

## Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди

© А.А. Викарчук, И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет,  
445056 Тольятти, Россия

E-mail: fti@tltsu.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2005 г.  
В окончательной редакции 17 мая 2005 г.)

Рассматривается модель роста кристаллов, учитывающая особенности электрокристаллизации в условиях, когда тепло- и массообмен играет существенную роль. Исследуется эволюция температуры островка роста на начальных стадиях электрокристаллизации в зависимости от выбранного режима осаждения на подложках с малой адгезией. Анализируются возможные сценарии развития событий в растущем островке, приводящие в том числе к образованию пентагональных малых частиц.

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

PACS: 61.46.Df, M68.65.-k, M65.80.+n

Проведенные нами эксперименты показали [1,2], что при определенных условиях образование пентагональных кристаллов на индифферентной подложке при электроосаждении металлов происходит по следующей схеме: трехмерный кластер (с икосаэдрическим или декаэдрическим расположением атомов) → некристаллический сферический островок роста → микрокристаллы с дисклинациями → кристаллические образования с пентагональной симметрией → покрытия, пленки и массивные материалы из них.

Мы предполагаем, что строение, размеры, форма и сценарии развития пентагональных кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающих в островках роста и микрокристаллах, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации меди. Энергия тока при электролизе тратится на множество процессов, сопровождающих электрокристаллизацию, в частности на дегидратацию ионов, выделение тепла в электролите, двойном слое и т.д. Поэтому при описании процесса массо- и теплообмена в островке на начальных стадиях электрокристаллизации меди имеет смысл учитывать лишь теплоту, выделяющуюся при образовании твердой фазы из отдельных ионов (адатомов).

Предположим, что островок роста имеет сферическую форму радиуса  $R$ , причем расстояние от центра островка до подложки является однозначной функцией краевого угла  $\alpha$ . Тогда площади контакта островка роста с подложкой  $S_{\text{sub}}$  и электролитом  $S_{\text{el}}$ , а также объем островка  $V$  являются также однозначными функциями угла  $\alpha$  [3]

$$S_{\text{sub}} = \pi R^2 (1 - \cos^2 \alpha), \quad (1)$$

$$S_{\text{el}} = 2\pi R^2 (1 + \cos \alpha), \quad (2)$$

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha). \quad (3)$$

Возможные максимальные значения указанных функций равны

$$S_{\text{sub max}} = \pi R^2, \quad S_{\text{el max}} = 4\pi R^2, \quad V_{\text{max}} = \frac{4}{3} \pi R^3. \quad (4)$$

Введем объемные и поверхностные факторы формы следующим образом:

$$S_{\text{sub}} = S_{\text{sub max}} f_{\text{sub}}, \quad S_{\text{el}} = S_{\text{el max}} f_{\text{el}}, \quad V = V_{\text{max}} f_V. \quad (5)$$

Тогда

$$f_{\text{sub}} = 1 - \cos^2 \alpha, \quad (6)$$

$$f_{\text{el}} = \frac{1}{2} (1 + \cos \alpha), \quad (7)$$

$$f_V = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \alpha - \frac{1}{4} \cos^3 \alpha. \quad (8)$$

Количество теплоты, подводимое к островку в единицу времени в процессе кристаллизации при электроосаждении, определяется формулой

$$\frac{dQ_{\text{cr}}}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} \frac{dV}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} f_V 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}, \quad (9)$$

где  $\Delta H$  — удельная теплота образования твердой фазы с декаэдрическим или икосаэдрическим расположением атомов,  $\mu$  — молярная масса,  $\rho$  — плотность (для меди  $\Delta H$  близка к теплоте испарения и равна  $\Delta H \approx 300 \text{ kJ/mol}$ ,  $\mu = 63 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ,  $\rho = 8930 \text{ kg/m}^3$ ).

Количество теплоты, отводимое от островка в электролит и подложку, составляет

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{el}}}{dt} &= (\alpha_{\text{el}} S_{\text{el}} + \alpha_{\text{sub}} S_{\text{sub}}) (T - T_0) \\ &= \pi R^2 (4\alpha_{\text{el}} f_{\text{el}} + \alpha_{\text{sub}} f_{\text{sub}}) (T - T_0), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $T$  — температура островка роста,  $T_0$  — температура электролита и подложки ( $T_0 = 300 \text{ K}$ ),  $\alpha_{\text{el}}$  и

Эволюция размера и температуры островка роста в зависимости от режима электроосаждения

