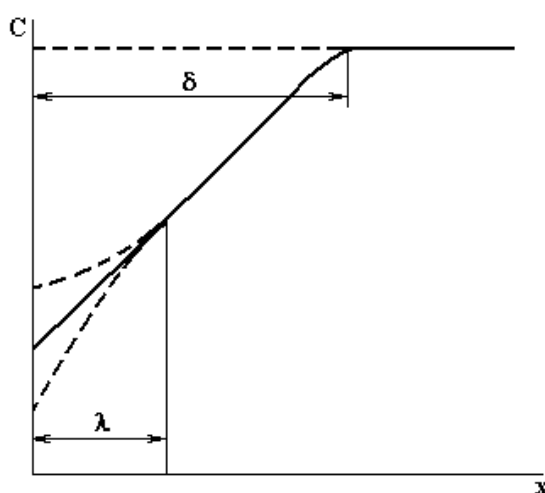


Рис. 4. Стационарный и пульсирующий диффузионные слои

Разделение диффузионного слоя на постоянную и пульсирующую части является не вполне строгим, но позволяет сильно упростить решение многих задач нестационарной диффузии при элект-

троосаждении. При этом нередко удается получить более простые и довольно точные расчетные формулы.

Прямоугольные импульсы тока. Реверсивный ток

При поочередном следовании импульсов катодного тока i_k длительностью t_k и импульсов анодного тока i_a длительностью t_a , включая случай $i_a = 0$, то есть пауз, осадок металла образуется только при соблюдении условия $i_k t_k > i_a t_a$, то есть $q_k > q_a$ (при 100% величинах катодного и анодного выхода по току BT_k и BT_a ; q – количество электричества). Более общее выражение: $i_k t_k BT_k > i_a t_a BT_a$.

При этом средняя за период плотность тока

$$i_{cp} = (|i_k|t_k - |i_a|t_a)/(t_k + t_a). \quad (6)$$

В случае импульсных токов такого типа основными параметрами, характеризующими процесс электроосаждения, являются величины электрических зарядов, проходящих через поверхность электрода во время катодных (прямых) и анодных (обратных) импульсов, соответственно q_{np} и $q_{об}$. Величина тока i_{np} в импульсе может быть в принципе сколь угодно велика (практически применяют плотности тока на 2–4 порядка выше i_d), однако величина i_{np} накладывает ограничения на длительность импульса, которая, очевидно, не может превышать переходного времени для данной плотности тока. Величина первого по счету импульса, когда начальная величина C_s равна C_o , может еще быть весьма велика, но по мере установления режима C_s в начале каждого очередного импульса падает.

Характер изменения C_s во времени при этом показан на рис. 5.

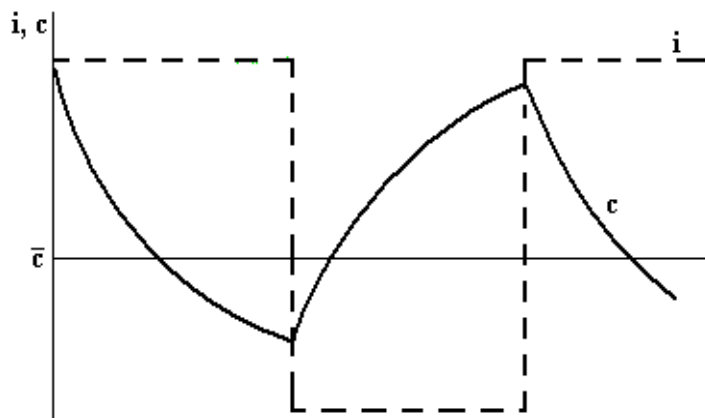


Рис. 5. Изменения прикатодной концентрации во времени при катодных и анодных импульсах

Во время каждого импульса изменение C_s происходит приблизительно по экспоненциальному закону с постоянной времени, близкой к τ_n , а толщина пульсирующего слоя периодически меняется в соответствии с частотой следования импульсов.

