

Фазовые переходы в малых частицах, формирующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов

© А.А. Викарчук, И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия

E-mail: fti@tlttsu.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2006 г.)

На основе проведенных экспериментальных исследований процессов образования и эволюции пентагональных кристаллов на индифферентной подложке в процессе электрокристаллизации меди составлена и обоснована диаграмма возможных фазовых переходов в малых частицах при варьировании параметров, управляющих процессом электроосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный проект № 05-02-96508).

PACS: 81.10.Aj, 81.15.Pq, 81.30.Dz

Проведенные нами эксперименты показали [1–3], что при определенных условиях образование пентагональных кристаллов на индифферентной подложке при электроосаждении ГЦК-металлов происходит по схеме: трехмерный кластер с икосаэдрическим или декаэдрическим расположением атомов (рис. 1, *a*) → некристаллический сферический островок роста (рис. 1, *b*) → микрокристаллы с дисклинациями (рис. 1, *c, d*) → кристаллические образования с пентагональной симметрией (рис. 1, *e, f*) → покрытия, пленки и массивные материалы из них (рис. 1, *g, h*). Нами также было показано [3], что при реализации этой схемы в гальваностатическом или потенциостатическом режимах электроосаждения температура в растущем островке, в определенном диапазоне его размеров, резко возрастает и может превысить температуру плавления (следует иметь в виду, что температура плавления малых частиц значительно меньше температуры плавления массивного материала). Мы предполагаем [3], что огранка малой частицы происходит при достижении в ней высокотемпературного состояния путем кристаллизации поверхности и сохранения твердого состояния и пентагональной симметрии в центре.

Именно повышение температуры в островках способствует реализации фазового перехода „некристаллические островки → микрокристаллы с дисклинацией“. При этом конечная структура образовавшегося в процессе эволюции пентагонального агрегата определяется особенностями процессов тепло- и массообмена в островке на начальных стадиях электрокристаллизации [2,3].

Компьютерное моделирование поведения кластеров, проведенное в работе [4], также показывает сосуществование в них твердой и жидкой фаз в некотором интервале температур, что делает описание фазового перехода в кластерах более сложным по сравнению с термодинамической классификацией. Кластер в этом смысле отличается от макроскопического кристаллического образования и может иметь несколько агрегатных состояний между двумя определенными, при этом ширина фазового перехода обратно пропорциональна числу атомов в кластере [4].

Будем рассматривать более крупные по сравнению с кластерами образования, а именно островки роста и микрокристаллы, объединенные под термином малые частицы (табл. 1).

Распределение атомов в малой частице в рамках модели твердых сфер удобно характеризовать параметром плотности упаковки φ , который характеризует долю объема, занятую сферическими атомами, по сравнению с общим объемом, который занят малой частицей. Если V — объем малой частицы и при этом в рамках модели твердых сфер она содержит N атомов радиуса R , то параметр плотности упаковки определяется формулой $\varphi = 4\pi R^3 N / 3V$. В табл. 2 приведены характерные значения параметров плотности упаковки для различных типов структур упаковки в модели твердых сфер. При этом следует отметить, что пентагональный кристалл с дисклинацией является по сути „смешанной“ структурой. Например, для пентагональной малой частицы икосаэдрического габитуса (группа симметрии I_h) атомы, расположенные на осях симметрии икосаэдра, не обладают локальной кристаллической структурой и дальним порядком (лежат на оси симметрии пятого порядка, запрещенной законами классической кристаллографии); атомы, лежащие на плоскостях двойникования, имеют локальную ГПУ-решетку; атомы, лежащие в отдельных секторах икосаэдра, имеют локальную ГЦК-решетку. Именно поэтому значение параметра плотности упаковки φ пентагонального кристалла с дисклинацией не определено, φ может варьироваться в широких пределах от значения, свойственного хаотической структуре твердых сфер (некристаллической структуре) ($\varphi = 0.63$), до значения параметра ГЦК-структуры ($\varphi = 0.74$). Конкретное значение φ определяется соотношением общего числа атомов в малой частице и числа атомов, лежащих в окрестности дефекта дисклинационного типа и двойниковых границ, т. е. от размера частицы.

