

PACS numbers: 61.72.Mm, 61.72.Yx, 68.55.at, 68.55.J-, 81.15.Pq

Влияние двойникования на формирование столбчатой структуры кристаллитов в электролитических плёнках никеля

Т. А. Точицкий, А. Э. Дмитриева

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки, 19,
220072 Минск, Беларусь*

Исследована структура электролитических плёнок никеля в зависимости от плотности тока осаждения и толщины осадка. Предложен механизм влияния двойникования на формирование столбчатой структуры кристаллитов плёнок.

Досліджено структуру електролітичних плівок нікелю залежно від щільності току осадження та товщини осаду. Запропоновано механізм впливу двійниковування на формування стовпчастої структури кристалітів плівок.

Texture and structure of electrolytic nickel films depending on current density and thickness of deposit are investigated. The mechanism of twinning influence on formation of column structure of crystallites in films is offered.

Ключевые слова: электролитические плёнки, кристаллиты, текстура, двойникование.

(Получено 27 марта 2013 г.; окончат. вариант — 5 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В пленках Ni, полученных при определенном режиме электролиза, формируется перпендикулярная магнитная анизотропия (ПМА) и полосовая доменная структура. Установлено [1], что основной вклад в формирование ПМА вносят текстура пленок и анизотропия формы кристаллитов (столбчатость). Известно [2], что в электролитических осадках образуется большое количество двойников ($\cong 50\%$), которые могут изменять как форму кристаллитов, так и их ориентацию. Установлено также [3], что строение поверхности осадков влияет на магнитные свойства пленок. При электролитическом осаждении в

пленках Ni в основном образуется текстура роста [110]. Однако механизм влияния двойникования на формирование текстуры и структуры пленок изучен недостаточно [1–3]. В настоящей работе проведено исследование текстуры и структуры пленок Ni в зависимости от плотности тока осаждения и толщины осадка.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки никеля толщиной $\cong 5$ мкм осаждались из сернокислого электролита ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 280 г/л, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 120 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л) на медные подложки при комнатной температуре, pH 6. Плотность тока осаждения i_k изменялась от 2 до 80 мА/см². Текстура пленок определялась на электронографе ЭМР-100 методом «на отражение» [4]. Структуру пленок изучали на электронном микроскопе ЭМВ-100ЛМ. Методика подготовки образцов для исследований приведена в работах [1, 5].

Результаты исследования текстуры пленок показывают, что при увеличении плотности тока осаждения ось текстуры изменяется в следующей последовательности [100] → [210] → [110] (см. табл. 1). Эти результаты согласуются с данными, полученными в работе [6]. Исследование внутренней структуры и структуры поперечных изломов осадков показывают, что при всех текстурах форма кристаллитов пленок приближается к сферической [7]. Однако при увеличении i_k от 15 мА/см² до 80 мА/см² (ось текстуры [110] не изменяется) кристаллиты несколько удлиняются и срастаются в направлении нормали к пленке (рис. 1). В пленках, осажденных при $i_k > 15$ мА/см², кристаллиты имеют двойниковое строение. Наблюдается чередование слоев в нормальной и двойниковой ориентациях, причем плоскости двойникования расположены перпендикулярно плоскости пленки. С увеличением i_k концентрация двойников растет [8]. В некоторых слоях (двойниках) имеются дислокации. Рефлексы электронограмм «на просвет» широкие и размытые. На микрофотографиях поверхности пленок наблюдаются выступающие участки (холмики). На линии (220) электронограммы «на отражение» диатропный максимум раздваивается. Оценка межплос-

ТАБЛИЦА 1. Зависимость текстуры пленок никеля, катодной поляризации (φ) и размера кристаллитов (D) от плотности тока осаждения (i_k).

i_k , А/см ²	2	5	7	10	15	20	40	80
φ , мВ	520	540	560	580	610	620	640	650
Ось текстуры	[100]	[100]	[210]	[210]+[110]	[110]	[110]	[110]	[110]
D , нм	400	500	400	1000	1000	600	500	300

