Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. С. Ясников, А. А. Викарчук, А. М. Филатов, О. А. Довженко, Термодинамика образования полости в нитевидных пентагональных кристаллах в процессе электроосаждения меди, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 196–200

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu303>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.87.193.239

26 апреля 2023 г., 15:07:19

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

В работе термодинамически обосновано наблюдаемое на практике возникновение полости в нитевидных пентагональных кристаллах, выросших до определённых размеров в процессе электрокристаллизации меди. Растущий пентагональный кристалл рассматривается как открытая термодинамическая система, в которой процесс образования полости хорошо описывается в рамках линейного приближения термодинамики неравновесных процессов. Внешним управляющим фактором, влияющим на характер формирующейся структуры, является перенапряжение на катоде.

Частицы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий. Наиболее полное обобщение результатов исследований, проведенных за последние полвека по структуре и свойствам малых частиц с пентагональной симметрией, представлено в обзорах [1, 2]. Обширная библиография данных обзоров однозначно свидетельствует о повышенном интересе к исследованию этих уникальных физических объектов. Микрористаллы с пентагональной симметрией в меди впервые были обнаружены в 1957 г. [3]. В настоящее время пятерная симметрия обнаружена практически у всех ГЦК-металлов при различных видах кристаллизации. Однако наибольших размеров такие кристаллы достигали лишь при электролитическом способе их получения [4, 5]. В работах [2, 6] теоретически обосновывается эффективность использования дисклинационного подхода для анализа неоднородной упругой деформации в пентагональных малых частицах. Показано также, что дисклинации являются неотъемлемым атрибутом пятерной симметрии в малых частицах. Однако из энергетических соображений, т.е. независимо от механизма образования, следует, что пентагональные малые частицы устойчивы лишь до некоторого критического размера (~ 100 нм) [2, 6].

Варьируя условия электроосаждения и тип подложки, нам удалось получить пентагональные кристаллы меди с поперечными размерами от 1 до 300 нм и разным габитусом. При этом наблюдаемые пентагональные кристаллы по внешней форме и размерам можно разделить на следующие (l – нормальная, d – тангенциальная составляющая к подложке) [4, 5]: конусообразные кристаллы ($l/d \cong 2 - 5$); дискообразные кристаллы ($l/d \cong 0,2 - 0,5$); шарообразные кристаллы в виде бакеболов и звёздчатых многогранников ($l/d \cong 1$); кристаллы в виде «гаек» с полостью внутри, пятигранных шайб и пятилепестковых образований ($l/d \cong 1$); нитевидные кристаллы в виде пентагональных призм (рис. 1 а), усов (рис. 1 б) и трубок (рис. 1 в) ($l/d \cong 10$).

Ранее нами были предложены и экспериментально обоснованы дисклинационные модели образования нескольких видов пентагональных кристаллов с одной и шестью осями симметрии пятого порядка, формирующихся как из двумерных зародышей, так и из трёхмерных кластеров [5, 7].

Формирование полостей в нитевидных пентагональных кристаллах впервые было теоретически предсказано, исходя из дисклинационных представлений, в работах [8, 9]. Более детальное изложение энергетических характеристик нитевидных пентагональных кристаллов и анализ экспериментальных результатов наблюдения внутренних каналов в пентагональных кристаллах CdTe изложено в работе [10]. 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 [11-13]. Согласно теории И. Р. Пригожина [11-13], 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); ρ – плотность; μ – молярная масса; Z – заряд иона в единицах элементарного заряда; η – перенапряжение на катоде, связанное с пересыщением $\frac{C}{C_0}$ выражением $\eta = \frac{RT}{Z} \ln \frac{C}{C_0}$; α – доля энергии электрического тока, затраченная на

формирование кристалла и дефектной структуры в нём. Оценки показывают [14], что α не превышает 10 %, а остальная часть энергии идёт на химические процессы в пограничном слое «электролит-электрод», в частности, на дегидратацию ионов.

