

# Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения

© И.С. Ясников, А.А. Викарчук

Тольяттинский государственный университет,  
445056 Тольятти, Россия

E-mail: yasn@infopac.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.)

В окончательной редакции 28 ноября 2005 г.)

Теоретически обоснованы наблюдаемое в эксперименте возникновение полости в пентагональных кристаллах, выросших до определенных размеров в процессе электрокристаллизации меди, и ее эволюция. Выявлен канал релаксации упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа, а также описано последующее преобразование пентагонального кристалла с полостью в монокристалл. Растущий пентагональный кристалл рассматривается как открытая термодинамическая система, в которой процесс образования полости хорошо описывается в рамках линейного приближения термодинамики неравновесных процессов.

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

PACS: 61.46.Fg, 81.10.Aj, 81.15.Pq

1. Малые частицы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий. Наиболее полное обобщение результатов исследований структуры и свойств малых частиц с пентагональной симметрией, проведенных за последние полвека, представлено в обзорах [1,2]. В настоящее время пентагональная симметрия обнаружена практически у всех ГЦК-металлов при различных видах кристаллизации. Однако наибольших размеров такие кристаллы достигали лишь при электролитическом способе их получения [3]. Варьируя условия электроосаждения и тип подложки, мы получили пентагональные кристаллы (ПК) меди с поперечными размерами от 1 до 300  $\mu\text{m}$  и разным габитусом [3,4], в том числе ПК как без полости (рис. 1, *a*), так и с полостью внутри (рис. 1, *b*). Формирование полостей в ПК впервые было теоретически предсказано исходя из дисклинационных представлений в работе [5]. Более детальное изложение энергетических характеристик ПК и анализ экспериментальных результатов наблюдения внутренних каналов в ПК CdTe приведены в работе [6]. Однако вопрос теоретического обоснования наличия полостей в ПК электролитического происхождения остался открытым. В настоящей работе предпринята попытка обоснования эволюции кристаллов такого рода с позиций неравновесной термодинамики.

2. ПК, растущий в процессе электроосаждения, является открытой системой, и поэтому к нему применима теория открытых систем Пригожина [7–9], для которых общее изменение энтропии определяется условием  $dS = d_iS + d_eS$ , где  $d_iS$  — производство энтропии внутри системы ( $d_iS \geq 0$ ),  $d_eS$  — изменение энтропии, обусловленное взаимодействием системы с окружающей средой (реэкспорт энтропии).

Согласно теории Пригожина [7–9], если при электрокристаллизации реализуется стационарный процесс роста (макроскопические параметры, характеризующие процесс, неизменны), производная энтропии по времени  $dS/dt$  должна быть равна нулю. Первое начало термодинамики для нашего случая запишется в виде

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

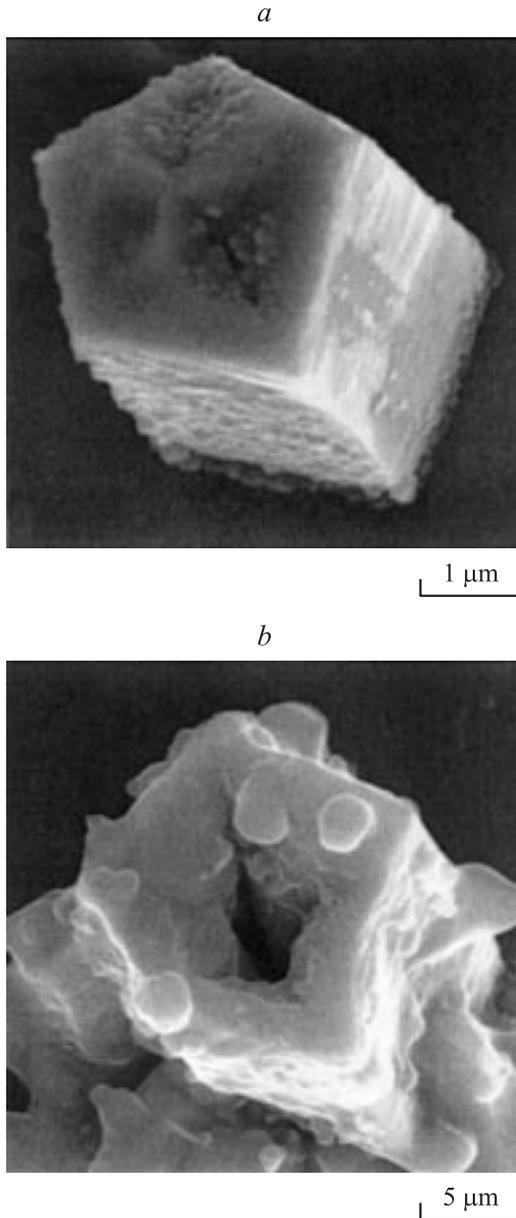
где  $A$  — работа, совершенная электрическим током при электрокристаллизации,  $W$  — поглощенная энергия, связанная с накоплением дефектов структуры в ПК,  $Q$  — теплота, выделившаяся за время роста ПК.