Во время катодного импульса i_k величина C_s падает ниже, чем в случае постоянного тока, соответствующего i_{cp} , причем можно найти максимальную возможную величину i_k , при которой C_s падает до нуля к моменту окончания катодного импульса. Эта плотность тока определяет максимальную возможную эффективную (среднюю за период) скорость осаждения i_{max} при заданных t_k и t_a .

В режиме импульс – пауза особенно простые формулы получаются при использовании концепции пульсирующего диффузионного слоя; так, если задана величина скважности импульсов, то есть $r = T/t_{np}$ ($r \gg 1$, T – период), то

$$i_{dif}/i_{max} \approx 1 + \pi^{3/2} r^{-1/2} \beta^{-1}. \quad (7)$$

Таким образом, максимальная плотность тока в таком режиме (средняя за период) всегда меньше, чем предельная плотность постоянного тока.

Тем не менее, импульсный режим часто оказывается более эффективным с точки зрения скорости электроосаждения, чем постоянный ток. Качественно можно сказать, что в случае постоянного тока на предельной диффузионной плотности вести процесс осаждения компактного металла обычно нельзя, а на максимально допустимой при импульсном или реверсивном токе – возможно.

После катодного импульса C_s падает ниже, чем в случае соответствующего постоянного тока. При этом возрастает как концентрационное перенапряжение, так и перенапряжение переноса заряда, в результате чего изменяются условия нуклеации; при том же общем количестве осажденного металла число зародышей оказывается существенно выше (при увеличении плотности тока, скажем, вдвое, скорость нуклеации может возрасти в 10 и более раз).

В результате кристаллы осадка получаются тем более мелкими, чем выше импульс катодного тока при постоянном количестве электричества в нем.

Если за катодным импульсом следует пауза, то в продолжение ее происходит восстановление начальной концентрации за счет переноса из объема раствора. Во время паузы может происходить изменение адсорбционного состояния поверхности электрода, а именно десорбция ПАВ, если максимум адсорбции наблюдается при потенциале импульса, либо, наоборот, увеличение адсорбции, если потенциал максимума адсорбции находится в более положительной области.

Во время паузы играют роль также: приближение к истинному адсорбционному равновесию в результате снятия искажающего влияния фарадеевского процесса; пассивация электрода в результате окисления необновляемой поверхности растворенным кислородом; побочные фарадеевские процессы за счет запасенного в двойном слое электрического заряда (или, как говорят, разряд псевдоемкости на фарадеевский процесс).

В случае, если вместо паузы тока (или наряду с ней) применяется анодный импульс (реверсивный ток, РТ), то восстановление приэлектродной концентрации происходит не только в результате массопереноса, но и за счет растворения электрода. Применение анодных импульсов даже небольшой амплитуды иногда оказывается очень эффективным с точки зрения получения гладких осадков с минимумом дефектов кристаллической структуры. Это обусловлено, видимо, тем, что анодным импульсом растворяются наиболее активные (то есть дефектные), а также выступающие (геометрически) участки поверхности. Если в течение последнего катодного периода возникли выступы, способные при дальнейшем росте сформировать дендриты, то именно они растворяются в первую очередь.

Аналогичную роль играют и анодные периоды, возникающие при наложении переменного тока на постоянный. Практика показывает, что именно начиная с тех амплитуд переменного тока, когда появляются анодные импульсы (рис. 3), наблюдаются наиболее резкие изменения морфологии и структуры осадков [3].

Восстановление приэлектродной концентрации к началу катодного периода наблюдается в этом случае при соблюдении определенного соотношения между количествами электричества в прямом (q_{np}) и обратном ($q_{обп}$) импульсах. В простейшем случае равенства токов в катодный и анодный периоды строгий расчет дает для этого отношения

$$\frac{q_{обп}}{q_{np}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{m_k} \frac{\exp(-m_k t_{обп} / \tau_0) - \exp(-m_k T / \tau_0)}{1 - \exp(-m_k T / \tau_0)} / \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{m_k} \frac{1 - \exp(-m_k t_{обп} / \tau_0)}{1 - \exp(-m_k T / \tau_0)}, \quad (8)$$

где $m_k = (2k + 1)^2$, $\tau_0 = 4\delta^2 / \pi^2 D$, T – период, $t_{обп}$ – длительность анодного импульса.

