

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Нуклеация и рост кластеров металлов при электрохимической кристаллизации

Ю.Д. Гамбург

*В обзоре рассмотрены основные стороны процесса образования кристаллических зародышей (нуклеации) при электрокристаллизации металлов и изложено современное состояние теории и эксперимента в данной области. Подчеркивается, что электрохимическое выделение металлов является как полезной модельной системой, так и быстро развивающимся методом получения новых материалов. Изложены теоретические положения, относящиеся к термодинамике нуклеации и кинетике образования и роста отдельных кристаллов и массовой кристаллизации с учётом диффузионных ограничений и процессов перекрытия при дальнейшем росте кластеров. Кратко рассмотрены методы электрохимических и структурных исследований, а также результаты изучения электрохимического зародышеобразования и роста ряда металлов на поверхностях различной природы.*

**Ключевые слова:** нуклеация, кристаллизация, электрохимия, металлы

PACS numbers: 64.60.Q–, 64.70.–p

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.12.040073>

## Содержание

1. Введение (615).
  2. Энергия образования кластеров и их размеры. Термодинамика нуклеации (616).
  3. Гетерогенная нуклеация (618).
  4. Двумерная нуклеация и атомистический подход к термодинамике процесса (619).
  5. Кинетика нуклеации (621).
  6. Частоты присоединения атомов к кластерам и отщепления от них (623).
  7. Нестационарная нуклеация (624).
  8. Атомистический подход к кинетике процесса нуклеации (624).
  9. Кинетика роста единичного полусферического кластера (626).
  10. Массовая кристаллизация без перекрытия и с перекрытием (627).
  11. Электрохимические и структурные методы, применяемые при изучении нуклеации (630).
  12. Исследования процессов электрохимического зарождения и ранних стадий роста кристаллов различных металлов (633).
  13. Заключение (636).
- Список литературы (636).

## 1. Введение

Фазовые переходы, сопровождаемые образованием конденсированной фазы, т.е. кристаллизация (из жидкости или пара) либо конденсация пара, представляют собой значительный интерес как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Сюда примыкают и химические процессы такого типа (т.е. такие, в которых химическая реакция сопровождается фазовым переходом). При этом значение имеют как термодинамическая, так и кинетическая сторона вопроса.

Уже в первой половине прошлого века были установлены основные факторы, влияющие на кристаллизацию и конденсацию и найдены фундаментальные зависимости, характеризующие энергетику и скорость этих процессов. Достаточно упомянуть имена Дж. Гиббса, М. Фольмера, И. Странского, Я. Френкеля и Я. Зельдовича, которые в основном и создали достаточно полную классическую картину подобных фазовых переходов.

Основные результаты, достигнутые на тот момент, довольно подробно изложены в обзоре И. Странского и Р. Кашиева, опубликованном в 1939 г. в УФН [1]. Ещё более полная информация содержится в монографии М. Фольмера [2], опубликованной тогда же. В какой-то степени настоящий обзор показывает прогресс в данной области за прошедшие десятилетия.

Очень сильная зависимость кинетики фазовых переходов от таких факторов как пересыщение, переохлаждение, вообще температура и концентрация, а также от свойств поверхности (например, наличие адсорбции, резко изменяющей поверхностную энергию) во многих случаях не позволяет с достаточной точностью (хотя бы до порядка величины) прогнозировать протекание этих

Ю.Д. Гамбург

Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп. 31, корп. 4, 119971 Москва,  
Российская Федерация  
E-mail: gamb@list.ru

Статья поступила 1 октября 2025 г.,  
после доработки 14 декабря 2025 г.

процессов в конкретных системах. В связи с этим значительную роль играет создание тех или иных модельных систем. По нашему мнению, одной из наилучших модельных систем в данном случае является электрохимическая кристаллизация или конденсация, т.е. образование твёрдого (реже жидкого — ртуть, галлий, амальгамы и галламы) металла, а иногда также и оксидов, в результате электрохимического процесса на границе раствора (расплава) с поверхностью электропроводного материала — чужеродного или того же, что выделяемый. Речь идёт о тех же процессах, которые имеют место при нанесении гальванических покрытий или при электрометаллургическом выделении металла.

Объясним, почему это так. Действительно, в случае электрохимического процесса оказывается возможным с высокой точностью регулировать величину главного фактора, влияющего на эти процессы, а именно пересыщения (в широком смысле этого слова). Роль пересыщения в таких системах играет смещение электродного потенциала от его равновесной величины, которое в электрохимии называют перенапряжением. Перенапряжение можно измерять с точностью примерно до  $10^{-4}$  В (точнее не позволяют некоторые особенности электрохимических систем). Это очень высокая точность на фоне тех перенапряжений, которые используются в реальных случаях (обычно порядка 0,1 В). Одновременно возможен точный контроль температуры, концентраций веществ в растворе (расплаве), и, самое главное, — скорости процесса, которая измеряется непосредственно величиной проходящего через систему электрического тока (за исключением нескольких первых миллисекунд, когда часть электричества уходит на изменение заряда двойного слоя на фазовой границе, но это нетрудно учесть).

Таким образом, в электрохимических системах главное в измерениях сводится к снятию вольтамперных характеристик и изучению зависимостей ток–время и потенциал–время. Не менее важно то, что одновременно производится мониторинг происходящего на самой поверхности (например, наблюдение числа, размеров, формы и состава образованных кристаллических зародышей) — с помощью туннельной или растровой электронной микроскопии и других современных физических методов, например, [3–5]. Так, с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии стало возможным исследование наночастиц *in situ* и получение подробной информации о росте наночастиц в растворах, а УФ-спектроскопия — это распространённый метод определения размера квантовых точек, что также имеет прямое отношение к материалу настоящего обзора.

Все перечисленные выше методы контроля — как электрохимические, так и структурные — равным образом имеют значение и при электрохимическом синтезе разнообразных наноструктур из металлов и сплавов — нанопроволочек, нанотрубок, наноразмерных порошков и т.д., которые находят все более широкое применение в современной технологии. Среди существующих методов наноразмерной 3D-печати электрохимические аддитивные технологии являются перспективными, поскольку позволяют достаточно просто получать нужные объекты, обеспечивая высокую степень контроля над их морфологией и простое управление их составом, не говоря о том, что основным объектом в этой технике являются не просто мелкие частицы вещества, а отдельные ионы.

Нормой современного уровня выполнения исследований в данной области стало использование *хорошо охарактеризованных низкоиндексных (в том числе бездислокационных) или, наоборот, высокоиндексных граней монокристаллов*, имеющих, наряду с определёнными кристаллографическими направлениями, микро- и наноступени (в том числе моноатомные) и изломы на них [6–9]. Это в настоящее время можно считать первым, основным направлением. Наряду с этим, вторым не менее важным направлением является нуклеация твёрдых металлов на инородной (нередко бесструктурной) поверхности, например, на стеклогуглероде (такую поверхность иногда неверно считают "инертной"). Наконец, по-прежнему остаётся актуальным третье направление: исследование образования зародышей жидкой ртути на поверхности, например, окисленного платинового электрода, с чего и начались эти исследования [10]. Тот факт, что поверхность платины покрыта тонким слоем оксида, ослабляет взаимодействие выделяемой металлической ртути с металлом основы, что приближает процесс к гомогенному, а жидкое состояние кластеров делает его ближе к классической картине образования сферического зародыша.

Таким образом, электрохимическая кристаллизация является хорошей модельной системой, помимо многих важнейших прикладных технологий, таких как электрические соединения в полупроводниковых чипах [11], тонкоплёночные магнитные датчики [12] и генераторы магнитного поля на наноуровне [13], термоэлектрические материалы и наноструктуры [14], а также наноструктуры для фотоэлектрических систем и преобразования энергии [15–18]. В этот список необходимо добавить аккумуляторные (в том числе литий-ионные и натрий-ионные) батареи, топливные элементы, электрокаталитические электроды для производства водорода и других продуктов, электрохимические сенсоры, нанопроволоки и многое другое.

За последние примерно 30 лет (главным образом за последние 10 лет) в США, Европе, Китае, России и других странах во всех этих областях эксперимента, а также в теории, получен ряд существенно новых результатов, позволяющих уточнить, а нередко и пересмотреть существовавшие взгляды. Количество ежегодно публикуемых работ в области электрокристаллизации за это время возросло (по данным Web of Science) примерно с одной тысячи до восьми тысяч. В данном обзоре рассмотрена лишь небольшая часть из этих публикаций — важнейшие результаты более 160 современных работ, с привлечением и несколько более ранних основополагающих исследований.

## 2. Энергия образования кластеров и их размеры. Термодинамика нуклеации

Классическая теория нуклеации прежде всего постулирует, что изменение энергии (в Дж) при образовании трёхмерного кластера новой фазы внутри гомогенной материнской фазы можно представить в форме алгебраической суммы двух независимых частей, поверхностной и объёмной:

$$\Delta G = \sigma S - \frac{\Delta\mu V}{V_m} = 4\pi r^2 \sigma - \left(\frac{4\pi}{3}\right) r^3 \frac{\Delta\mu}{V_m}. \quad (1)$$

где  $S$  и  $V$  — площадь поверхности и объём кластера,  $r$  — его радиус,  $V_m$  — молярный объём металла,  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия,  $\Delta\mu$  — изменение химического потенциала при фазовом переходе. Очевидно, что эта формула относится к достаточно большому кластеру, к которому применимо понятие поверхности (объём же всегда равен сумме объёмов атомов), а также к однородной поверхности ( $\sigma = \text{const}$ ).

Эта формула относится также к образованию жидкой капли (ртуть) на несмачиваемой ею поверхности.

Изменение химического потенциала  $\Delta\mu$ , которое обычно записывают как  $\Delta\mu = RT \ln S$  (где  $S$  — не энтропия, а пересыщение либо переохлаждение), при электрохимическом процессе составляет  $zF\eta$ , а в пересчёте на один атом  $ze\eta$ . Здесь  $F$  — число Фарадея,  $z$  — число электронов, передаваемых при единичном акте присоединения одной частицы (часто называемой в данном случае мономером) к кластеру,  $e$  — абсолютная величина заряда электрона,  $\eta$  — перенапряжение. Перенапряжение — это смещение электрического потенциала электрода по сравнению с его равновесной величиной (при которой наблюдаемый ток равен нулю). Существенно то, как связана величина перенапряжения, входящего в эту формулу, с величиной экспериментально измеренного перенапряжения, обычно составляющего от нескольких милливольт до десятых долей вольта. Об этом будет сказано ниже. Во всём дальнейшем тексте перенапряжение выделения металла для удобства считается положительным, т.е. берётся по абсолютной величине. Положительной считается и величина тока.

Дифференцирование  $\Delta G$  по  $r$  (в предположении  $\sigma = \text{const}$ ) показывает, что максимум затраченной энергии достигается при радиусе кластера, равном  $r = r_c = 2\sigma V_m / \Delta\mu = 2\sigma v / ze\eta$  ( $v$  — объём, приходящийся на один атом в зародыше).

Кластер этого размера называется критическим зародышем. Его объём равен

$$V_c = \left(\frac{32\pi}{3}\right) \sigma^3 \left(\frac{V_m}{\Delta\mu}\right)^3, \quad (2)$$

а соответствующая величина  $\Delta G_c$

$$\Delta G_c = \left(\frac{16\pi}{3}\right) \sigma^3 \left(\frac{V_m}{\Delta\mu}\right)^2, \quad (3)$$

Индекс "с" означает "критический". Критический зародыш находится в термодинамическом равновесии с окружающей его фазой, т.е. средняя скорость его роста равна нулю.

Все изложенные факты можно считать хрестоматийными, они изложены, например, в [19]. К этому можно добавить, что в последнее время стали использовать, наряду с критическим зародышем, также понятие об устойчивом кластере [20], у которого слагаемые в правой части уравнения (1) равны по модулю:  $\Delta G = 0$ . Радиус такого кластера в 1,5 раза больше  $r_c$ , а число частиц в нём примерно в 3,4 раза больше. Данное понятие удобно с той точки зрения, что именно такие кластеры являются минимальными из тех, которые с высокой вероятностью продолжают свой рост и их в дальнейшем можно сравнительно легко экспериментально обнаружить; этот аспект специально рассмотрен ниже.

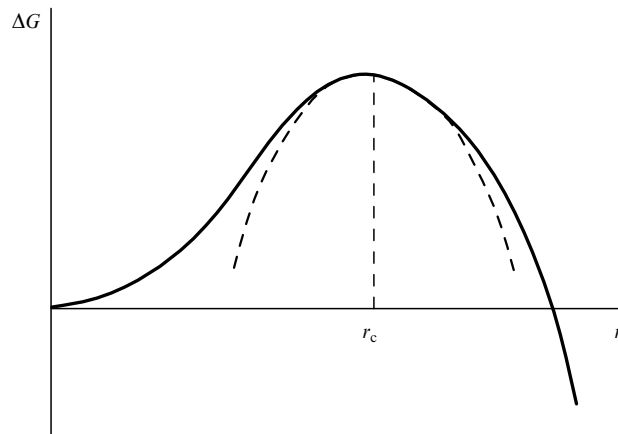


Рис. 1. Зависимость энергии образования  $\Delta G$  трёхмерного зародыша от его радиуса  $r$ . Пунктиром показана параболическая аппроксимация в области зародыша критического размера  $r_c$ .

Менее известно, что зависимость  $\Delta G_c$  от  $r$  в окрестности точки  $r_c$  аппроксимируется как

$$\Delta G_c = \left(\frac{4\pi}{3}\right) r_c^2 \sigma - 4\pi \sigma (r - r_c)^2. \quad (4)$$

Это (рис. 1) очень удобная для расчётов параболическая аппроксимация [21]. Кроме того, данное приближение показывает, что свободную энергию нуклеации можно представить в виде некоторого степенного разложения по параметру порядка  $(r - r_c)^2 / r_c^2$ , не прибегая к её разделению на объёмную и поверхностную части. Это важно для сопоставления излагаемой классической теории нуклеации с более поздними моделями [22, 23]. В таком разложении коэффициенты будут зависеть от конкретных термодинамических условий (температуры, пересыщения и др.).

В общем случае  $\sigma$  зависит от кристаллографических индексов соответствующей грани. Знание этой зависимости позволяет вычислить равновесную форму кристалла из условия минимума суммарной поверхностной энергии. Решение этой задачи [24] приводит к хорошо известному правилу Вульфа:  $h_i = \text{const} = 2\sigma_i V_m / \Delta\mu$ , где  $\sigma_i$  — это поверхностная энергия  $i$ -й грани, а  $h_i$  — расстояние от неё до некоторой характерной точки внутри кристалла, называемой его центром. Равновесная форма кристалла состоит из набора плоских поверхностей с низкими индексами Миллера. Площади этих граней резко уменьшаются с увеличением индексов, и равновесная форма, наряду с плоскими гранями, содержит сопрягающие их закругления [24]. Равновесная форма отличается от реальной формы растущего кристалла: последняя определяется соотношением не между энергиями, а между скоростями роста граней.

Уравнения (2)–(4) остаются справедливыми и для ограниченнх кристаллов, но при других значениях численного коэффициента, который зависит от типа огранки. В общем случае, если  $\sigma$  считать постоянной или усреднённой величиной, то коэффициент в уравнении (2) равен  $B = 8S^3 / (27V^2)$  и зависит только от формы кластера.

Заметим, что  $\Delta G_c = V_c \Delta\mu / (2V_m) = \sigma S_c / 3$ ; здесь  $S_c$  — суммарная площадь поверхности критического кластера. Эти выражения имеют весьма общее значение. Они показывают, что затрата энергии (энергетический

барьер) при нуклеации составляет половину её выигрыша за счёт уменьшения химического потенциала или треть от энергии, затраченной на образование фазовой границы. Это справедливо для достаточно крупного кластера.

Почти всё вышеизложенное было известно ещё в 1920-е годы. Но тогда ещё не знали, что при электрокристаллизации критические кластеры довольно малы. А в этом случае следует пользоваться не их размерами, а количеством атомов в кластерах  $g$ .

Количество атомов в критическом зародыше  $g_c$  равно отношению его объёма  $V_c$  к объёму одного атома  $v = V_c N_A / V_m$ , что даёт

$$g_c = \left( \frac{32\pi}{3} \right) \frac{(\sigma v^{2/3} e^{-1})^3}{(z\eta)^3} = \left( \frac{32\pi}{3} \right) \frac{\gamma^3}{(z\eta)^3}, \quad (5)$$

где  $\gamma = \sigma v^{2/3} / e$ . Величина  $\gamma$  является характеристикой данного металла и выражается в вольтах. Численные значения  $\gamma$  для различных металлов при температуре около 300 К оставляют [25] от 0,27–0,30 В (для легкоплавких металлов) до 0,94–0,98 В (вольфрам, рений). Для большинства металлов  $\gamma \approx 0,4–0,6$  В. Интересно отметить, что усреднённая величина перенапряжения, при котором образуются плотные кристаллические слои металлов из ионов с зарядом  $z = 2$  (таких большинство среди металлов, выделяемых электрохимически) при их осаждении из растворов простых (некомплексных) солей составляет около  $\gamma/2$ .

Приведём также соотношение между  $g_c$  и энергией критического зародыша:

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} z\eta g_c = \left( \frac{16\pi}{3} \right) \frac{\sigma^3 v^2}{(z\eta)^2}. \quad (6)$$

Коэффициент  $1/2$  здесь является точным и не зависит от формы зародыша и всех других условий, таких как природа металла, потенциал электрода, температура, присутствие инородной подложки и т.д.

### 3. Гетерогенная нуклеация

Всё, что сказано выше, описывает ситуацию гомогенной нуклеации внутри материнской фазы, что реально почти никогда не наблюдается при электрокристаллизации и может рассматриваться только как идеализированная модель. На деле имеет место гетерогенное образование зародышей на некоторой межфазной границе.