Рассмотрим более подробно фазовую диаграмму меди на примере фазовых переходов в массивном образце и в малых частицах.

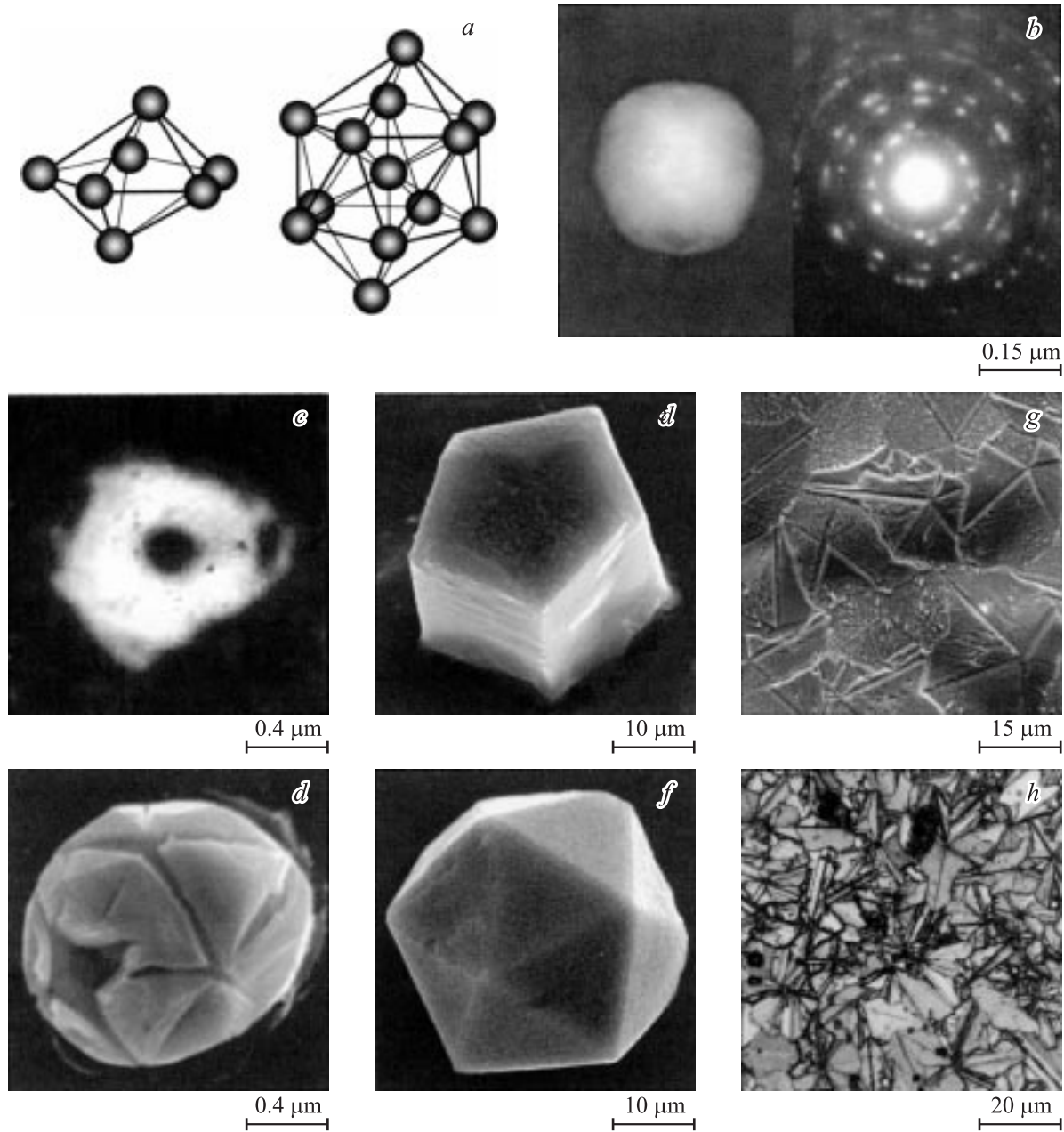


Рис. 1. Эволюция пентагональных кристаллов на индифферентной подложке при электроосаждении меди: *a* — трехмерные кластеры с декаэдрическим и икосаэдрическим расположением атомов; *b* — сферический некристаллический островок роста и электронограмма от него; *c, d* — фигуры травления микрокристаллов с дисклинациями, имеющих одну (*c*) и шесть (*d*) осей симметрии пятого порядка; *e, f* — кристаллические образования с пентагональной симметрией, имеющие одну (*e*) и шесть (*f*) осей симметрии пятого порядка; *g, h* — сплошные покрытия из пентагональных образований, имеющих одну (*g*) или шесть (*h*) осей симметрии пятого порядка; (*a* — модель твердых сфер; *b, e, d, f* — сканирующая электронная микроскопия; *c, g, h* — металлография).

Общий вид фазовой диаграммы для образца массивной меди в координатах „температура–удельный объем“ представлен на рис. 2.

Предположим, что в начальный момент времени образец меди находился в высокотемпературном жидкофазном состоянии (точка *O* на диаграмме). При невысокой скорости охлаждения образца его удельный объем и температура начинают уменьшаться прямо пропор-

ционально друг другу вплоть до точки *G*. Значение температуры точки *G* отвечает точке кристаллизации массивной меди T_C и в этой точке наблюдается фазовый переход первого рода, который происходит при постоянной температуре T_C с уменьшением удельного объема примерно на 6%, отображаемого на фазовой диаграмме отрезком *GK*. Если скорость охлаждения образца была такова, что за время фазового перехода *GK* атомы успе-

Таблица 1. Классификация агрегатов по количеству атомов

Виды агрегатов		Количество атомов
Малые частицы	Кластеры	$7(10) \dots 10^5$
	Островки роста Микрокристаллы	$10^5 \dots 10^7$ (размеры до $0.1 \mu\text{m}$) $10^7 \dots 10^{10}$ (размеры $0.1 \dots 1.0 \mu\text{m}$)
	Макрокристаллы	$> 10^{10}$ (размеры $1 \dots 1000 \mu\text{m}$)

Таблица 2. Значения параметров плотности упаковки для различных структур

