

Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков

## Механізм початкових стадій при електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту  
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2  
[shtapenko@rambler.ru](mailto:shtapenko@rambler.ru)

У статті розглянуто механізм початкової стадії електрокристалізації на площині (100) для ГЦК металів. За допомогою методів квантової фізики розрахована енергія зв'язку ад – атомів з атомами підкладки. Визначено мінімальний розмір критичного зародку при електрокристалізації.

**Ключові слова:** процесу електрокристалізації, теорія зародкоутворення, атомістична теорія зародкоутворення, енергія зв'язку, квантовомеханічний підхід.

Стаття постуила до редакції 10.11.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

### Вступ

Опис процесу електрокристалізації надто ускладнений, ще більші проблеми пов'язані з початковими стадіями кристалізації. У більшості робіт даний процес описується за допомогою класичної теорії зародкоутворення, основи якої закладені, у першу чергу, в роботах Зельдовича, Фольмера і деяких інших дослідників [1-5]. Утім, усі ці роботи присвячені опису процесу кристалізації із рідини чи пару. У рамках класичної теорії зародкоутворення, процесу електрокристалізації присвячені роботи [6-10]. Однак, як показано у роботі [10], застосування класичної теорії зародкоутворення має обмеження, в першу чергу, оскільки вона застосовна тільки при невеликих значеннях катодної перенапруги (перенасичення). Для великих значень перенапруги на катоді, коли процес кристалізації протікає в умовах далеких від рівноваги, найбільш вдалим, на наш погляд, є використання атомістичної теорії зародкоутворення, розробленої Уолтоном [11]. Застосування цієї теорії для процесу електрокристалізації ускладнене однак тим, що Уолтон не враховував вплив катодного потенціалу та структури підкладки. В роботі [12] вказується на необхідність застосування атомістичної теорії зародкоутворення для випадку великих перенапруг на катоді, однак повного опису процесу електрокристалізації не надано.

У даній статті розглядається механізм початкової стадії електрокристалізації на площині (100) для металів з ГЦК решіткою.

Запропонована Уолтоном атомістична теорія зародкоутворення припускає, що розмір критичного

зародка може бути дуже маленьким, містити усього кілька атомів. Критерієм стійкості зародку є його стійкість до теплового руху, тобто енергія зв'язку атомів у зародку ( $\Delta E_{зв}$ ) повинна бути більше енергії їх теплового руху:

$$\Delta E_{зв} \geq kT, \quad (1)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура.

Вираз (1) може бути застосований для конденсації з пару, а для електрокристалізації необхідно враховувати ще й енергію взаємодії з підкладкою ( $E_{нід}$ ), що заряджена:

$$\Delta E_{зв} + \Delta E_{нід} \geq kT \quad (2)$$

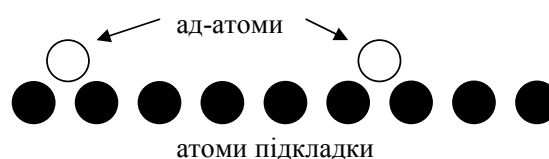


Рис. 1. Розташування ад-атомів на підкладці.

Розглянемо процес електрокристалізації. У початковий момент на поверхню катода осаджується кілька атомів (рис. 1). Кожний з цих ад-атомів може стати центром кристалізації тільки в тому випадку, якщо його енергія взаємодії з атомами підкладки більша за  $kT$ . Імовірність того, що ад-атом залишить поверхню підкладки і піде в розчин електроліту дуже мала, оскільки для цього кінетична енергія теплового руху повинна бути більша за енергію переходу атома з подвійного шару на підкладку:

$$kT \geq ze\eta + \Delta E_{зв} + \Delta E_{нід}, \quad (3)$$

де  $z$  – валентність іонів, що розряджаються,  $e$  – заряд

електрона,  $\eta$  – перенапруга на катоді. Однак, при великих значеннях катодної перенапруги, що ми розглядаємо, даний варіант мало ймовірний. Відомо, що частота відриву атомів при електрокристалізації у тисячі разів менше, ніж при кристалізації з рідкої фази в металургійних процесах. Якщо енергія зв'язку одного атома з підкладкою менша енергії теплового руху, то необхідно розглядати пару атомів. У цьому випадку, умова існування критичного зародка запишеться як:

$$\Delta E_{зв2} + \Delta E_{нід2} \geq kT, \quad (4)$$

де  $\Delta E_{зв2}$  – енергія зв'язку пари ад-атомів між собою,  $\Delta E_{нід2}$  – енергія зв'язку пари ад-атомів з підкладкою. Якщо ця умова не виконується, тоді розглядаємо зародок із трьох атомів і т.д.. Для кластерів, що містять двоє або більше атомів, необхідно