В присутствии любых активных центров (поверхностей, примесей, пузырьков, капель и т.д.) потенциальный барьер  $\Delta G_c$  уменьшается, причём, в отличие от гомогенного зародышеобразования, зародыши не имеют сферической формы, а представляют собой сегменты, образующие краевой угол  $\alpha$  с подложкой. Объём их уменьшен, поверхность также уменьшена. Поэтому в формулу для гомогенной нуклеации вводится поправочный множитель  $\Phi$ . Этот множитель фактически обусловлен более значительными силами взаимодействия частиц с переносными активными центрами, чем с остальной поверхностью кластера.

Кластер в случае жидкости приобретает форму сферического сегмента, имеющего общую круговую границу с инородной подложкой; её радиус равен  $r \sin \alpha$ , где  $\alpha$  — краевой угол. Как следует из простой геометрии,

объём такого кластера равен

$$V_{\text{het}} = \left( \frac{\pi r^3}{3} \right) (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) = V_{\text{hom}} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right), \quad (7)$$

где  $V_{\text{hom}} = (4\pi/3)r^3$  — объём соответствующей сферы. Множитель в скобках всегда меньше единицы. Выражение, аналогичное (7), справедливо и для энергии Гиббса критического кластера такой же формы:  $(\Delta G_c)_{\text{het}} = (\Delta G_c)_{\text{hom}} (1/2 - 3/4 \cos \alpha + 1/4 \cos^3 \alpha)$ .

Таким образом, все различие случаев гомогенной и гетерогенной нуклеации в термодинамике описывается единственным множителем  $\Phi < 1$ :  $\Phi = V_{\text{het}}/V_{\text{hom}} = g_{\text{het}}/g_{\text{hom}}$ .

Число атомов в критическом зародыше может оказаться, скажем, в 10 раз меньше (если  $\Phi = 0,1$ ). Выполненные на нынешний момент эксперименты, однако, в подавляющем своём большинстве указывают на ещё меньшее количество атомов в критических зародышах.

Если вместо значения краевого угла  $\alpha$  использовать величину энергии адгезии  $\sigma_s$ , а также обозначить  $\Delta\sigma = 2\sigma - \sigma_s$ , то в этих обозначениях  $\Phi = \Delta\sigma/2\sigma = 1 - \sigma/2\sigma$ , и тогда для кластера в виде многогранника можно записать [26], пользуясь введённым выше коэффициентом  $B$ :

$$\Delta G_{\text{het}} \approx \frac{1}{4} \frac{B\sigma^2 \Delta\sigma V_m^2}{(zF\eta)^2} = \frac{1}{4} \frac{B\sigma^2 \Delta\sigma v^2}{(z\eta)^2},$$

$$g_c \approx \frac{1}{2} \frac{Bv^2 \sigma^2 \Delta\sigma}{(z\eta)^3}. \quad (8)$$

Итак, переход от гомогенно образованного сферического зародыша к зародышу на поверхности привёл к фактической замене  $\sigma^3$  на меньшее по величине произведение  $\sigma^2(\sigma - 1/2\sigma_s)$ , в котором учитывается адгезия материала зародыша к этой поверхности.

При пользовании числом атомов в зародыше вместо его размера аппроксимирующее выражение (4) приобретает вид

$$\Delta G_3 = \Delta G_c - \left( \frac{z\eta}{6g_c} \right) (g - g_c)^2. \quad (9)$$

Итак, число атомов в трёхмерном зародыше обратно пропорционально третьей, а энергия его образования — второй степени перенапряжения. Далее мы можем для удобства расчётов перейти от атомного объёма  $v$  к площади поверхности соприкосновения одного атома зародыша с основой  $s$ . Считая грубо приближенно  $s \approx v^{2/3}$ , с точностью порядка 10 %

$$g_c \approx \frac{1}{2} \frac{Bs^3 \sigma^2 \Delta\sigma}{(z\eta)^3}. \quad (10)$$

Приведём без вывода ещё одно довольно общее уравнение для количества атомов в критическом зародыше:

$$g_c = -(ze)^{-1} \frac{d(\Delta G_c)}{d\eta}. \quad (11)$$

Это уравнение, полученное из совершенно иных предпосылок, иногда называют теоремой нуклеации, которая сформулирована Кащевым и Окстоби [27]. Теорема

нуклеации очень ценна для экспериментаторов, поскольку позволяет по экспериментальным данным дать разумную оценку величины  $g_c$ .

Перенапряжение, входящее во все уравнения данного раздела, является отклонением от равновесного потенциала только для той точки поверхности, где происходит нуклеация. Это означает, что в экспериментально измеренные величины электрических потенциалов следует ввести поправки двоякого типа: 1) на изменение концентрации разряжаемого иона в граничащей с кластером зоне раствора или расплава (так называемая концентрационная поляризация, описываемая уравнением Нернста) и 2) на омическое падение напряжения в жидкой фазе. В реальных условиях при одинаковом общем потенциале всего электрода компоненты суммарного перенапряжения могут быть разными в разных точках поверхности, поэтому кристаллизационное перенапряжение (которое и входит в записанные выше уравнения) может изменяться от точки к точке. Если же кластер образуется не путём непосредственного разряда из раствора (расплава), а из адсорбированной на поверхности частицы (ад-иона), то необходимо вычесть и перенапряжение образования этого ад-иона, связанное с частичным переносом заряда. Поэтому при теоретическом рассмотрении процессов нуклеации принято отдельно рассматривать случаи прямого разряда в местах роста и поверхностной диффузии. Эта традиция восходит ещё к ранним работам [28 – 31].

#### 4. Двумерная нуклеация и атомистический подход к термодинамике процесса

Двумерные кластеры образуются при высокой энергии адгезии и в особенности при образовании на собственной подложке. Но в самом общем случае критический кластер всегда тем меньше, чем выше перенапряжение, и при достаточном перенапряжении всегда становится двумерным [32].

Изменение объёмной части энергии в этом случае равно  $\Delta\mu V/V_m = \pi r^2 a \Delta\mu/V_m$ , где  $a$  — размер атома. В то же время изменение поверхностной энергии составляет  $\pi r^2 \Delta\sigma = \pi r^2 (2\sigma - \sigma_s)$  вследствие замены границы подложка — раствор на границу кластер — раствор. Следует добавить и третьё слагаемое — краевую энергию периметра зародыша, равную  $2\pi r a \sigma$ . В итоге для энергии двумерного кластера  $\Delta G_2$  получается

$$\Delta G_2 = -\frac{\pi r^2 a \Delta\mu}{V_m} + \pi r^2 \Delta\sigma + 2\pi r a \sigma. \tag{12}$$

Относительно последнего слагаемого нужно заметить, что его следовало бы учитывать и при гетерогенной трёхмерной нуклеации, но в последнем случае этот вклад, как правило, пренебрежимо мал.

Далее находят площадь критического двумерного зародыша, число атомов в нём  $g_c$  и энергию его образования. Эти величины обычно выражают, как сделано выше, используя величину площади  $s$ , занимаемой на поверхности одним атомом, и перенапряжение  $\eta$ . Количество атомов в двумерном зародыше равно

$$g_c \approx \frac{2,4 s^2 \sigma^2}{[ze\eta - s(2\sigma - \sigma_s)]^2}. \tag{13}$$

Случай  $2\sigma - \sigma_s = 0$  соответствует кристаллизации на собственной подложке; тогда формула приобретает простейший вид  $g_c = 2,4 s^2 \sigma^2 / (ze\eta)^2$ . Численный коэффициент зависит от кристаллографических граней основы и кластера и может изменяться в пределах полутора раз в обе стороны.

Следовательно, при возрастании перенапряжения величина  $g_c$  монотонно уменьшается (переходя в области малых размеров от кубической зависимости к квадратичной), и при некотором  $\eta = \eta(1)$  становится равной единице. При более высоких перенапряжениях кристаллизация идёт без образования зародышей: всякий вновь образованный атом металла становится зародышем. В этих условиях пользование величинами  $\sigma$  и  $\sigma_s$  становится некорректным, вместо этого следует вводить величины энергий связи атомов  $\psi$  друг с другом и с подложкой. Однако, чтобы не усложнять текста, оставим прежние обозначения с учётом того, что величины несколько изменяются в случае объектов атомарного масштаба. Произведение  $s\sigma$  — это удельная поверхностная энергия в расчёте на 1 атом поверхности.

Приравняв в (13) величину  $g_c$  единице, получаем

$$\eta(1) \approx \frac{s(3,5\sigma - \sigma_s)}{(ze)}. \tag{14}$$

Эта величина имеет порядок одного вольта. При средней величине  $\sigma_s$ , равной  $\sigma$ ,  $\eta(1)$  составляет, таким образом,  $2,5s\sigma/(ze)$ . Очевидно, что коэффициенты в (13), (14) несколько меняются в зависимости от кристаллографических особенностей субстрата и кластера.

Формула (14) позволяет найти перенапряжения, соответствующие образованию зародышей из нескольких частиц (пока они все соприкасаются с поверхностью раздела фаз). Так, зародыш из трёх частиц возникает при перенапряжении, равном  $\eta(3) \approx s(2,9\sigma - \sigma_s)/(ze)$ .

Существенно, что в случае учёта адгезии даже нулевому перенапряжению соответствует не бесконечно большой критический зародыш, а  $g_c = 2,4(\sigma/\Delta\sigma)^2$ . Это говорит о возможности образования зародышей при потенциалах положительнее равновесного, т.е. при отрицательном перенапряжении, или при *недонапряжении*. Данное явление, действительно, имеет место. Недонапряжение может достигать  $|\eta| = s(2\sigma - \sigma_s)/(ze)$ . Как экспериментально установлено, эта величина хорошо коррелирует с разностью величин работ выхода электронов из металлов основы и кластера (примерно равна полуразности работ выхода). Это вполне закономерно, так как взаимная адгезия металлов (а также коэффициент трения между ними) безусловно связана с работами выхода. Достаточно полно и количественно данная корреляция, по-видимому, не обсуждалась.

Осаждение при недонапряжении, или, как принято говорить и писать в электрохимии, осаждение в области UPD (underpotential deposition), или *дофазовое осаждение*, характерно не только для выделения металлов на чужеродной подложке, но и для электроосаждения компонентов электролитических сплавов, и в настоящее время интенсивно изучается.

Таковы размеры критических зародышей и изменения энергии при их образовании, возникновении. Возникает вопрос, как должен измениться этот размер, чтобы можно было считать, что кластер растёт уже по законам макрокинетики? Очевидно, что такой кластер должен быть существенно более крупным, так как критический

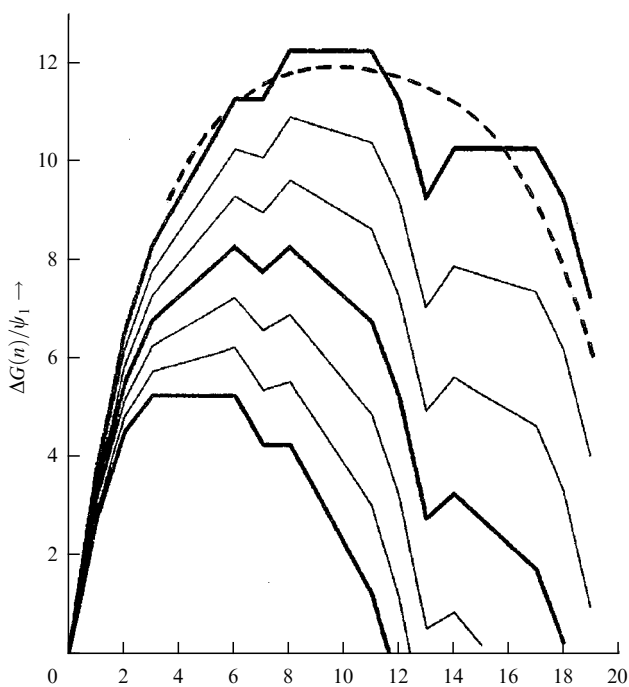


Рис. 2. Расчётные зависимости энергии образования зародыша от числа атомов в нём (т.е.  $\Delta G(n)$ , вплоть до  $n = 19$  атомов) по данным [19, 34]. Эта энергия показана в виде отношения к энергии связи атомов в зародыше между собой  $\psi_1$ . Приведены кривые для перенапряжений, соответствующих величинам  $\eta$  от  $2\psi_1/ze$  (верхняя ломаная линия) до  $3\psi_1/ze$  (нижняя ломаная). Пунктиром показан результат расчёта для непрерывной модели при  $\eta = 2\psi_1/ze$ .

кластер в среднем имеет нулевую скорость роста. В первом приближении в качестве макрокластера можно принять упомянутый выше кластер  $r = 1,5r_c$ , для которого  $\Delta G = 0$ .

Вообще говоря, тот факт, что при достаточно высоких перенапряжениях количество атомов в критическом зародыше  $g_c$  становится малым, требует изменения подхода к данному предмету, так как величины  $\sigma$ ,  $\Delta\sigma$ , а также  $\Delta\mu$  в атомарном масштабе теряют свой обычный смысл. В этих условиях следует выражать перечисленные величины через межатомные взаимодействия и рассчитывать общие энергии, соответствующие различным конфигурациям кластеров. Дополнительно к этому необходимо учитывать взаимодействие не только с ближайшими, но и со следующими соседями.

Выполненные расчёты [33, 34] показали, что изложенные выше результаты остаются в основных чертах справедливыми вплоть до самых мелких кластеров с коррекцией численных коэффициентов в основных уравнениях на вариации энергетических характеристик кластеров, в связи с изменениями их формы. Так, сверхкритический кластер из 14 атомов имеет более высокую энергию, чем кластер из 13 атомов (так как последний имеет завершённую "магическую" структуру (оболочка из 12 атомов вокруг одного)). На рисунке 2 показаны расчётные величины энергий образования кластеров из 2–19 атомов (ломаные линии) и гладкая кривая, соответствующая вышеприведённому традиционному расчёту.

Атомистическое приближение более важно при рассмотрении кинетики, а не термодинамики нуклеации; в этой области оно приводит к более существенным изменениям теории.

Принято считать, что когда площадь поверхности, размер и объём кластеров выражены через число атомов в них  $g$ , то объём пропорционален  $g$ , а поверхность и радиус пропорциональны соответственно  $g^{2/3}$  и  $g^{1/3}$ . Но это верно только в отношении достаточно больших кластеров [35]. В переходной области от двумерных кластеров из нескольких атомов к более крупным трёхмерным кластерам (с примерно одинаковыми размерами в трёх измерениях) если кластер содержит  $g$  атомов или молекул, то число атомов или молекул, принадлежащих его поверхности, не равно  $g_s = \text{const } g^{2/3}$ , как в случае крупных объектов, но близко к  $5g^{2/3} - 8g^{1/3}$  или, точнее,

$$g_s = Ag^{2/3} - \left(\frac{A^2}{3}\right)g^{1/3} + B,$$

где  $A$  от 4,5 до 6,5, в зависимости от формы и типа упаковки кластера, а  $B$  составляет несколько единиц; для кубического кластера  $A = 6$  и  $B = 6$ . Эта формула, видимо, впервые в мировой литературе приведена в [36].

В той же работе показано, что в случае сферических кластеров

$$g_s \approx 4,836g^{2/3} - 7,795g^{1/3} + \frac{4\pi}{3}.$$

При  $g \rightarrow \infty$  эта формула переходит в обычное для сферы предельное выражение  $g_s = 4,836g^{2/3}$ . В случае же "магических кластеров", которые получаются добавлением слоёв к простейшему объекту, состоящему из 13 сферических частиц (двенадцать вокруг одной центральной), число поверхностных атомов на несколько процентов меньше, и для первых 25 оболочек ближе соответствует выражению

$$g_s(\text{магич}) = 4,54g^{2/3} - 7,38g^{1/3} + 4.$$

В соответствии с классической теорией нуклеации, необходимо найти такой размер кластера, при котором проходит через экстремум величина  $\Delta G = g\Delta\mu - g_s\sigma$ . Здесь  $\Delta\mu$  — изменение химического потенциала в пересчёте на один атом всего объёма. Подставляя сюда выражение для  $g_s$ , получаем

$$g\Delta\mu = \left(4,836g^{2/3} - 7,795g^{1/3} + \frac{4\pi}{3}\right)\sigma, \quad (15)$$

и, дифференцируя по  $g$ , получаем для количества атомов  $g_c$  в критическом зародыше

$$3,224(g_c)^{-1/3} - 2,599(g_c)^{-2/3} = \frac{\Delta\mu}{\sigma}, \quad (16)$$

что представляет собой квадратное уравнение относительно  $(g_c)^{-1/3}$ . Точное решение в пересчёте на  $g_c$  имеет следующий вид:

$$g_c = \left(\frac{4\pi C^3}{3}\right), \quad (17)$$

где  $C = 1/[1 - (1 - \Delta\mu/\sigma)^{1/2}]$ .

Таково количество атомов в критическом зародыше, соответствующем изменению химического потенциала  $\Delta\mu$ . Можно видеть, что уравнение (17) теряет смысл при  $\Delta\mu > \sigma$ , или  $\eta > \sigma/(ze)$ , т.е. при столь высоких перенапряжениях критические зародыши не существуют. Это более сильное условие, чем (14).

Очевидно, что при  $\Delta\mu \ll \sigma\tau$  формула переходит в обычную форму  $g_c = (32\pi/3)(\sigma\tau/\Delta\mu)^3$ . Но при более высоких  $\Delta\mu$  формула (17) даёт, как показано в [37], существенно меньшие количества атомов в критическом зародыше, чем (5).

