

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТИ В НИТЕВИДНЫХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Ясников И. С.<sup>1,2)</sup>, Викарчук А. А.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти, Россия

<sup>2)</sup> Исследовательский центр АО «АВТОВАЗ», Тольятти, Россия

[fti@tltu.ru](mailto:fti@tltu.ru)

Проведённые нами в последнее время эксперименты по электроосаждению меди выявили многообразие форм роста образующихся пентагональных кристаллов при варьировании параметров, управляющих процессом электроосаждения. При этом среди наблюдаемых форм роста пентагональных кристаллов были выявлены нитевидные кристаллы в виде пентагональных призм (рис. 1, а), усов (рис. 1, б) и трубок (рис. 1, в).

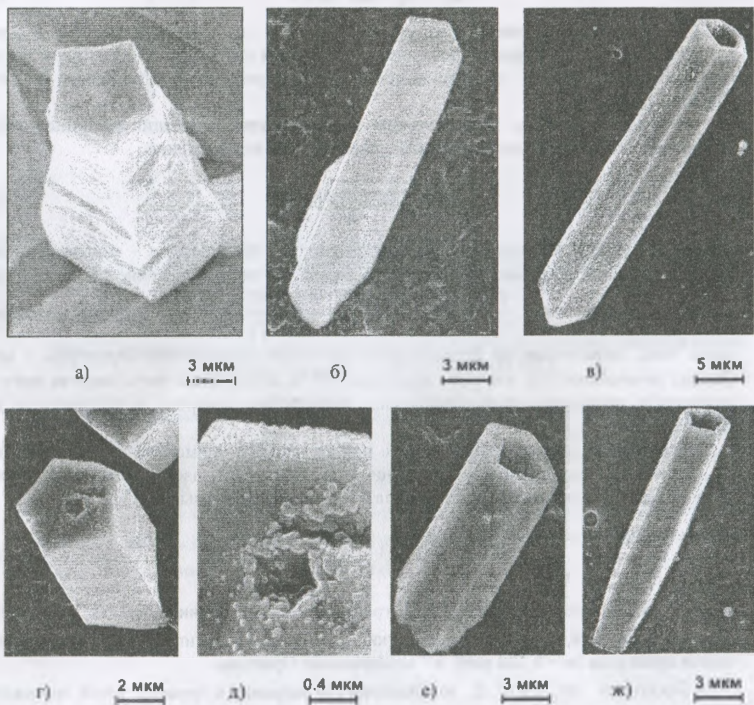


Рис. 1. Многообразие форм роста нитевидных пентагональных кристаллов

Формирование полостей в нитевидных пентагональных кристаллах впервые было теоретически предсказано исходя из дисклинационных представлений в работах [1, 2]. Более детальное изложение энергетических характеристик нитевидных пентагональных кристаллов и анализ экспериментальных результатов наблюдения внутренних каналов в пентагональных кристаллах CdTe изложено в работе [3]. Однако вопрос теоретического обоснования наличия полостей в нитевидных пентагональных кристаллах электролитического происхождения остался дискуссионным. В настоящей работе предпринята попытка обоснования эволюции кристаллов такого рода с позиций неравновесной термодинамики.

Пентагональный нитевидный кристалл, растущий в процессе электроосаждения, является открытой системой, и, поэтому к нему применима теория открытых систем И. Р. Пригожина [4-5].

Согласно теории И. Р. Пригожина [4-5], если при электрокристаллизации реализуется стационарный процесс роста (макроскопические параметры, характеризующие процесс, в частности перенапряжение, неизменны), то производство энтропии  $dS/dt$  должно быть равно нулю. Первое начало термодинамики для нашего случая запишется в виде:

$$T dS = dQ = dA - dW, \quad (1)$$

где  $A$  – работа, совершённая электрическим током при электрокристаллизации;  $W$  – поглощённая энергия, связанная с накоплением дефектов структуры в нитевидном пентагональном кристалле;  $Q$  – теплота, выделившаяся за время роста нитевидного пентагонального кристалла.

