

На правах рукописи

ЯСНИКОВ ИГОРЬ СТАНИСЛАВОВИЧ

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ,
ФОРМИРУЮЩИЕСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ГЦК-МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2003 г.

Работа выполнена в Тольяттинском Государственном Университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Викарчук А.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Бетехтин В.И.

доктор физико-математических наук
Гуткин М.Ю.

Ведущая организация: Самарский Государственный
Технический Университет

Защита диссертации состоится « 10 » сентября 2003 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д212.229.08 в Санкт-Петербургском Государственном Политехническом Университете по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, учебный корпус 2, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2003 года

Учёный секретарь
диссертационного совета Д212.229.08,
кандидат физико-математических наук



Воробьева Т.В.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время значительный интерес в физике твёрдого тела представляет изучение механизмов образования дефектов и возникающих при этом неравновесных структур при наличии внешних воздействий в виде подводимой энергии. Данная проблема является актуальной, поскольку диссипация подводимой энергии позволяет конструкционным материалам противостоять разрушению. Наиболее продуктивными в этом направлении оказались исследования по активной деформации металлов и сплавов (В. М. Козлов, Н. А. Конева, С. А. Фирстов, В. И. Трефилов, В. В. Рыбин, А. М. Вергазов, И. М. Жуковский и др.), а также по ионному и лазерному облучению металлических материалов (В. С. Хмелевская, В. Г. Малышкин). В этих случаях твёрдое тело рассматривали как открытую систему, и на основе неравновесной термодинамики объясняли иерархию структур, формирующихся при данных воздействиях. Менее изученной с позиций открытой термодинамической системы оказалась электрокристаллизация металлов, хотя при электрокристаллизации также формируется неравновесная иерархическая структура, содержащая практически все известные дефекты кристаллического строения, в том числе дефекты дисклинационного типа. Такая неравновесная структура является причиной изменения физических свойств электроосаждённых плёнок, фольг и покрытий при их эксплуатации. Поэтому, изучение неравновесных структур в электроосаждённых металлах с позиций открытой термодинамической системы позволяет выявить причины нестабильности электролитических покрытий в процессе эксплуатации, а также прогнозировать их поведение в температурных и силовых полях.

Электронная промышленность, особенно микроэлектроника, приборостроение и гальванотехника нуждаются в покрытиях и плёнках, обладающих особыми электрическими и физико-механическими свойствами. Поскольку эксплуатационные свойства различных покрытий в значительной степени зависят от их структуры, то весьма интересным для науки и практики является получение и исследование квазикристаллических структур, в частности кристаллов с пятерной симметрией, запрещённой законами кристаллографии, а также покрытий и плёнок из них. Ожидается, что покрытия и плёнки из таких кристаллов в силу специфических особенностей их строения будут обладать уникальными свойствами. Единичные пентагональные кристаллы получали ранее в хаосе обычных кристаллов при вакуумном напылении, ионно-плазменном нанесении, химическом осаждении покрытий и плёнок. Однако наибольших размеров такие кристаллы достигали лишь при электролитическом способе их получения. Этот способ позволяет получить не только отдельные кристаллы, но и покрытия и плёнки из них. Поэтому изучение строения пентагональных кристаллов и квазикристаллических структур в электроосаждённых металлах сейчас весьма актуально и представляет не только чисто научный, но и практический

интерес, поскольку открывает пути создания материалов с новыми свойствами.

Цель работы. Выявить особенности и закономерности самоорганизации неравновесных структур, а также механизмы образования и роста пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации.

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе предполагалось решить следующие задачи:

- Экспериментально исследовать процессы самоорганизации неравновесных структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов.
- Изучить механизмы формирования и природу границ раздела субструктурных элементов на мезоуровне.
- Экспериментально исследовать строение пентагональных кристаллов и обосновать эволюцию квазикристаллических структур в процессе электроосаждения металлов.

Научная новизна. В работе получены следующие новые результаты:

- На базе экспериментальных исследований типов мезоструктур, формирующихся при электрокристаллизации меди и никеля, обоснована их самоорганизация;
- Экспериментально исследован и теоретически обоснован механизм формирования границ раздела субструктурных элементов на мезоуровне;
- Экспериментально изучено строение пентагональных кристаллов, выросших из трёхмерных кластеров и имеющих одну и шесть осей симметрии пятого порядка;
- Предложена дисклинационная модель образования и роста до сравнительно крупных размеров (≈ 200 мкм) пентагональных кристаллов из трёхмерных кластеров.

Теоретическая значимость. В работе кристалл, растущий в процессе электроосаждения, рассматривается как открытая термодинамическая система, доказывается термодинамическая необходимость деления растущего кристалла на части и возникновения в нём границ раздела субструктурных элементов.

В диссертации предложена и обоснована дисклинационно - кластерная модель роста пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации. В работе экспериментально подтверждены теоретические модели (Романов А. Е., Грязнов В. Г., Капрелов А. М. и др.) релаксации упругой энергии в растущем пентагональном кристалле.

Практическая значимость. Определены технологические режимы получения не только единичных кристаллов с пентагональной симметрией, но и покрытий, плёнок и фольг из них. В силу уникальных физических характеристик и особенностей пентагональных кристаллов, покрытия и

плёнки из них могут найти широкое применение в электронной промышленности и, особенно, микроэлектронике. В частности, в работе получили тонкослойные беспористые покрытия и плёнки, сплошь состоящие из пентагональных кристаллов.

На защиту выносятся:

- Предлагаемая на мезоуровне классификация структур, формирующихся при электрокристаллизации меди и никеля и результаты экспериментальных исследований этих структур;
- Созданная на основе неравновесной термодинамики модель роста кристалла с дефектами при электроосаждении, образования в нём границ раздела субструктурных элементов и их последующей эволюции;
- Результаты экспериментальных исследований пентагональных кристаллов, выросших на индифферентных подложках из трёхмерных кластеров;
- Модель дисклинационно - кластерного механизма формирования пентагональных кристаллов при электроосаждении ГЦК-металлов.

Достоверность. Достоверность полученных результатов обеспечена применением апробированных современных методик и методов исследования, использованием современной аппаратуры и ЭВМ, а также репрезентативностью экспериментальных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на XIII и XIV Петербургских Чтениях по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2002, 2003); Всероссийской научно-практической конференции «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении» (Пенза, 2002); XI Международном семинаре «Актуальные проблемы прочности» (Великий Новгород, 2002); семинарах кафедр «Общая физика» и «Материаловедение» Тольяттинского Государственного Университета и научных семинарах Исследовательского Центра ДТР АО «АВТОВАЗ»

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах, представленных в хронологическом порядке в перечне литературы в конце автореферата.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов и библиографии (131 наименование). Работа содержит 47 рисунков и 7 таблиц.