Итак, резкого ускорения нуклеации (в связи с малым размером критических кластеров) следует ожидать при условиях, когда  $\Delta\mu/\sigma\tau > 0,7$ , т.е. примерно при  $g_c < 50$ . При этом более 70% атомов находятся на поверхности и, как мы отметили выше, понятие поверхностной энергии меняет свой физический смысл, переходя в энергию ненасыщенных связей, но мало изменяет свою величину, выраженную в Дж м<sup>-2</sup>. Интересно, что, если зависимость  $g_c(\eta)$  в этих условиях попытаться аппроксимировать как степенную, как в формуле (10), то показатель степени при перенапряжении окажется много выше 3 (ближе к 5). Это вполне соответствует многочисленным опытным данным об очень резком возрастании скорости нуклеации в определённой области пересыщений.

Последнее, что необходимо отметить в связи с энергетикой нуклеации, это тот факт, что в случае достаточно крупных кластеров *не существует резкой границы между поверхностью кластера и объёмом* [38]. Это можно учесть двумя способами: 1) вводя зависимость поверхностной энергии от размера кластера и 2) рассматривая 2–3 поверхностных слоя с постепенно уменьшающейся поверхностной энергией. Оба эти метода эквивалентны и приводят лишь к изменениям коэффициента в формуле (17). Можно также отказаться от классического подхода в пользу теорий типа Кана – Хилларда [22, 39].

## 5. Кинетика нуклеации

Впервые вопрос о вычислении скорости образования зародышей (в условиях некоторого заданного отклонения от равновесия) количественно был рассмотрен Фольмером [40]; в данной работе он предположил, что количество кластеров  $J$ , в единицу времени преодолевающих критический размер (т.е. поток кластеров, так как рассматривается как бы их перемещение в пространстве размеров), пропорционален  $\exp(-\Delta G_c/k_B T)$ , как скорость любого процесса, связанного с преодолением соответствующего потенциального барьера. Но для оценки коэффициента пропорциональности необходимо рассмотреть элементарные процессы присоединения атомов к кластерам и отрыва атомов от них в некотором диапазоне размеров кластеров, близком к критическому размеру.

Такой расчёт выполнили Бекер и Деринг [41] и независимо Зельдович [42] (другим методом). Каждый из методов имеет свои преимущества; их современное изложение имеется в [19, 43–45].

Наиболее кратко тот же результат можно получить, пользуясь идеологией, принадлежащей Френкелю [44] и основанной на рассмотрении цепочки процессов присоединения частиц к кластеру с последующей заменой конечных приращений дифференциалами. Стоит проследить, как в этом подходе получается довольно изящный окончательный результат.

Обозначим функцию распределения кластеров по размерам как  $Z(g)$ . Эта функция в процессе кристаллизации является неравновесной. Равновесную функцию, наблюдаемую при отсутствии процесса, обозначим как  $Z_0(g)$ . Назовём кластер из  $g$  атомов  $g$ -кластером, или кластером класса  $g$  и обозначим через  $\omega_-$  частоту от-

щепления атомов от единицы его поверхности, суммарно равной  $S_g$ . Тогда поток перехода  $g$ -кластеров в класс  $(g-1)$  можно выразить как  $Z(g)S_g\omega_-$ . Аналогично, поток перехода  $(g-1)$ -кластеров в класс  $g$  равен  $Z(g-1)S_{g-1}\omega_+$ . Размерность частот  $\omega_+$  и  $\omega_-$  [1 см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>]. При неравновесном распределении  $Z(g)$  имеется некоторый разностный поток для перехода от  $(g-1)$  к  $g$ :

$$J_g = Z(g-1)S_{g-1}\omega_+ - Z(g)S_g\omega_- . \quad (18)$$

Но при равновесии все  $Z$  одинаковы, а поток равен нулю, т.е.  $Z_0(g-1)S_{g-1}\omega_+ = Z_0(g)S_g\omega_-$ . Отсюда следует, что

$$J_g = Z(g-1)S_{g-1}\omega_+ \left[ \frac{Z(g-1)}{Z_0(g-1)} - \frac{Z(g)}{Z_0(g)} \right] .$$

Таков общий поток  $J_g$  перехода из  $(g-1)$  в  $(g)$ , выраженный в 1 с<sup>-1</sup>. Аналогично можно найти поток  $J_{g+1}$  от  $(g)$  к  $(g+1)$ . Разность между этими двумя потоками равна скорости изменения количества  $g$ -кластеров:  $dZ(g)/dt = J_g - J_{g+1}$ . Для не слишком малых  $g$   $S_g \approx S_{g-1}$  и  $Z(g) \approx Z(g-1)$ . Заменяя конечные разности производными, имеем

$$J_g - J_{g+1} = -\frac{dJ}{dg} , \quad \frac{Z(g-1)}{Z_0(g-1)} - \frac{Z(g)}{Z_0(g)} = \frac{d(Z/Z_0)}{dg} . \quad (19)$$

Обозначив дополнительно  $S_{g-1}\omega_+ = D(g)$ , можно переписать уравнение (18) как

$$J_g = -D(g)Z_0(g) \frac{d}{dg} \left[ \frac{Z(g)}{Z_0(g)} \right] . \quad (20)$$

Это уравнение было впервые получено Зельдовичем [42]. Учитывая, что  $Z_0(g)$  пропорционально  $\exp(-\Delta G(g)/(k_B T))$ , а также опуская индексы, отсюда получается  $J_g = -D dZ/dg + (D/k_B T) Z \partial \Delta G / \partial g$ , и окончательно

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial g} = \frac{\partial}{\partial g} \left( D \frac{\partial Z}{\partial g} \right) + \left( \frac{1}{k_B T} \right) \frac{\partial}{\partial g} \left( D Z \frac{\partial \Delta G}{\partial g} \right) . \quad (21)$$

Получилось уравнение Фоккера – Планка; оно описывает "диффузию" кластера вдоль координатной оси его размеров  $g$ , причём величина  $D(g)$  представляет собой "коэффициент диффузии" вдоль этой оси. Это количество частиц, присоединяемых в единицу времени к кластеру класса  $g$ . Оно выражается в обратных секундах. Таким образом, переход кластеров из одного класса в другой описывается как диффузионный процесс, идущий в направлении увеличения  $g$ . Аналогия с обычной одномерной диффузией связана с тем, что в обоих процессах отдельный объект может перемещаться в двух противоположных направлениях (кластер может как принимать, так и отдавать атомы), в то время как вся система дрейфует в одном определённом направлении.

Стационарный поток возникает так. При  $g \ll g_c$  (величина потока мала по сравнению с большим числом кластеров) функция  $Z(g)$  близка к равновесной  $Z_0(g)$ , т.е.  $Z(g)/Z_0(g) \approx 1$ . Напротив, при  $g > g_c$  неравновесное распределение зародышей по размерам постоянно:  $Z(g) = \text{const}$ , так как каждый кластер продолжает свой рост. В то же время равновесная функция  $Z_0(g)$  в этой области резко возрастает вследствие уменьшения  $\Delta G$ ; поэтому в закритической области  $Z(g)/Z_0(g) \rightarrow 0$ .

Переход к закритической области от ситуации  $Z(g)/Z_0(g) \approx 1$  происходит в некотором диапазоне размеров  $\Delta g$  вблизи  $g_c$ . Если кластер находится в этих пределах, флуктуации ещё могут перевести его в докритическую область, но при  $g > g_c + 1/2\Delta g$  он уже будет расти с вероятностью, близкой к 100%. Ширина диапазона  $\Delta g$  определяется функцией  $\exp(-\Delta G(g)/k_B T)$ , которая имеет резкий максимум при  $g_c$ . Эту ширину проще всего аппроксимировать распределением Гаусса

$$f(g) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \approx \text{const} \exp\left[-\left(\frac{ze\eta}{6g_c}\right)\frac{(g-g_c)^2}{k_B T}\right] \quad (22)$$

с полушириной, близкой к  $[(6\pi k_B T g_c)/(ze\eta)]^{1/2}$ ; это выражение и определяет величину диапазона критических размеров  $\Delta g$ :

$$\Delta g \approx \left[\frac{(6\pi k_B T g_c)}{(ze\eta)}\right]^{1/2}. \quad (23)$$

Итак, уменьшение отношения  $Z(g)/Z_0(g)$  от единицы до нуля происходит в основном в данных пределах размеров кластеров. Это означает, что в среднем

$$\frac{d}{dg} \left[\frac{Z(g)}{Z_0(g)}\right] \approx \frac{1}{\Delta g} = \left[\frac{(ze\eta)}{(6\pi k_B T g_c)}\right]^{1/2}.$$

Подставляя эту величину, а также  $Z_0(g) = N_0 \exp(-\Delta G(g)/(k_B T))$  и  $D(g)$  в уравнение (20), получаем окончательно

$$J = N_0 \left(\frac{S_c \omega_+}{g_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \left[\frac{\Delta G_c}{(3\pi k_B T)}\right]^{1/2}, \quad (24)$$

где  $N_0$  — число таких активных центров на поверхности, где может произойти нуклеация. Это уравнение содержит важный множитель

$$Z = g_c^{-1} \left[\frac{\Delta G_c}{(3\pi k_B T)}\right]^{1/2}, \quad (25)$$

который называется *фактором Зельдовича*, или фактором неравновесности. Впрочем, Бекер и Деринг [41] уже в 1935 году знали о роли этого фактора, найдя его другим, формально более простым, но утомительно длинным методом. Этому результату уже 90 лет, и он тем не менее остаётся примером очень остроумного расчёта в пределах элементарной алгебры.

В электрохимии в наиболее употребительной форме, (25) записывают как

$$J = N_0 \left(\frac{S_c \omega_+}{g_c}\right) Z \exp\left[-\left(\frac{16\pi}{3}\right)\frac{\sigma^3 v^2}{(ze\eta)^2 k_B T}\right], \quad (26)$$

откуда, пренебрегая слабой зависимостью фактора Зельдовича от  $\Delta G_c$ , а также слабой зависимостью поверхностной энергии от перенапряжения, после логарифмирования получается

$$\ln J = K_1 - \left(\frac{16\pi}{3}\right)\frac{\sigma^3 v^2}{[(ze\eta)^2 k_B T]}, \quad (27)$$

или

$$\ln J = K_1 - \frac{K_2}{\eta^2},$$

где  $K_1$  и  $K_2$  в каждом конкретном случае практически константы. Следовательно, в случае трёхмерной нуклеации логарифм скорости стационарного образования зародышей обратно пропорционален квадрату перенапряжения. Аналогичный анализ двумерной нуклеации приводит к сходному выражению

$$\ln J = k_1 - \frac{k_2}{[ze\eta - s(2\sigma - \sigma_s)]}, \quad (28)$$

т.е. перенапряжение следует исправить на изменение поверхностной энергии. Но чаще используется упрощённая форма

$$\ln J = k_1 - \frac{k_2}{\eta}, \quad (29)$$

которая является точной при кристаллизации на собственной подложке.

Полученные выражения показывают, что если экспериментальные данные о скорости нуклеации нанести на график в координатах  $\ln J - 1/\eta^2$  или  $\ln J - 1/\eta$ , то в одном из этих случаев, в зависимости от размерности зародыша, должен получиться отрезок прямой. Из уравнения этой прямой можно получить данные о поверхностной энергии и плотности тока обмена.

Такие результаты действительно имеют место, но вследствие того, что изученный интервал перенапряжений обычно невелик, информационная ценность этих данных незначительна. Более того, часто не удается различить, в каких координатах спрямление оказывается лучшим — для двумерных или для трёхмерных зародышей. Были предложены и улучшающие видоизменения этих координат (см., например, [46]), но это мало изменило ситуацию. Более того, величина поверхностной энергии, получаемая из наклона кривой, сильно отличается от реальной, а величину плотности тока обмена никто не пытался найти по этим данным.

Тем не менее, полезность приведённого расчёта состоит хотя бы в том, что дифференцирование (27) по  $\eta$  с учётом (5) приводит к исключительно важному выражению для вычисления  $g_c$  по экспериментальным измерениям скорости стационарной нуклеации (в достаточно узких интервалах перенапряжений):

$$g_c \approx \left(\frac{k_B T}{ze}\right) \partial \frac{\ln J}{\partial \eta}. \quad (30)$$

Это даёт независимый от термодинамики метод определения размера критического зародыша (детальный анализ показывает, что формула (30) завышает величину  $g_c$  не более чем на один атом). Логарифмирование размерной величины в данном случае допустимо, так как результат не зависит от размерности. Именно таким способом в настоящее время чаще всего определяют размер критического зародыша [33, 47, 48]. Так, в [10] число атомов  $g_c$  в зародыше ртути, образованном на окисленной платине при перенапряжениях 92–100 мВ было найдено равным 8 (при 20 мВ  $g_c \approx 15$ ). Величина  $J$  (она приводится в [10] в пересчёте на 1 см<sup>2</sup> поверхности, в действительности площадь электрода была много меньше) составила в период стационарности около  $5,5 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> (при перенапряжении 20 мВ  $J \approx 2,1 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>).

Заметим, что число атомов в ртутных зародышах, сформированных при перенапряжениях от 3,0 мВ до 8,5 мВ было очень велико и составило соответственно от  $3,15 \times 10^6$  до  $3,48 \times 10^4$ , что ближе соответствует классической модели (правда, было найдено другим методом). Это сравнительно редкий пример определения размера критических кластеров при очень низких перенапряжениях. Как правило, перенапряжение составляет десятки мВ, а число атомов — несколько единиц.

Строго говоря, при дифференцировании уравнения (26) получаются также производные по перенапряжению от  $\omega_+$  и от  $N_0$ , однако, как будет показано в следующем параграфе,  $\omega_+$  для критического зародыша от перенапряжения не зависит, как и  $N_0$ , хотя в ряде работ, например, [49], предполагалось, что при разных перенапряжениях могут быть активными разные центры на поверхности.

Если непрерывная двумерная нуклеация на некоторой грани монокристалла из того же металла сопровождается разрастанием путём распространения моноатомных ступеней, и при этом имеет место сила тока роста  $I$ , то совместное рассмотрение кинетики такого разрастания с кинетикой нуклеации [50] показывает, что

$$g_c \approx \left( \frac{3k_B T}{ze} \right) \frac{\partial \ln I}{\partial \eta} - 2 \left[ \exp \left( \frac{ze\eta}{k_B T} \right) - 1 \right] - 3(1 - \alpha) \approx \approx 3 \left[ \left( \frac{k_B T}{ze} \right) \frac{\partial \ln I}{\partial \eta} - 1 \right]. \quad (31)$$

Это даёт ещё один способ определения  $g_c$ . Таким способом было найдено число атомов в двумерных зародышах серебра на бездислокационной грани Ag [100], которое снизилось от 30 до 17 в интервале перенапряжений от 16 до 22 мВ [50]. Множитель 3 в правой части (31) связан с тем, что сила тока  $I$  приблизительно пропорциональна скорости нуклеации в степени  $1/3$ , так что уравнения (31) и (30) дают близкие результаты.

То, что ступени в данном конкретном случае являются моноатомными, неоднократно доказано экспериментально [51, 52]. Речь идёт, в частности, об изящных экспериментах, в которых электроосаждение серебра проводилось на грань [100] или [222], представлявшую собой торец цилиндрического монокристаллического серебряного электрода. При этом предварительно принимались меры, чтобы грань не имела выходов дислокаций (см. далее раздел 11). Тогда при наложении небольшого перенапряжения спустя некоторое время возникал двумерный зародыш, который, разрастаясь, заполнял всю грань. Зарегистрированный в это время импульс тока в точности соответствовал (по закону Фарадея) одному монослою серебра. Интересно, что форма импульса (зависимость тока от времени) зависела от случайного положения зародыша на поверхности: так, при его образовании в центре ток линейно возрастал во времени, что соответствовало длине фронта роста (по окружности), и резко обрывался по достижении этим фронтом края монокристалла.

## 6. Частоты присоединения атомов к кластерам и отщепления от них

При кинетическом контроле процесса (т.е. в отсутствие диффузионных ограничений) частоты присоединения и отщепления  $\omega_+$  и  $\omega_-$  в расчёте на единицу площади поверхности совпадают с парциальными катодными и анодными плотностями тока при данном перенапряже-

нии, деленными на  $ze$ . Но в случае малых кластеров эти величины отличаются от таковых для плоской поверхности вследствие смещения электронного терма за счёт кривизны поверхности. Катодная составляющая тока (т.е. частота присоединения) в случае кластера с радиусом кривизны  $r$  равна в пересчёте на единицу площади

$$i_c(r) = i_0 \exp \left( \frac{\alpha ze\eta}{k_B T} \right) \exp \left( - \frac{2\alpha\sigma v}{rk_B T} \right), \quad (32)$$

где величина  $\alpha$  зависит от формы потенциального барьера при переносе электрона; при симметричном барьере  $\alpha = 1/2$ . Анодная составляющая тока (частота отщепления) равна

$$i_a(r) = i_0 \exp \left( - \frac{(1 - \alpha)ze\eta}{k_B T} \right) \exp \left( - \frac{(1 - \alpha)2\sigma v}{rk_B T} \right). \quad (33)$$

Равновесный потенциал, определяемый равенством  $i_c(r) = i_a(r)$ , отличается от случая плоской поверхности слагаемым

$$\Delta E_{eq}(r) = \frac{2\sigma v}{(zer)}, \quad (34)$$

что совпадает с термодинамическим уравнением Гиббса–Томсона. Плотность тока обмена  $i_0$  при этом новом равновесном потенциале остаётся неизменной. (Впрочем, в некоторых работах учитывалось влияние кривизны только на одну из составляющих тока, что на наш взгляд, неверно). Таким образом, для докритических кластеров растворение быстрее осаждения; для критических зародышей их скорости  $\omega_c$  равны, причём величина  $\omega_c$  совпадает по смыслу с плотностью тока обмена, т.е. с  $i_0$  (в А см<sup>-2</sup>), делённой на переносимый в единичном акте заряд  $ze$  (в Кл):

$$\omega_c = \frac{i_0}{ze} \quad (35)$$

независимо от перенапряжения или размера критического зародыша. Это показывает, что общий (суммарный) поток обмена (в обратных секундах) на критическом зародыше радиуса  $r$  (площадью  $S_c$ ) равен

$$S_c \omega = D(g_c) = \frac{S_c i_0}{ze}. \quad (36)$$

Для полусферического зародыша  $S_c = 2\pi r^2$ , и тогда

$$S_c \omega = \frac{2\pi r^2 i_0}{ze} = \frac{8\pi v^2 \sigma^2 i_0}{[(ze)^3 \eta^2]}. \quad (37)$$

Если же присоединение контролируется поверхностной диффузией, то эта величина зависит от коэффициента поверхностной диффузии и градиента концентрации ад-ионов вблизи зародыша. Остальные величины сохраняют своё значение, но предэкспоненциальный множитель в данном случае — это не количество активных центров, а число адсорбированных атомов на поверхности. Данная величина, как показано в электрохимии, зависит от перенапряжения и равна

$$N_{адс} = \text{const} \exp \left( \frac{ze\eta}{k_B T} \right), \quad (38)$$

что вносит дополнительное слагаемое  $ze\eta/k_B T$  в зависимость логарифма скорости нуклеации от перенапряжения.