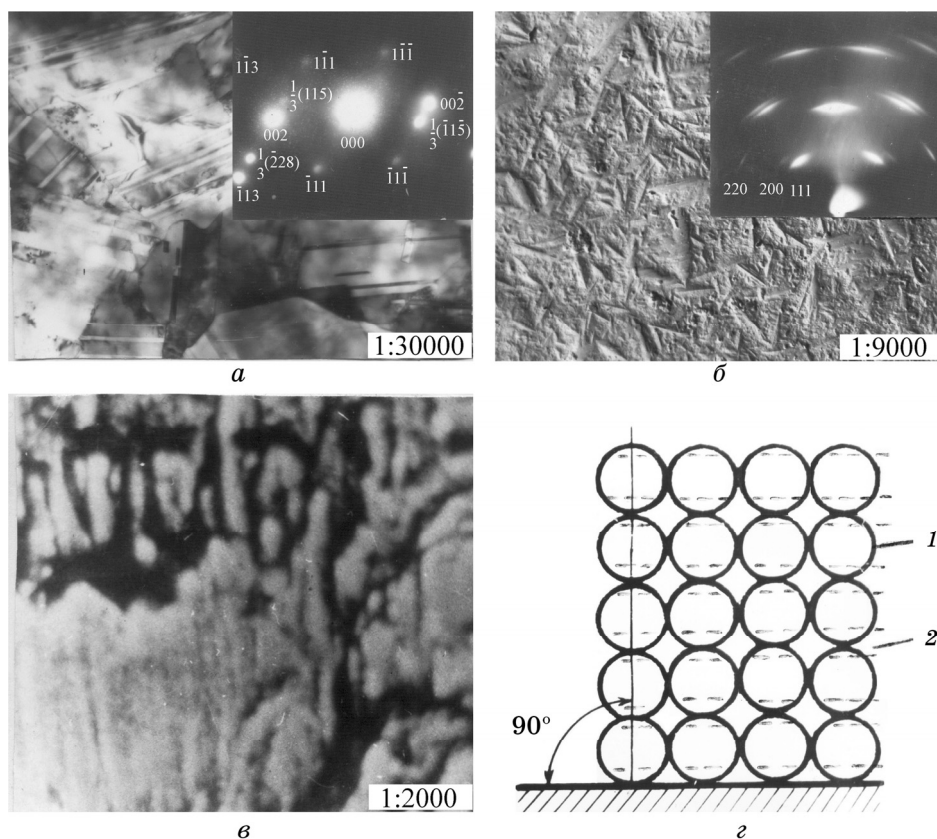


Рис. 1. Микрофотографии внутренней структуры (а), поверхности (б), поперечного излома (в) и схема формирования столбчатых кристаллитов (г) в пленке никеля толщиной 5 мкм ($i_k = 15 \text{ мА/см}^2$). 1 — кристаллит, 2 — переходный слой «кристаллит–кристаллит».

костных расстояний по обеим частям текстурного максимума показывает, что они различаются на $\approx 7\%$ ($d_{110} \approx 0,1244 \text{ нм}$ и $d_{110} \approx 0,133 \text{ нм}$).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рост электролитических осадков никеля сопровождается адсорбцией на катоде различных примесей (водорода, анионов солей, молекул гидроксидов, поверхностно-активных веществ и др.) [8]. Часть адсорбированных примесей вытесняется на свободные поверхности, а другая часть включается в кристаллиты. Включенные частицы примесей деформируют решетку кристаллитов, что приводит к образованию в осадках различных дефектов кристаллической решетки

(дефектов упаковки, дислокаций, двойников и др.). Вытесненные примеси препятствуют когерентному срастанию и слиянию соседних кристаллитов, захватываются растущим осадком, способствуя образованию межзеренных границ с пониженной плотностью вещества. Электролитический процесс локализуется на поверхности кристаллитов, отделенных один от другого границами с высоким содержанием дефектов и посторонних включений. При низких плотностях тока осаждения ($i_k < 15 \text{ мА/см}^2$) и кислотности электролита pH 6 такие кристаллиты могут расти в направлении нормали к плоскости катода в виде столбиков. При более высоких плотностях тока осаждения ($i_k > 15 \text{ мА/см}^2$) реализуется нормальный тип роста кристаллитов, при котором наиболее плотноупакованные грани (111) ГЦК-решетки растут перпендикулярно плоскости катода, что также способствует формированию столбчатой структуры пленок [8].