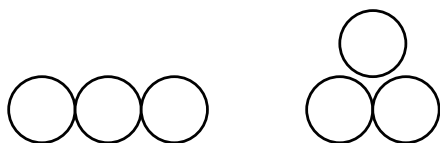


Рис. 2. Можливі орієнтації ад-атомів у кластері.

враховувати також і орієнтацію кластерів (рис. 2), тому що розташування атомів істотно впливає на енергію кластера.

Для кластерів, що містять більш трьох атомів, число можливих орієнтацій значно більше.

### Розрахунок енергії зв'язку

Для визначення енергії зв'язку при моделюванні початкових стадій електрокристалізації нами було застосовано квантовомеханічний підхід, в якому енергія зв'язку розраховується в наближенні Хартри-

Фока (ХФ), де енергія молекулярної системи в представленні матриці густини визначається як:

$$E_{HF} = U + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle, \quad (5)$$

де:  $U$  – потенційна енергія взаємодії ядер,  $P$  – матриця густини,  $\langle h \rangle$  – кінетична енергія електронів і потенційна енергія їхньої взаємодії з ядрами,  $1/2 \langle PJ(P) \rangle$  – класичне кулонівське відштовхування електронів,  $-1/2 \langle PK(P) \rangle$  – обмінна взаємодія, що відбиває ферміоний характер електронів у системі.

У теорії функціонала густини Хартри-Фоківський (ХФ) одностермінантний обмінний член замінюється на обмінно-кореляційний функціонал більш загального виду, що тепер уже включає члени, що одночасно описують обмінну взаємодію і кореляцію електронів, що не враховується в одностермінантному наближенні ХФ:

$$E_{KS} = U + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P], \quad (6)$$

де  $E_X[P]$  – обмінний функціонал,  $E_C[P]$  – кореляційний функціонал.

Метод ХФ, таким чином, є окремим різновидом методу функціонала густини з членом  $E_X[P]$  у вигляді обмінного інтегралу  $-1/2 \langle PK(P) \rangle$  і  $E_C = 0$ .

Функціонали, що, як правило, використовуються в теорії функціонала густини є в загальному вигляді інтегралами деякої функції самої електронної густини і її градієнта:

$$E_X[P] = \int f(p_i(r), p_j(r), \nabla p_i(r), \nabla p_j(r)) dr, \quad (7)$$

де  $i, j$  – електронні індекси.

У наших розрахунках використаний гібридний функціонал Бейкера-Пердью ВР86, який складається з обмінного слейтеровського функціонала Бейкера [13], що включає градієнт густини, і кореляційного функціонала Пердью [14].

У роботі розглянуто випадок початкової стадії електрокристалізації нікелю на мідну підкладку у потенціостатических умовах. Розрахунок енергії зв'язку відбувався з урахуванням заряду комірки, що

Таблиця

Способи розташування ад-атомів Ni на площині (100) мідної підкладки і відповідні енергії зв'язку.

Тип структури	Розташування атомів	$kT \times 10^{19}$ , Дж	$(\Delta E_{зв} + \Delta E_{нід}) \times 10^{19}$ , Дж
Cu+1Ni		0,0414	17,30575368
Cu+2Ni			43,4303532
Cu+2Ni			43,35144408

визначається потенціалом катода. Наприклад, для потенціалу катода  $-0,5$  В, заряд комірки склав 2 е. Розрахунки проводилися для температури 300 К, що відповідає температурі електрокристалізації в реальних умовах осадження.