## 7. Нестационарная нуклеация

С частотой присоединения – отщепления атомов к кластеру непосредственно связана длина периода нестационарной нуклеации (в начале процесса). При переключении потенциала электрода с одного значения до другого, установление нового стационарного потока  $J_{st}$  требует некоторого времени  $\tau$ . Важнейший случай — когда начальный электродный потенциал является равновесным, т.е. происходит резкое увеличение неравновесности.

Нестационарный период  $\tau$  называют также временем индукции. Спустя интервал времени, в 3–4 раза превышающий  $\tau$ , устанавливается стационарный поток. Величина времени индукции вычислена для различных случаев. Обычным вариантом является медленное перераспределение кластеров по размерам от равновесного вплоть до стационарного [53]. При этом  $\tau$  близко к  $\tau \approx K\sigma k_B T / (zei_0 \eta^2)$ , где  $K$  имеет порядок единиц или близко к 10. Это выражение можно вывести [54], подсчитывая (приблизительно) число шагов, за которое кластер вырастает до критического размера, либо путём точного решения уравнения Фоккера–Планка или другим путём.

Ещё одна причина начального замедления нуклеации состоит в том, что кривизна поверхности растущего кластера снижает скорость его роста. Действительно, средняя скорость роста критического кластера равна нулю. Только после присоединения ещё одного атома возникает ненулевая скорость роста, и она достигает макроскопической величины, когда радиус зародыша уже примерно в 4 раза крупнее критического [55] (а не в 1,5 раза, как предполагалось в [20]). Переход к нему от критического кластера требует примерно такого же времени, как и перераспределение кластеров по размерам.

Далее, в начальный момент на поверхности имеется ещё недостаточное количество адсорбированных мономеров или димеров, и требуется время для их накопления. В этом случае наблюдается ненулевой первоначальный ток, связанный с этим накоплением, который экспоненциально спадает, и далее уже начинается нуклеация.

Довольно подробно в литературе рассмотрен случай постепенного возникновения активных центров на поверхности, причём рассматриваются варианты как начального присутствия некоторого количества центров, так и нулевой их начальной концентрации [56]. Существуют и другие причины нестационарности, например, изменение числа активных центров при изменении потенциала электрода; этот случай подробно проанализирован в [57–58].

## 8. Атомистический подход к кинетике процесса нуклеации

В макроскопических моделях предполагается, что имеется чёткое разделение между поверхностной и объёмной энергиями; этого в действительности нет. Далее, очевидное несоответствие между макроскопическими представлениями об образовании зародышей (пригодными только для относительно крупных объектов) и реально наблюдаемыми зародышами всего из нескольких атомов привело к созданию атомистической модели нуклеации [59, 60], в которой классические представления несколько модифицированы. Впервые атоми-

стика в отношении электрокристаллизации была развита в [61]. Позднее этот подход вылился в заметное направление, давшее к настоящему времени ряд важных результатов.

В то же время сохранилось несоответствие (часто на несколько порядков) между расчётными и экспериментальными данными не только о размерах критических зародышей, но и о количестве зародышей, образованных на поверхности в реальных условиях, а также некоторые другие нерешённые проблемы. Не вполне ясно, например, почему существует граничное значение перенапряжения, ниже которого на бездислокационной поверхности граней зародыши вообще не образуются. В особенности это касается формирования нанокристаллических объектов, приближающихся к аморфным, например, при образовании некоторых типов сплавов. Кроме того, очевидно, что для малых кластеров теряет смысл понятие радиуса кривизны поверхности, который входит в уравнение Гиббса – Томсона, и поэтому частота присоединения частиц к ним определяется не плотностью тока обмена, а той плотностью тока, которая соответствует заданному перенапряжению.

Альтернативной классической теории электрохимической нуклеации, является упомянутая выше атомистическая модель, разработанная Милчевым и соавторами [34, 59, 60]. Атомистическая модель, как и классическая, описывает процесс нуклеации как добавление атома к атому и предсказывает критическое число атомов в термодинамически стабильном кластере. Разница заключается в том, что атомистическая модель учитывает энергию, связанную с взаимодействием между отдельными атомами и их взаимодействиями с поверхностью электрода, вместо межфазной энергии поверхности кластера. Мы отмечали это выше, см. обсуждение рис. 2. Но это относилось только к энергетике процесса, а не к кинетике.

Один из новых подходов к кинетике таких процессов [62, 63] состоит в следующем. Рассмотрим идеальную поверхность (грань) кристалла, содержащую  $N_0$  мест (на единице площади) для возможного присоединения новых частиц. Пусть в некотором текущем состоянии на этой единице площади поверхности имеется  $N$  таких частиц, расположенных случайным образом, причём  $N \ll N_0$ . Степень заполнения равна  $\theta = N/N_0$ .

Найдём, сколько на поверхности имеется двумерных кластеров из  $n$  ( $n = 1, 2, 3$  и т.д.) частиц; такие кластеры в литературе называют соответственно *мономерами*, *димерами* и *тримерами*. Если у каждой частицы имеется  $m$  возможных ближайших соседей (реально  $m$  составляет в среднем около 5), то из общего количества  $N_0 - N \approx N_0$  свободных мест в непосредственной близости к одной фиксированной частице имеется  $m$  мест. Несложное рассуждение для числа троек  $M(3)$ , четвёрок, пятерок и т.д. показывает, что число  $n$ -ок  $M(n)$  на единицу площади поверхности составляет

$$M(n) \approx \frac{N^n (n-1)! m}{N_0^{n-1}} = N_0 m \theta^n (n-1)! \quad (39)$$

При этом предполагается, что при  $n > 2$  число мест для присоединения новых частиц к периметру кластера равно числу уже имеющихся в кластере частиц, что вполне допустимо при  $n < 50$ . Так, при  $m = 5$  и  $\theta = 10^{-2}$   $M(3) \approx 10^{-5} N_0$ .

Если при равновесном потенциале (т.е. при нулевом перенапряжении) заполнение составляет  $\theta_0$  (равновесное заполнение), то при заданном перенапряжении  $\eta$  равновесное заполнение увеличится и составит

$$\theta = \theta_0 \exp\left(\frac{e\eta}{k_B T}\right) \quad (40)$$

вследствие экспоненциального ускорения процесса осаждения новых мономеров на поверхность и одновременно замедления ухода уже имеющихся там частиц в раствор.

Отсюда для количества кластеров класса  $n$ , имеющихся при перенапряжении  $\eta$ , получается следующее выражение:

$$M(n) \approx m\theta_0^n N_0 \exp\left(\frac{ne\eta}{k_B T}\right) (n-1)! \quad (41)$$

Далее постулируется, что рост новой фазы начинается только после образования хотя бы одного кластера некоторого класса  $n = g_c$ . Иначе говоря, кластеры, имеющие на 1 частицу меньше, предполагаются докритическими.

Дальнейшие расчёты [63] показывают, что при стохастическом процессе разряда ионов на поверхности электрода с образованием адатомов, стационарную скорость  $J$  образования  $g$ -кластеров можно выразить как

$$\ln J = g \ln \theta_0 + \ln(g!) + \left[\frac{(g+\alpha)ze\eta}{k_B T}\right] + \text{const}, \quad (42)$$

где  $\theta_0$  — равновесная степень заполнения поверхности адатомами, а остальные обозначения стандартны. Электрохимический коэффициент переноса  $\alpha$  близок к 0,5 и всегда меньше единицы. При этом  $J$  определяется как общее количество частиц, присоединяемых в единицу времени ко всем  $n$ -кластерам, находящимся на поверхности электрода. В [63] отмечалось, что с помощью соотношения, которое следует из (42), а именно

$$\frac{d \ln J}{d \eta} = \frac{(g+\alpha)ze}{k_B T}, \quad (43)$$

можно по экспериментальным измерениям скорости нуклеации (при нескольких близких потенциалах) определить величину  $g_c$  (в данном интервале потенциалов), а если эти измерения выполнить при нескольких более существенно различающихся потенциалах, то можно получить и другую информацию. Важно отметить, что (43) даёт число атомов в критическом зародыше, которое отличается всего на величину  $\alpha$ , т.е. менее чем на единицу, от того, которое дают уравнение (30) и (31), полученные из совершенно других предпосылок.

Отметим, что при выводе приведённых формул не использовались никакие понятия и соображения, относящиеся к энергетике нуклеации, удельной поверхностной энергии, равновесной и неравновесной функциям распределения кластеров по размерам, и т.д.

Здесь необходимо обратить внимание на то, что существование критической величины  $g_c$  в данной концепции вызвано очень простой причиной. Для того, чтобы это стало очевидным, продифференцируем выражение (43) по  $g$  при постоянном перенапряжении. Такое дифференцирование, если воспользоваться тем, что  $d \ln(g!)/dg \approx$

$\approx \ln g$ , даёт

$$\frac{d \ln J}{dg} = \ln \theta_0 + \ln g + \frac{ze\eta}{k_B T}. \quad (44)$$

а поскольку  $\theta_0$  существенно меньше единицы, т.е.  $\ln \theta_0 < 0$ , то при некотором  $g = g_c$  данная производная проходит через нуль:

$$\ln g_c + \frac{ze\eta}{k_B T} + \ln \theta_0 = 0,$$

или

$$g_c = \left(\frac{1}{\theta_0}\right) \exp\left(-\frac{ze\eta}{k_B T}\right). \quad (45)$$

При данной величине  $g$  величина потока  $J$  проходит через минимум. Следовательно, именно переход от  $g_c$ -кластера к  $(g_c + 1)$ -кластеру является лимитирующим, т.е. определяет скорость всего дальнейшего процесса роста (которая в стационарном состоянии равна скорости этого перехода). Это фактически совпадает с определением критического зародыша: именно начиная с этого размера начинается устойчивый рост, скорость которого может быть (в принципе) выше скорости указанного перехода.

Сопоставление формулы (45) с имеющимися экспериментальными данными о размере критических зародышей показывает следующее. В [64], например, показано (независимым методом), что для серебра на подложке из стеклоглуглерода при перенапряжении  $\eta = +25$  мВ  $g_c = 4$ . Поскольку в этом случае  $(ze\eta/k_B T) \approx 1$ , то  $\theta_0 \approx 0,09$ , что является правдоподобной величиной.

Далее, можно найти величину того достаточно большого перенапряжения  $\eta$ , при котором критический зародыш будет состоять из одного атома:  $(1/\theta_0) \times \exp(-ze\eta/k_B T) = 1$ , откуда

$$\eta = -\left(\frac{k_B T}{ze}\right) \ln \theta_0. \quad (46)$$

При развитии здесь подходе искомое перенапряжение зависит только от величины равновесного заполнения  $\theta_0$ , а не от удельных энергий  $\sigma$  и  $\sigma_s$ , как в уравнении (18). Указанные величины, однако, связаны между собой уравнением изотермы адсорбции адатомов выделяемого металла на поверхности:  $\theta_0 = f(\sigma, \sigma_s)$ . Если постулировать, что  $\ln \theta_0 = -s(3,5\sigma - \sigma_s)/k_B T$ , то (46) принимает вид, совпадающий с (14); при этом уравнение для  $g_c$  получает очень наглядный вид

$$k_B T \ln g_c \approx -ze\eta + s(3,5\sigma - \sigma_s), \quad (47)$$

или, в более общем случае,  $k_B T \ln g_c \approx -ze\eta + s(A\sigma - B\sigma_s)$ .

Возвращаясь к вопросу о скорости нуклеации, можно резюмировать, что в данной трактовке логарифм скорости нуклеации линейно зависит от перенапряжения, в отличие от картины, полученной в макроскопическом случае, как раз по той упомянутой выше причине, что частота присоединения частиц к кластерам определяется не плотностью тока обмена, а той плотностью тока, которая соответствует заданному перенапряжению.

Действительно, экспериментальные данные о данной зависимости во многих случаях хорошо спрямляются в линейных координатах [65].

## 9. Кинетика роста единичного полусферического кластера

Предполагается, что в общем случае процессы зарождения и роста происходят одновременно. Имеет место непрерывное зарождение и одновременный рост поверхности, который полностью или частично контролируется диффузией. Этот подход хорошо работает в довольно большом количестве случаев [15, 43–45]. Действительно, феноменологически зарождение и рост кластеров — это один и тот же процесс: если рассмотреть критический кластер, то присоединение последней частицы к нему относилось к нуклеации, а присоединение следующей — уже к росту. Однако нуклеация происходит при потенциале, равновесном по отношению к кластеру, и поэтому её скорость определяется только локальными процессами присоединения–отщепления частиц, а рост уже может зависеть от диффузионных факторов. В пределе, однако, рассматривается и мгновенное зарождение с последующим непрерывным ростом; это бывает, когда быстро исчерпываются активные центры на поверхности, либо резко падает концентрация мономеров вблизи кластера в результате нуклеации.

Обычно раздельно рассматривают рост в кинетическом или диффузионном режимах. Это означает, что скорость суммарного процесса определяется либо поверхностным процессом присоединения–отщепления частиц от кластера, либо подводом мономеров к границе кластера. Однако редко бывает так, чтобы в течение всего периода роста сохранялся преимущественно кинетический или преимущественно диффузионный режим. Значительно более вероятен первоначально кинетический рост с нарастающими диффузионными ограничениями. В целях наиболее компактного изложения, мы рассмотрим общий случай роста некоторого *индивидуального кластера* при некоторых заданных значениях как электродиффузионных, так и диффузионных параметров.

Этот тип роста наиболее детально рассмотрен Флетчером [66], наряду со значительным числом работ других авторов.

Рассмотрим *полусферическую диффузию* разряжающихся ионов, имеющих концентрацию  $C_0$ , к поверхности кластера с последующим переносом заряда [67], которое описывается уравнением Батлера–Фольмера  $i = i_0[(C_s/C_0) \exp(\alpha z f \eta) - \exp(-(1-\alpha)z f \eta)]$ . В этом уравнении  $f = e/k_B T$ ,  $\eta$  — перенапряжение (по-прежнему считаем его положительным),  $z$  — число электронов, переносимых в единичном акте разряда,  $i_0$  и  $\alpha$  — электрохимические параметры: плотность тока обмена и коэффициент переноса электрона), Концентрация ионов вблизи поверхности обозначена как  $C_s$ , причём  $C_s < C_0$ . Кластер, как предполагается, находится на плоской поверхности, а диффузия к нему идёт из полупространства.

Скорость трёхмерного роста единичного кластера выражается различными уравнениями, в зависимости от природы скорость-определяющей стадии процесса роста [59, 68].

В довольно общем случае рост полусферы радиусом  $R$  описывается уравнением

$$\frac{dR}{dt} = D(C_0 - C_s)V_m[(\pi Dt)^{-1/2} + R^{-1}], \quad (48)$$

( $D$  — коэффициент диффузии в растворе). Поскольку  $R \ll (\pi Dt)^{1/2}$ , и, кроме того, в случае смешанной кинетики (т.е. сравнимой скорости диффузионных и поверхностных процессов) поверхностная концентрация  $C_s$  при плотности тока  $i$  снижается до [68]

$$C_s = C_0[\exp(-zf\eta)] + \left(\frac{i}{i_0}\right) \exp(-\alpha z f \eta),$$

то слагаемое  $(\pi Dt)^{-0,5}$  в (48) выпадает, и с удовлетворительной точностью

$$\frac{dR}{dt} = DV_m C_0 \frac{[1 - \exp(-zf\eta)]}{(R + [DzFC_0 \exp(\alpha z f \eta)]/i_0)}. \quad (49)$$

В знаменателе этого выражения оба слагаемых, вообще говоря, могут быть одного порядка, поэтому никаким из них нельзя пренебрегать. Пренебрежём для простоты только множителем  $[1 - \exp(-zf\eta)]$ , который стремится к единице при возрастании  $\eta$ . Решение этого уравнения относительно  $t$  имеет следующую форму:

$$t = \frac{R^2}{(2DC_0V_m)} + RzF \frac{\exp(-\alpha z f \eta)}{(V_m i_0)}. \quad (50)$$

Первое слагаемое в правой части имеет диффузионную природу, а второе — кинетическую. При высокой плотности тока обмена  $i_0$  последнее слагаемое стремится к нулю, и тогда, учитывая малость последней экспоненты,  $R \approx (2DC_0V_m t)^{1/2}$ , т.е. имеет место диффузионный контроль скорости процесса, а при малом  $i_0$   $R \approx i_0 \exp(-\alpha z f \eta) vt / ze$ , т.е. скорость процесса определяется кинетикой переноса заряда через поверхность. Отсюда после простых преобразований получено следующее выражение для суммарного общего тока:

$$I = I^* \varphi\left(\frac{t}{t^*}\right) = I^* \left[ \left(1 + \frac{t}{t^*}\right)^{1/2} + \left(1 + \frac{t}{t^*}\right)^{-1/2} - 2 \right], \quad (51)$$

где  $I^*$  и  $t^*$  — характеристический ток и характеристическое время.