Сравнение (8) и (7) показывает, кстати, насколько упрощает расчеты введение концепции пульсирующего диффузионного слоя.

Распределение тока и металла при нестационарных режимах

В ряде случаев применение РТ позволяет получить более равномерное микро- и макрораспределение тока и металла по поверхности электрода по сравнению с постоянным током. Это оказывается возможным, если коэффициенты распределения тока в катодный и анодный периоды различны, причем анодное распределение менее равномерно.

Рассмотрим этот вопрос на примере распределения тока по шероховатому профилю. Если начальная амплитуда шероховатости составляет ε_0 , то по окончании катодного периода она равна ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \exp(k_k h_k), \quad (9)$$

где h_k – толщина осадка, достигнутая за этот период, то есть $h_k = i_k t_k \cdot \text{const}$ (считаем, что выход по току составляет 100%), k_k – коэффициент катодного распределения тока.

По окончании анодного периода

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \exp(-k_a h_a) \quad (10)$$

или суммарно

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \exp(k_k h_k - k_a h_a). \quad (11)$$

Таким образом, условие равномерного распределения есть

$$k_k h_k < k_a h_a \quad (12)$$

или

$$k_a/k_k < i_k t_k / i_a t_a. \quad (13)$$

Поскольку речь идет о вторичном распределении тока (первичные для катодного и анодного случаев одинаковы), то, подставив значения k для вторичного распределения,

$$k_k = \text{const}/(1 + \beta_k/\rho), \quad k_a = \text{const}/(1 + \beta_a/\rho), \quad (14)$$

где β_k и β_a – соответственно катодная и анодная поляризуемость в рабочем интервале плотностей тока, ρ – удельное электросопротивление раствора, получим

$$\beta_k > \beta_a. \quad (15)$$

Следовательно, большая поляризуемость в катодный период, чем в анодный, является условием, при котором РТ может обеспечить более равномерное распределение. Этот эффект сводится к тому, что более толстые участки осадка растворяются в анодный период значительно быстрее, чем тонкие (например, вдвое более толстый участок растворяется втрое быстрее) за счет большей неравномерности распределения тока в анодный период, чем в катодный [4].

Этот результат распространяется как на микро-, так и на макрораспределение.

Импульсный ток (ИТ) может оказаться эффективным и для подавления нежелательного дендритообразования. Если толщина диффузионного слоя составляет δ и имеется выступ высотой $\varepsilon_0 > \delta$, то рост такого выступа в диффузионном режиме описывается уравнением

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = \text{const } Ct/\delta^2, \quad (16)$$

где C – концентрация раствора. Если процесс ведется на ИТ, то фактическая длительность процесса осаждения оказывается уменьшенной в отношении r , так как во время пауз ε не изменяется. Поэтому вместо (16) получается

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = \text{const } Ct/r \delta^2, \quad (17)$$

откуда видно, что наиболее быстро выступ должен расти при постоянном токе, так как $r > 1$.

В этом и заключается причина того, что при электроосаждении металлов импульсным током удается достичь более высоких плотностей тока (усредненных за период), чем плотность постоянного тока. В последнем случае, если $i > 0,5 i_{dif}$, резко интенсифицируется дендритообразование, так как начинается прогрессивный рост случайно возникших выступов. В импульсном режиме рост дендритов замедляется и оказывается возможным повысить среднюю рабочую плотность тока выше половины предельной диффузионной.

Выход по току. Соосаждение примесей

Величина катодного выхода по току ($ВТ_k$) в импульсных режимах зависит от соотношения плотностей тока выделения металла и водорода во время катодного импульса, от величины потенциала во время анодного импульса. Как правило, $ВТ$ в импульсных режимах несколько ниже, чем на постоянном токе (ПТ), особенно при повышении амплитуды импульсов.