В ГЦК-решетке плоскость (111) является и наиболее быстрорастущей (в направлении самой плоскости) по сравнению с другими гранями кристаллита [9]. Однако, поскольку в кристаллите имеется система плоскостей {111}, то наиболее быстрорастущим направлением в кристаллите является «средняя ориентация плоскости (111)» по отношению к оси текстуры (рис. 2, в). При формировании кристаллита без двойников указанное направление преимущественно развивается, т.е. является направлением максимальной скорости роста кристаллита (v) (см. рис. 2). Поскольку при текстуре [110] «средняя плоскость (111)» отклонена от нормали к пленке на наименьший угол ($27,4^\circ$), чем при других текстурах [8], то можно сделать вывод, что при указанной ориентации кристаллитов обеспечивается наибольшая скорость роста осадка в направлении нормали к катоду. Поэтому с увеличением плотности тока осаждения более 15 мА/см^2 в пленках образуется текстура [110], которая при дальнейшем росте i_k не изменяется, но в кристаллитах увеличивается концентрация двойников.

Известно [10], что структура двойника является зеркальным отражением структуры матрицы. Поэтому в двойнике наиболее быстрорастущее направление («средняя ориентация плоскости (111)») является также зеркальным отражением такого же направления в матрице (рис. 2, в). При формировании кристаллита с двойником указанные направления преимущественно развиваются, т.е. являются направлениями максимальной скорости роста. Так как вектора максимальных скоростей роста матрицы v_m и двойника v_d расположены под углом друг к другу, то равнодействующая их образуется путем геометрического сложения векторов и совпадает с плоскостью двойникования (рис. 2, з). Расчет показывает, что скорость роста кристаллита, в котором $\cong 50\%$ двойников, в направлении плоскости двойникования может увеличиться на $\cong 77\%$. Следовательно, если плоскость двойникования в кристаллитах расположена перпендикулярно поверхности осадка (текстура [110]), то, согласно

рассмотренному механизму, кристаллиты удлиняются в этом направлении. Если же плоскость двойникования (111) (см. табл. 2) расположена параллельно поверхности пленки (текстура [111] и другие текстуры), то процессы двойникования стимулируют срастание в тангенциальном направлении мелких кристалликов в более крупные агрегаты [11].

При электролитическом осаждении адсорбция на катоде и включение в осадок различных примесей происходит периодически [12]. В процессе роста кристаллита на его поверхности постепенно увеличивается количество адсорбированных частиц золь, которые блокируют участки активного роста, что определяет размер кристаллита в направлении нормали к катоду (для пленок Ni размер кристаллитов примерно 1000 нм). На запассивированной поверхности кристаллита наиболее вероятным местом зарождения последующего кристаллита будут выходы на поверхность плоскостей двойникования (полоски и холмики на микрофотографиях поверхности кри-

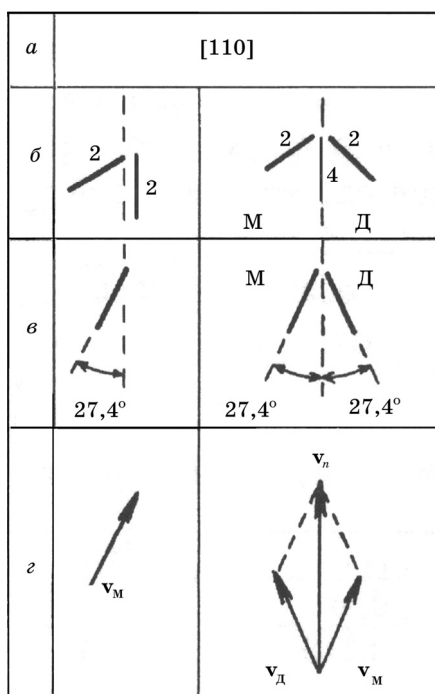


Рис. 2. Влияние двойникования на скорость роста кристаллита в нормальном (v_n) направлении: *a* — ось текстуры; *b* — количество и ориентация плоскостей {111} в кристаллите по отношению к оси текстуры; *в* — «средняя ориентация плоскости (111)» в кристаллите по отношению к оси текстуры; *г* — геометрическое сложение векторов максимальной скорости роста матрицы v_M и двойника v_D .

ТАБЛИЦА 2. Расположение плоскостей двойникования $\{111\}$ по отношению к плоскостям, ориентированным параллельно поверхности пленки с ГЦК-решеткой.

$\{111\}$	Ориентированные плоскости		
	(111)	(210)	(110)
(111)	0	39,23°	35,26°
(11 $\bar{1}$)	70,5°	39,23°	90°
($\bar{1}$ 11)	70,5°	75,04°	90°
($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	70,5°	75,04°	35,26°

сталлитов) (рис. 1, б). Поскольку плоскость (111) является и наиболее быстрорастущей по сравнению с другими гранями ГЦК-решетки [9], то при текстуре [110] на запассивированной поверхности предшествующего кристаллита начинают расти грани ($\bar{1}$ 11) нового кристаллита, расположенные перпендикулярно катоду (рис. 3, табл. 2). В тангенциальном направлении новый кристаллит разрастается за счет присоединения одиночных атомов к граням ($\bar{1}$ 11).