В первой главе проанализированы физические методы исследования применительно к электроосаждённым материалам. При проведении исследований этих материалов использовали такие физические методы, как просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, электронография и металлография. Специальной главы, посвящённой анализу литературных данных по существующим результатам исследований неравновесных и квазикристаллических структур, формирующихся при электрокристаллиза-

ции металлов нет; вследствие различия поставленных задач было нецелесообразно их обсуждать в едином обзоре, поэтому анализ литературы и постановка задач исследования проведены отдельно в первых разделах глав 2 и 3. В главе 2 приведены экспериментальные результаты исследования иерархии структур, формирующихся на мезоуровне при электрокристаллизации ГЦК-металлов, особое внимание уделено исследованию механизмов формирования, стабильности и природы границ раздела субструктурных элементов, а также их эволюции в процессе роста кристалла с позиции открытой термодинамической системы. В главе 3 приведены экспериментальные результаты исследования строения пентагональных кристаллов меди, имеющих ростовое происхождение, и предложена дисклинационная модель их формирования из трёхмерных кластеров.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов.

Первая глава диссертации посвящена экспериментальным методам исследования структур, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Для решения поставленных в работе задач в качестве объектов исследования были выбраны электролитические медь и никель. Для получения разнообразных структур, мы меняли состав электролита и выбирали условия электролиза (плотность тока, температуру и кислотность электролита). Для дальнейшего исследования электролитических покрытий использовали в комплексе такие методы (приборы и аппаратуру), как просвечивающая электронная микроскопия (ПРЭМ-200), сканирующая электронная микроскопия (Hitachi S-3500H, JSM-6500FE), электронография (ЭР-100) и металлография (МИМ-7, Axiotech).

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволил определить размеры зерен, субзерен, блоков, фрагментов, двойниковых прослоек; типы присутствующих дефектов кристаллического строения, их распределение по объему зерен, плотность; исследовать дефекты дисклинационного типа (частичные дисклинации, диполи, петли, оборванные субграницы).

Метод растровой электронной микроскопии дал исчерпывающую информацию о реальной микроморфологии (рельефе) осадков.

Методом электронографии найдены ориентационные соотношения между двойниками, имеющими ростовое происхождение, и матрицей; определены кристаллографические характеристики элементов микроструктуры - индексы плоскостей, направлений; определены углы разориентировки субзерен, блоков и фрагментов; определена текстура покрытия, оценены размеры кристаллов и степень аморфности структуры, формирующейся при электрокристаллизации.

Методами металлографии исследована морфология поверхности

электроосажденных материалов; определены размеры зерен, субзерен, наличие двойников и других дефектов структуры. Этим методом исследовали поперечные шлифы, определяли форму зерен, наблюдали расщепление ядра дисклинации на два меньшей мощности в пентагональных кристаллах. Этим методом по фигурам травления мы определяли ориентировку отдельных зерен и текстуру покрытия.

2. Иерархия неравновесных структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию эволюции структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. В главе отмечается, что поскольку образующиеся при электрокристаллизации структурные элементы различаются по форме, размеру, ориентации, но особенно, по природе и строению границ их разделяющих, то необходимо было исследовать механизмы формирования границ раздела субструктурных элементов на мезоуровне, а также их эволюцию в процессе роста кристалла. Кристалл, растущий в процессе электроосаждения, рассматривается как открытая система и с позиций неравновесной термодинамики теоретически обосновывается необходимость возникновения на определённом этапе роста границ раздела, приводящая к делению растущего кристалла на субструктурные элементы.

2.1 Состояние вопроса исследования.

Начало второй главы раскрывает краткую характеристику эволюции дефектной структуры, наблюдаемой при активной деформации металлов и сплавов. Огромное количество работ различных исследователей посвящено самой структуре дефектов, а также описанию деформации с помощью анализа изменения свойств, взаимодействия, рождения на источниках, исчезновения и взаимопревращения дефектов (В.А. Лихачёв, В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Владимиров, А.Е. Романов, В.В. Рыбин). В обзоре отмечается, что в настоящее время общепринятым является представление о нескольких масштабных уровнях пластической деформации (В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев), и поэтому классификация иерархических элементов, образующихся при деформации, носит также масштабный характер. В качестве примера рассматривается классификация структур на мезоскопическом уровне, предложенная Н.А. Коневои, которая включает в себя неразориентированные и разориентированные (дислокационно-дисклинационные или ротационные) структуры. При этом важным моментом является то, что каждая субструктура появляется при достижении определённой критической плотности дислокаций.

Переходы от слабо- к сильноразориентированной структуре происходят при увеличении степени деформации. Существует два подхода в трактовке эволюции дефектной структуры. Первый подход (С.А. Фирстов, В.И. Трефилов) объясняет эволюцию дефектной структуры при увеличении ε разориентировкой областей за счёт «налипания» скользящих дислокаций в

диффузионном режиме и постепенным развитием упрочнения. Второй подход (В.В. Рыбин, А.М. Вергазов, И.М. Жуковский) объясняет её неоднородностью процесса деформации, вследствие коллективного поведения дислокаций, а также появлением и движением дефектов дисклинационного типа.

Твёрдое тело в деформированном состоянии является неравновесной системой, в которую из внешней среды закачивается энергия, и, поэтому, описание появления и развития дефектов и неравновесных структур в нём является задачей термодинамики открытых систем, общим свойством которых является их способность к самоорганизации с образованием диссипативных структур (И.Р. Пригожин).

Исследованию поведения открытых систем посвящено огромное количество работ отечественных и зарубежных учёных (И.Р. Пригожин, Б.П. Белоусов, Жаботинский, Лотка, Вольтерра, Брей). Одной из задач исследования открытых систем является определение управляющих параметров и влияние через их изменение на структуру и свойства открытой системы.

В деформируемом твёрдом теле могут иметь место все типы процессов, рассматриваемых современной термодинамикой и при этом выделяют три качественно разных вида процессов и состояний: квазиравновесные процессы, стационарные состояния и неравновесные процессы. Квазиравновесные процессы в твёрдом теле описывают методами минимизации термодинамических потенциалов системы. Стационарные состояния при условии постоянных или слабопеременных внешних воздействий определяют минимумом производства энтропии (И.Р. Пригожин). Неравновесные процессы в твёрдом теле возникают при увеличении интенсивности внешних воздействий и характеризуются целым рядом особенностей эволюции системы, а именно возможностью возникновения самоорганизации, бифуркаций на фазовых траекториях системы; фрактальной организации систем; ротационных движений; неравновесного турбулентного хаоса и появлением аттракторов.

Самоорганизация в твёрдом теле возможна при активной деформации. Важным параметром превращения одной субструктуры в другую при деформации является локальная плотность дислокаций, измеренная в конкретном типе субструктуры. Появление нового типа субструктуры характеризуется точкой бифуркации (точкой раздвоения) на зависимостях локальной плотности дислокаций от средней по кристаллу (Н.А. Конева). Самоорганизация в твёрдом теле также возможна и при индуцированном ионном и лазерном облучении металлических материалов (В.С. Хмелевская, В.Г. Малынкин).