Одной из причин этого являются более сильные диффузионные ограничения выделения металла по сравнению с выделением водорода. В тех случаях, когда потенциал выделения водорода не

достигается даже при максимальном значении плотности тока, ВТ может снизиться только за счет интенсификации других побочных процессов (например, неполного восстановления ионов-реагентов), а также в результате усиления ингибирования основного процесса добавками поверхностно-активных веществ. Обычно адсорбированные добавки тормозят разряд металла в большей степени, чем водорода. Поэтому, если на импульсном токе (ИТ) или РТ заполнение поверхности ингибитором падает, то ВТ может возрасти.

Такие же соображения относятся и к параллельным процессам выделения других металлов (сплавообразованию) и к соосаждению примесей. Поскольку никакой импульсный режим не позволяет выделять примесь со скоростью выше предельной диффузионной, то содержание компонента, выделяемого на предельном потоке диффузии (включая и неметаллические примеси, соосаждаемые в результате их адсорбции), будут в случае РТ:

- а) ниже, если скорость выделения основного компонента повышена по сравнению с ПТ;
- б) выше в противоположном варианте.

Примеси же, равновесный потенциал которых отрицательнее, чем среднее за период значение потенциала, обычно практически не соосаждаются.

Нередко уменьшается поглощение водорода осадком, так как часть включенного водорода во время паузы и (или) анодного импульса успевает выйти из осадка. В ряде случаев при ИТ и РТ наблюдалось аномально сильное снижение концентрации примесей в осадках по сравнению с ПТ. Это может быть связано с тем, что в условиях высоких импульсных плотностей тока развивается повышенное кристаллизационное давление, в результате чего адсорбированные молекулы примеси оттесняются фронтом растущего кристалла.

Более высокая чистота осадков является одной из причин их меньшей дефектности, что также неоднократно наблюдалось при ИТ и РТ. В целом микроструктура и содержание несовершенств кристаллической решетки могут сложным образом зависеть от импульсного режима осаждения. С одной стороны, более высокие перенапряжения во время катодного импульса приводят к уменьшению размеров зерен и, следовательно, к возрастанию доли дефектного материала межзеренных границ, возрастанию плотности дислокаций, составляющих эти границы, к возникновению когерентных и некогерентных двойников, а также точечных дефектов.

С другой стороны, вследствие более высокой чистоты металла не тормозятся диффузионные релаксационные процессы упорядочения, и первоначально возникшие дефекты могут быстро исчезать еще в процессе электроосаждения. Этому могут дополнительно способствовать паузы тока, во время которых также могут частично проходить процессы упорядочения кристаллической решетки.

В результате действия указанных противоположных тенденций заранее предсказать характер влияния импульсного или иного режима электроосаждения на микроструктуру металла обычно затруднительно.

Выделение сплавов и композиционно-модулированных осадков

При наличии в растворе двух видов ионов, каждый из которых способен электрохимически восстанавливаться с выделением металла, возникает принципиальная возможность получения как сплавов этих металлов, так и последовательного осаждения слоев различного состава. Очевидно, что при потенциале, соответствующем выделению более положительного металла *A*, но при этом более положительном, чем равновесный потенциал выделения второго металла *B*, осаждается чистый *A*.

Этим способом к настоящему времени получены осадки многих типов, например, медь – никель, медь – кобальт, серебро – палладий [5].

При осаждении сплавов модулируемого по толщине состава обычно пользуются двухимпульсными режимами, причем выделение более положительного компонента происходит главным образом при импульсе с низкой плотностью тока, а отрицательного – при импульсе с высокой плотностью тока. Используются и более сложные режимы:

- 1) гальваностатические импульсы, чередующиеся с паузами тока;
- 2) чередующиеся гальваностатические импульсы разной плотности тока (в области *A* и области *A + B*);
- 3) потенциостатические импульсы в области *A*, чередующиеся с потенциостатическими импульсами в области *A + B*;
- 4) режимы 2–3, включающие паузы тока между всеми импульсами или между парами импульсов;
- 5) режимы 1–4, включающие дополнительно пассивирующие (анодные) импульсы;
- 6) режимы 1–5, в которых любой из упомянутых импульсов может иметь сложную структуру, например, состоять из пачки очень коротких импульсов, чередующихся с паузами.