Выражение (51) содержит как электрохимические, так и транспортные характеристики процесса. Оно содержит время только в форме  $t/t^*$ , и поэтому вид зависимости  $I(t)$  является одним и тем же при различных параметрах.

В самом начале

$$I \approx 2\pi V_m^2 i_0^3 z^{-2} F^{-2} [\exp(\alpha z f \eta)]^{-3} t^2. \quad (52)$$

На конечной стадии процесс становится чисто диффузионным

$$I \approx 4\pi(DC_0)^{3/2} z F V_m^{1/2} t^{1/2}, \quad (53)$$

а в промежуточные моменты времени зависимость тока от  $D$  и  $i_0$  оказывается более сложной, причём существует достаточно длительный период, когда общий ток почти линейно возрастает во времени.

При одновременном независимом росте многих кластеров, образуемых при прогрессирующем зародышеобразовании, зависимость суммарного тока от времени  $I(t)$  можно найти интегрированием (при мгновенной нуклеации достаточно ток умножить на число растущих кластеров). Для кластера, который начал свой рост в момент  $\tau$ , ток  $I$  в момент  $t$  равен  $I^* \varphi[(t - \tau)/t^*]$ .

Примерно тот же результат получен в [19] и [69], но приведён там в более сложной форме. Выражения, полученные Флетчером для набора полусфер [69], учитывают также множитель  $[1 - \exp(-zf\eta)]$ , которым мы пренебрегли.

### 10. Массовая кристаллизация без перекрытия и с перекрытием

Основы этих процессов описаны в [70–74]. Пусть зародыш растёт в потенциостатических условиях при некоторой плотности тока  $i$ , определяемой кинетикой переноса заряда, постоянной во времени и одинаковой по всей поверхности. В этом случае скорость перемещения растущей поверхности по нормали равна  $iV_m/zF$ , так что в момент  $t$  кластер, находящийся на поверхности, будет представлять собой полусферу радиусом  $R = iV_m t/zF$  и площадью поверхности  $2\pi R^2$ .

При росте в кинетическом режиме *полный ток*  $I(t)$  (не плотность тока) на этот кластер в момент  $t$  равен

$$I(t) = 2\pi R^2 i = 2\pi i^3 \left(\frac{V_m}{zF}\right)^2 t^2. \tag{54}$$

При латеральном росте цилиндрического кластера постоянной высоты  $h$  соответствующее выражение имеет вид

$$I(t) = 2\pi R h i = 2\pi h i^2 \left(\frac{V_m}{zF}\right) t. \tag{55}$$

В диффузионном режиме кластер растёт по закону  $R = (2CV_m D t)^{1/2}$  (где  $C$  — концентрация электроактивных частиц), и тогда для полусферических кластеров

$$I(t) = 4zF\pi(DC)^{3/2}(V_m t)^{1/2}. \tag{56}$$

Если в первый момент одновременно образуется  $N_0$  зародышей, ток  $I(t)$  будет в  $N_0$  раз больше (в случае независимого роста, т.е., когда кластеры расположены не слишком близко друг к другу).

В действительности одномоментное образование всего ансамбля зародышей является идеализированной моделью; это означает, что временной интервал их образования много меньше длительности роста. В общем виде зависимость  $N(t)$  можно выразить как

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)]. \tag{57}$$

В случае, если такое уменьшение скорости нуклеации обусловлено просто снижением числа активных центров, уравнение (57) является точным (индукционный период предполагается пренебрежимо малым). Тогда при  $t \gg A^{-1}$  нуклеацию можно считать мгновенной, и записанные выражения остаются справедливыми. Но в противоположном случае  $t < A^{-1}$  нуклеация идёт с постоянной скоростью  $AN_0$ , или, что то же самое,  $J$ . Нуклеацию при этом называют "progressive", или "прогрессирующей". Формула (57) приближенно описывает и другой случай, когда нуклеация замедляется из-за снижения концентрации  $C$  вокруг каждого растущего кластера; такие зоны называют "зонами исключения зарождения", точнее, зонами со сниженной вероятностью нуклеации.

Сравнение всех результатов для мгновенной и прогрессирующей, двумерной и трёхмерной нуклеации и росту в кинетическом и диффузионном режимах (всего 8 возможностей) показывает, что *начальные участки* зависимостей измеряемого тока от времени  $I(t)$  имеют общий вид  $I = \text{const} t^\alpha$ , или

$$\log I = \text{const} + n \lg t, \tag{58}$$

причём  $n$  может иметь 6 различных значений: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 в зависимости от режима нуклеации и роста, и, следовательно, экспериментально найденные величины  $\alpha$  могут служить диагностическим критерием типа происходящих процессов [75].

Если же рассматривается одновременный параллельный рост большого числа кластеров, необходимо учитывать их перекрытие. Зоны исключения зарождения (обеднённые зоны) могут начать перекрываться уже на довольно ранней стадии роста, в результате чего и площадь этих зон, и кинетика роста кластеров меняется.

Рассмотрим случай, когда кластеры образуются случайным образом со средней скоростью  $J$  (здесь  $J$ , набранное жирным шрифтом, относится к единице площади поверхности, т.е. размерность  $J$  [см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>]). Пусть рост кластеров происходит с линейной скоростью  $iV_m/zF$ . Одновременно начинается распространение обеднённых зон в соответствии с законами диффузии. Радиус зоны  $R_z$ , образованной за время  $t$  вокруг кластера, инициированного в более ранний момент  $\tau$ , как известно, равен

$$R_z = 2D^{1/2}(t - \tau)^{1/2}, \tag{59}$$

а площадь этой зоны  $4\pi D(t - \tau)$ . При диффузионном контроле роста приращение этой площади за бесконечно малый интервал  $dt$  равно  $4\pi D dt$  (независимо от момента  $\tau$ ), поэтому для общего количества кластеров  $J d\tau$ , образованных за время  $d\tau$ , приращение этой площади (для единицы площади поверхности) составит

$$dS = 4\pi J D dt d\tau, \tag{60}$$

и эта же величина составит уменьшение площади, свободной от диффузионных зон. Обращаем внимание, что обе стороны уравнения (60) безразмерны, так как означают прирост площади кластеров на единицу общей рабочей поверхности.

В определённый момент зоны начинают перекрываться (рис. 3), в результате чего линейный рост их площади уже не имеет места, и необходимо найти законы, описывающие перекрытие этих зон. Описание метода, использованного для подобного анализа в классической работе Колмогорова, весьма сложно, и мы воспользуемся более простым подходом. Обозначим безразмерную долю поверхности, свободную от зон в момент  $t$  через  $q(t)$ ; интегрируя по  $\tau$  и по всем кластерам, образованным от момента  $t = 0$  до  $t$ , получаем:

$$dS = 4\pi J D q(t) t dt. \tag{61}$$

Но, с другой стороны, это приращение площади диффузионно обеднённых зон равно уменьшению доли свободной поверхности  $-dq$ . Отсюда получается дифференциальное уравнение для  $q$ :

$$\frac{dq}{q} = -4\pi J D q(t) t dt. \tag{62}$$

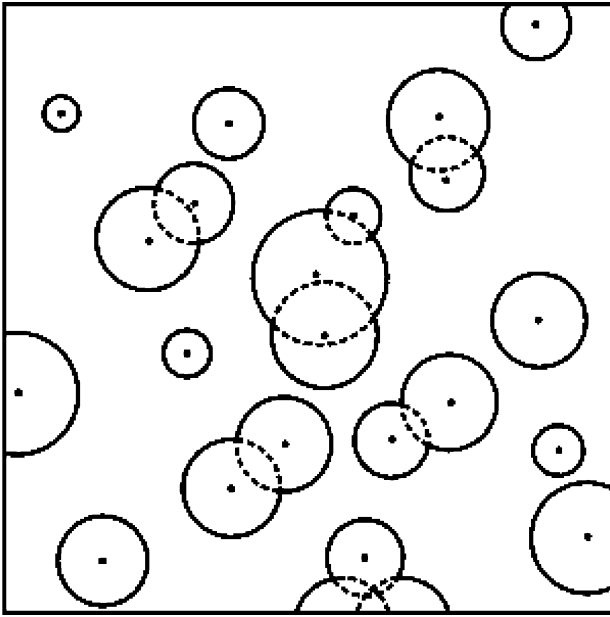


Рис. 3. Образование и перекрытие круговых зон с пониженной вероятностью нуклеации вследствие диффузионного обеднения. Каждая такая зона растёт вокруг каждого вновь возникшего зародыша по закону  $r \sim (Dt)^{1/2}$ . Размер зон различен в связи с тем, что зародыши (показанные точками в центре зон) образовались неодновременно.

Поскольку  $q(t=0) = 1$ , так как в начальный момент вся поверхность свободна, получаем

$$q = \exp(-2\pi JDt^2). \quad (63)$$

Такова в момент времени  $t$  доля поверхности, на которой может продолжаться нуклеация. Доля поверхности, покрытой диффузионными зонами вокруг растущих кластеров, соответственно равна  $1 - q = 1 - \exp(-2\pi JDt^2)$ .

Этот результат, полностью описывающий процесс перекрытия, был впервые получен Мампелем [76]. Одновременно этой проблемой занимались Джонсон, Мел, Аврами, Колмогоров и Ерофеев. Данную модель можно применить как при диффузионном, так и при кинетическом режиме роста, для двух- и трёхмерных зародышей, и т.д.

Внутри диффузионно обеднённых зон процесс нуклеации также имеет место, но с пониженной скоростью, постепенно повышающейся вблизи границ зон. Скорость нуклеации в них рассмотрена в [77], причём показано, что она зависит не только от коэффициента диффузии, но и от свойств выделяемого металла. Общее количество зародышей на единице площади поверхности, образуемое с учётом обеднённых зон, не превышает  $(J/8D)^{1/2}$  [63, 78].

Перекрытие приводит к замедлению роста тока со временем, причём ток далее проходит через максимум  $I_{\max}$  в момент  $t_{\max}$ , после чего уменьшается в соответствии с уравнением Коттрелла. Экспериментальные зависимости измеренной силы тока от времени  $I - t$ , полученные при разных условиях, соответствуют этому результату. При этом форма кривых при мгновенной и при прогрессирующей нуклеации оказывается существенно различной.

Комбинация этих результатов с уравнениями, описывающими рост кластеров без перекрытия, приводит к общепринятым в настоящее время выражениям для за-

висимостей  $I - t$  при мгновенной и прогрессирующей нуклеации [79]. Сшиванием решений, получаемых на различных стадиях процесса, получено следующее выражение:

$$I(t) = zFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_a \pi k D \left( t - \frac{1}{J} + \frac{\exp(-Jt)}{J} \right) \right] \right\} \quad (64)$$

с безразмерным параметром  $k = (8\pi C V_m)^{1/2}$ . Здесь и далее  $J$  вновь относится ко всей рабочей поверхности и имеет размерность  $1 \text{ с}^{-1}$ , концентрация ионов в растворе  $C$  выражена в молях на единицу объёма, а  $N_a$  представляет собой число активных центров на единице поверхности. Величину  $I$  мы называем здесь силой тока (на единицу поверхности), а не плотностью тока, поскольку в данном случае это просто интегральная сила тока на все кластеры, находящиеся на единице поверхности.

Для предельных случаев мгновенной и прогрессирующей нуклеации ( $t \gg J^{-1}$  и  $t \ll J^{-1}$ ) (64) переходит соответственно в

$$I(t) = zFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-N_a \pi k D t)], \quad (64a)$$

и

$$I(t) = zFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{1}{2} N_a \pi k D J t^2 \right) \right]. \quad (64b)$$

При использовании безразмерных координат  $I^* - t^*$ , где  $I^* = I/I_{\max}$ ,  $t^* = t/t(I_{\max})$ , это выражение переходит в случае мгновенной нуклеации в

$$(I^*)_{(\text{inst})}^2 = 1,9542(t^*)^{-1} [1 - \exp(-1,2564t^*)]^2, \quad (65)$$

а в случае прогрессирующей нуклеации в

$$(I^*)_{(\text{progr})}^2 = 1,2254(t^*)^{-1} [1 - \exp(-2,3367t^{*2})]^2. \quad (66)$$

Произведение  $(I^2 t)_{\max}$  зависит только от  $D$  и  $C$  и равно в первом случае  $0,1629D(zFC)^2$ , а во втором  $0,2598D(zFC)^2$ . Это позволяет с довольно хорошей точностью определить коэффициент диффузии разряжающихся частиц (и при этом проверить адекватность модели) как

$$D = \frac{K(I^2 t)_{\max}}{(zFC)^2}, \quad (67)$$

где  $K$  зависит от условий нуклеации и составляет от 0,16 (при мгновенном образовании всех зародышей) до 0,26. Впрочем, коэффициент диффузии более надёжно находить из независимых измерений.

Вид соответствующих кривых (рис. 4) очень близок к таковому для экспериментально полученных переходных процессов, что позволяет по опытным данным установить не только коэффициент диффузии, но также величины суммарного количества возникших зародышей  $N$  (на единице поверхности) и т.д.; в настоящее время имеется довольно много таких данных. Приведём в качестве примера формулу для нахождения  $N$  в случаях мгновенной нуклеации:

$$N \approx \frac{0,08}{[D t_{\max} (V_m C)^{1/2}]}. \quad (68)$$

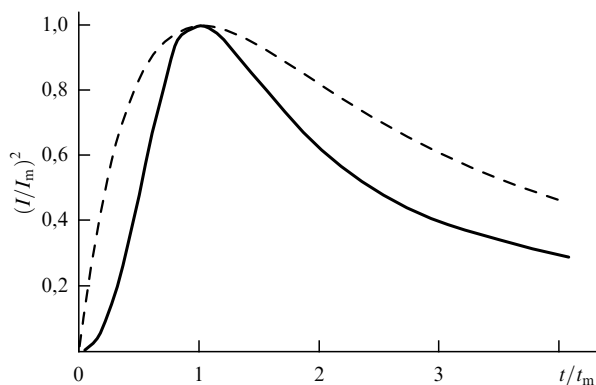


Рис. 4. Теоретическая зависимость квадрата безразмерного тока  $I/I_m$  от безразмерного времени  $t/t_m$  в случае мгновенной нуклеации (пунктирная кривая) и прогрессирующей нуклеации (сплошная кривая). За  $I_m$  и  $t_m$  приняты координаты (сила тока и время) максимумов на кривых.

Однако реальные условия перекрывания являются более сложными, чем положенные в основу теории. Например, активные центры редко расположены беспорядочно. Поэтому сомнительно, что координаты экстремальной точки стоит использовать для вычислений; начальные участки кривых более информативны. Сшивание решений для начальной стадии полусферической диффузии (возрастание тока) с поздней стадией коттрелловского спада является не вполне корректным, так что точка максимума тока сомнительна, тем более что в первоначальной модели имело место нарушение непрерывности потока, что потребовало введения дополнительного коэффициента  $4/3$  в уравнение (64б). Кроме того, эта теория не принимает во внимание полный вид зависимости  $i - t$  для роста единичного кластера. В результате сравнение вычисленной величины  $N$  с непосредственно регистрируемой электронно-микроскопическими методами даёт расхождение на 2–3 порядка [80–82]. Тем не менее, данная теория до сих пор часто рассматривается как стандартная.

Высказывалось предположение, что указанное несоответствие связано с погрешностями математического расчёта, в котором трактуется переход от полусферического процесса диффузии к каждому отдельному кластеру к плоской диффузии ко всему массиву после перекрытия диффузионных зон. Однако альтернативный расчёт диффузионного процесса [83], выполненный с совершенно других позиций, подтвердил правильность обычно применяемой модели с последующими её модификациями, например, [84]. Следовательно, причина указанного дефекта модели состоит в другом. Расчёт, выполненный в [83], позволил предположить, что несоответствие экспериментальной и расчётной величин количества зародышей, образованных на поверхности в потенциостатических условиях электрокристаллизации вызвано неучётом кинетики электрохимической стадии процесса. В момент, соответствующий максимуму тока, сопоставимую роль играют кинетические и диффузионные параметры.

В соответствии с этим, в [85] был выполнен расчёт роста кластеров в режиме смешанной кинетики, т.е. с учётом электрохимической стадии. Поэтому в окончательную формулу вошли параметры стадии переноса заряда. Для мгновенной нуклеации в безразмерных коор-

динатах

$$I^* = \frac{3t^*}{[1 + 2(t^*)^{3/2}]}, \quad (69)$$

а при прогрессирующей как

$$I^* = \frac{5(t^*)^2}{[1 + 4(t^*)^{5/2}]}. \quad (70)$$

Произведение  $I_{\max}^2 t_{\max}$  оказалось равно  $0,14D(C_0 n F)^2$ , что близко к величине, определяемой традиционным уравнением для диффузионного роста после мгновенной нуклеации, а именно  $0,16D(C_0 n F)^2$ . Поэтому величина коэффициента диффузии, определяемого данным методом, мало отличается от найденного традиционным путём. Однако выражения для количества растущих кластеров  $N$  (исходя из  $i_{\max}$  и  $t_{\max}$ ) оказываются уже существенно иными, а именно, для полного количества кластеров при мгновенной нуклеации

$$N = \frac{3I_{\max}}{(4DCV i_{\text{kin}} t_{\max})}, \quad (71)$$

а для прогрессирующей число кластеров, образованных к моменту  $t$ :

$$N(t) = \frac{5I_{\max} t}{(3DCV i_{\text{kin}} t_{\max}^2)}, \quad (72)$$

где  $i_{\text{kin}}$  — это обычная плотность тока процесса разряда ионов при заданном перенапряжении.