Работа, совершенная электрическим током при кристаллизации единицы объема ПК, определяется выражением

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

где  $F$  — постоянная Фарадея,  $\rho$  — плотность,  $\mu$  — молярная масса,  $Z$  — заряд иона в единицах элементарного заряда,  $\eta$  — перенапряжение на катоде,  $\alpha$  — доля энергии электрического тока, затраченная на формирование кристалла и дефектной структуры в нем. Оценки показывают [10], что величина  $\alpha$  не превышает 10%, а остальная часть энергии идет на химические процессы в пограничном слое электролит–электрод, в частности на дегидратацию ионов.

В работе [11] впервые было указано, что наличие в микрокристалле частичной дисклинации и пяти обрывающихся на ней двойниковых границ влечет обязательное появление в таком микрокристалле пентагональной симметрии. При этом полная энергия ПК определяется слагаемыми, связанными с упругой энергией поверхности, двойниковых границ и дефектом дисклинационного типа, а также слагаемыми, описывающими взаимодействие указанных упругих полей [6]. Анализ каждого



**Рис. 1.** Пентагональные кристаллы меди без полости (а) и с полостью (б), полученные методом электроосаждения на индифферентной подложке.

из слагаемых, проведенный в работе [6], показал, что наиболее существенный вклад в полную энергию ПК вносят поверхностная энергия и энергия, связанная с дефектом дисклинационного типа. При этом энергия двойниковых границ в кристаллах с пентагональной симметрией оказывается на два порядка меньше, чем поверхностная энергия, и, следовательно, ею можно пренебречь.

Теория дисклинаций, изложенная в работах [5,6], в случае ПК аппроксимирует его форму цилиндром радиуса  $R_1$ , и исходя из отмеченного выше значение внутренней энергии единицы длины такого кристалла

определяется следующим выражением [5,6]:

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

где  $\gamma$  — поверхностная энергия боковых граней кристалла (оценивается как  $0.1Ga$ ;  $G$  — модуль упругости,  $a$  — параметр решетки),  $\omega$  — мощность  $7^\circ$  дисклинации на оси кристалла ( $\omega = 0.128$ ),  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Поскольку  $dV_1 = \pi R_1^2 dl$ , производная энтропии в процессе роста ПК с учетом (1)–(3) определяется выражением

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{dA_1}{dt} - \frac{dW_1}{dt} \right) = \Omega_1(R_1) \frac{1}{T} \frac{dl}{dt}, \quad (4)$$

где функциональная зависимость  $\Omega_1(R_1)$  имеет вид

$$\Omega_1(R_1) = \left( \alpha Z\eta F \pi \frac{\rho}{\mu} - \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \right) R_1^2 - 2\pi\gamma R_1. \quad (5)$$

Из (5) непосредственно следует, что величина и знак производной энтропии  $dS_1/dt$  определяются функциональной зависимостью  $\Omega_1(R_1)$ . Условием  $\Omega_1(R_1) = 0$  определяется максимальный размер ПК, вплоть до которого в процессе роста сохраняется стационарное состояние. Раскрывая это условие, получим

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

Если при значении  $R_1(\eta)$ , определяемом формулой (6), не произойдут структурные изменения, увеличивающие площадь поверхности кристалла и как следствие сохраняющие превышение реэкспорта энтропии над ее производством внутри системы, то дальнейший устойчивый рост ПК будет невозможен. Именно при этом значении  $R_1(\eta)$  и происходит образование „полости“ или „дыры“ в ПК, а это в свою очередь способствует сохранению стационарного состояния.