В течение каждого импульса в приэлектродном слое происходит изменение концентраций компонентов, в результате чего к началу следующего импульса концентрационная ситуация на электроде меняется. При наложении гальваностатических импульсов, чередующихся с паузами, состав осадка зависит от величины и длительности импульсов, а также от разности ΔE_{AB} равновесных потенциалов A и B . Если величина плотности тока в импульсе не превосходит предельной диффузионной металла A , и при этом ΔE_{AB} достаточно велико, то будет выделяться только металл A , и толщина его слоя будет зависеть только от длительности импульса, которая может быть достаточно большой.

В случае $i_1 > i_{dif}$ ситуация резко изменяется и зависит от переходного времени t_n , равного $\pi D_A n^2 F^2 C^2 / 4 i_1^2$, где C – объемная концентрация ионов A , D_A – их коэффициент диффузии. Если $t_1 < t_n$, то во время первого импульса опять-таки выделяется только металл A (возможно, с примесью B). Но при $t_1 > t_n$ (для заданной плотности тока) после достижения переходного времени перенапряжение резко возрастает, и достигается потенциал выделения B , в результате чего далее выделяется сплав, причем парциальная плотность тока выделения A падает (рис. 6). Длительность, в течение которой образуется слой чистого A , равна t_n , соответствующая толщина слоя $h_A = \pi D n F C_A^2 V / 4 i_1$, где V – мольный объем. Отсюда ясно, что в общем случае толщина h_A тем меньше, чем выше i и чем меньше C_A . Эта толщина не превышает $h_o = V_A C_A \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя. В течение остальной части импульса выделяется сплав переменного состава.

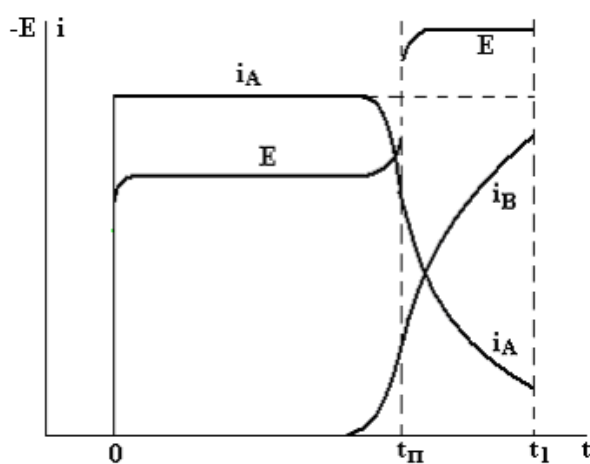


Рис. 6. Изменения потенциала электрода и парциальных плотностей тока для металлов A и B

Если после такого импульса следует пауза, то во время паузы оказывается возможным процесс контактного обмена между ионами A и компонентом B внешнего слоя сплава, в результате чего по крайней мере часть осадка сплава теряет компонент B .

Для выделяющегося компонента A при этом, пренебрегая парциальной анодной составляющей тока, $i_A = -k C_s \exp(-\alpha n F \Delta E / RT)$, где k – усредненная константа скорости выделения A , отличающаяся от обычной, так как часть A выделяется не на собственной поверхности, а непосредственно на поверхности B . При этом величина содержания компонента A в сплаве может в значительной степени определяться диффузионными факторами, так как приэлектродная часть раствора обеднена по ионам A . Для растворяющегося компонента B в этом же случае (пренебрегая катодной составляющей)

$$i_B = K \theta_B \exp((1 - \alpha) n F \Delta E_B / RT), \quad (18)$$

где K – исправленная константа скорости растворения B (с учетом того, что растворение происходит не из чистого металла, а из сплава), θ_B – доля поверхности, приходящаяся в момент t на сплав и уменьшающаяся со временем. Эти уравнения связаны соотношением $i_A + i_B = 0$.