Виды структур	Значение параметра плотности упаковки, φ
Хаотическая структура твердых сфер (некристаллическая структура)	0.63
ОЦК-структура	0.68
Икосаэдрическая структура	0.69
Декаэдрическая структура	0.73
ГЦК-структура	0.74
Пентагональная малая частица с дисклинацией	0.63 ... 0.74

вают перестроиться в кристаллическую структуру, то в точке K мы получим ГЦК-кристалл, дальнейшее охлаждение которого описывается прямой KD . Необходимо отметить, что наклон прямых KD и OG определяется значением коэффициента термического расширения. Если в точке O задать скорость охлаждения исходного образца в высокотемпературном состоянии настолько высокую, что за время прохождения отрезка $[G; E]$ атомы не успевают перестроиться в некую структуру, то в точке E при температуре стеклования T_G наступит фазовый переход второго рода, который приводит к мгновенной аморфизации материала с образованием „металлического стекла“, дальнейшее охлаждение которого описывается прямой EF . В точке E на кривой OEF произойдет „излом“, свидетельствующий о фазовом переходе второго рода без изменения объема (рис. 2).

В нашем случае в процессе электрокристаллизации реализуется процесс, обратный изображенному на ветвях $OGKD$ и OEF рис. 2.

Сначала на индифферентной подложке формируется твердофазный островок роста, причем для определенности примем, что он имеет икосаэдрическое ($\varphi = 0.69$; точка A_1) расположение атомов (рис. 3). Эволюция островка роста с декаэдрическим ($\varphi = 0.73$; точка B_1) расположением атомов (рис. 3) имеет аналогичный характер и детально рассматриваться не будет.

Далее в процессе роста удельный объем и температура островка растут и в некоторой точке A_2 он переходит в высокотемпературное твердофазное состояние, из которого начинается его фазовый переход в жидкое состояние. Как отмечалось ранее, фазовый переход в малых частицах происходит в некотором интервале

температур, соответствующих отрезку A_2A_3 , причем в точке A_2 на поверхности малой частицы появляются атомы, находящиеся в жидкофазном состоянии, а в точке A_3 уже все атомы малой частицы находятся в жидкофазном состоянии.