Эти формулы дают гораздо более близкие к экспериментальным данным результаты по сравнению с формулой Шарифкера – Хиллса (68).

Изложенный метод расчёта количества кластеров на поверхности позволил выявить существенное различие между кристаллизацией металла на металлической (в особенности близкородственной) подложке и кристаллизацией на бесструктурной основе. В случае бесструктурных подложек, в противоположность монокристаллической поверхности металлов и вообще крупнокристаллическим металлам, как правило, число зародышей оказалось слабо зависящим от потенциала. Вероятно, оно в основном определяется общим числом активных центров на такой подложке, независимо от их природы. В то же время на кристаллической подложке число зародышей мало связано со специфическими центрами.

Интересно отметить, что ряд исследователей сообщают о том, что не только количество растущих центров отличается от расчётного по (68), но и сам ход кривых зависимостей тока от времени, причём при исследовании самых разнообразных систем [87–95]. В большинстве случаев отклонения наблюдались при временах более  $t_{\max}$ . Например, при осаждении кобальта на подложку из Pt/Si [96] мгновенное зарождение переходило в прогрессирующее и далее отклонялось от прогрессирующего. Это наблюдалось также в исследовании [97]. При электроосаждении кобальта на стеклоуглерод [98] наблюдалось раннее отклонение от процесса постепенного зарождения примерно при  $t/t_{\max} = 2,8$  при высоком катодном потенциале ( $-1,275$  В по SCE). Сходные эффекты описаны также в [88, 99] и ряде других работ. Наряду с ролью смешанного контроля, как указано выше, в каче-

стве причины отклонений называли кинетические осложнения во время электроосаждения, а также отклонение формы кластеров от полусферического. Все эти предположения носят качественный характер; попыток количественного анализа сделано не было.

В ряде случаев сообщается о том, что в ходе осаждения мгновенный механизм нуклеации сменяется прогрессирующим и наоборот, либо просто непрерывно меняется константа скорости нуклеации [100]. Очевидно, что это говорит скорее всего не о реальных процессах, а о несовершенстве модели.

Тем не менее, можно считать, что причины, объясняющие отклонения от модели Шарифкера – Хиллса, могут быть различными. При этом чёткое представление об отклонении от модели может помочь выбрать подходящий состав электролита, потенциалы, условия перемешивания и т.д., чтобы в итоге получить необходимую структуру осадка.

Дальнейший рост кристаллов обычно описывается одним из трёх механизмов: роста трёхмерных кластеров Фольмера – Вебера, послыонного роста Франка – ван дер Мерве (когда атомы в слое сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом, в результате чего рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего), а также Странского – Крастанова, при котором сначала образуется двумерный монослой, поверх которого растут трёхмерные кластеры [101]. Этот тип роста реализуется, когда сцепление монослоя осадка с поверхностью подложки является более сильным, чем сцепление частиц осадка друг с другом.

Как отдельный случай, рассматривается также фрактальный (дендритный) рост, характерный для очень высоких скоростей процесса, а также для таких особых случаев, как электроды литиевых аккумуляторов. Этот тип роста, особенно характерный также для цинка, а в случае других металлов часто наблюдаемый при высоких перенапряжениях, может быть описан агрегацией, ограниченной диффузией, предполагающей необратимое прилипание адатомов при первоначальном контакте с поверхностью кристалла [102, 103].

В случае *двумерной нуклеации* и двумерного роста по Франку – ван дер Мерве в процессе роста толстого слоя металла, ещё при сформировании неполного первого слоя на нём может начаться нуклеация и рост второго слоя, на втором — третьего, и т.д. неполных слоёв. Поэтому суммарная зависимость тока от времени складывается из набора транзитов, рассмотренных выше. Соответствующие кривые для последующих слоёв запаздывают во времени и несколько размываются, так как рост идёт на неполных слоях. Эксперимент действительно демонстрирует осцилляции суммарного тока, которые затухают примерно к пятому или шестому слою. Расчёты дают примерно такой же результат, причём установившийся ток близок к максимальному току при формировании монослоя. Количество электричества, пропущенное от начала процесса до достижения первого максимума тока, примерно соответствует образованию монослоя.

В случае *трёхмерного роста* таких осцилляций нет, и — как теоретически, так и экспериментально — проявляется только один максимум тока. Этот максимум, точнее, последующий за ним спад тока связан с так называемым геометрическим выравниванием поверхности после того, как трёхмерные кластеры сливаются вместе.

Перекрытие растущих трёхмерных кластеров происходит так же, как и перекрытие диффузионных зон, когда они начинают формировать сплошное покрытие. Задача о перекрытии кластеров при образовании осадка рассмотрена в [104], где обсуждаются четыре возможности: 1) мгновенная нуклеация с диффузионно-ограниченным ростом; 2) прогрессирующая нуклеация с диффузионно-ограниченным ростом; 3) мгновенная нуклеация с кинетически контролируемым ростом и 4) прогрессирующая нуклеация с кинетически контролируемым ростом. Во всех этих случаях имеют место экстремальные зависимости тока от времени, но вид зависимостей существенно разный; в частности, время достижения половины максимального тока составляет в указанных случаях соответственно  $0,12t^*$ ,  $0,40t^*$ ,  $0,44t^*$  и  $0,56t^*$ . Кроме того, различается вид начальных участков кривых.

Наблюдаемое затем незначительное снижение тока имеет недиффузионную природу. В случае диффузионных ограничений имеет место гораздо более значительный коттрелловский спад тока, хотя и не до нуля: установившаяся толщина диффузионного слоя  $\delta$  соответствует минимальному току, равному  $zFCD/\delta$ .

В последнее время выявлены процессы [105, 106], которые не могут быть описаны исключительно классической теорией. В некоторых публикациях, например, [107] вводится концепция дозародышевых кластеров (размером порядка нанометров) как стабильных частиц в отличие от мономеров (отдельных атомов или молекул) в классической теории. Другими словами, имеют место процессы роста за счёт агрегации и слияния частиц, а не только присоединения мономеров к кластерам, как это предполагается в классической теории Зельдовича и других авторов. Впрочем, при обсуждении этих результатов используются те же концепции поверхностной диффузии и роста нанокластеров, что и в классической теории. В частности, концепция нанокластера как структурного блока была использована при разработке обобщённого механизма электрохимического агрегативного роста для электроосаждения металлов на поверхности с низкой энергией.

Кроме того, в общем случае необходимо учитывать, что коэффициент поверхностной диффузии, а также скорости слияния агрегатов и рекристаллизации увеличиваются при возрастании перенапряжения  $\eta$ . В результате значения  $J$  и  $N$ , рассчитанные с использованием классической модели, могут значительно отличаться от экспериментальных результатов, полученных при локальных исследованиях поверхности.

## 11. Электрохимические и структурные методы, применяемые при изучении нуклеации

Перечислим и максимально кратко охарактеризуем основные электрохимические, а затем структурные методы, применяемые при анализе процессов нуклеации. Сначала рассмотрим классические методы, подробное описание которых имеется в [68], а затем остановимся на более новых.

*Хронопотенциометрия* — это электрохимический метод исследования и анализа, основанный на изучении изменения электродного потенциала  $E$  во времени при заданном значении тока электролиза. При изучении нуклеации применяется сравнительно редко, так как в этом

отношении недостаточно информативен. Когда через межфазную границу проходит ток, то ионы раствора сначала превращаются в адсорбированные на поверхности атомы, которые накапливаются до некоторой поверхностной концентрации (степени заполнения  $\theta$ , составляющей долю монослоя), после чего начинается процесс нуклеации. При этом перенапряжение сначала возрастает, а приблизительно в момент начала его спада возникают зародыши. По количеству прошедшего электричества можно судить, какому  $\theta$  и какому перенапряжению соответствует начало нуклеации при различных заданных плотностях тока.

*Хроноамперометрия* — более широко применяемый метод. Это изучение зависимости тока при заданном потенциале (перенапряжении) или, другими словами, изучение потенциостатических транзиентов. Большая часть исследований нуклеации выполнена этим методом. Именно на хроноамперограммах отражается ход процесса нуклеации и роста зародышей при заданном перенапряжении, перекрытие диффузионных зон, переход от полусферической диффузии к плоской и т.д. По положению максимума на зависимости тока от времени вычисляют коэффициент диффузии и число возникших зародышей в очень многих современных публикациях.

*Двухимпульсный метод* состоит в том, что на электрод сначала подается очень короткий ( $10^{-7} - 10^{-4}$  с) импульс перенапряжения, при котором возникает некоторое количество зародышей; но они очень малы и не визуализируются большинством имеющихся методов. Поэтому непосредственно вслед за первым подаётся второй импульс более низкого перенапряжения, но достаточно длительный. При втором импульсе новые зародыши практически не возникают, а те, которые образовались при первом импульсе, дорастают до необходимого размера, чтобы их можно было зарегистрировать с помощью электронной или даже оптической микроскопии. После этого достаточно подсчитать число выросших кристаллов  $n$  и рассмотреть зависимость  $n$  от перенапряжения первого импульса, его длительности, температуры и т.д.

*Метод окисления первого зародыша*, или нахождение вероятности образования 1–3 кластеров. Это один из наиболее ранних методов, применяемый ещё с 1948 г. Заключается метод в том, что в некоторый момент  $t = 0$  на электроде задается некоторое перенапряжение, а через какое-то время  $t_1$  в цепи регистрируется ток, свидетельствующий о появлении зародыша. Если этот эксперимент повторить несколько раз, то средняя величина  $t_1$  обратно пропорциональна скорости нуклеации. Иногда применяется разновидность этого метода, а именно подбор длительности первого импульса так, чтобы зародыш возникал в половине случаев. Метод применяется вплоть до последнего времени.

Так, изучение времени  $t_1$  появления наночастиц Ag на платиновых электродах в виде нанодиска при осаждении из растворов в ацетонитриле было использовано для определения критического размера зародышей и энергии их образования.

На резкой зависимости скорости нуклеации от перенапряжения основан ещё один метод, который применили в [10] при исследовании нуклеации ртути на окисленной платине. После импульса потенциала, при котором возникало сравнительно большое количество зародышей, перенапряжение резко снижали до такой вели-

чины, чтобы часть зародышей оказалась докритическими и растворилась. Тогда зародыш минимального размера из оставшихся как раз является критическим.

*Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS)*. Импедансная спектроскопия, т.е. изучение зависимости активной и реактивной составляющих комплексного электрического сопротивления электрохимической системы от частоты переменного потенциала малой амплитуды (накладываемого на сообщенный электроду постоянный потенциал), позволяет получить довольно значительную информацию об этой системе. В обычной практике EIS на систему подается переменный потенциал с амплитудой не более 15 мВ. В этом случае система остается квазилинейной. Полное сопротивление  $Z$  зависит от частоты, образуя диаграмму Найквиста, каждая точка на которой представляет импеданс на некоторой частоте  $\omega$ . По виду диаграммы (искаженный полукруг, линейная зависимость и т.д.) делаются хорошо обоснованные выводы об относительной роли кинетических и диффузионных факторов в исследуемом процессе, и в целом о механизме электрохимического процесса.

*Применение электродов малых размеров (микроэлектродов)*. Хотя уже много лет при исследованиях кристаллизации используют электроды очень малого размера, в последние годы активно используется ультрамикроразмерный метод [107–110]. Ультрамикроразмерными называют электроды с диаметром менее 25 мкм. В последнее время стали возможны субмикронные и наноразмерные электроды размером даже менее 500 нм [109, 111, 112], которые применяют для изучения электрокристаллизации различных материалов. Ультрамикроразмерный метод обеспечивает стационарный режим работы и измерения со сверхчувствительностью вплоть до отдельного объекта, что делает его идеально подходящими для фундаментальных исследований ранних стадий электроосаждения. В сочетании с современным оборудованием для визуализации это позволяет определять характеристики образования наночастиц в режиме реального времени. Кроме того, очень малые электроды устраняют ряд проблем чисто электрохимической природы.

В ходе исследований электрохимии Pt *in situ* была сконструирована электрохимическая ячейка с каплей электролита в капилляре, контактирующей с рабочим электродом, для ограничения электроактивной области исследования [113].

К этой же группе методов относится капиллярный метод выращивания бездислокационных граней. Исследования нуклеации на поверхности граней монокристаллов осложняется тем, что часто на таких поверхностях имеются выходы дислокаций, которые становятся преимущественными локальными центрами зарождения. Чтобы все точки электрода были равноценными, необходимо иметь бездислокационную грань. Для получения такой грани применяют метод, который уже можно назвать классическим [47]. На поверхность грани (это обычно серебро или медь) осаждают этот же металл так, чтобы грань прорастала внутрь капилляра диаметром порядка 0,1 мм. При её росте имеющиеся дислокации постепенно достигают краев капилляра (так как маловероятно совпадение направлений оси дислокации с осью капилляра). За этим следят, подавая время от времени анодные импульсы тока, после которых возникают ямки травления у выходов дислокаций (их наблюдают с помощью интерференционного микроскопа). Установлено,

что нуклеация на бездислокационных гранях требует подачи некоторого порогового перенапряжения (в случае выделения серебра из нитратного раствора не менее 8 мВ).

*Применение монокристаллических электродов.* Работа с монокристаллами характерна работ в области нуклеации металлов. Современный этап работы с монокристаллическими электродами связан с именем Ж. Клавилье, который ещё в 1980 г. предложил оригинальный способ изготовления монокристаллических электродов [8]. Этот способ состоит в том, что нижний кончик металлической вертикально закреплённой проволоки (в том числе платиновой или золотой) оплавляют в пламени горелки, медленно поднимая пламя и наращивая висющую каплю расплавленного металла до размера 2–2,5 мм. Каплю затем медленно охлаждают, причём получившийся сферический электрод приобретает почти совершенную монокристаллическую структуру.

Способ Клавилье из-за его относительной простоты получил широкое распространение, хотя реально для овладения этой техникой требуется значительный навык. Из полученного электрода затем изготавливают рабочий образец, "выводя" нужную грань с помощью гониометра с лазером и доводя её до нужного размера путём механической и термической обработки.

*Структурные методы: методы зондовой микроскопии и рентгеновские методы.* Прямое наблюдение кластеров на поверхности электродов на первых этапах их изучения проводилось оптическими методами, включая интерференционные. Затем применялись различные разновидности электронной микроскопии, а в настоящее время наиболее важным методом является сканирующая зондовая микроскопия, которая предоставила уникальные возможности для изучения атомарной структуры электродов и позволила увидеть, что происходит на поверхности при адсорбции компонентов раствора, при изменениях потенциала, как расположены кластеры и даже отдельные молекулы, какие активные центры задействованы и т.д. Исследованы поверхности монокристаллов платины, золота, серебра, меди, их состояние и процессы реконструкции поверхности и посадка адатомов, например, меди на напыленное золото. Примером такого исследования является, например, [114], где наблюдались отдельные атомы и наночастицы золота, осажденные на алмазную допированную бором подложку в течение 5–30 мс.

Методы сканирующей микроскопии SEPM составляют семейство методов, включающих сканирующую электрохимическую микроскопию (SECM), электрохимическую сканирующую туннельную микроскопию (ECSTM), электрохимическую атомно-силовую микроскопию (ECAFM) и сканирующую электрохимическую клеточную микроскопию (SECCM) и, возможно, другие сходные методы, которые описаны в [115]. Кратко опишем особенности, относящиеся к электроосаждению в этих методах, в частности, электрохимической атомно-силовой микроскопии. В методе SECM ультрамикродатчики используются в качестве сканирующих зондов для определения электрохимических характеристик поверхностей [116, 117]. Сканирующий зонд перемещается над поверхностью подложки в растворе, находящемся в электрохимической ячейке, причём электроосаждение производится либо в потенциостатическом, либо в потенциодинамическом режиме. Проводящий датчик по-

зволяет получать изображения контактных и электрохимических токов в дополнение к топографическим изображениям. Пространственное разрешение в данном случае ограничено размером и геометрией датчика. Сходным является метод ECAFM, который обеспечивает улучшенное пространственное разрешение по сравнению с SECM за счёт применения острого, но непроводящего зонда и трёхэлектродной электрохимической ячейки. ECAFM и ECSTM (электрохимическая сканирующая зондовая микроскопия) позволяют проводить измерения при электроосаждении на проводящих поверхностях *in situ* [118]. Например, данным методом было изучено осаждение и растворение серебра [119], причём электрическая схема состояла из четырёхэлектродной ячейки, работающей в режиме бипотенциостата, так что фарадеевский ток (т.е. ток выделения металла) при постоянном потенциале можно было контролировать параллельно туннельному току между наконечником STM и рабочей поверхностью электрода. С помощью ECSTM удалось зафиксировать одиночную наночастицу Ag, морфология которой соответствует механизму роста кристаллов 3D-островка. Этот метод был использован также для одновременного определения размера и электрохимических свойств отдельных наночастиц Pt на поверхности кремния в процессе химико-каталитического нанесения покрытия [119]. По сравнению с STM, ECAFM более универсален и требует только подключения образца к внешнему потенциостату.

В последние годы разработаны и другие методы, близкие к рассмотренным (см., например, [120–122]).

В сочетании с зондовыми методами используются методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS), спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XAS) и дифракции рентгеновских лучей высоких энергий (HE-XRD) *in situ*. При нуклеации и на ранней стадии роста при электроосаждении поверхностная рентгеновская дифракция (SXRD) или рентгеновская дифракция под малыми углами в сочетании с синхротронным излучением позволяют определять структуру атомных слоёв кристалла, а также регистрировать частицы вблизи границы раздела электролит/электрод со стороны раствора [123]. Другие современные методы рентгенографии включают энергодисперсионную SXRD, высокоэнергетическую SXRD, просвечивающую SXRD и когерентное поверхностное рассеяние рентгеновского излучения. Рентгенография *in situ* может быть объединена со спектроскопическими методами, такими как рамановская спектроскопия, а также дополнена молекулярно-динамическим моделированием [124].