Когда пауза окончена (это может произойти как до самопроизвольного окончания контактного обмена, так и после), весь цикл повторяется с учетом того, что первоначальные концентрации ионов A и B могут не достигаться; однако через определенное число циклов $N = \pi \delta^2 / DT$, где T – длительность полного цикла, концентрации, соответствующие началу каждого импульса, стабилизируются.

Вся рассмотренная картина может быть существенно дополнена, если непосредственно вслед за первым гальваностатическим импульсом подать следующий с более высокой плотностью тока i_2 (как правило, превышающей предельный ток A). На этом втором импульсе будет выделяться сплав A и B , причем состав сплава будет определяться совокупностью нескольких факторов и может в течение импульса изменяться.

Пусть на первом импульсе выделяется чистый металл A , причем на токе ниже предельного. При втором импульсе поверхностная концентрация A начнет уменьшаться по закону $C_s/C_o = 1 - (t/t_n)^{0.5}$. Все это время A выделяется на своем предельном токе, и поэтому переходное время не превышает $\pi\delta^2/4D$. В течение этого времени C уменьшается, и состав осаждаемого сплава меняется. Толщина этого переходного слоя, формируемого, пока C_A не уменьшится до стационарной величины, не превышает $i_2\delta^2V/nFD$.

Если сначала подается более высокий импульс тока, то картина меняется следующим образом. Вначале, как это рассмотрено выше, выделяется некоторое количество A , затем сплав AB , и если после этого подается более низкий импульс, то, в зависимости от плотности тока в этом импульсе, образуется либо снова сплав (но более богатый по A), либо чистый компонент A , однако в последнем случае его выделение сопровождается частичным контактным растворением B , в результате чего ток выделения A превышает фарадеевский. В данной ситуации, в отличие от контактного обмена во время паузы, $i_A+i_B = i_{раб}$, а в остальном анализ не отличается от вышеприведенного. Интересно, что результирующий парциальный ток по B может оказаться катодным за счет смещения равновесного потенциала A из-за сплавообразования.

До сих пор в качестве причины возникновения слоя с изменяющимся по толщине составом рассматривалось изменение поверхностных концентраций ионов-реагентов. Вторая причина образования промежуточных слоев – осаждение сплава на свежесформированную некомпактную поверхность A , причем выделяющиеся атомы B могут образовывать сплав с ранее выделившимися атомами A в поверхностном слое.

Это же может происходить и при выделении A на поверхности B или сплава. Толщина подобных слоев может достигать десятков нанометров. Наконец, в случае образования сплава типа твердого раствора выделение чистого компонента A оказывается вообще невозможным и уже при импульсе с низкой плотностью тока (в области A) в действительности также образуется сплав, состав которого изменяется с толщиной из-за изменения условий зародышеобразования и роста. Таковы основные причины отсутствия четких границ между слоями разных металлов в полислоистых гальванопокровках.

Итак, необходимо обратить внимание на следующие моменты.

1. Допустим, электроосаждение ведется при импульсном режиме, в котором нечетные импульсы тока превышают четные в m раз. Тогда, если пренебречь побочными процессами, средняя скорость осаждения соответствует плотности тока, превышающей плотность тока в четных импульсах в $(m+1)/2$ раз. Однако в моменты начала нечетных импульсов потенциал достигает более высоких значений, чем при постоянном токе той же средней величины, в результате чего интенсифицируется образование новых зародышей, и осадок образуется более мелкокристаллическим. Фактически при том же общем количестве осажденного металла количество образованных зародышей за весь период электролиза оказывается больше, поскольку при увеличении мгновенной плотности тока, например вдвое, скорость нуклеации возрастает в 5–10 и более раз.