Вероятность p присоединения атома к кристаллу экспоненциально зависит от энергии связи атома E в этом положении [13]:

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

где k — постоянная Больцмана, T — температура.

В общем случае, согласно [14], энергию 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 — числа первых, вторых и третьих соседей, которые отстоят от атома на расстояниях r_1, r_2, r_3 соответственно (рис. 3), $\psi_1 = 2,51 \cdot 10^{-20}$ Дж — энергия связи между первыми соседями в кристаллической решетке никеля. Чем больше соседей окажется у присоединяющегося атома и чем меньше расстояние до них, тем больше энергия его связи с кристаллом и тем вероятнее, что именно в этом месте он присоединится к кристаллу.

На грани (111) ГЦК-решетки для присоединения атомов имеются два положения: нормальное (В) и двойниковое (С) (рис. 3). Энергии связи присоединяющегося атома к кристаллиту в нормальном и двойниковом положениях в центре грани (111) определяются соответственно выражениями [10]:

$$E_{111}^B = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + 3\psi_3' = 3,708\psi_1, \quad (3)$$

$$E_{111}^C = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + \psi_3' = 3,65\psi_1, \quad (4)$$

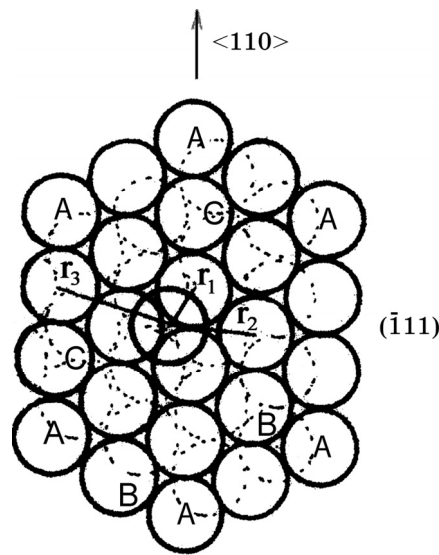


Рис. 3. Двумерная модель расположения атомов в плоскости (111) ГЦК-решетки (А) и места присоединения атомов в нормальном (В) и двойниковом (С) положениях.

где ψ_1, ψ_2, ψ_3 — энергии связи между атомом на грани (111) и первыми, вторыми и третьими соседями соответственно, $3\psi_3'$ — энергия связи между атомом, находящимся на грани (111) в нормальном положении и тремя атомами, находящимися под ним через одну плоскость (111) на расстоянии $r_3' = a(3/2)^{1/2}$, ψ' — энергия связи между атомом, находящимся в двойниковом положении, и атомом, находящимся точно под ним через одну атомную плоскость (111) на расстоянии $r' = 2a/3^{1/2}$ ($\psi_2 = 0,125\psi_1, \psi_3 = 0,037\psi_1, \psi' = 0,053\psi_1$ [10]). Различие в энергиях связи, рассчитанных по уравнениям (3) и (4), заключается только в значениях четвертых слагаемых ψ' 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 в центре грани (111) присоединяются преимущественно в нормальное положение (В) (рис. 3).

Постепенно, при приближении к краю грани (111) энергия связи между присоединяющимся 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:

$$E_{111,К}^B = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + 2\psi_3' = 3,671\psi_1, \quad (5)$$

$$E_{111,К}^C = 3\psi_1 + 3\psi_2 + 6\psi_3 + \psi' = 3,65\psi_1. \quad (6)$$

Из сопоставления уравнений (3)–(6) видно, что на краю грани

(111) различие в энергиях связи между присоединяющимся атомом в нормальном и двойниковом положении уменьшается. Следовательно, в начале роста нового кристаллита на запассивированной поверхности предшествующего кристаллита присоединение атомов к граням (111) в нормальное и двойниковое положение становится равновероятным. Присоединение атомов в двойниковое положение приводит к образованию зародышей дефектов упаковки (ДУ) и двойников.