Поскольку электрокристаллизация металлов протекает в далёких от термодинамического равновесия условиях, а растущие кристаллы имеют иерархическое строение и содержат практически все известные дефекты

кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях (плотность дислокаций достигает 10^{12} см⁻², концентрация неравновесных вакансий достигает $C_{\text{vac}} \approx 10^{-4}$, плотность дисклинационных диполей $\Theta = 10^6$ см⁻²), то отсюда следует, что растущий в процессе электроосаждения кристалл можно рассматривать как открытую систему и исследовать эволюцию его дефектной структуры с позиций неравновесной термодинамики. В этом разделе сформулированы и обоснованы задачи работы.

2.2. Эволюция дефектов и границ раздела субструктурных элементов в процессе электрокристаллизации, экспериментальные данные.

Способ электроосаждения позволил получить поликристаллические покрытия, в которых размер зерна, в зависимости от условий электролиза и состава электролита, менялся на четыре порядка. В результате проведённых металлографических и электронномикроскопических исследований было надёжно установлено, что зёрна электроосаждённых ГЦК-металлов с размером более 1 мкм, как правило, имеют сложную иерархическую структуру (рис. 1 а). Они могут состоять из разномасштабных объёмных структурных элементов таких, как блоки, субзёрна, полосы разориентации, в том числе оборванные, фрагменты и двойниковые прослойки. Если один из этих элементов превалирует над другими, то такую структуру называют соответственно блочной (рис. 1 б), субзёрненной (рис. 1 в), полосовой (рис. 1 г), фрагментированной (рис. 1 д) или двойниковой (рис. 1 е). Далее рассмотрены экспериментально обнаруженные масштабные характеристики и особенности этих неравновесных структур.

Блочная структура. Блоки имеют ростовое происхождение с поперечными размерами порядка 0.2-0.5 мкм и вытянутой формой (коэффициент анизотропии блоков $D_x/D_y \approx 10$). Блоки отделены друг от друга несовершенными малоугловыми дислокационными границами (угол разориентировки Θ не превышает 1°), расположенными вдоль кристаллографических направлений, перпендикулярных системам скольжения в ГЦК-решётке $\{111\}\langle 110 \rangle$. Образование при электрокристаллизации металла несовершенных блочных границ происходит по механизму скольжения и переползания дислокаций.

Границы блоков ростового происхождения, в отличие от полигонизованных, всегда не регулярны и не совершенны. Нами показано, что границы блоков, имеющие углы разориентировки не превышающие 1° , наблюдаются в виде сеток, стенок и сплетений, в том числе оборванных (рис. 1 б и 2 а), имеют неоднородное, иногда многослойное распределение дислокаций и являются нестабильными. В процессе старения или нагружения покрытия они распадаются, причём, в первую очередь слаборазориентированные и оборванные границы (рис. 1 б, 2 д, 2 е).

Распад блочных ростовых субграниц легче протекает в металлах, имеющих значительную энергию дефекта упаковки. При распаде блочных

субграниц формируются более стабильные и разориентированные ($\Theta = 6...8^\circ$) границы субзерен (рис. 1 а). Таким образом при старении и низкотемпературном отжиге, исходная блочная структура (рис. 1 б) трансформируется в субзереную (рис. 1 в).

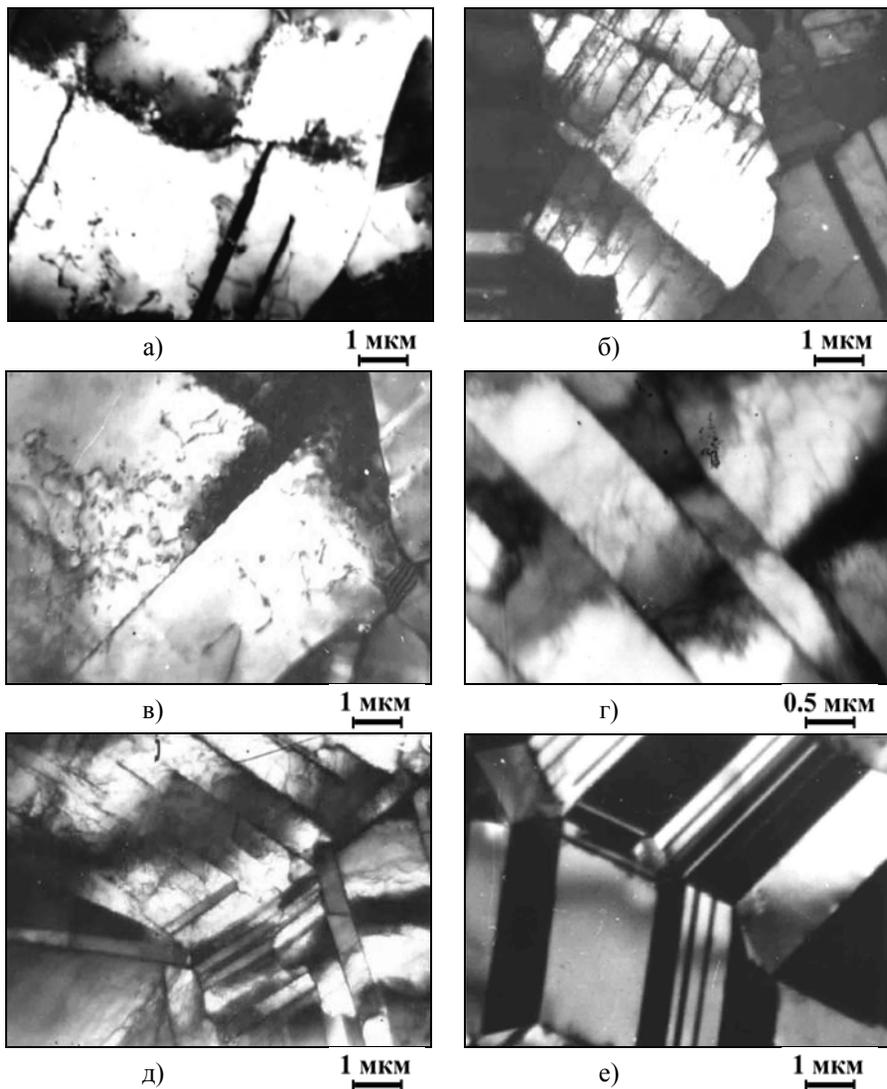


Рис. 1 Структуры, формирующиеся в процессе электрокристаллизации ГЦК-металлов: иерархическая структура никеля (а); блочная (б), субзеренная (в), полосовая (г), фрагментированная (д) и двойниковая (е) структура меди.