2. Максимально возможная средняя плотность тока за период в любом импульсном режиме всегда меньше предельной диффузионной плотности тока. Однако импульсные режимы часто оказываются более эффективными с точки зрения скорости осаждения, чем постоянный ток. Это связано с тем, что при электролизе постоянным током реально можно вести осаждение металла при плотности тока не выше половины диффузионной, а при периодическом токе компактные осадки образуются и вблизи максимальной средней плотности тока, особенно если используются анодные импульсы. Качественно это объясняется тем, что во время анодных периодов растворяются наиболее активные (дефектные или геометрически выступающие) участки поверхности, на которых мог бы в дальнейшем образоваться нарост или дендрит.

3. Макрораспределение металла оказывается более равномерным при периодических режимах в случае асимметричной поляризационной кривой; на это обратил внимание Р.Ю. Бек. Дело в том, что низкая поляризуемость соответствует сильной разнице в скоростях процессов на выступе и впадине поверхности, причем как при катодном осаждении, так и при анодном растворении. Поэтому

если анодная поляризуемость мала, а катодная велика, то результирующий осадок оказывается равномерным. Действительно, даже если за катодный период образовался выступ, то за анодный период он будет особенно активно растворяться. Наоборот, при большей анодной поляризуемости реверсивный ток приведет к образованию выступов, а затем и дендритов.

4. До сих пор количественно не рассмотрена следующая ситуация, на которую впервые обратил внимание Ю.М. Полукаров: при наложении переменного тока на постоянный в определенные периоды градиент приповерхностной концентрации ионов-реагентов оказывается обратным, то есть в процессе осаждения имеется спад их концентрации от поверхности вглубь раствора. Результатом этого может быть заметный выравнивающий эффект даже в отсутствие специальных поверхностно-активных веществ. Это обусловлено тем, что скорость осаждения на выступах оказывается в результате такого градиента ниже, чем во впадинах. Такой эффект наблюдался и экспериментально.

5. При наличии в растворе двух типов разряжающихся ионов импульсные режимы позволяют выделять мультислойные осадки, которые, однако, при более строгом рассмотрении являются осадками с модуляцией состава по толщине, так как между слоями образуются граничные области промежуточного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
2. *Ibl N.* Some theoretical aspects of pulse electrolysis // *Surface Technology*, 1980, V.10., No.2. P.81.
3. Бек Р.Ю., Гамбург Ю.Д., Кудрявцев Н.Т. Электроосаждение блестящей меди при наложении переменного тока на постоянный // *Журнал физ. химии*. 1962. № 10. С. 2224–2226.
4. Кошев А.И., Поддубный Н.Н. Влияние параметров электрохимического процесса на равномерность гальванопокрытий в случае реверсированного тока // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 10. С. 1485–1489.
5. Гамбург Ю.Д. Электрохимическое осаждение сплавов с модулированным по толщине составом. Обзор проблемы // *Электрохимия*. 2001. Т.37. № 6. С. 686–692.

Поступила 03.05.02

Summary

Basic concepts and techniques of electrochemical deposition of metals and alloys by the pulse current are discussed in the review. The following problems are involved: the basic diffusion problems, the role of pauses and anodic pulses, maximum current densities, current distribution, current efficiency, impurities codeposition, deposition of alloys and compositionally modulated structures.

Ю.С. Волков, А.В. Никифоров, С.А. Кананадзе, М.В. Шорин

АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ КОПИРОВАЛЬНО-ПРОШИВОЧНЫХ ОПЕРАЦИЙ РАЗМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

*Московская государственная академия
приборостроения и информатики
ул. Стромьинка, д. 20, г. Москва, 107076, Россия*

Системы автоматического управления размерной электрохимической обработкой (РЭХО) мало похожи, например, на те, которые применяют в резании. Это объясняется особенностями процесса РЭХО, как объекта управления. Однако такие особенности не всегда учитываются в полной мере, что приводит к методологической путанице, снижению качества управления.

В данной статье сделана попытка увязать построение системы управления с особенностями копировально-прошивочных операций РЭХО.