Работа, совершённая электрическим током при кристаллизации единицы объёма нитевидного пентагонального кристалла, определяется выражением:

$$dA_1 = \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} dV_1, \quad (2)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея ( $F = 96500$  Кл/моль);  $\rho$  – плотность;  $\mu$  – молярная масса;  $Z$  – заряд иона в единицах элементарного заряда;  $\eta$  – перенапряжение на катоде, связанное с пересыщением  $\frac{C}{C_0}$  выражением  $\eta = \frac{RT}{Z} \ln \frac{C}{C_0}$ ;  $\alpha$  – доля энергии электрического тока, затраченная на формирование кристалла и дефектной структуры в нём. Оценки показывают [6], что  $\alpha$  не превышает 10 %, а остальная часть энергии идёт на химические процессы в пограничном слое «электролит-электрод», в частности на дегидратацию ионов.

Теория дисклинаций, изложенная в монографии [2], применительно к нитевидному пентагональному кристаллу в виде цилиндра радиуса  $R_1$  даёт значение внутренней энергии единицы длины такого кристалла в виде следующего выражения [2, 3]:

$$dW_1 = \left( 2\pi\gamma R_1 + \frac{G\omega^2 R_1^2}{16\pi(1-\nu)} \right) dl, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия боковых граней кристалла (оценивается как  $0,1 \text{ Га}$ );  $G$  – модуль упругости,  $a$  – параметр решётки,  $\omega$  – мощность семиградусной дисклинации на оси кристалла ( $\omega = 0,128$  рад),  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Поскольку  $dV_1 = \pi R_1^2 dl$ , то производство энтропии в процессе роста нитевидного пентагонального кристалла, с учётом (1)-(3) определяется выражением:

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{dA_1}{dt} - \frac{dW_1}{dt} \right) = \frac{1}{T} \left( \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi R_1^2 - 2\pi \gamma R_1 - \frac{G \omega^2 R_1^2}{16\pi(1-\nu)} \right) \frac{dl}{dt}, \quad (4)$$

которое после простых преобразований принимает вид:

$$\frac{dS_1}{dt} = \left[ \left( \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} - \frac{G \omega^2}{16\pi(1-\nu)} \right) R_1^2 - 2\pi \gamma R_1 \right] \frac{1}{T} \cdot \frac{dl}{dt} = \Omega_1(R_1) \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (5)$$

Из (5) непосредственно следует, что величина и знак произведения энтропии  $dS_1/dt$  определяется функциональной зависимостью  $\Omega_1(R_1)$ . Сделаем оценки для меди. В этом случае  $\mu = 63 \cdot 10^{-3}$  кг/моль;  $\rho = 8960$  кг/м<sup>3</sup>,  $G = 5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $a = 0,36$  нм =  $3,6 \cdot 10^{-10}$  м;  $Z = 2$ ;  $\nu = 0,34$ . Зависимость  $\Omega_1(R_1)$  для роста нитевидного пентагонального кристалла в процессе электроосаждения меди при перенапряжении  $\eta = 0,08$  В представлен на рис. 2.

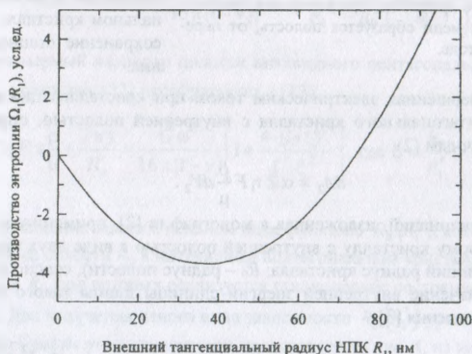


Рис. 2. Производство энтропии на начальном этапе роста нитевидного пентагонального кристалла в процессе электроосаждения меди.