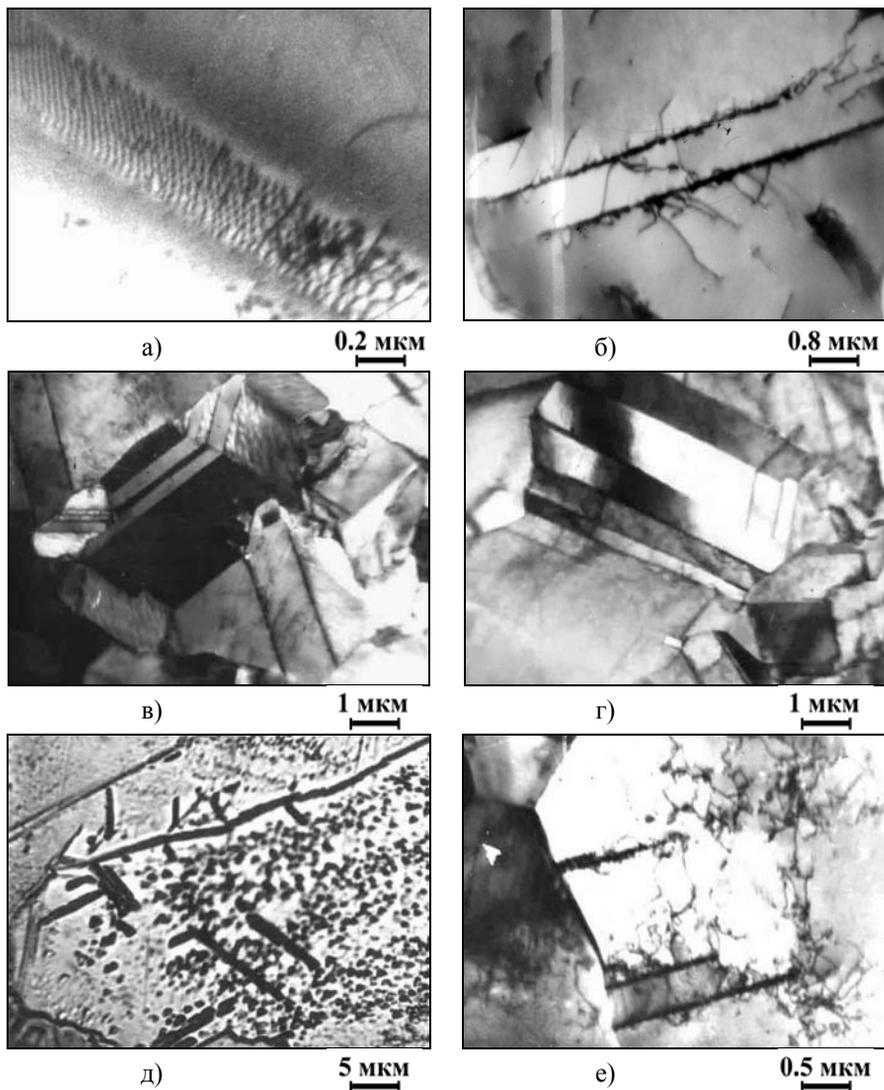


Рис. 2 Дислокационно - дисклинационные конфигурации ростового происхождения: дислокационная сетка (а) и дипольные конфигурации (б, в) из субграниц в меди; оборванная на частичной дисклинации ростовая субграница в никеле (г); распад субграниц в процессе нагревания меди до 300°С (д); перемещение диполя частичных дисклинаций и распад оборванных субграниц (е) в нагруженном никеле ($\epsilon=2\%$).

Субзеренная структура. Субзёрна имеют размеры, сравнимые с размером зерна ($D_C/D_3 \approx 2...3$), отделены друг от друга дислокационными границами в виде стенок, сеток, сплетений и имеют углы разориентировки от 0.5° до 10° (рис. 1 а, 1 в).

Границы субзёрен также могут распадаться, перемещаться, трансформироваться в другие более устойчивые конфигурации, причём в первую очередь распадаются слабразориентированные (рис. 1 б, 2 д) и оборванные (рис. 2 е) субграницы, а трансформируются – конечные (рис. 2 д) и границы, имеющие дипольную конфигурацию (рис. 2 б, 2 в, 2 е). Распад субграниц с углом разориентировки Θ (рис. 2 е) определяется условием:

$$\Theta R > \frac{2b}{(1-\nu) \cdot (1+\nu)} \ln \frac{r}{r_0}$$

При этом для кристалла размером $R \approx 1$ мкм оборванные границы наклона начнут распадаться если их угол разориентировки превысит $\Theta > 1...2^\circ$. Причём, чем больше размер зерна, тем при меньших углах разориентировки начинается распад оборванных границ. Развал будет происходить до тех пор, пока дальнедействующее поле оборванной стенки не будет скомпенсировано полем образовавшегося вблизи линии отрыва дислокационного «факела» в виде отдельных дислокаций, жгутов и сплетений со средней плотностью 10^{10} см^{-2} (рис. 2 д, 2 е).

Если же в процессе электрокристаллизации созданы такие условия, при которых в растущих кристаллах образуются дислокации разного знака, причём в равных количествах $\Delta r_+ \approx \Delta r_-$, то энергетически выгодным является формирование из дислокаций по механизму поляризации дипольных конфигураций из границ (рис. 2 б). Причём, если дипольные конфигурации из плоских антипараллельных стенок, пронизывают всё зерно то возникает квадруполь частичных дисклинаций (КЧД) (рис. 2 в), а если дипольная конфигурация из границ обрывается в кристалле (рис. 1 г, 2 б, 2 е), то такая незавершённая полоса переориентации эквивалентна по своей упругой энергии и полю напряжений диполу частичных дисклинаций (ДЧД).

В электролитических металлах диполи, имеющие ростовое происхождение, перемещаются за счёт дислокаций, образовавшихся из распадающихся оборванных субграниц (рис. 2 е). Перемещение ДЧД, происходящее «скачками», хорошо описывается в рамках модели «хищник-жертва» системой уравнений типа Лотки-Вольтерра.