Розрахунок енергії зв'язку ад-атомів з підкладкою визначали в наближенні нескінченної підкладки, коли на початкових стадіях кристалізації ад-атоми продовжують структуру підкладки і параметри решітки нової фази близькі до параметрів кристалічної решітки підкладки.

У таблиці наведені результати розрахунку енергії зв'язку для атомів Ni, що осаджуються на мідну підкладку в напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Атоми Ni розташовуються в площині (200).

Всі розрахунки були проведені за допомогою пакету програм GAUSSIAN 03 [15].

## Результати і висновки

З таблиці видно, що за таких умов кристалізації, адсорбований атом нікелю має енергію зв'язку з

підкладкою ( $17,306 \times 10^{-19}$  Дж) більшою, ніж його енергія теплового руху ( $0,0414 \times 10^{-19}$  Дж). Розрахунок для двох ад-атомів показує, що при взаємодії з підкладкою основною є енергія зв'язку з підкладкою, а не між собою. З таблиці видно, що конфігурація кластера незначно впливає на загальну енергію зв'язку ( $43,43 \times 10^{-19}$  Дж і  $43,35 \times 10^{-19}$  Дж). Приведені результати показують що, навіть один атом може стати центром кристалізації, тобто бути зародком нової фази. Виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок про те, що електрокристалізація протікає по механізму прямого вбудовування, тобто рух ад-атома по підкладці до інших ад-атомів для об'єднання в критичні зародки, представляється малоімовірним процесом.

**Штапенко Е.П.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики;  
**Заблудовський В.О.** – д.т.н., професор, завідувач каф. фізики;  
**Воронков Є.О.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики.

- [1] Я.Б Зельдович. Кинетика зародышеобразования // *ЖЭТФ*, (12), сс. 525-532 (1942)
- [2] M. Volmer *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden: Steinkopf, (1939)
- [3] Я.И. Френкель *Кинетическая теория жидкостей*. М.Л. АН СССР, 424 с. (1945)
- [4] А.В. Осипов. Каолесценция кластеров в тонких пленках // *Металлофизика*, **12**(4), сс. 44-48 (1990).
- [5] А.В. Осипов. Межфазная энергия и скорость зародышеобразования в тонких пленках // *Металлофизика*, **13**(11), сс. 31-37 (1991).
- [6] А.Н.Барабошкин, В.А.Исаев, В.Н. Чеботин. Зарождение кристаллов в гальваностатическом режиме, математическое моделирование // *Электрохимия*, **17**, вып. 4, сс. 483-487 (1981).
- [7] В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях // *Электрохимия*, **21**, вып. 7, сс. 960-963 (1985).
- [8] В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин. Скорость электролитического зародышеобразования, лимитируемая диффузией или миграцией // *Электрохимия*, **22**, вып. 7, сс. 996-998 (1986).
- [9] D. Kashchiev. Nucleation at Variable Supersaturation // *Surface Science*, **18**, pp. 293-297 (1969).
- [10] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский. Скорость зародышеобразования при импульсном электролизе // *Физика и химия обработки материалов*, (2), сс. 59-62. (2001).
- [11] D. Wolton. Nucleation of Vapor Deposits // *The journal of chemical physics*, **37**(10), pp. 2182-2189 (1962).
- [12] А.В. Осипов. Кинетика зарождения покрытий при высоких прессыщениях // *Физика и химия обработки материалов*, (5), сс. 71-76 (1991).
- [13] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [14] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [15] Frisch and all. Gaussian 03, Revision C. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabudovsky, E.O. Voronkov

## The Mechanism of Initial Stages of the Electrocrystallization Process on 100-Direction for Face Centered Cubic (FCC) Unit Cell Metals

*Dnipropetrovs'k National University of Railway Transport nam. acad. Lazaryana,  
2 Acad. Lazaryana St., Dnipropetrovs'k, Ukraine, 49010*

In this article we have viewed the mechanism of initial stages of the electrocrystallization, grounded on an atomism of formation of germs. Binding energies of modeling complexes are offered calculated by quantum chemistry in frame of the densities functional theory with the account of effects electronic correlations. On an example of interaction of atoms of nickel with a copper substrate the critical size of a thermostable germ is spotted. It is shown, that the individual atom can become a crystallization centre even.