Из графика видно, что на начальной стадии роста нитевидного пентагонального кристалла производство энтропии в нём отрицательно и согласно теории Пригожина И. Р. [4-5] данное состояние является устойчивым. Однако в процессе роста (увеличение  $R_1$ ) производство энтропии в нём увеличивается и достигает нулевого значения. Условием  $\Omega_1(R_1^*) = 0$  определяется максимальный размер нитевидного пентагонального кристалла, вплоть до которого в процессе роста сохраняется стационарное состояние. Раскрывая условие  $\Omega_1(R_1^*) = 0$ , получим:

$$R_1^* = \frac{2\pi\gamma}{\alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} - \frac{G \omega^2}{16\pi(1-\nu)}} \quad (6)$$

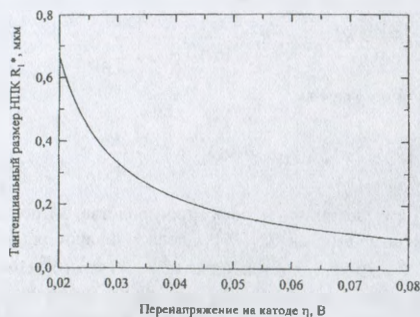


Рис. 3. Зависимость критического радиуса нитевидного пентагонального кристалла, при котором в процессе электроосаждения меди образуется полость, от перенапряжения на катоде.

Работа, совершённая электрическим током при кристаллизации единицы объёма нитевидного пентагонального кристалла с внутренней полостью, определяется выражением, аналогичным (2):

$$dA_2 = \alpha Z \eta F \frac{D}{\mu} dV_2. \quad (7)$$

Теория дисклинаций, изложенная в монографии [2], применительно к нитевидному пентагональному кристаллу с внутренней полостью в виде двух цилиндров радиуса  $R_1$  и  $R_0$  ( $R_1$  — внешний радиус кристалла;  $R_0$  — радиус полости), соосно вложенными друг в друга, даёт значение внутренней энергии единицы длины такого кристалла в виде следующего выражения [3]:

$$dW_2 = \left[ 2\pi\gamma(R_1 + R_0) + \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_1^2 - R_0^2 - \frac{4R_0^2 R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right] \right] dl. \quad (8)$$

Поскольку  $dV_2 = \pi(R_1^2 - R_0^2) dl$ , то производство энтропии в процессе роста нитевидного пентагонального кристалла, с учётом (1), (7) и (8) определяется выражением:

$$\begin{aligned} \frac{dS_2}{dt} &= \frac{1}{T} \left( \frac{dA_2}{dt} - \frac{dW_2}{dt} \right) = \frac{1}{T} \left( \alpha Z \eta F \frac{D}{\mu} \pi (R_1^2 - R_0^2) - 2\pi\gamma(R_1 + R_0) \right) \frac{dl}{dt} - \\ &- \frac{1}{T} \left[ \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_1^2 - R_0^2 - \frac{4R_0^2 R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right] \right] \frac{dl}{dt} = \Omega_2(R_0; R_1) \frac{1}{T} \frac{dl}{dt}. \end{aligned} \quad (9)$$

Условием  $\Omega_2(R_0; R_1^*) = 0$  определяется зависимость размера полости  $R_0$  нитевидного пентагонального кристалла от внешнего радиуса  $R_1$ , при котором будет ещё сохраняться стационарное состояние. Раскрывая условие  $\Omega_2(R_0; R_1^*) = 0$ , получим:

$$\Omega_2(R_0; R_1^*) = \alpha Z \eta F \frac{D}{\mu} \pi (R_1^{*2} - R_0^2) - 2\pi\gamma(R_1^* + R_0) - \quad (10)$$

График зависимости  $R_1^*(\eta)$  для электролитической меди в рабочем диапазоне перенапряжений представлен на рис. 3. Если при значении  $R_1^*(\eta)$  не произойдут структурные изменения, увеличивающие площадь поверхности кристалла и, как следствие, сохраняющие нулевое производство энтропии, то дальнейший устойчивый рост нитевидного пентагонального кристалла будет невозможен. Именно при этом значении  $R_1^*(\eta)$  и происходит образование «полости» в нитевидном пентагональном кристалле, которое влечёт сохранение стационарного состояния.

$$-\frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_1^{*2} - R_0^2 - \frac{4R_0^2 R_1^{*2}}{R_1^{*2} - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1^*} \right)^2 \right] = 0$$