Работа, совершенная электрическим током при кристаллизации единицы объема ПК с внутренней полостью, определяется выражением, аналогичным (2),

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

Теория дисклинаций, изложенная в работах [5,6], в случае ПК с внутренней полостью аппроксимирует его форму двумя цилиндрами с радиусами  $R_1$  и  $R_0$  ( $R_1$  — внешний радиус кристалла,  $R_0$  — радиус полости), соосно вложенными друг в друга, и значение внутренней энергии единицы длины такого кристалла описывается следующим выражением [5,6]:

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

Поскольку  $dV_2 = \pi(R_1^2 - R_0^2)dl$ , производная энтропии в процессе роста ПК с полостью определяется выражением

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{dA_2}{dt} - \frac{dW_2}{dt} \right) = \Omega_2(R_0; R_1) \frac{1}{T} \frac{dl}{dt}, \quad (9)$$

где функциональная зависимость  $\Omega_2(R_0; R_1)$  имеет вид

$$\Omega_2(R_0; R_1) = \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi (R_1^2 - R_0^2) - 2\pi\gamma(R_0 + R_1) - \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_1^2 - R_0^2 - \frac{4R_0^2 R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right]. \quad (10)$$

Условие  $\Omega_2(R_0; R_1) = 0$  совместно с условием  $\Omega_1(R_1) = 0$  определяет зависимость размера полости ПК  $R_0$  от внешнего радиуса  $R_1$ , при котором еще сохраняется стационарное состояние. Раскрывая условие  $\Omega_2(R_0; R_1) = 0$ , получим

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

Или с учетом условия  $\Omega_1(R_1) = 0$

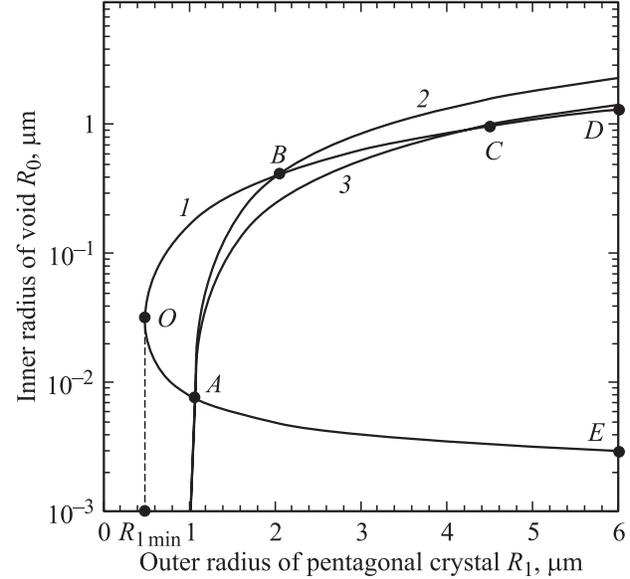
$$\alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi R_0^2 + 2\pi\gamma R_0 = \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_0^2 + \frac{4R_0^2 R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Последнее уравнение задает в неявном виде функцию  $R_0(R_1)$ , которая определяет зависимость радиуса полости  $R_0$  в ПК от внешнего радиуса кристалла  $R_1$  в процессе его роста. Параметризация уравнения (12) приводит к следующей функциональной зависимости ( $0 < \xi < 1$ ):

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

График зависимости (13) с учетом значений физических величин и экспериментальных параметров ( $F = 96\,500$  C/mol,  $\omega = 0.128$ ,  $\alpha \sim 0.1$ ,  $\eta = 0.03$  V; для меди  $\rho = 8960$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 63 \cdot 10^{-3}$  kg/mol,  $Z = 2$ ,  $G = 5 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>,  $a = 3.6 \cdot 10^{-10}$  m,  $\nu = 0.34$ ) представлен на рис. 2 (кривая 1).