Режим электрокристаллизации	Зависимость радиуса островка от времени	Дифференциальное уравнение температурной кинетики роста островка	Решение дифференциального уравнения
Гальваностатический режим	$R = \sqrt[3]{R_0^3 + \frac{3J\mu}{4\pi f_V F \rho n} t}$	$x^2 \frac{dy}{dx} + A_G x^3 y = Bx + D$	$y = \exp\left(-\frac{A_G x^2}{2}\right) \int_1^x \left(\frac{B}{z} + \frac{D}{z^2}\right) \exp\left(\frac{A_G z^2}{2}\right) dz$
Потенциостатический режим	Кинетический рост $R = R_0 + \frac{j_{loc} \mu f_{el}}{F \rho f_V} t$	$x^2 \frac{dy}{dx} + A_{PK} x y = Bx + D$	$y = \frac{B}{A_{PK}} \left(1 - \frac{1}{x^{A_{PK}}}\right) + \frac{D}{A_{PK}-1} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^{A_{PK}}}\right)$
	Диффузионный рост $R = \sqrt{R_0^2 + \frac{2\mu C_0 D_0}{\rho} t}$	$x^2 \frac{dy}{dx} + A_{PD} x^2 y = Bx + D$	$y = \exp(-A_{PD} x) \int_1^x \left(\frac{B}{z} + \frac{D}{z^2}\right) \exp(A_{PD} z) dz$

$\alpha_{sub}$  — коэффициенты теплообмена островка роста с электролитом ( $\alpha_{el} = 6 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ) и подложкой ( $\alpha_{sub} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ) соответственно.

Энергия, необходимая для формирования поверхности островка роста, равна

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{sur}}{dt} &= \gamma_{el} \frac{dS_{el}}{dt} + \gamma_{sub} \frac{dS_{sub}}{dt} \\ &= 2\pi R(4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub}) \frac{dR}{dt}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\gamma_{el}$  и  $\gamma_{sub}$  — значения удельной поверхностной энергии островка роста на поверхностях контакта с электролитом и подложкой соответственно.

Количество теплоты, идущее на нагрев островка, составляет

$$\frac{dQ_h}{dt} = cm \frac{dT}{dt} = c\rho V \frac{dT}{dt} = \frac{4}{3} c\rho f_V \pi R^3 \frac{dT}{dt}, \quad (12)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость островка роста (для меди  $c = 390 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ).

Считая растущий островок открытой термодинамической системой, найдем производную изменения энтропии в нем

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta S)}{dt} &= \frac{1}{T} \Delta H \frac{\rho}{\mu} f_V 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \\ &- \frac{1}{T} \pi R^2 (4\alpha_{el} f_{el} + \alpha_{sub} f_{sub}) (T - T_0) \\ &+ \frac{1}{T} 2\pi R (4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub}) \frac{dR}{dt} - \frac{4}{3T} c\rho f_V \pi R^3 \frac{dT}{dt}. \end{aligned} \quad (13)$$

Введем эффективный коэффициент теплоотвода и эффективную удельную поверхностную энергию в виде

$$\alpha_{eff} = 4\alpha_{el} f_{el} + \alpha_{sub} f_{sub}, \quad (14)$$

$$\gamma_{eff} = 4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub}.$$

Причем с учетом (6), (7), а также значений  $\alpha_{el}$  и  $\alpha_{sub}$  выражение для  $\alpha_{eff}$  примет вид

$$\alpha_{eff} = (1.2 + 1.2 \cos \alpha + 15 \sin^2 \alpha) \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}. \quad (15)$$

Усредняя величины  $\alpha_{eff}$  и  $\gamma_{eff}$  по углу  $\alpha$ , для дальнейших оценок можно положить  $\alpha_{eff} \approx 1.6 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  и  $\gamma_{eff} \approx 1 \text{ J/m}^2$ .

Если в процессе роста островка реализуется стационарное состояние, то  $d(\Delta S)/dt = 0$ , поэтому уравнение (13) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} 4\Delta H \frac{\rho}{\mu} f_V R dR - \alpha_{eff} (T - T_0) R dt \\ + 2\gamma_{eff} dR - \frac{4}{3} c\rho f_V R^2 dT = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