Выражение (10) после алгебраических преобразований принимает вид:

$$\Omega_2(R_0; R_1^*) = \Omega_1(R_1^*) - \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi R_0^2 - 2\pi\gamma R_0 + \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_0^2 + \frac{4R_0^2 R_1^{*2}}{R_1^{*2} - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1^*} \right)^2 \right] = 0. \quad (11)$$

Или с учётом условия  $\Omega_1(R_1^*) = 0$ :

$$\alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi R_0^2 + 2\pi\gamma R_0 = \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_0^2 + \frac{4R_0^2 R_1^{*2}}{R_1^{*2} - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1^*} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Вводя безразмерный параметр полости нитевидного пентагонального кристалла в виде  $\xi = R_0/R_1^*$ , уравнение (12) преобразуется в (13):

$$\alpha Z \eta F \pi \frac{\rho}{\mu} + \frac{2\pi\gamma}{R_0} = \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ 1 + \frac{4 \cdot (\ln \xi)^2}{1 - \xi^2} \right], \text{ где } \xi = \frac{R_0}{R_1^*}. \quad (13)$$

Последнее уравнение задаёт в неявном виде функцию  $R_0(R_1^*)$ , которая определяет зависимость радиуса полости  $R_0$  в нитевидном пентагональном кристалле от внешнего радиуса кристалла  $R_1^*$  при которых реализуется стационарное состояние в процессе роста кристалла. Для получения явного вида зависимости  $R_0(R_1^*)$  уравнение (13) было решено численно. График этой зависимости представлен на рис. 4, из которой непосредственно следует, что:

- Существует некий критический размер кристалла в радиальном направлении  $R_{1min}^*$  ниже которого образование полости в нитевидном пентагональном кристалле термодинамически невыгодно, поэтому, в экспериментах при  $R_1 < R_{1min}^*$  наблюдаются нитевидные кристаллы без полости внутри (рис. 1, а, б);

- При  $R_1 > R_{1min}^*$  для сохранения стационарного состояния в процессе роста нитевидных пентагональных кристаллов термодинамически выгодно образование в них полости радиуса  $R_0$ , причём значению  $R_1$  в этой области отвечают два значения  $R_0$ :  $R_{0min}$  и  $R_{0max}$ . Проведённый анализ показывает, что хотя при значениях радиуса полости  $R_{0min}$  и  $R_{0max}$  состояние системы является стационарным (первая вариация энтропии равна нулю:  $\delta S = 0$ ), но вторая вариация энтропии  $\delta^2 S$ , играющая роль функции Ляпунова, характеризующей устойчивость стационарного состояния (см. например [7]), имеет разные знаки для значений  $R_{0min}$  и  $R_{0max}$ . Значение  $R_{0min}$  не устойчиво по отношению к флуктуациям размера в процессе роста, лежит в нанометрическом диапазоне и, как правило, полости отвечающие значению  $R_{0min}$ , закрываются в процессе роста (см. рис. 1, з, д). Значение  $R_{0max}$  устойчиво по отношению к флуктуациям размера роста и фиксировано в процессе роста кристалла (см. рис. 1, е, ж).

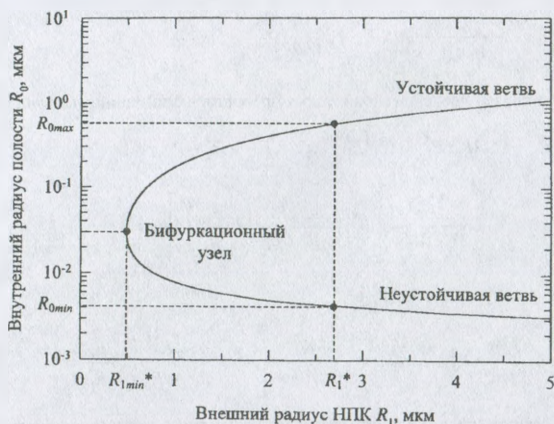


Рис. 4. График зависимости внутреннего радиуса полости, сохраняющей стационарное состояние в процессе роста от внешнего размера нитевидного пентагонального кристалла.