Очевидно, что для полого ПК в процессе его роста существуют некий критический размер  $R_{1m}$  и связанный с ним функциональной зависимостью размер полости  $R_{0m}(R_{1m})$ , выше которого энергетически выгодно преобразование полого ПК в монокристалл. При этом



**Рис. 2.** Диаграмма эволюции и формоизменения полости в пентагональном микрокристалле. 1 —  $R_0(R_1)$ , 2 —  $R_{0m}(R_{1m})$ , 3 —  $R_{0r}(R_{1r})$ .

уравнение, определяющее в неявном виде зависимость  $R_{0m}(R_{1m})$ , записывается как

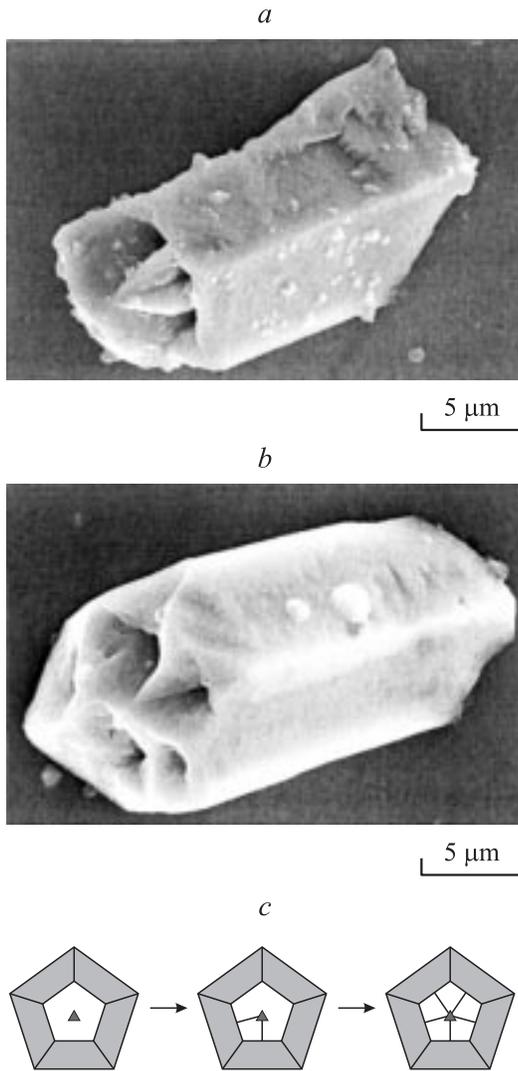
$$\frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_{1m}^2 - R_{0m}^2 - \frac{4R_{0m}^2 R_{1m}^2}{R_{1m}^2 - R_{0m}^2} \left( \ln \frac{R_{0m}}{R_{1m}} \right)^2 \right] + 5 \cdot 2(R_{0m} + R_{1m}) \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} + 5(R_{1m} - R_{0m})\gamma_t = 2\pi(R_{0m} + R_{1m})\bar{\gamma}, \quad (14)$$

где  $\bar{\gamma}$  — средняя поверхностная энергия монокристалла ( $\bar{\gamma} = 0.1Ga$ ),  $\gamma_{100}$  — поверхностная энергия грани (100) (для меди  $\gamma_{100} = 2.93$  J/m<sup>2</sup>),  $\gamma_t$  — энергия двойниковых границ (для меди  $\gamma_t = 4 \cdot 10^{-2}$  J/m<sup>2</sup>). Вводя безразмерный параметр  $\chi = R_{0m}/R_{1m}$  ( $0 < \chi < 1$ ), уравнение (14) преобразуем к следующей функциональной зависимости, заданной в параметрической форме:

$$R_{0m}(\chi) = \frac{16\pi\chi(1-\nu)}{G\omega^2} \left[ (2\pi\bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100})(1+\chi) - 5\gamma_t(1-\chi) \right] \frac{1}{1 - \chi^2 - \frac{4\chi^2 \ln^2 \chi}{1-\chi^2}}, \quad R_{1m}(\chi) = \frac{16\pi(1-\nu)}{G\omega^2} \left[ (2\pi\bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100})(1+\chi) - 5\gamma_t(1-\chi) \right] \frac{1}{1 - \chi^2 - \frac{4\chi^2 \ln^2 \chi}{1-\chi^2}}. \quad (15)$$

График этой зависимости представлен на рис. 2 (кривая 2).

Именно при размерах, заданных функциональной зависимостью  $R_{0m}(R_{1m})$ , произойдет энергетически выгодное преобразование полого ПК в монокристалл.



**Рис. 3.** Образование перемычек в полости пентагонального кристалла как одно из возможных направлений релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа. *a, b* — электронно-микроскопические фотографии, *c* — схема образования.

3. Проведенные в последнее время эксперименты по электроосаждению меди в потенциостатическом режиме выявили сохранение пентагональной симметрии в полых ПК при размерах кристалла, превышающих размеры, определяемые зависимостью  $R_{0m}(R_{1m})$ . При этом внутри полости было обнаружено образование перемычек, которые расположены перпендикулярно граням внутренней пентагональной полости (рис. 3, *a, b*). Кристаллографический анализ пространственного расположения перемычек показал, что они эквивалентны кристаллографическим плоскостям (100) с поверхностной энергией  $\gamma_{100} = 2.93 \text{ J/m}^2$ . Данный экспериментальный факт свидетельствует о возможности релаксации упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа, в полых ПК (рис. 3, *c*). Пентагональная симметрия

при этом будет сохраняться до размеров значительно больших, чем те, которые определяются зависимостью  $R_{0m}(R_{1m})$ .

Учет образования перемычек в полости приводит к добавлению нового слагаемого в уравнение (14)

$$\frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[ R_{1r}^2 - R_{0r}^2 - \frac{4R_{0r}^2 R_{1r}^2}{R_{1r}^2 - R_{0r}^2} \left( \ln \frac{R_{0r}}{R_{1r}} \right)^2 \right] + 5 \cdot 2(R_{0r} + R_{1r}) \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100} + 5(R_{1r} - R_{0r})\gamma_i + 5\gamma_{100}R_0 = 2\pi(R_{0r} + R_{1r})\bar{\gamma}. \quad (16)$$

Аналогично, вводя безразмерный параметр  $\chi = R_{0r}/R_{1r}$  ( $0 < \chi < 1$ ), уравнение (16) преобразуем к следующей функциональной зависимости  $R_{0r}(R_{1r})$ , заданной в параметрической форме:

$$R_{0r}(\chi) = \frac{\frac{16\pi\chi(1-\nu)}{G\omega^2} [(2\pi\bar{\gamma} - 10 \sin \frac{\pi}{5} \gamma_{100})(1 + \chi) - 5\gamma_i(1 - \chi) + 5\gamma_{100}\chi]}{1 - \chi^2 - \frac{4\chi^2 \ln^2 \chi}{1 - \chi^2}},$$