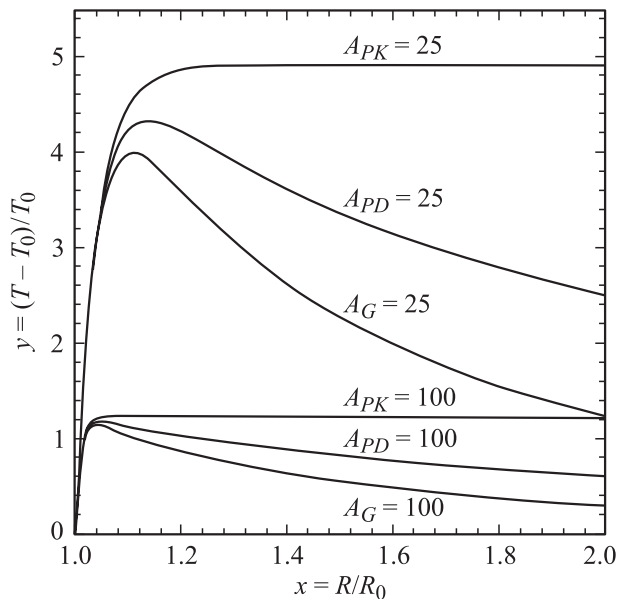
Дальнейший анализ кинетического уравнения (16) требует учета характера процесса электроосаждения.

Отметим, что электроосаждение может проводиться в разных режимах [3]. Гальваностатический режим определяется постоянством потока катионов  $\text{Cu}^{2+}$  на островок роста и как следствие постоянством скорости изменения числа атомов в островке роста, т.е.  $dN/dt = \text{const}$ . Потенциостатический режим зависит от условий роста. Здесь возможны два случая: кинетический рост определяется постоянством локальной плотности тока на островок роста, т.е.  $j_{loc} = \text{const}$ ; диффузионный рост происходит в случае, если рост островка лимитируется диффузией ионов в объеме электролита к поверхности островка. В каждом из рассмотренных случаев временные зависимости радиуса островка разные [3], они представлены в таблице.

В выражениях, описывающих временные зависимости радиуса островка,  $t$  — время, отсчитываемое от момента образования критического зародыша (при  $t = 0$  радиус островка роста  $R = R_0$ ),  $J$  — макроскопическая плотность тока на геометрическую поверхность подложки,  $n$  — число островков роста на единицу поверхности подложки на начальном этапе электроосаждения,  $j_{loc}$  — локальная плотность тока на островок роста,  $C_0$  — объемная концентрация, а  $D_0$  — коэффициент диффузии разряжающихся ионов.

Введем безразмерные радиус и температуру островка роста

$$x = \frac{R}{R_0}, \quad y = \frac{T - T_0}{T_0}, \quad dR = R_0 dx, \quad dT = T_0 dy. \quad (17)$$



**Рис. 1.** Зависимости температуры островка  $y$  от его размера  $x$  при различных режимах электроосаждения, определяемых параметрами  $A_G$ ,  $A_{PK}$  и  $A_{PD}$ .

С учетом известных зависимостей  $R(T)$  [3] на основе (16) нами были получены кинетические уравнения для каждого из режимов электрокристаллизации (см. таблицу). Коэффициенты  $A_G$  и  $A_{PK}$ ,  $A_{PD}$  в этих уравнениях характеризуют процессы теплообмена в островке при гальваностатическом и потенциостатическом режимах электроосаждения соответственно; коэффициенты  $B$  и  $D$  характеризуют особенности процессов энерговыделения

при кристаллизации и при формировании поверхности растущего островка соответственно, при этом их значения не зависят от режима электроснабжения

$$A_G = \frac{3F\alpha_{\text{eff}}\pi R_0^2}{\mu c J}, \quad A_{PK} = \frac{3F\alpha_{\text{eff}}}{4\mu c f_{\text{el}} j_{\text{loc}}},$$