Ранее нами было показано [2,3], что температура в растущем островке из-за особенностей теплообмена при электрокристаллизации в определенном диапазоне размеров островка резко возрастает (при этом она может превысить температуру плавления меди) и затем падает до температуры подложки уже при удвоенном значении размера островка от момента начала роста температуры [2,3]. При этом максимальная температура островка роста определяется параметрами электроосаждения (в частности, плотностью тока) и условиями его теплообмена с подложкой и электролитом [2,3]. Поскольку вокруг островка растущего на катоде и находящегося в высокотемпературном состоянии, появляется газообразная оболочка, теплообмен с электролитом прекращается, и последующий сценарий его развития полностью определяется лишь условиями теплообмена с подложкой.

Если в процессе роста островка его максимальная температура будет ниже точки перехода всех атомов в жидкофазное состояние, что соответствует любой точке, лежащей на отрезке A_2A_3 , исключая точку A_3 , то после прохождения островком через максимум температуры (точка A'_2 на рис. 3) произойдет кристаллизация расплавленной поверхности островка, уменьшение его удельного объема (отрезок A'_2A_5) с образованием экзотического кристалла, содержащего в центре локальную твердофазную область с пентагональной симметрией (дефект

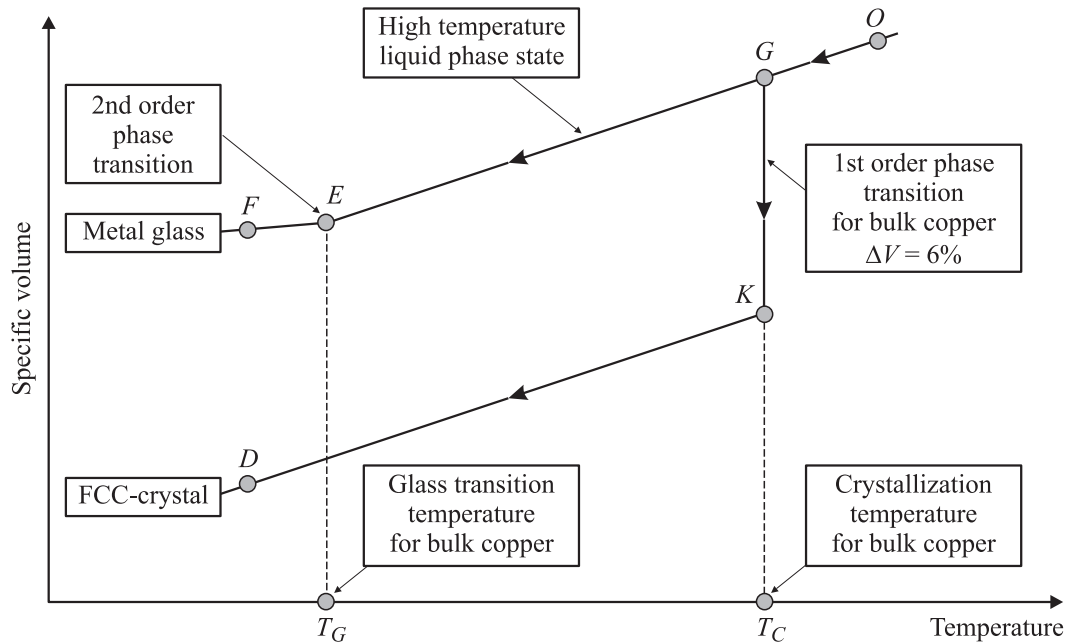


Рис. 2. Диаграмма фазовых переходов в массивном образце меди.