В [108] представлен довольно подробный обзор наблюдений кинетики зарождения и роста кристаллов *in situ*.

Просвечивающая электронная микроскопия *in situ* (LCTEM) и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM) используют очень тонкие электрохимические (жидкостные) ячейки для непосредственного наблюдения процессов на поверхности раздела электрод–электролит. Это очень полезные инструменты для мониторинга зарождения и роста кристаллов на ранних стадиях в режиме реального времени [125, 126]. Ячейки имеют толщину порядка микрометров, причём раствор помещают между окнами из нитрида кремния, на одном из которых сформирован золотой микроэлектрод (применяются также электроды из стеклоуглерода и платины).

## 12. Исследования процессов электрохимического зарождения и ранних стадий роста кристаллов различных металлов

Многочисленные экспериментальные исследования, выполненные в последние годы рассмотренными выше методами, в подавляющем большинстве случаев подтвердили правильность изложенных теоретических концепций. Для ряда выделяемых металлов и подложек удалось установить времена индукции и константы скорости нуклеации при разных перенапряжениях и концентрациях растворов, количество зародышей в различные моменты времени, число атомов в критических зародышах, соответствие формируемых структур структуре основы, тип кристаллизации и т.д.

Далее приводится краткая и не претендующая на полноту сводка важнейших результатов для нескольких металлов. Необходимо отметить следующую тенденцию последних лет: довольно во многих работах используются неводные электролиты (органические растворители или эвтектические смеси с низкой температурой плавления, т.е. ионные жидкости).

Как правило, при электроосаждении относительно тугоплавкие металлы ведут себя существенно отлично от легкоплавких. Это прежде всего связано с тем, что последние имеют значительно более низкую поверхностную энергию, и, следовательно, низкое перенапряжение кристаллизации. Рассмотрим сначала металлы с более высокой температурой плавления.

а) металлы с высокой температурой плавления: серебро, медь, платина, палладий

Исследование начальных стадий электроосаждения серебра на поверхностях монокристаллов Pt [111], Au [111] и Au [100] в низковязких ионных жидкостях электрохимическими методами в сочетании со сканирующей туннельной микроскопией *in situ* (STM) и атомно-силовой микроскопией *ex situ* (AFM) как при дофазовом осаждении (UPD), так и при некотором перенапряжении [127] показало, что материал подложки существенно влияет на механизм зарождения и роста осадков серебра. В то время как на Pt [111] субпотенциальный рост не наблюдался, формирование монослоя Ag UPD на электроде Au [111] в ионных жидкостях чётко визуализируется с помощью STM *in situ*. Образование адсорбционного слоя Ag на золотых электродах Au при UPD способствует кристаллизации Ag, которая начинается на Au [111] и Au [100] при гораздо меньших отрицательных потенциалах, чем на Pt [111]. Отмечено соответствие между, с одной стороны, электрохимическими, с другой — структурными данными, демонстрирующими зарождение и рост отдельных кристаллитов Ag на Pt [111] в соответствии с механизмом Фольмера–Вебера и послойный рост серебра на Au [111] и Au [100]. Только при высоких перенапряжениях рост серебра на золотых электродах переходит в режим Странского–Крастанова с появлением трёхмерных кристаллитов.

Сканирующая электрохимическая микроскопия в ячейке была использована в [94] для изучения выделения серебра на пирографите. Зарегистрированы дискретные пики тока, соответствующие наночастицам Ag диаметром 30 нм. Переходные процессы исследовались при перенапряжениях 50, 100 и 200 мВ в сильно разбавленном

растворе AgNO<sub>3</sub> в присутствии KNO<sub>3</sub>. Установлено образование множества критических зародышей Ag, причём по мере того, как зародыши превращались в наночастицы, концентрация ионов Ag<sup>+</sup> снижалась, и рост становился диффузионно ограниченным. В данной работе удалось наблюдать агрегацию наночастиц, обусловленную стремлением системы к минимизации поверхностной энергии.

В уже упоминавшейся работе [111] определяли время индукции при зарождении одиночной наночастицы Ag при перенапряжениях от –130 до –70 мВ. Были использованы Pt-микроэлектроды размером от  $5,1 \times 10^{-10}$  до  $2,6 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>, чтобы обеспечить обнаружение единичного события зарождения Ag в течение времени экспериментального наблюдения, которое составляло от 150 мс до 1000 с. Были проведены многократные измерения времени индукции зарождения Ag для определения скорости зарождения как функции  $\eta$ . Число атомов, составляющих критический кластер  $g_c$ , составляло 1–9 атомов при перенапряжении в диапазоне от –130 до –70 мВ. Энергия образования зародышей при этом изменялась в пределах от  $3,3 k_B T$  до  $13 k_B T$  в том же диапазоне перенапряжений.

Отметим, наконец, ещё раз довольно замечательную публикацию [50], в которой найдено число атомов в двумерных зародышах серебра на бездислокационной грани Ag [100], которое снизилось от 30 до 17 в интервале перенапряжений от 16 до 22 мВ.

В 1992 г. с помощью *in situ* ECSTM была изучена начальная стадия осаждения меди на электроды из монокристаллического золота [128]. Было установлено, что на золоте Cu образует монослой в области UPD и небольшие кластеры при незначительном перенапряжении. Позднее сходный результат был получен на платиновых монокристаллах: А.И. Данилов с сотрудниками [129] исследовал начальные стадии осаждения меди при низких перенапряжениях на Pt [100] и Pt [111], а также на ступенчатых поверхностях Pt [610], Pt [410]. Процесс включал формирование адсорбированного слоя Cu, эпитаксиального монослоя и трёхмерных кристаллитов меди на террасах [100], в то время как на поверхности Pt [111] двумерный слой Cu отсутствовал. При достаточно высоких перенапряжениях на монослой адатомов меди поверх Pt [111] возникала трёхмерная фаза меди. Во всех исследованных случаях реализовывался механизм зарождения и роста по Странскому–Крастанову. Таким образом, только после завершения формирования монослоя меди начинается нуклеация, причём островковый рост идёт в режиме смешанной кинетики. При этом электрохимическая предварительная обработка поверхности сильно влияла на количество активных центров. В противоположность этому, на стеклогуглеродной подложке нуклеация меди происходила по механизму Фольмера–Вебера. При этом активными центрами служили собственные поверхностные кислородсодержащие группы.

В работе [130] (также по выделению меди) сочетание ЛСТЕМ и хроноамперометрии позволило получить результаты, которые также согласуются с классической трёхмерной моделью роста островков. Был сделан вывод, что электроосаждение меди происходит в соответствии с кинетикой первого порядка и трёхмерным ростом, ограниченным диффузией. Недавно на комбинированном ультрамикроэлектроде W-Au [131] были получены покадровые изображения осаждения меди в процессе линейной

вольтамперометрии. После того, как кластеры из Cu сначала зарождались на небольшой площади экспонированного W, а затем на участке Au, они укрупнялись при наложении более отрицательных потенциалов. Были обнаружены множественные очаги зарождения.

При использовании высокоскоростной ECAFM в течение нескольких секунд после наложения потенциала наблюдалось образование [132, 133] зародышей и быстрый рост полислоистых островков меди. При этом имел место постепенный переход от полусферической к плоской диффузии. Кроме того, значительно возрастало количество зародышей по мере увеличения перенапряжения. В отличие от Au и Ag, эти результаты для электроосаждения Cu полностью соответствовали классической теории для смешанного контроля реакции и массопереноса (т.е. для смешанной кинетики).

Электроосаждение наночастиц *платины* для применения в катализе имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами синтеза, включая высокую чистоту продуктов (без поверхностно-активных веществ или добавок), относительно невысокую стоимость и простоту морфологического контроля [134]. Во многих исследованиях, посвящённых электрокаталитической активности наночастиц Pt, часто отсутствует количественная информация о скоростях и механизмах зарождения и роста кристаллов; в противоположность этому в [135] приведены довольно подробные сведения об этих процессах на поверхности грани платины [111], причём на первой стадии наблюдается зарождение и рост, при котором наноструктуры зарождаются и растут в стороны; позднее наноструктуры сливаются вместе и в дальнейшем растут преимущественно по нормали к поверхности.

В работе [136] с помощью капельной техники (методом одиночных нанок капель) удалось наблюдать электроосаждение одиночной наночастицы Pt на платиновом же ультрамикроструктуре толщиной 10 мкм из водно-глицеринового раствора. Малый объём капель обеспечивал резкое снижение приэлектродной концентрации разряжаемых частиц, позволяя наблюдать осаждение отдельных наночастиц Pt (при низком перенапряжении — в кинетическом, при высоком — в диффузионном режиме). В данной работе впервые была определена константа скорости роста кристаллов при электроосаждении Pt, которая составила  $0,003 \text{ см с}^{-1}$ .

Электроосаждение изолированных атомов Pt и нанокластеров из нескольких атомов платины на электроде из висмута исследовано в [137]. Осаждение одиночного атома Pt было обнаружено по минимальному диффузионному току, составившему 55 пА. Этот результат имеет важное значение для развития теории и практики катализа одиночными атомами. Отдельные нанокластеры (из примерно девяти атомов) с радиусом менее 1 нм и наночастицы Pt размером 1–10 нм также были исследованы на предмет их электрокаталитической активности в реакции электрохимического выделения водорода. Было обнаружено, что скорость этого процесса увеличивается с увеличением радиуса наночастиц Pt, пока не достигнет плато при радиусе около 4 нм.

*Палладий* в виде различных наноструктур перспективен для получения водорода путём электролиза воды и его хранения [138, 139]. В [140] показано, что зарождение наночастиц Pd на углероде (в виде нанотрубок) происходит быстрее, чем за миллисекунду, что говорит о преимущественно мгновенной нуклеации. В [141] методом

двухступенчатой хроноамперометрии изучали электроосаждение Pd на сетку с углеродным покрытием и показали, что большинство осажённых наночастиц Pd имели размер 1–2 нм.

В весьма обширной работе [142] потенциостатическое осаждение палладия проводили при перенапряжениях  $-0,380$ ,  $-0,280$ ,  $-0,230$ ,  $-0,210$  и  $-0,180 \text{ В}$  в смеси  $0,056 \text{ М PdCl}_2 + 0,1 \text{ М HCl}$  на подложке из Au. Переходные процессы полностью соответствовали моделям Шарифкера–Хиллса как для мгновенной, так и для прогрессирующей нуклеации, причём ранее  $t_{\text{max}}$  осаждение Pd происходило в основном после мгновенной нуклеации. Расчётная плотность заряда и степень покрытия поверхности Pd-наноструктурами вплоть до  $t_{\text{max}}$ , подтвержденные анализом с помощью сканирующей электронной микроскопии, уменьшались при возрастании перенапряжения. Все осадки имели лишь частичное покрытие (20–30 % при  $-0,380 \text{ В}$  и 50–60 % при других потенциалах) вплоть до  $t_{\text{max}}$ . В дальнейшем осаждение происходило за счёт прогрессирующей нуклеации на свободной (непокрытой) поверхности в результате трёхмерного и двумерного роста в диффузионном режиме. При этом экспериментальные графики отклонялись от теории Шарифкера–Хиллса. Более того, результаты электрохимической импедансной спектроскопии, выполненной при потенциалах осаждения, показали смешанный перенос заряда и массы на границе раздела электрод-подложка. Смешанная кинетика в данном случае рассматривается как причина отклонения от модели Шарифкера–Хиллса.

б) легкоплавкие металлы: цинк, литий, ртуть

Работ по выделению *цинка* сравнительно немного, хотя этот металл, наряду с его широчайшим применением в гальваностегии, важен для перезаряжаемых источников тока, так как элементы питания на его основе имеют высокую ёмкость и весьма отрицательный потенциал электрода [143]. Так, в [144] проводилось эпитаксиальное электроосаждение тонких плёнок Zn на графен в качестве материала для электрохимической обработки (как основа для перезаряжаемых аккумуляторов). В целом при выделении цинка, как правило, не наблюдалось существенных отклонений от классических моделей нуклеации и роста.

Отличительной чертой работы [145] является применение триметилфосфата для уменьшения поверхностной энергии и повышения перенапряжения кристаллизации. Для этого использовали в качестве второго растворителя также [146] тетраметилсульфон, который обеспечивал более равномерное распределение скорости процесса по поверхности. Молекулы циклического тетраметилсульфона предпочтительно адсорбируются на плоскости [0001] решётки цинка и образуют ориентированные дипольные решётки с низкой электронной плотностью, что, по мнению авторов, замедляет адсорбцию ионов цинка на поверхности электрода. Это эффективно снижает скорость реакции и, как было показано, улучшает стабильность цикла работы источника тока.

Ещё в [147] была установлена постоянная скорость роста дендрита цинка при кинетическом росте и экспоненциальный спад во времени при диффузионном. Работа [148] с привлечением метода ESTEM на ранней стадии кристаллизации цинка показала, что при гальваностатическом процессе вначале имеет место скачок потенциала, после чего при практически постоянном перенапряжении

идёт рост дендрита. При этом процесс в целом следует классической картине, при которой сначала возникают равновесные критические кластеры, которые затем (при меньшем перенапряжении) продолжают свой рост.

Работа [149] посвящена фазообразованию цинка на вольфрамовом электроде из цинкатоного раствора, причём в области плотности тока  $200-600 \text{ mA cm}^{-2}$  определено: перенапряжение перехода ( $100-200 \text{ mV}$ ), перенапряжение кристаллизации ( $50-60 \text{ mV}$ ), работа фазообразования (порядка  $10^{-19} \text{ Дж}$ ), число атомов в зародыше (от 2 до 10). Обосновано предположение, что фазообразование осуществляется на восстановленных участках окисленной поверхности вольфрама. В изученном диапазоне перенапряжений зародыши формировались на энергетически однородных центрах электрода. Отмечено низкое значение коэффициента переноса ( $\alpha = 0,26$ ) что отражает слабое влияние электрического поля двойного слоя на энергию активации переноса заряда.

Довольно интересный, и, видимо, общий результат получен в [150] при наблюдении выделения цинка на поликристаллической меди с помощью ECAFM. В этом случае было установлено, что частицы оксида  $\text{CuO}$ , имеющиеся на поверхности меди (и нередко остающиеся на ней после различных методов предварительной подготовки, в том числе и на монокристаллах), работают в качестве центров зарождения цинка при его электроосаждении. Это, по всей вероятности, относится и к другим металлам.

*Литий* является анодным материалом для многих новых химических источников тока с высокой плотностью энергии [151]. При выделении лития важнейшей проблемой является устойчивость формы роста [152]. В [153] рассмотрены процессы зарождения и роста кристаллов при формировании межфазной среды в литий-ионных источниках тока, причём выделены ключевые механизмы: гетерогенная нуклеация и рост на ранней стадии; поверхностная диффузия при тенденции к одномерному росту (вследствие высокого поверхностного диффузионного барьера) и к возникновению предпочтительной кристаллографической ориентации, что способствует дендритообразованию. При быстром осаждении лития концентрация ионов  $\text{Li}^+$  снижается, создавая зону истощения ионов  $\text{Li}^+$  на поверхности анода и вызывая образование объёмного заряда, что приводит к росту дендритов. Эти соображения были развиты также в более ранних работах [154, 155].

Растровая электронная микроскопия применялась [156] при исследовании процесса зарождения металлического лития на медной подложке, причём полученные данные удалось описать в соответствии с классической теорией зарождения. Было обнаружено, что размер зародышей лития пропорционален  $1/\eta$ , а плотность числа зародышей пропорциональна третьей степени перенапряжения. Методы ESTEM и STEM (*in situ*) использовались в [157–160]. В частности, STEM применили для изучения осаждения и растворения лития на границе раздела между рабочим платиновым ультрамикрорелектором и раствором электролита [160].

В [157, 158] использовали STEM *in situ* для визуализации межфазной границы при осаждении Li на стеклоглеродном электроде толщиной  $30-50 \text{ nm}$  из органического раствора, применяемого в литиевых батареях. Изображения показали, что зародыши металла образуются на краю электрода и затем растут перпендикулярно его поверхности. При этом осадки не имеют классической фрактальной формы, характерной для дендрит-

ного роста, а представляют собой скопления сферических образований. После первоначального роста до критического диаметра  $400-500 \text{ nm}$  наблюдался второй период зарождения. Сфероиды наблюдались также Кусимой и соавторами в исследовании *in situ* ESTEM образования и первого периода роста зародышей Li на структурированных Au-электродах [161]. На изображениях показаны различные стадии электроосаждения Li: вначале на поверхности золота появляются сферические зародыши, размер которых увеличивается пропорционально корню квадратному из времени, что указывает на рост, ограниченный диффузией. Затем имеет место рост нитевидных кристаллов Li, причём происходит преимущественное осаждение Li на границе раздела Li/Au, а не на вершинах дендритов. При дальнейшем утолщении скорость роста снижалась, после чего возникал излом на нитевидном кристалле, делящий его на два сегмента под действием накопленных внутренних напряжений. Более сложная модель зарождения и роста, учитывающая процесс разложения самого электролита, предложена в [162].

Выделение металлического лития изучалось также в [163]. Процесс начинался с прогрессирующего зарождения, которое затем переходило в мгновенное и прекращалось. Неоднородность поверхности электрода вызывала локальное изменение перенапряжения, которое зависело от размера зародыша. В течение первых 75 с осаждения на поверхности образца имело место стохастическое образование зародышей, а при дальнейшем осаждении (до 140 с) электрохимическая неоднородность поверхности уменьшалась, и после очень быстрого образования новых зародышей наблюдался равномерный рост тонкой плёнки лития.