В работе [8] указано, что существует некий критический радиус  $A^*$  нитевидного пентагонального кристалла, выше которого энергетически выгодно преобразование пентагонального кристалла в дисклинацией вдоль его оси в бездефектный монокристалл. Для нитевидного пентагонального кристалла данный радиус дается соотношением:

$$A^* = \left( 2\pi f \bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} - 5\gamma_l \right) \frac{16\pi(1-\nu)}{G\omega^2}, \quad (14)$$

где  $f$  — фактор формы ( $f \approx 1$ );  $\bar{\gamma}$  — средняя поверхностная энергия монокристалла;  $\gamma_{100}$  — поверхностная энергия грани (100);  $\gamma_l$  — энергия двойниковых границ;  $G$  — модуль упругости;  $\omega$  — мощность дисклинации;  $\nu$  — коэффициент Пуассона. При типичных значениях параметров ГЦК-металлов величина  $A^*$  оказывается порядка микрона. Стоит отметить, что выражение (14) представляет из себя условие равенства энергий пентагонального кристалла до и после преобразования в монокристалл, а именно:

$$\frac{G\omega^2 A^{*2}}{16\pi(1-\nu)} + 5 \cdot 2A^* \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} + 5 \cdot A^* \gamma_l = 2\pi f A^* \bar{\gamma}. \quad (15)$$

Очевидно, что для полого нитевидного пентагонального кристалла (ПНПК) в процессе его роста существует некий критический размер  $R_{1r}^*$  и связанный с ним функциональной зависимостью размер полости  $R_{0r}$  ( $R_{1r}^*$ ), выше которого энергетически выгодно преобразование ПНПК в монокристалл. Для полого нитевидного пентагонального кристалла условие, определяющее в неявном виде зависимость  $R_{0r}$  ( $R_{1r}^*$ ), имеет вид, аналогичный условию (15):

$$\frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_{1ir}^{*2} - R_{0ir}^2 - \frac{4R_{0ir}^2 R_{1ir}^{*2}}{R_{1ir}^{*2} - R_{0ir}^2} \left( \ln \frac{R_{0ir}}{R_{1ir}^*} \right)^2 \right] + 5 \cdot 2(R_{0ir} + R_{1ir}^*) \sin \frac{\pi}{5} \cdot \gamma_{100} +$$

$$+ 5 \cdot (R_{1ir}^* - R_{0ir}) \cdot \gamma_t = 2\pi f(R_{0ir} + R_{1ir}^*) \bar{\gamma}. \quad (16)$$

Вводя безразмерный параметр  $\chi = R_{0ir}/R_{1ir}^*$  ( $0 < \chi < 1$ ), уравнение (16) преобразуется к следующей системе, заданной в параметрической форме:

$$R_{0ir} = \frac{\frac{16\pi\chi(1-\nu)}{G\omega^2} \left[ \left( 2\pi\bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} \right) (1+\chi) - 5\gamma_t(1-\chi) \right]}{1-\chi^2 - \frac{4\chi^2 \ln^2 \chi}{1-\chi^2}} \quad (17)$$

$$R_{1ir}^* = \frac{\frac{16\pi(1-\nu)}{G\omega^2} \left[ \left( 2\pi\bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} \right) (1+\chi) - 5\gamma_t(1-\chi) \right]}{1-\chi^2 - \frac{4\chi^2 \ln^2 \chi}{1-\chi^2}}$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия монокристалла;  $\gamma_{100}$  – поверхностная энергия грани (100);  $\gamma_t$  – энергия двойниковых границ;  $G$  – модуль упругости;  $\omega$  – мощность дисклинации,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Сделаем оценки для меди. В этом случае  $G = 5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>;  $\gamma_{100} = 2,93$  Дж/м<sup>2</sup>;  $\gamma_t = 4 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup>. Среднюю поверхностную энергию монокристалла меди можно оценить как  $\bar{\gamma} = 0.1Ga$ , где  $a = 0,36$  нм – параметр решетки;  $G = 75 \dots 85$  ГПа модуль упругости монокристаллической меди.