Р и с. 1. Многообразие форм роста нитевидных пентагональных кристаллов

Теория дисклиний, изложенная в монографии [9], применительно к нитевидному пентагональному кристаллу в виде цилиндра радиуса R_1 даёт значение внутренней энергии единицы длины такого кристалла в виде следующего выражения [9, 10]:

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

где γ – поверхностная энергия боковых граней кристалла (оценивается как $0,1 Ga$); G – модуль упругости, a – параметр решётки, ω – мощность семиградусной дисклинии на оси кристалла ($\omega = 0,128$ рад), ν – 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

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

Из (5) непосредственно следует, что величина и знак производства 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/м³, $Z = 2$; $G = 5 \cdot 10^{10}$ Н/м²; $a = 0,36$ нм = $3,6 \cdot 10^{-10}$ м; $\nu = 0,34$. Зависимость $\Omega_1(R_1)$ для роста нитевидного пентагонального кристалла в процессе электроосаждения меди при перенапряжении $\eta = 0,08$ В представлен на рис. 2. Из графика видно, что на начальной стадии роста нитевидного пентагонального кристалла производство энтропии в нём отрицательно и согласно теории И. Р. Пригожина [11-13] 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

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

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» или «дыры» в нитевидном пентагональном кристалле, которое влечёт сохранение стационарного состояния.

Р и с. 2. Производство энтропии на начальном этапе роста нитевидного пентагонального кристалла в процессе электроосаждения меди

Р и с. 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):

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

Теория дисклинаций, изложенная в монографии [9], 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 [10]:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Omega_2(R_0; R_1^*) &= \alpha Z \eta F \frac{\rho}{\mu} \pi (R_1^{*2} - R_0^2) - 2\pi\gamma(R_1^* + R_0) - \\ &- \frac{G\omega^2}{16\pi(1-\nu)} \left[R_1^{*2} - R_0^2 - \frac{4R_0^2 R_1^{*2}}{R_1^{*2} - R_0^2} \left(\ln \frac{R_0}{R_1^*} \right)^2 \right] = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (10) после алгебраических преобразований принимает вид

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

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 следующее уравнение:

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

где $\xi = \frac{R_0}{R_1^*}$. Последнее уравнение задаёт в неявном виде функцию $R_0(R_1^*)$, определяющую 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 проведённого анализа непосредственно следуют следующие выводы:

1. Существует некий критический размер кристалла в радиальном направлении R_{1min}^* ниже которого образование полости в нитевидном пентагональном кристалле термодинамически

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

стойчивость стационарного состояния (см. например [15]), имеет разные знаки для значений R_{0min} и R_{0max} . Значение R_{0min} неустойчиво 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).

3. В рамках проведённых исследований появление полости в нитевидной пентагональном кристалле можно трактовать как один из способов 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.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Hofmeister H. Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. № 1. P. 3 – 25.
2. Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov 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.
3. Segall J. // J. Metals. 1957. V.9. P. 50.
4. Викарчук А. А., Крылов А. Ю. Поведение электроосаждённых ГЦК-металлов, содержащих дефекты дисклинационного типа, в силовых полях. Пентагональные кристаллы и механизм их образования при электрокристаллизации // Труды XXXVI международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Витебск). 2000. Т.2. С. 458 – 471.
5. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Кластерно-дисклинационный механизм формирования кристаллов в электролитических покрытиях // Техника машиностроения. 2003. № 3 (43). С. 29 – 33.
6. Лихачёв В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е. Континуальная теория дефектов. Л.: ЛГУ, 1986. 232 с.
7. Викарчук А.А., Воленко А.П., Крылов А.Ю., Ясников И.С. Дисклинационная модель формирования кристаллов с пятерной симметрией при электроосаждении ГЦК-металлов // Машиностроитель. 2003. № 7. С. 30 – 34.
8. A. I. Mikhailin and A. E. Romanov // Fiz. Tverd. Tela. 1986. V. 28. P. 601.
9. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986.
10. 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.
11. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: РХД, 2001. 160 с.
12. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
13. Гленсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 432 с.
14. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
15. Кольцова Э. М., Гордеев Л. С. Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.

невыгодно, поэтому, в экспериментах при $R_1 < R_{1min}^*$ наблюдаются нитевидные кристаллы без полости внутри (рис. 1 а, б);

2. 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 устойчивости стационарного состояния, имеет разные знаки для значений R_{0min} и R_{0max} .