Нуклеация *ртути* на платине и некоторых других электродных материалах подробно и многократно исследовалась в ранних работах в данной области. Собственно, именно работы с ртутью (главным образом, болгарской школы, созданной Каишевым и Будевским) позволили создать современную теорию процесса. В последнее время таких работ стало меньше, но они по-прежнему время от времени публикуются. Так, нуклеация и рост микрокапель ртути при электрохимическом восстановлении из подкисленного нитратного раствора на специально подготовленной (окисленной) поверхности платины довольно подробно изучалась описанным выше двухимпульсным методом [10]. Длительность зарождающего импульса составляла от 1 до 30 мс, при перенапряжениях  $0,092-0,10 \text{ В}$ . Доразвивание кластеров производилось при перенапряжении  $0,04 \text{ В}$  в течение  $20-120 \text{ с}$ . Количество зарегистрированных кластеров достигало  $8 \times 10^5$  на  $\text{cm}^2$  и было примерно пропорционально длительности зарождающего импульса, причём скорость нуклеации составляла  $(1,4-26) \times 10^7$  в секунду на  $\text{cm}^2$  в зависимости от перенапряжения и состояния поверхности платины (видимо, фактически от плотности активных центров). Критические зародыши состояли из 8 атомов ртути, а время нестационарности (индукционный период) около 2 мс. Отметим также более старую работу [164] по осаждению сплава ртуть-серебро из нитратного раствора при перенапряжениях вблизи  $0,07 \text{ В}$ . В этом случае зародыши состояли из  $7-9$  атомов как ртути, так и серебра. Именно исследования этого типа позволили определить порядок величин скоростей таких процессов, характерного времени и числа атомов в зародышах.

### 13. Заключение

Изложенные результаты, на наш взгляд, показывают, что теория процессов образования и роста металлических зародышей в электрохимических условиях за последние десятилетия получила значительное развитие и хорошо описывает многочисленные экспериментальные данные. Эксперимент, однако, находится впереди и позволяет наблюдать за поведением мельчайших отдельных частиц и осуществлять контролируемый рост различных объектов таких как нанопроволоки или осадки с нужными каталитическими свойствами. Дальнейшее развитие теории, по-видимому, будет в значительной степени опираться на компьютерное моделирование, а эксперимент — на новые быстро развивающиеся возможности современной электронной аппаратуры.

### Список литературы

- Странский И Н, Каишев Р *УФН* **21** 408 (1939)
- Volmer M *Kinetik der Phasenbildung* (Die chemische Reaktion, Bd. 4) (Dresden: Verlag Theodor Steinkopff, 1939); Пер. на русск. яз.: Фольмер М *Кинетика образования новой фазы* (М.: Наука, 1986)
- Бинниг Г, Попер Г *УФН* **154** 261 (1988)
- Kolb D M, Nichols R J, Behm R J, in *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology* (Nato Science Ser. C, Vol. 355, Ed. R Guidelli) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 275
- Данилов А И *Успехи химии* **64** 818 (1995); Danilov A I *Russ. Chem. Rev.* **64** 767 (1995)
- Budevski E, Staikov G, Lorenz W J *Electrochemical Phase Formation and Growth* (Weinheim: VCH, 1996)
- Rigano P M, Mayer C, Chierchie T *Electrochim. Acta* **35** 1189 (1990)
- Clavilier J, in *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications* (New York: Marcel Dekker, 1999) p. 231
- Budevski E B *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **229** 423 (1987)
- Knäpen J W J "Kinetics of electrochemical nucleation", Dissertation (Utrecht, 1998)
- Moffat T P, Josell D *Isr. J. Chem.* **50** 312 (2010)
- Heremans J *J. Phys. D* **26** 1149 (1993)
- Brankovic S R et al. *IEEE Trans. Magn.* **42** 132 (2006)
- Xiao F et al. *Electrochim. Acta* **53** 8103 (2008)
- Yan R, Gargas D, Yang P *Nature Photon.* **3** 569 (2009)
- Atwater H A, Polman A *Nature Mater.* **9** 205 (2010)
- Lombardi I et al. *Langmuir* **23** 12413 (2007)
- Vukmirovic M B et al. *Electrochem. Soc. Interface* **20** 33 (2011)
- Milchev A *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)
- Kashchiev D, van Rosmalen G M *Cryst. Res. Technol.* **38** 555 (2003)
- Гамбург Ю Д *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов* (М.: Янус-К, 1997)
- Sahn J W, Hilliard J E *J. Chem. Phys.* **28** 258 (1958)
- Баранов С А *Электронная обработка материалов* **41** (4) 4 (2005)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1995); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **54** 357 (2018); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **54** 309 (2018)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **55** 637 (2019); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **55** 475 (2019)
- Oxtoby D W, Kashchiev D *J. Chem. Phys.* **100** 7665 (1994)
- Schottky W F *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **31** 40 (1962)
- Lorenz W Z. *Phys. Chem.* **202** 275 (1953)
- Lorenz W *Ber. Bunsengesellschaft phys. Chem.* **57** (5) 382 (1953)
- Burton W K, Cabrera N, Frank F C *Nature* **163** 398 (1949)
- Kaischew R, Stranski I N *Z. Phys. Chem. B* **26** 114 (1934)
- Milchev A *Contemp. Phys.* **32** 321 (1991)
- Stoyanov S *Thin Solid Films* **18** 91 (1973)
- Гамбург Ю Д *Журн. физической химии* **96** (1) 96 (2022); Gamburg Yu D *Russ. J. Phys. Chem.* **96** 135 (2022)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **58** 476 (2022); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **58** 676 (2022)
- Gamburg Yu D *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **58** 594 (2022)
- Gamburg Yu D, Baranov S A *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **56** 147 (2020)
- Baranov S A *Moldavian J. Phys. Sci.* **5** 210 (2006)
- Tohmfor G, Volmer M *Ann. Physik* **33** 109 (1938)
- Becker R, Döring W *Ann. Physik* **24** 719 (1935)
- Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** (11–12) 525 (1942)
- Ролдугин В И *Физикохимия поверхности* (Долгопрудный: Интеллект, 2011)
- Френкель Я И *Собрание избранных трудов Т. 3 Кинетическая теория жидкостей* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959); Пер. на англ. яз.: Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)
- Gamburg Yu D, Zangari G *Theory and Practice of Metal Electrodeposition* (New York: Springer, 2011)
- Данилов А И, Полукаров Ю М *Успехи химии* **56** 1082 (1987); Danilov A I, Polukarov Yu M *Russ. Chem. Rev.* **56** 619 (1987)
- Budevski E B, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 7* (Eds B E Conway et al.) (New York: Plenum Press, 1983) p. 399
- Markov I, Stoycheva E *Thin Solid Films* **35** 21 (1976)
- Markov I *Thin Solid Films* **35** 11 (1976)
- Бостанов В, Маслий А И, Младенова Е *Электрохимия* **44** 698 (2008); Bostanov V, Mladenova E, Masliy A I *Russ. J. Electrochem.* **44** 646 (2008)
- Budevski E, Staikov G, Bostanov V *J. Cryst. Growth* **29** 316 (1975)
- Будевский Е, Бостанов В *Электрохимия* **3** 856 (1967)
- Kashchiev D *Surf. Sci.* **14** 209 (1969)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **40** 246 (2004); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **40** 215 (2004)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **38** 1273 (2002)
- Milchev A *Electrochim. Acta* **31** 977 (1986)
- Milchev A *Electrochim. Acta* **30** 125 (1985); Milchev A, Tsakova V *Electrochim. Acta* **30** 133 (1985)
- Milchev A *J. Electroanal. Chem.* **457** 35 (1998)
- Milchev A, Stoyanov S, Kaischew R *Thin Solid Films* **22** 255 (1974)
- Milchev A, Stoyanov S, Kaischew R *Thin Solid Films* **22** 267 (1974)
- Walton D J *J. Chem. Phys.* **37** 2182 (1962)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **45** 1510 (2009); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **45** 1397 (2009)
- Gamburg Yu D *J. Solid State Electrochem.* **17** 353 (2013)
- Milchev A, Stoyanov S *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **72** 33 (1976)
- Milchev A, Vassileva E *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **107** 337 (1980)
- Fletcher S J *J. Cryst. Growth* **62** 505 (1983)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **38** 1402 (2002)
- Bard A J, Faulkner L R *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (New York: John Wiley and Sons, 2001)
- Fletcher S J *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **79** 467 (1983)
- Fleischmann M, Thirsk H R *Electrochim. Acta* **1** 146 (1959)
- Fleischmann M, Thirsk H R *J. Electrochem. Soc.* **110** 688 (1963)
- Armstrong R D, Harrison J A *J. Electrochem. Soc.* **116** 328 (1969)
- Abyaneh M Y, Fleischmann M *J. Electrochem. Soc.* **138** 2491 (1991)
- Гамбург Ю Д *Коррозия: материалы, защита* (5) 14 (2011)
- Дамаскин Б Б, Петрий О А, Цирлина Г А *Электрохимия* (М.: Химия, 2008)
- Mampel K L Z. *Phys. Chem.* **187A** 43 (1940); *Z. Phys. Chem.* **187A** 235 (1940)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **52** 1221 (2016); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **52** 1090 (2016)
- Гамбург Ю Д *Электрохимия* **40** 91 (2004); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **40** 78 (2004)
- Sharifker B R, Mostany J J *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **177** 13 (1984)
- Jacobs J W M *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **247** 135 (1988)
- Sluyters-Rehbach M et al. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **236** 1 (1987)
- Heerman L, Tarallo A *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **470** 70 (1999)

83. Гамбург Ю Д *Электрохимия* **54** 693 (2018); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **54** 604 (2018)
84. Mirkin M V, Nilov A P *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **283** 35 (1990)
85. Гамбург Ю Д *Электрохимия* **55** 253 (2019)
86. Гамбург Ю Д *Электрохимия* **59** 435 (2023); Gamburg Yu D *Russ. J. Electrochem.* **59** 561 (2023)
87. Alvarez A E, Salinas D R *Electrochim. Acta* **55** 3714 (2010)
88. Grujicic D, Pesic B *Electrochim. Acta* **47** 2901 (2002)
89. Khelladi M R et al. *Appl. Surf. Sci.* **258** 3907 (2012)
90. Langerock S et al. *Langmuir* **21** 5124 (2005)
91. He P et al. *Langmuir* **20** 10260 (2004)
92. Oscan G, Searson P C *J. Electrochem. Soc.* **147** 2199 (2000)
93. Khelladi M R et al. *Mater. Chem. Phys.* **122** 449 (2010)
94. Lai S C S et al. *Chem. Sci.* **6** 1126 (2015)
95. You Y et al. *J. Electrochem. Soc.* **159** D642 (2012)
96. Sahari A et al. *Surf. Rev. Lett.* **12** 391 (2005)
97. Eliaz N, Eliyahu M *J. Biomed. Mater. Res. A* **80A** 621 (2007)
98. Palomar-Pardavé M et al. *Electrochim. Acta* **50** 4736 (2005)
99. Ko Y-S, Kwon Y-U *Electrochim. Acta* **55** 7276 (2010)
100. Krishtop Yu G, Yurchenko N P, Trofimenko V V *ESC Trans.* **13** (10) 65 (2008)
101. Randolph A D, Larson M A, in *Theory of Particulate Processes. Analysis and Techniques of Continuous Crystallization* 2nd ed. (Eds A D Randolph, M A Larson) (New York: Academic Press, 1988) pp. 109–134
102. Witten T A (Jr.), Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
103. Witten T A, Sander L M *Phys. Rev. B* **27** 5686 (1983)
104. Исаев В А *Электрохимическое фазообразование* (Екатеринбург: УрО РАН, 2007)
105. Karthika S, Radhakrishnan T K, Kalaichelvi P *Cryst. Growth Des.* **16** 6663 (2016)
106. Ou Z et al. *Nature Mater.* **19** 450 (2020)
107. Gebauer D, Cölfen H *Nano Today* **6** 564 (2011)
108. Li J, Deepak F L *Chem. Rev.* **122** 16911 (2022)
109. Mao G, Kilani M, Ahmed M *J. Electrochem. Soc.* **169** 022505 (2022)
110. Huang K et al. *Faraday Discuss.* **210** 267 (2018)
111. Vitti N J, Majumdar P, White H S *Langmuir* **39** 1173 (2023)
112. Lim K et al. *Analyst* **148** 2992 (2023)
113. Escudero-Escribano M et al. *Chem. Eur. J.* **24** 12280 (2018)
114. Hussein H E M et al. *ACS Nano* **12** 7388 (2018)
115. Santana Santos C et al. *Chem. Rev.* **123** 4972 (2023)
116. Schulte A, Schuhmann W *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 8760 (2007)
117. Kai T, Zoski C G, Bard A J *Chem. Commun.* **54** 1934 (2018)
118. Gewirth A A, Niece B K *Chem. Rev.* **97** 1129 (1997)
119. Itaya K, Tomita E *Surf. Sci.* **201** L507 (1988)
120. Bentley C L et al. *Chem. Sci.* **8** 6583 (2017)
121. Martín-Yerga D et al. *Curr. Opin. Electrochem.* **42** 101405 (2023)
122. Hansma P K et al. *Science* **243** 641 (1989)
123. Harlow G S, Lundgren E, Escudero-Escribano M *Curr. Opin. Electrochem.* **23** 162 (2020)
124. Hwang H et al. *Chem. Sci.* **12** 179 (2021)
125. Fahrenkrug E et al. *J. Electrochem. Soc.* **164** H358 (2017)
126. White E R et al. *ACS Nano* **6** 6308 (2012)
127. Molodkina E B et al. *Electrochim. Acta* **299** 320 (2019)
128. Batina N, Will T, Kolb D M *Faraday Discuss.* **94** 93 (1992)
129. Molodkina E B et al. *Electrochim. Acta* **194** 385 (2016)
130. Radisic A et al. *Nano Lett.* **6** 238 (2006)
131. Leenheer A J et al. *J. Microelectromech. Syst.* **24** 1061 (2015)
132. Yoshioka T, Matsushima H, Ueda M *Electrochem. Commun.* **92** 29 (2018)
133. Yoshioka T, Matsushima H, Ueda M *Electrochim. Acta* **302** 422 (2019)
134. Liu J et al. *Electrochim. Acta* **100** 164 (2013)
135. Jacobse L et al. *Nature Mater.* **17** 277 (2018)
136. Zhou M, Dick J E, Bard A J *J. Am. Chem. Soc.* **139** 17677 (2017)
137. Zhou M, Bao S, Bard A J *J. Am. Chem. Soc.* **141** 7327 (2019)
138. Favier F et al. *Science* **293** 2227 (2001)
139. Antolini E *Energy Environ. Sci.* **2** 915 (2009)
140. Day T M, Unwin P R, Macpherson J V *Nano Lett.* **7** 51 (2007)
141. Kim Y-R et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 17389 (2015)
142. Pise M et al. *Results Surf. Interfaces* **6** 100044 (2022)
143. Wang F et al. *Nature Mater.* **17** 543 (2018)
144. Zheng J et al. *Science* **366** 645 (2019)
145. Luo X et al. *Energy Storage Mater.* **57** 628 (2023)
146. Shen Z et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202218452 (2023)
147. Diggle J W, Despic A R, Bockris J O'M *J. Electrochem. Soc.* **116** 1503 (1969)
148. Li M, Ran L, Knibbe R J. *Phys. Chem. Lett.* **12** 913 (2021)
149. Криштоп Ю Г, Каложная Т Н, Трофименко В В *Вестн. Днепропетровск. ун-та. Сер. Химия* (19) 95 (2013)
150. Neupane S et al. *Phys. Status Solidi A* **218** 2100470 (2021)
151. Whittingham M S *Proc. IEEE* **100** 1518 (2012)
152. Tikekar M D, Archer L A, Koch D L *Sci. Adv.* **2** e1600320 (2016)
153. Chen X-R et al. *Adv. Mater.* **33** 2004128 (2021)
154. Brener E A J. *Cryst. Growth* **99** 165 (1990)
155. Chazalviel J-N *Phys. Rev. A* **42** 7355 (1990)
156. Pei A et al. *Nano Lett.* **17** 1132 (2017)
157. Sacci R L et al. *Nano Lett.* **15** 2011 (2015)
158. Sacci R L et al. *Chem. Commun.* **50** 2104 (2014)
159. Liu M et al. *Chem. Mater.* **31** 4564 (2019)
160. Mehdi B L et al. *Nano Lett.* **15** 2168 (2015)
161. Kushima A et al. *Nano Energy* **32** 271 (2017)
162. Thirumalraj B et al. *J. Am. Chem. Soc.* **141** 18612 (2019)
163. Feng G et al. *Sci. Adv.* **9** eadg6813 (2023)
164. Milchev A, Michailova E, Zapryanova T *Electrochem. Commun.* **6** 713 (2004)

## Nucleation and growth of metallic clusters at electrochemical crystallization

**Yu.D. Gamburg**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 31, korp. 4, 119071 Moscow, Russian Federation  
E-mail: gamb@list.ru*

The review is devoted to the main aspects of the formation of crystalline nuclei (nucleation) during electrochemical crystallization of metals and outlines the current state of both theory and experiment in this field. It is emphasized that electrochemical deposition of metals is both a useful model system and a rapidly developing method for obtaining new materials. Theoretical provisions related to the thermodynamics of nucleation and the kinetics of formation and growth of individual crystals and mass crystallization are presented, taking into account diffusion and overlap processes with further cluster growth. The methods of electrochemical and structural studies are briefly considered, as well as the results of studying the electrochemical nucleation and growth of a number of metals on surfaces of various nature.

**Keywords:** nucleation, crystallization, electrochemistry, metals

PACS numbers: 64.60.Q–, **64.70.–p**

Bibliography — 164 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **196** (6) 615–637 (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2025.12.040073>

*Received 1 October 2025, revised 14 December 2025*

*Physics – Uspekhi* **69** (6) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2025.12.040073>