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

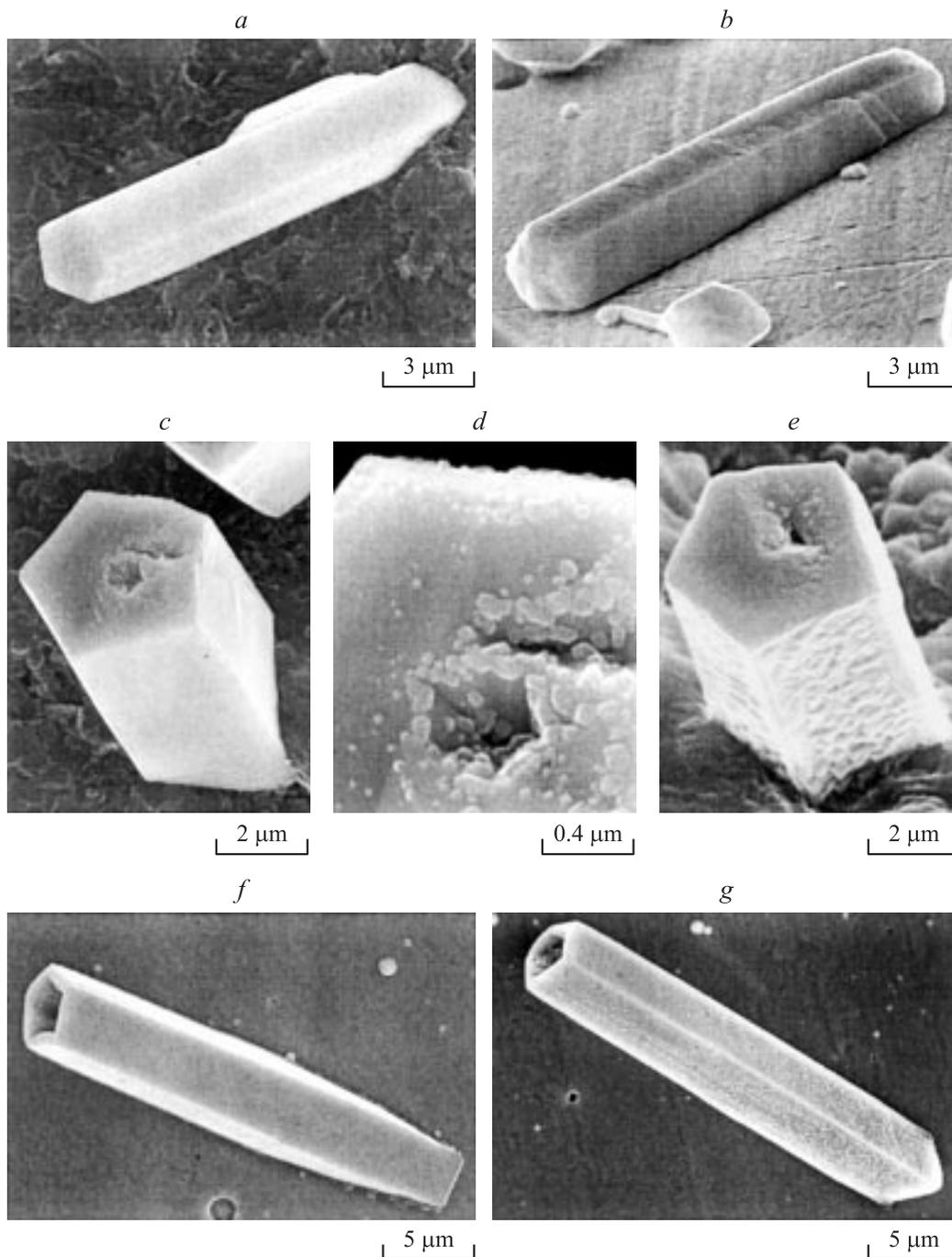
График этой зависимости представлен на рис. 2 (кривая 3).

4. Проведенный анализ с учетом выявленных экспериментальных фактов позволяет сделать следующие выводы.

1) Существует некий критический размер кристалла в радиальном направлении  $R_{1\min}$ , ниже которого образование полости ПК термодинамически невыгодно, поэтому в экспериментах при  $R_1 < R_{1\min}$  наблюдаются ПК без полости внутри (рис. 4, *a, b*). При  $R_1 > R_{1\min}$  для сохранения стационарного состояния в процессе роста ПК термодинамически выгодно образование в них полости радиуса  $R_0$ . График зависимости  $R_0(R_1)$  представлен на рис. 2 (кривая 1).