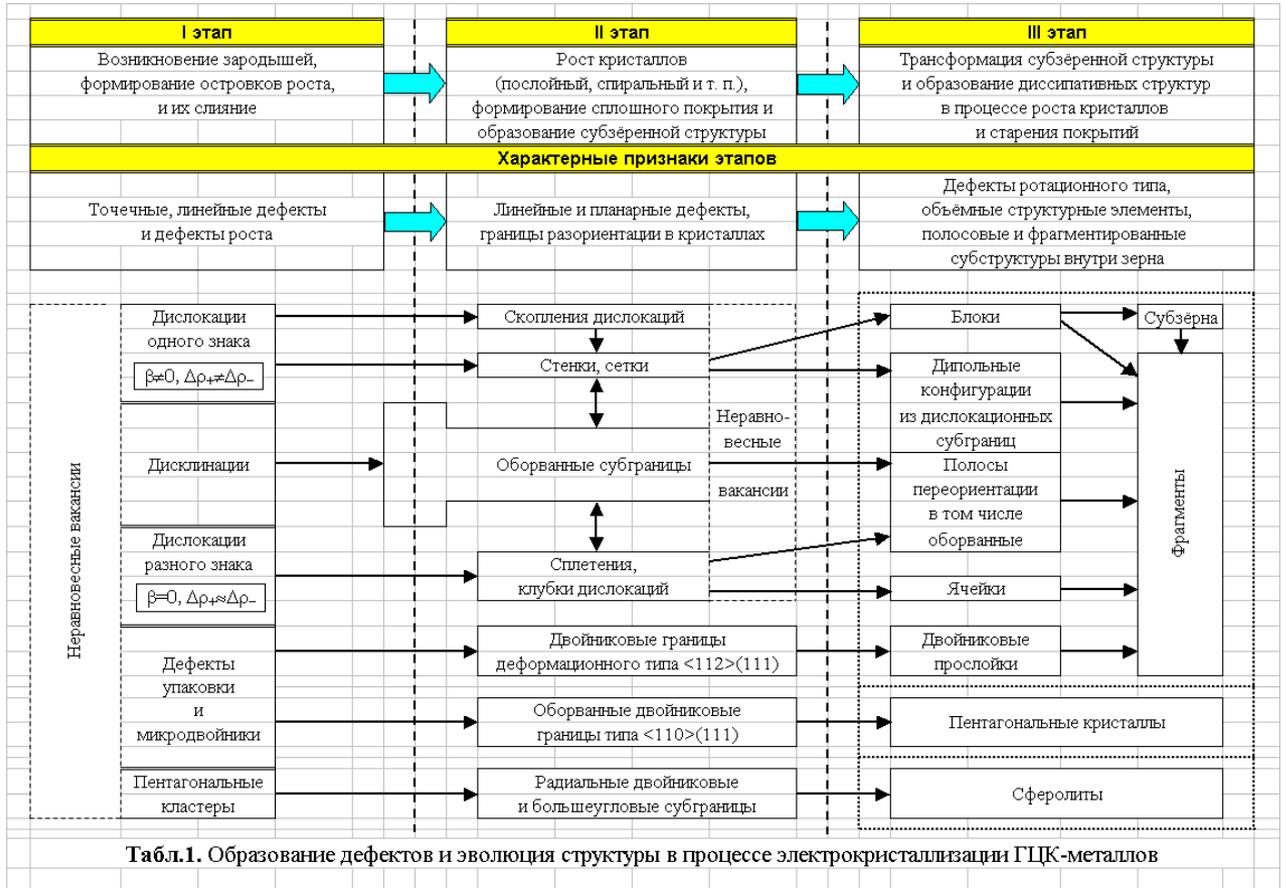
Полосовая структура. Диполь (рис. 2 б) вблизи ротационного фронта создаёт большие неоднородные напряжения, а, следовательно, крутящие моменты. Около границ зёрен крутящие моменты, созданные диполем, достигают максимальных значений и способны инициировать зарождение новых диполей, расположенных параллельно исходному (рис. 2 б). Так в процессе роста кристаллов при электрокристаллизации формируются полосовые структуры (рис. 1 г и 2 е). Их образование можно рассматривать

как результат последовательного перемещения ДЧД (рис. 2 е). Характерные элементы такой структуры – это полосы разориентации в виде дипольных конфигураций. Изгибные и экстинкционные контуры от такой структуры повторяются через один (рис. 1 г), имеют одну ориентировку, и это свидетельствует о том, что соседние полосы разворачивают кристалл на одинаковые углы, но в разные стороны.

Фрагментированная структура. Высокая концентрация ростовых дефектов дисклинационного типа является, вероятно, причиной появления при электрокристаллизации металлов участков с особой, фрагментированной структурой (рис. 1 д). Для последней характерно наличие сильно разориентированных областей в кристалле, так называемых фрагментов, размеры которых для электроосаждённых меди и никеля колеблются от размеров блоков до размеров субзёрен. Обычно фрагменты наблюдаются на фоне блочной и полосовой структуры, они отделены друг от друга или матрицы чёткими большеугловыми границами деформационного происхождения. В отличие от блоков, фрагменты более равноосны ($D_x/D_y \leq 2$) и не содержат дислокаций. Они образовались в процессе роста кристалла, вероятно путём дробления полос разориентации на части в поперечном направлении (рис. 1 д).

Экспериментальные исследования формирования иерархических структур при электрокристаллизации ГЦК-металлов позволило условно разбить процесс на три этапа (см. табл. 1). Причём *на первом этапе* построения кристаллической решётки происходит возникновение зародышей, формирование островков роста и их слияние в процессе дальнейшего роста. При этом возникают точечные и линейные дефекты, такие как неравновесные вакансии и их комплексы, отдельные дислокации, их диполи и петли, дефекты упаковки и микродвойники. *На втором этапе* эволюции продолжается рост и слияние кристаллов, при этом плотность дислокаций и концентрация неравновесных вакансий продолжают расти и из дислокаций формируются по механизму полигонизации (при $\Delta\rho_+ \neq \Delta\rho_-$) сетки и стенки, или по механизму поляризации (при $\Delta\rho_+ \approx \Delta\rho_-$) клубки и сплетения. В обоих случаях при этом возможно образование оборванных субграниц. *На третьем этапе* при дальнейшем повышении плотности дислокаций и наличии неравновесных вакансий из перечисленных выше дислокационных конфигураций формируются границы раздела субструктурных элементов, при этом зерно разбивается на объёмные элементы структуры: блоки, субзёрна, дипольные конфигурации из субграниц, и полосы переориентации, в том числе оборванные.

Проведённые нами исследования позволили заключить, что образование в процессе эволюции дислокационных конфигураций, перемещение дисклинационных диполей, формирование объёмных структурных элементов, полосовых и фрагментированных структур происходит не под действием



внешних напряжений, а под действием трансляционно-ротационных перестроек, обусловленных взаимодействием дефектов разного масштабного уровня, и является признаком самоорганизации структуры в процессе электроосаждения металлов.

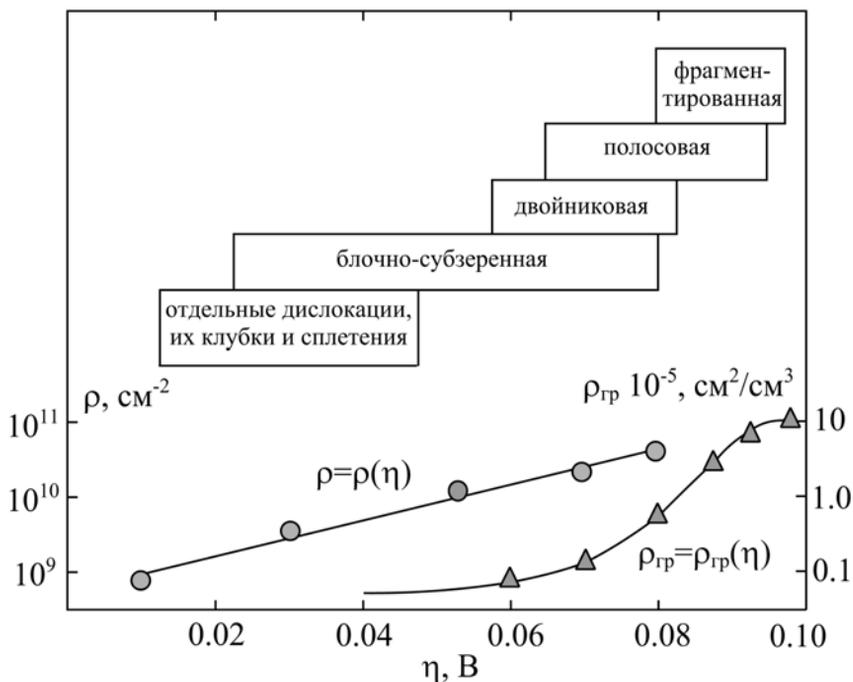


Рис. 3 Эволюция структуры в процессе электрокристаллизации меди: зависимость плотности дислокаций ρ (см^{-2}) и плотности поверхности субграниц раздела $\rho_{гр}$ ($\text{см}^2/\text{см}^3$) от перенапряжения на катоде η (В).