Таким образом, на одной грани (111) могут образовываться зародыши, находящиеся один по отношению к другому в двойниковом положении. Такие участки пленки не могут срастись когерентно, так как различаются последовательностью укладки граней (111) (ABC... и ACB...) и между ними возникают некогерентные границы и дислокации [11]. По-видимому, наблюдаемые дислокации образуются в начале роста слоев, так как в этом месте некоторое время слои остаются более свободными и чистыми от адсорбированных частиц. Однако по мере роста слоев как по нормали к пленке, так и вдоль ее плоскости, увеличивается количество включенных частиц примесей, которые деформируют кристаллическую решетку. Концентрация включающихся примесей растет, пока деформация кристаллической решетки не становится достаточной ($E(\Delta d/d) > 7\%$), чтобы произошло двойникование (рис. 4) [11]. После образования плоскости двойникования (когерентной границы двойника) первые моноатомные слои (111) двойника растут более чистыми от включенных примесей, чем последующие слои (111). Этим можно объяснить анизотропию величины d_{111} в параллельном и перпендикулярном направлении к когерентной границе двойника и размытость рефлексов на электронограммах «на просвет». Наличие на поверхности пленки микробугорков (выходов когерентных границ двойников с увеличенным межплоскостным расстоянием d_{110}) является

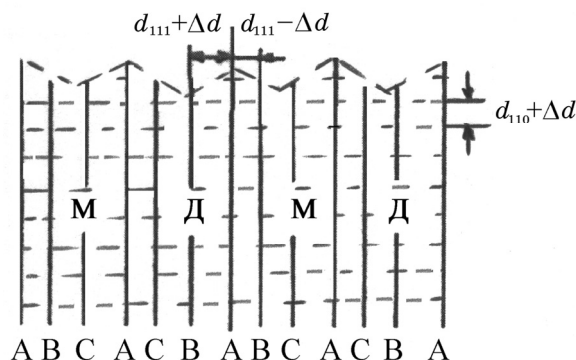


Рис. 4. Изменение межплоскостных расстояний в кристаллите с ГЦК-решеткой на границе матрицы (М) и двойника (Д), $\Delta d \cong 7,5\%$.

основной причиной раздвоения текстурного максимума на линии (220) электронограммы, так как при электронографической съемке «на отражение» дифракция электронов происходит преимущественно на выступающих участках образца.

Таким образом, при текстуре [110] и небольших значениях плотности тока осаждения ($i_k \approx 15$ мА/см²) в результате двойникования между срастающимися кристаллитами образуются переходные слои «кристаллит–кристаллит», состоящие из повышенной концентрации ДУ, дислокаций и адсорбированных частиц примесей (рис. 1, з). При увеличении плотности тока осаждения ($i_k > 15$ мА/см²) относительная скорость адсорбции примесей уменьшается, что способствует сквозному росту плоскостей двойникования, переходные слои «кристаллит–кристаллит» исчезают и на катоде могут формироваться дендриты [15].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Ильюшенко, М. У. Шелег, А. В. Болтушкин, *Электролитически осажденные магнитные пленки* (Минск: Наука и техника: 1979).
2. Ю. М. Полукаров, З. В. Семенова, *Электрохимия*, **2**, № 2: 184 (1981).
3. Н. И. Чухрай, О. В. Саяпина, Н. Я. Коварский, *Стохастические методы исследования на физико-машинных комплексах магнитных пленок и фольг* (Владивосток: 1981).
4. Ю. И. Созин, *ФММ*, **9**: 892 (1960).
5. Т. А. Точицкий, А. В. Болтушкин, *Поверхность*, **12**: 119 (1991).
6. С. М. Кочергин, А. В. Леонтьев, *Образование текстур при электрокристаллизации металлов* (Москва: Металлургия: 1974).
7. А. В. Болтушкин, Т. А. Точицкий, *Электрохимия*, **26**: 486 (1990).
8. Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк, *Электролитически осажденные наноструктуры* (Минск: Изд. центр БГУ: 2002).
9. К. С. Раджукеле, Ю. Ю. Матулис, *Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б*, **4** (53): 9 (1966).
10. Н. А. Пангаров, *Рост кристаллов* (Москва: Наука: 1974).
11. Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк, *Двойникование в наноструктурных пленках и нанопроволоках* (Минск: Изд. центр БГУ: 2009).
12. Дж. Бокрис, А. В. Дамьянович, *Современные аспекты электрохимии* (Москва: Мир: 1967).
13. Л. Н. Степанова, Н. Н. Шефтал, *Рост кристаллов* (Москва: Наука: 1972).
14. Б. Хонигман, *Рост и форма кристаллов* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1961).
15. И. Б. Мурашова, Т. Н. Тишкина, А. В. Помосов, *Электрохимия*, **22**, № 7: 867 (1986).