2) Графики функций  $R_{0m}(R_{1m})$  (кривая 2) и  $R_{0r}(R_{1r})$  (кривая 3), соответствующие границе энергетически выгодного преобразования полого ПК в монокристалл, как без учета, так и с учетом релаксации упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа, разбивают функциональную зависимость  $R_0(R_1)$  на несколько дуг (рис. 2).

3) На дуге *OA* возможен рост ПК с полостью внутри, однако значение размера полости  $R_0$  для такого роста неустойчиво (по Ляпунову; см., например, [12]) по отношению к флуктуациям, такие полости могут закрываться в процессе роста (рис. 4, *c-e*).



**Рис. 4.** Пентагональные кристаллы без полости (*a, b*) и с полостью внутри (*c-g*). *c-e* — неустойчивое (по Ляпунову) состояние, *f, g* — устойчивое (по Ляпунову) состояние.

4) На дуге *OB* возможен рост ПК с полостью внутри, значение размера  $R_0$  которой устойчиво (по Ляпунову) по отношению к флуктуациям и фиксировано в процессе роста кристалла (рис. 4, *f, g*).

5) На дуге *BC* устойчивый рост полого ПК невозможен из энергетических соображений, однако выявленный канал релаксации упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа, сохраняет устойчивый рост кристалла вплоть до точки *C*. Именно на стадии

роста, отвечающей дуге *BC*, происходит образование перемычек, которые расположены перпендикулярно границам внутренней пентагональной полости (рис. 3, *a, b*) и таким образом сохраняют пентагональную симметрию в ПК в процессе его роста.

6) На дугах *AE* и *CD* графика зависимости  $R_0(R_1)$  любые термодинамические флуктуации управляющих параметров ведут к энергетически выгодному преобразованию полого ПК в монокристалл.

Итак, в рамках проведенных исследований показано, что появление полости в ПК, его рост, образование и дальнейшее преобразование полого нитевидного ПК в монокристалл можно интерпретировать как эволюцию внутренней структуры кристалла, которая самоорганизуется таким образом, чтобы сохранить стационарное состояние в процессе роста кристалла. При этом образование перемычек можно трактовать как одно из возможных направлений релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа.

Следует особо отметить, что перемычки, расположенные перпендикулярно граням внутренней полости, являются ребрами жесткости для пентагональной микротрубки и существенно увеличивают ее жесткость по отношению к изгибу. Пентагональные микротрубки такой конфигурации могли бы применяться в качестве микронзондов и микрошупов при диагностике и изучении морфологии поверхности физических объектов.

Таким образом, описание эволюции нитевидного ПК и его формоизменения в процессе роста с позиций неравновесной термодинамики и понятия стационарного состояния вполне корректно.

## Список литературы

- [1] Н. Hofmeister. *Cryst. Res. Technol.* **33**, 3 (1998).
- [2] V.G. Gryaznov, J. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, J. Urban. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 1091 (1999).
- [3] А.А. Викарчук, А.П. Воленко. *ФТТ* **47**, 339 (2005).
- [4] А.А. Викарчук, А.П. Воленко, И.С. Ясников. Тр. XLIII Междунар. семинара „Актуальные проблемы прочности“. Витебск (2004). Т. 1. С. 258.
- [5] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисклинации в кристаллах*. Наука, Л. (1986). 224 с.
- [6] A.E. Romanov, I.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghanns, N.I. Vitrykhovski. *J. Cryst. Growth* **129**, 691 (1993).
- [7] И.Р. Пригожин. *Введение в термодинамику необратимых процессов*. РХД, Ижевск (2001). 160 с.
- [8] Г. Николис, И.Р. Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, М. (1979). 512 с.
- [9] И.Р. Пригожин, И. Стенгерс. *Порядок из хаоса*. Прогресс, М. (1986). 280 с.
- [10] Ю.Д. Гамбург. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. Янус-К, М. (1997). 384 с.
- [11] R. De Witt. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 529 (1972).
- [12] Э.М. Кольцова, Л.С. Гордеев. *Методы синергетики в химии и химической технологии*. Химия, М. (1999). 256 с.