Наиболее важным параметром, влияющим на характер формирующейся структуры, является перенапряжение на катоде, варьируя которое можно создавать разнообразные структуры. Причём зарождение нового типа субструктуры происходит в недрах старой при определённых значениях плотности дислокаций или концентрации границ раздела. Так, в процессе электроосаждения уже при малых перенапряжениях образуются отдельные дислокации и незамкнутые дислокационные сплетения. Затем, при средних перенапряжениях, когда плотность дислокаций достигает значений порядка 10^{10} см^{-2} , а она растёт экспоненциально с повышением перенапряжения (рис. 3), начинается процесс интенсивного формирования дислокационных субграниц и дипольных конфигураций из них. При этих же перенапряжениях

возникают границы раздела двойникового типа. Как правило, дислокационные и двойниковые границы раздела, имеющие ростовое происхождение, располагаются в кристаллографических плоскостях определённого типа, а именно $\{112\}$ и $\{110\}$ для первого типа границ и $\{111\}$ для второго типа. Когда насыщенность кристалла такими границами достигает критических значений (порядка $10^6 \text{ см}^2/\text{см}^3$), на фоне дислокационной и двойниковой формируются полосовая и фрагментированная субструктуры уже с другим типом строения и энергоёмкостью границ раздела. Образование полосовых и фрагментированных структур в электроосаждённых металлах - это один из эффективных путей релаксации энергии, поглощаемой кристаллами при электрокристаллизации. Последние структуры по всем параметрам соответствуют понятию «диссипативные»; для их описания уже следует использовать аппарат неравновесной термодинамики.

2.3. Растущий кристалл как открытая система. Перенапряжение на катоде как управляющий параметр процесса самоорганизации в такой системе.

Кристалл с дефектами, растущий в процессе электроосаждения, можно рассматривать как открытую термодинамическую систему, обменивающуюся с окружающей средой энергией и веществом. Стационарное состояние, к которому эволюционирует система в процессе электрокристаллизации, заведомо является неравновесным состоянием, но при этом термодинамические величины, описывающие систему, перестают зависеть от времени. Соответственно, не зависит от времени и энтропия системы в стационарном состоянии.

Растущий кристалл обменивается с внешней средой энергией электрического тока и энергией в виде теплоты, выделяющейся при кристаллизации атомов на поверхности. Изменение энтропии, обусловленное процессами, происходящими внутри растущего кристалла, определяется работой образования зародышей кристаллизации; энергией образования дефектов, в частности вакансий и дислокаций; работой, которую совершают дислокации по преодолению полей упругих напряжений при структурных перестройках, а также энергией, выделяющейся при аннигиляции дислокаций разного знака. Условием $dS = d_i S + d_e S = 0$ определяется максимальный размер монокристалла, вплоть до которого в процессе роста сохраняется стационарное состояние, что приводит к выражению:

$$R_0 = \frac{A \left(\frac{\mu}{\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}}}{\alpha Z F \eta - \frac{\mu}{\rho} W}$$

где A – молярная теплота кристаллизации, ρ – плотность, μ – молярная

масса, N_A – постоянная Авогадро, η – перенапряжение на катоде, F – постоянная Фарадея, Z – заряд иона в единицах элементарного заряда, α – доля энергии электрического тока, затраченная на формирование кристалла с дефектами, W – суммарная энергия, связанная с образованием кристаллов, дефектов и дислокационной структуры в них.

В процессе дальнейшего роста кристалла для сохранения стационарного состояния в кристалле должны появиться дефекты структуры в виде границ раздела. График зависимости размера кристалла, начиная с которого в процессе дальнейшего роста начинают образовываться границы раздела структурных объёмных элементов, от перенапряжения на катоде представлен на рисунке 4.

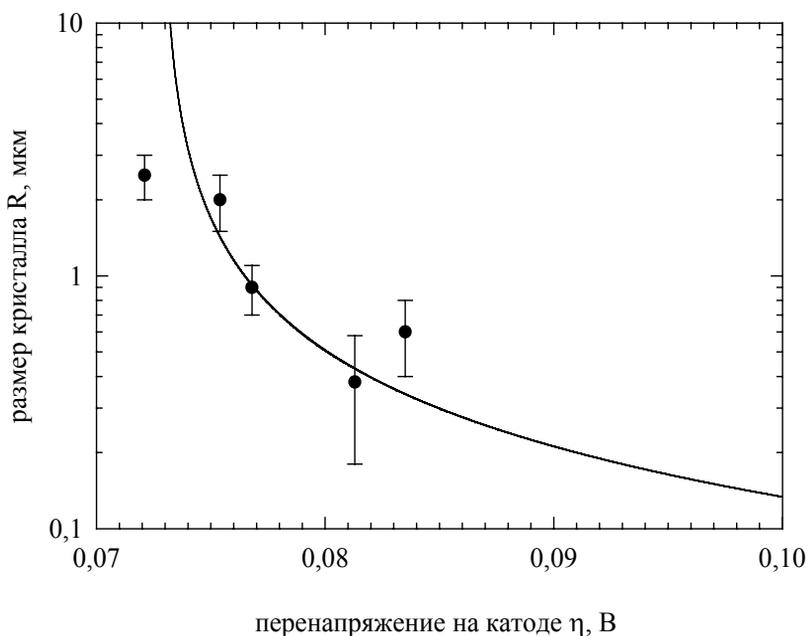


Рис. 4 Размер кристалла меди, начиная с которого в процессе дальнейшего роста начинают образовываться границы раздела субструктурных элементов при различных перенапряжениях на катоде (— - теоретическая кривая; • - эксперимент).

На определённом этапе формирования покрытия основным каналом сохранения стационарного состояния системы является процесс образования малоугловых дислокационных границ раздела структурных элементов. Используя условие стационарности состояния в виде $dS = 0$, нами получена

зависимость плотности границ раздела субструктурных элементов в кристалле от управляющего параметра (перенапряжения на катоде) и характерного размера кристалла в стационарном состоянии в виде:

$$\rho_{zp} = \frac{\alpha Z \eta F - \frac{\mu}{\rho} W - \frac{A}{R} \left(\frac{\mu}{\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}}}{\frac{\mu}{\rho} E_0 \Theta (A_0 - \ln \Theta)}$$

где Θ - угол разориентировки границ, E_0 и A_0 – постоянные параметры.

График зависимости плотности границ от размера кристалла меди в процессе его роста при двух различных значениях перенапряжения на катоде $\eta_1=0.08$ В и $\eta_2=0.09$ В, представлен на рисунке 5, из которого видно, что в сравнительно крупных кристаллах плотность дислокационных границ достигает насыщения.