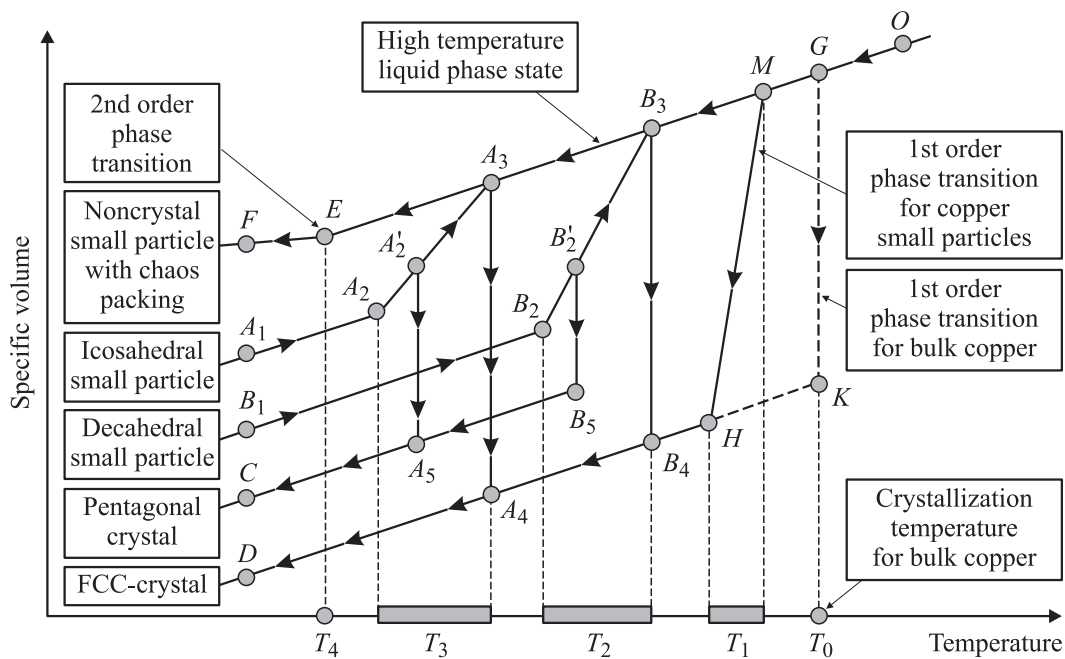


Рис. 3. Диаграмма фазовых переходов в малых частицах, в том числе с пентагональной симметрией с учетом неоднозначности температуры фазовых переходов первого рода.

дислокационного типа). Дальнейшая эволюция образовавшегося пентагонального кристалла при уменьшении температуры сопровождается уменьшением удельного объема кристалла (отрезок $[A_5; C]$).

Специально проведенные эксперименты позволяют утверждать, что в микрокристаллах, образовавшихся из островков с пентагональной симметрией, имеются дисклинации, причем появились они не в момент фазо-

вого перехода (огранки), а еще на этапе формирования островка роста из декаэдрического или икосаэдрического кластера [5].

Действительно, химическое травление микрокристаллов меди, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, практически всегда приводит к появлению в них отверстий („дыр“) (рис. 1, c), что можно связать с наличием в них дисклинаций [1]. Если же произвести травление