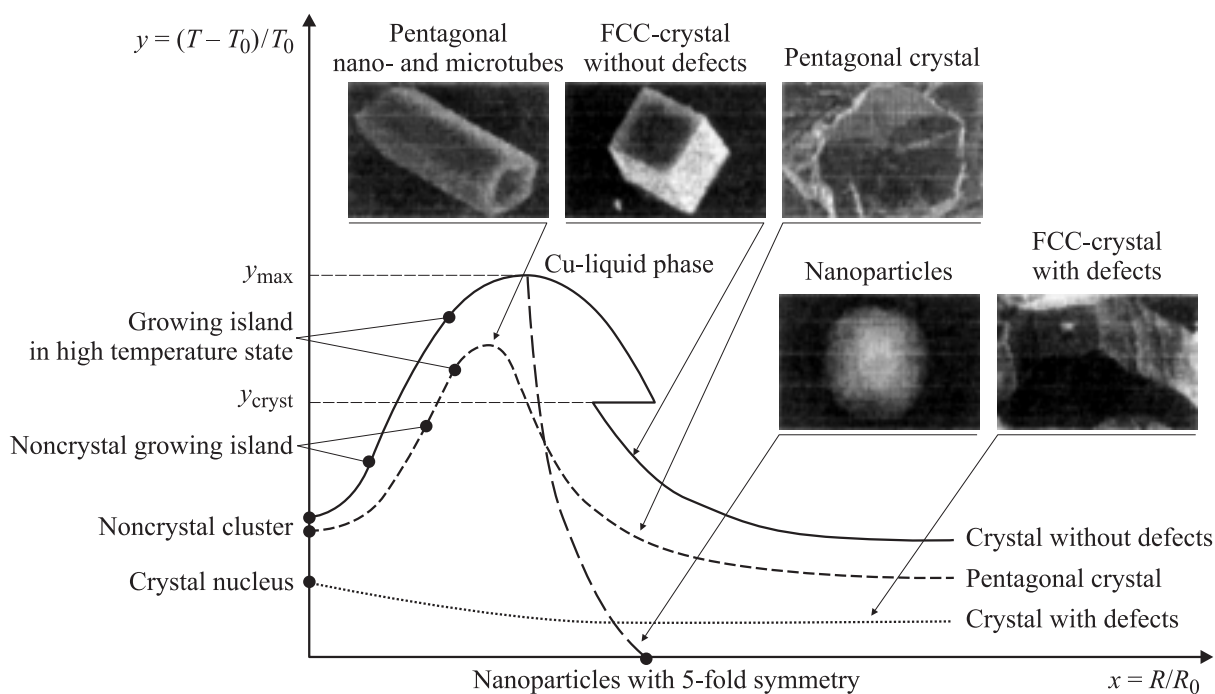
$$A_{PD} = \frac{3R_0\alpha_{\text{eff}}}{4\mu C_0 D_0 c f_V}, \quad B = \frac{3\Delta H}{\mu c T_0}, \quad D = \frac{3\gamma_{\text{eff}}}{2c\rho f_V R_0 T_0}. \quad (18)$$

Полученные нами решения дифференциальных уравнений, характеризующие температурную кинетику роста островка при различных режимах электроснабжения, представлены в таблице, а соответствующие графики зависимостей температуры островка от его размера при различных режимах электроснабжения в зависимости от значений параметра  $A$  приведены на рис. 1.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы и наметить пути создания новых материалов.

1) При любом режиме электроосаждения температура в растущем островке в определенном диапазоне его размеров резко возрастает и может превысить температуру плавления меди (следует иметь в виду, что температура плавления малых частиц значительно меньше температуры плавления массивной меди). Именно повышение температуры в островках способствует реализации фазового перехода некристаллические островки–микрокристаллы с дисклинациями.

2) Максимального значения температуры в островке можно достичь, варьируя условия теплообмена (в частности, путем увеличения локальной плотности тока или уменьшения теплопроводности подложки). На подложках, обладающих высокой теплопроводностью, нагре-



**Рис. 2.** Сценарий превращения островков роста в кристаллы и кристаллические образования.

вание островка в процессе роста исключено, поэтому образование пентагональных кристаллов из некристаллических островков в этом случае невозможно.

3) После достижения максимального значения температура в островке, растущем в гальваностатическом режиме, резко падает до температуры подложки уже при удвоенном значении размера островка по сравнению с моментом начала роста температуры. При потенциостатическом режиме электроосаждения в случае кинетического роста можно поддерживать высокую температуру в островке сравнительно долго.

4) При любом режиме электрокристаллизации для получения пентагональных кристаллов требуется перевод некристаллических островков в высокотемпературное твердофазное состояние; последующее снижение температуры вызывает кристаллизацию островка с частичным сохранением в нем ближнего порядка.

5) Если островок находится в жидком состоянии и в этот момент прекратить ток (доставку ионов) и обеспечить достаточно быстрый отвод тепла от островка в электролит и подложку, то можно добиться аморфизации металла. Возможные сценарии развития событий в растущем островке и образующиеся при этом пентагональные малые частицы, трубки и кластеры схематично представлены на рис. 2.

## Список литературы

- [1] А.А. Викарчук, А.П. Воленко. ФТТ **47**, 2, 339 (2005).
- [2] А.А. Викарчук, А.П. Воленко, В.И. Скиданенко. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 10, 1384 (2004).
- [3] Ю.Д. Гамбург. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. Янус-К, М. (1997). 384 с.