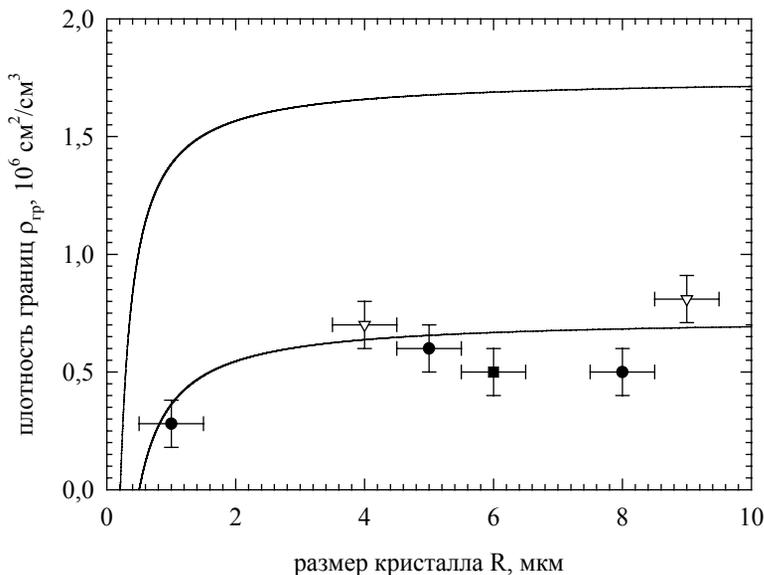


Рис. 5 Зависимость плотности, формирующихся при кристаллизации меди, границ раздела от размера кристалла при значениях перенапряжения на катоде $\eta_1=0.08$ В (нижняя кривая) и $\eta_2=0.09$ В (верхняя кривая). (— - теоретические кривые; экспериментальные точки: ● – для дислокационных границ, ■ – для двойниковых границ, ▽ - для двойниковых и дислокационных границ)

Электронномикроскопические исследования электролитических медных покрытий, полученных из сернокислого электролита, свидетельствуют о том, что в зёрнах меди, имеющих размеры 5-8 мкм, при перенапряжениях на катоде 0.03-0.08 В всегда формируется иерархическая субструктура. Качественно подобная структура формируется и в никеле, полученном из электролита Уоттса, при более высоких значениях перенапряжения на катоде (порядка 0.1-0.3 В). Максимальная плотность границ раздела объёмных структурных элементов (блоков, субзёрен, двойниковых прослоек), которую мы наблюдали в экспериментах достигает значений $8 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для границ блоков в меди, и $10^6 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для двойниковых границ в никеле.

Использование линейной неравновесной термодинамики и понятия стационарного состояния достаточно корректно при описании эволюции структуры в процессе электрокристаллизации металлов лишь при сравнительно низких перенапряжениях, пока формируются дислокационные и двойниковые субграницы. При высоких перенапряжениях, когда концентрация малоугловых и специальных границ достигает критических значений, существование кристаллической фазы возможно лишь при качественном изменении энергоёмкости границ раздела, т.е. появляется термодинамическая необходимость образования большеугловых, сильноразориентированных границ и диссипативных структур.

3. Физические основы формирования в электролитических покрытиях кристаллов несовместимых с законами кристаллографии.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию механизмов образования неравновесных квазикристаллических структур с пентагональной симметрией в процессе электроосаждения ГЦК-металлов.

3.1 Состояние вопроса исследования.

Третья глава начинается с обзора существующих теорий и в нём отмечается, что в настоящее время имеется несколько моделей роста пентагональных квазикристаллических структур, которые, по существу, для электролитического способа осаждения, можно свести к двум. Первая модель (Пангаров Н.А) утверждает, что пентагональные кристаллы в серебре и меди появляются при высоких перенапряжениях на катоде, из двумерных зародышей. Авторы другого подхода (Швобел Р., Фромент М.) полагают, что в никеле кристаллы с пятерной симметрией появляются при низких перенапряжениях, предположительно из трёхмерных кластеров, имеющих изначально пятерную симметрию. Существующие модели противоречат друг другу и не могут объяснить целый ряд установленных экспериментальных фактов, в частности расщепление узла, где сходятся двойниковые границы, на два.

Ранее нами была предложена и обоснована идея о дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при низких перенапряжениях на грани {110} родственного аналогичного монокристалла. Рост таких кристаллов происходит в три этапа по слоевому механизму.

В начале, в выросшем *из двумерного зародыша* кристалле образуется в плоскости $\{111\}$, наклонённой к подложке (110) оборванная ростовая двойниковая граница (частичная 70-градусная дисклинация) – источник неоднородных упругих напряжений. В процессе роста кристалла создаются энергетические и кинетические предпосылки для двойниковогоания по двум плоскостям $\{111\}$, перпендикулярным к (110), при этом часть упругой энергии релаксирует. Двойникование приводит к переориентации недеформированной части кристалла и создаёт условия для дальнейшего двойниковогоания ещё по двум плоскостям $\{111\}$. При этом кристалл разбивается на пять секторов, разделённых между собой двойниковыми границами, сходящимися на 7-градусной частичной дисклинации. Одна из границ имеет ростовое происхождение и наклонена к плоскости подложки. Четыре границы образовались деформационным путём в процессе роста кристалла. Релаксационные процессы, связанные с формоизменением кристалла, т.е. преобразованием 70-градусной частичной дисклинации в 7-градусную частичную дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ энергетически оправданы, но требуют, особенно на последних этапах, дислокационных перемещений.

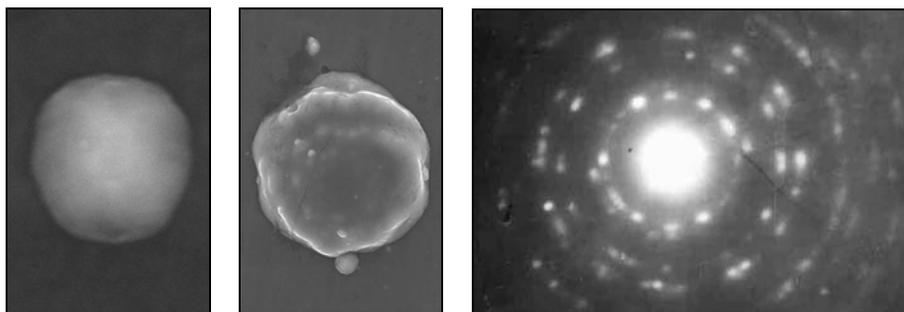
Наиболее важными экспериментальными доказательствами, подтверждающим эту модель, является факт расщепления в крупных кристаллах (≈ 50 мкм) узла, где сходятся пять двойниковых границ, на два, которое объясняется как энергетически выгодное расщепление 7-градусной дисклинации на две с испусканием по наклонной границе раздела $\{111\}\langle 110 \rangle$ дислокаций, а также наблюдаемые на микрофотографии пятиугольные ямки травления вблизи периметра оборванной двойниковой границы.

3.2. Эволюция кристаллов с пентагональной симметрией на индифферентных подложках.