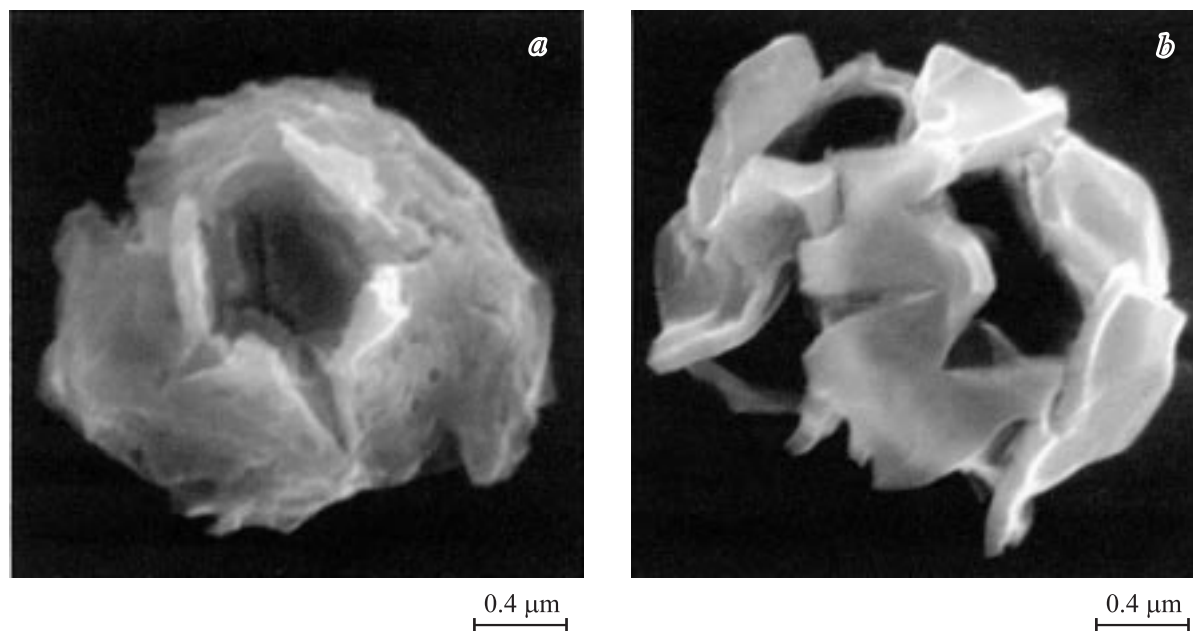


Рис. 4. Морфология разрушенной поверхности малых частиц меди после утонения оболочки в результате химического травления (сканирующая микроскопия).

сферических островков, то повсеместно наблюдается их взрывообразное вскрытие (рис. 1, *d*), причиной которого являются дисклинации [5]. Причем, если островки сформировались из декаэдрических кластеров, при вскрытии формируется пятилепестковая конфигурация, свидетельствующая о наличии одной оси симметрии пятого порядка (рис. 4, *a*). Если же островок образовался из икосаэдрического кластера и частично сохранил его структуру, то вскрытие наблюдается в шести местах — вероятных выходах дисклинаций (рис. 4, *b*). Наличие полости внутри сферических островков, образовавшихся из икосаэдрических кластеров и обладающих пентагональной симметрией, также свидетельствует о присутствии в них дисклинации [5].

Если же в процессе роста островка его максимальная температура будет выше или достигнет значений соответствующих точке A_3 (рис. 3), т.е. островок роста окажется полностью в жидкофазном состоянии, то при дальнейшей малой скорости охлаждения произойдет кристаллизация и уменьшение удельного объема островка роста (отрезок A_3A_4 на рис. 3) с образованием совершенного ГЦК-кристалла.

Если же в точке A_3 , соответствующей высокотемпературному жидкофазному состоянию островка, задать высокую скорость охлаждения, то, пройдя через точку E , он аморфизуется с образованием некристаллической малой частицы с хаотической упаковкой атомов (точка F).

Таким образом, размерный эффект, связанный с малыми частицами, существенным образом видоизменяет диаграмму фазовых переходов, характерных для массивной меди (рис. 2), и может приводить к образованию малых частиц с пентагональной симметрией (рис. 3), запрещенных законами кристаллографии.

Представленная фазовая диаграмма позволяет наметить следующие пути получения методом электроосаждения малых частиц с заданными свойствами.

1) Для получения пентагональных кристаллов требуется перевод некристаллических островков в высокотемпературное состояние, последующее снижение температуры вызывает кристаллизацию поверхности островка с частичным сохранением в нем ближнего порядка в центре, т.е. образованием микрокристалла, содержащего дефект дисклинационного типа.

2) Если островок находится в жидкообразном состоянии и в этот момент прекратить ток (доставку ионов) и обеспечить достаточно быстрый отвод тепла от островка в электролит и подложку, можно добиться аморфизации металла.

3) Если островок находился в жидкообразном состоянии сравнительно долго, то при малой скорости охлаждения возможно формирование совершенного ГЦК-кристалла.

Вероятно, данные положения могут стать базисом для теории создания в процессе электрокристаллизации новых материалов с заданными свойствами.

Список литературы

- [1] А.А. Викарчук, А.П. Воленко. ФТГ **47**, 339 (2005).
- [2] А.А. Викарчук, А.П. Воленко, В.И. Скиданенко. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 1384 (2004).
- [3] А.А. Викарчук, И.С. Ясников. ФТГ **48**, 536 (2006).
- [4] Р.С. Берри, Б.М. Смирнов. УФН **175**, 367 (2005).
- [5] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. Письма в ЖЭТФ **83**, 46 (2006).