Вид функциональной зависимости  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$  представлен на рис. 5 (пунктирная линия) совместно с  $R_0(R_1^*)$  (сплошная линия). Из графиков зависимостей  $R_0(R_1^*)$  и  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$ , представленных на рис. 5 следует, что:

- График функции  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$  разбивает декартову плоскость  $(R_{1ir}^*; R_{0ir})$  на две полуплоскости. Верхняя (относительно графика  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$ ) полуплоскость отвечает области возможного роста полого нитевидного пентагонального кристалла, нижняя (относительно графика  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$ ) полуплоскость отвечает области преобразования полого нитевидного пентагонального кристалла в монокристалл. График зависимости радиуса полости  $R_0$  в нитевидном пентагональном кристалле от внешнего радиуса кристалла  $R_1^*$  при которых реализуется стационарное состояние в процессе роста кристалла (см. рис. 4 и 5), пересекает график  $R_{0ir}(R_{1ir}^*)$  в точках А и В. Дуги ОВ и ОА (см. рис. 5) графика зависимости  $R_0(R_1^*)$  отвечают соответственно устойчивому (сохранение размера полости в процессе роста) и неустойчивому (возможность закрывания полости в процессе роста из-за флуктуаций управляющих параметров) росту полого нитевидного пентагонального кристалла.

- На дугах АС и ВD графика зависимости  $R_0(R_1^*)$  любые термодинамические флуктуации управляющих параметров ведут к энергетически выгодному преобразованию полого нитевидного пентагонального кристалла в монокристалл.

В рамках проведённых исследований появление полости в нитевидном пентагональном кристалле, его рост и дальнейшее преобразование полого нитевидного пентагонального кристалла в монокристалл можно трактовать как одно из возможных направлений релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа. Внутренняя структура кристалла самоорганизуется таким образом, чтобы минимизировать эту энергию и сохранить стационарное состояние в процессе дальнейшего роста кристалла.

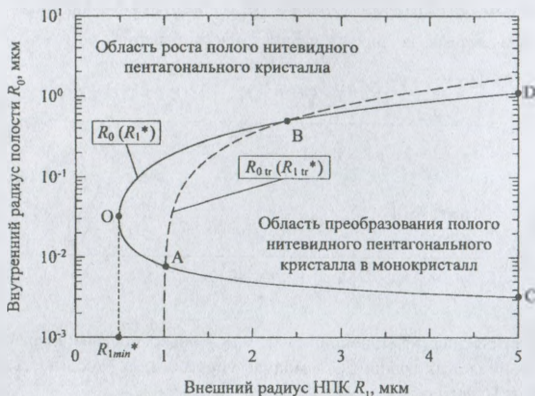


Рис. 5. Вид функциональной зависимости  $R_{0tr}(R_{1tr}^*)$ , определяющей границу области преобразования полого нитевидного пентагонального кристалла в монокристалл.

Таким образом, использование неравновесной термодинамики и понятия стационарного состояния достаточно корректно при описании эволюции нитевидного пентагонального кристалла и его формоизменения в процессе роста.

### Список литературы

1. Mikhailin and A. E. Romanov // *Fiz. Tverd. Tela.* — 1986. — V. 28. — P. 601.
2. Владимирова В.И., Романов А.Е. *Дисклинации в кристаллах.* — Л.: Наука, 1986.
3. A.E. Romanov, I.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghanns and N.I. Vitrykhovski *Voids and channels in pentagonal crystals* // *Journal of Crystal Growth* — 1993. — V. 129. — P. 691 — 698.
4. Пригожин И.Р. *Введение в термодинамику необратимых процессов.* — Ижевск: РХД, 2001. — 160 с.
5. Николис Г., Пригожин И.Р. *Самоорганизация в неравновесных системах.* — М.: Мир, 1979. — 512 с.
6. Гамбург Ю.Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов.* — М.: Янус-К, 1997. — 384 с.
7. Кольцова Э. М., Гордеев Л. С. *Методы синергетики в химии и химической технологии.* — М.: Химия, 1999. — 256 с.
8. Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprellov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. *Pentagonal symmetry and disclinations in small particles* // *Cryst. Res. Technol.* — 1999. — V. 34. № 9. — P. 1091 — 1119.