Проведённые нами в последнее время эксперименты позволяют утверждать, что формирование кристаллов меди, имеющих пентагональную симметрию, на бесструктурных индифферентных подложках происходит *из трёхмерных кластеров* при условиях близких к термодинамическому равновесию (электроосаждение при низких перенапряжениях).

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 6), что рост пентагональных кристаллов на индифферентных подложках (титан, алюминий, нержавеющая сталь) всегда начинался со сферических островков роста (рис. 6 а), хорошо наблюдаемых на микрофотографиях при размерах более 100 нм и имеющих некристаллическое строение (рис. 6 а).

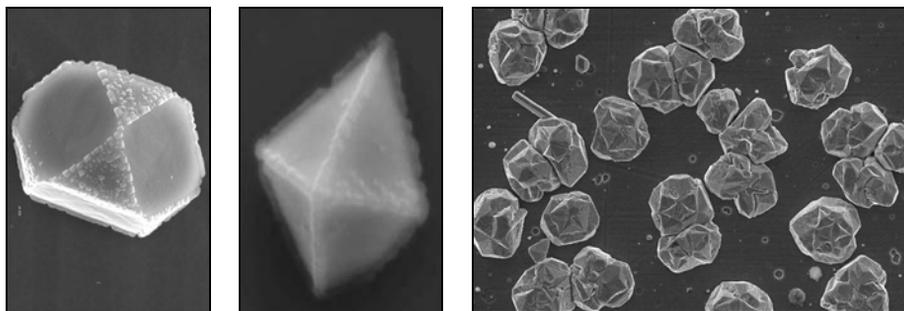
При достижении размеров порядка 1 мкм островки роста приобретали чёткую огранку и превращались в микрокристаллы с разнообразной внешней формой (габитусом): тетраэдры, декаэдры, икосаэдры, пентагональные додекаэдры, пентагональные призмы и т. д. (рис. 6 б). В процессе роста до размеров порядка 5 мкм преимущественное развитие получали лишь кристаллы, имеющие икосаэдрическую или декаэдрическую форму,



0.15 мкм

1 мкм

а)

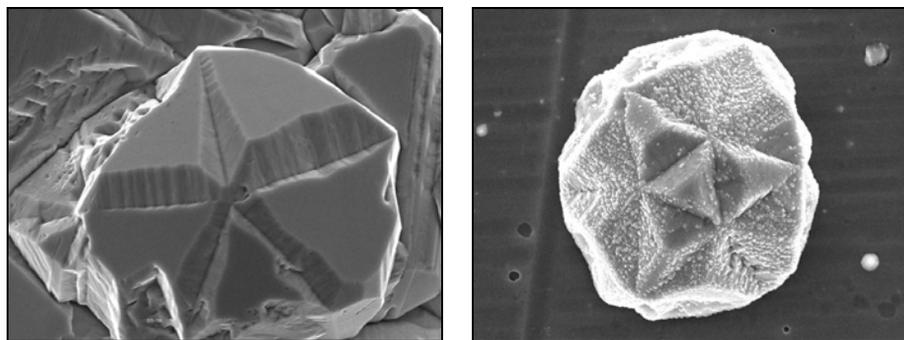


1 мкм

2 мкм

10 мкм

б)



2.5 мкм

2 мкм

в)

Рис. 6. Эволюция габитуса в процессе роста двух основных видов пентагональных кристаллов: с одной и шестью осями симметрии пятого порядка из трёхмерных кластеров.

содержащие внутри двойниковые границы раздела. Эксперименты выявили тенденцию к тангенциальному росту таких кристаллов и факт формирования беспористых покрытий из них уже в тонких слоях (рис. 6 б). При этом поперечные размеры отдельных пентагональных кристаллов на индифферентных подложках достигали 200 мкм, хотя их высота была на порядок меньше. В покрытиях толщиной примерно 100 мкм кристаллы уже имели форму пентагональных пирамид с поперечным размером 50 мкм. Внешние грани (со стороны электролита) такого кристалла являлись плотноупакованными плоскостями типа (111), сходящимися в одной вершине, причём вдоль двойниковых границ иногда наблюдались «канавки» (рис. 6 в). Также часто встречались и экзотические кристаллы с поверхностью, характерной для звёздчатых многогранников (рис. 6 в). В итоге из сферических островков роста и затем из разнообразных микрокристаллов мы наблюдали формирование двух типов пентагональных кристаллов: с одной и шестью осями симметрии пятого порядка (рис. 6 в).

При увеличении перенапряжения на катоде, у растущих пентагональных кристаллов уже при малых размерах (~ 1 мкм) наблюдались отклонения от декаэдрической и икосаэдрической формы: преимущественный рост получали участки кристалла, растущие вдоль двойниковых границ и осей пятого порядка. Так из пентагонального кристалла в виде декаэдра, имеющего размер порядка 1 мкм, на ядре выросла пятилепестковая кристалл размером 10-15 мкм (рис. 7). Каждый лепесток содержал двойниковую границу, но все они были соорганизованы вокруг одного, общего центра кристаллизации в виде пентагональной призмы.

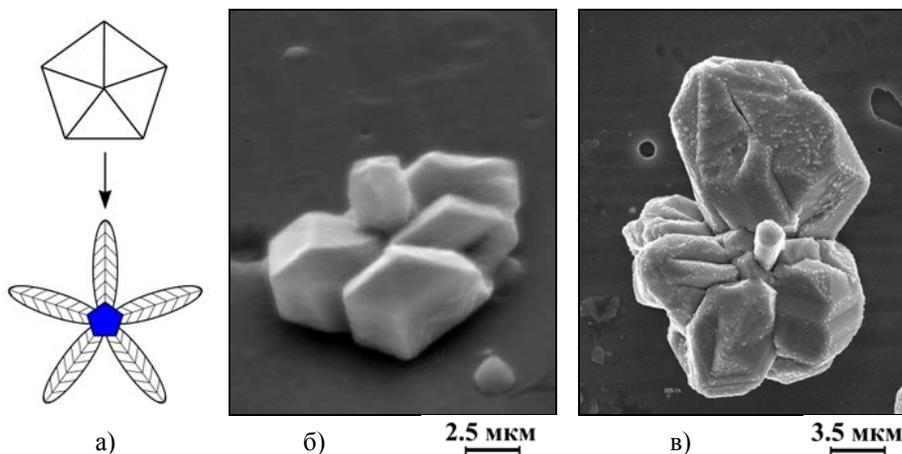


Рис. 7 Схема образования (а) и электронномикроскопические снимки кристаллов (б, в), выросших из декаэдрического зародыша.

При высоких перенапряжениях кроме пятилепестковой конфигурации наблюдались, причём ещё в большем количестве, кристаллы «ежи», у которых преимущественных направлений роста было более пяти, но менее двенадцати (рис. 8 б), причём ни одно из них не было столь явно выражено, как в предыдущем случае. Поперечный шлиф такого кристалла-агрегата показал наличие двойниковых границ в количестве 7-10 штук, сходящихся в одном узле (рис. 8 в).

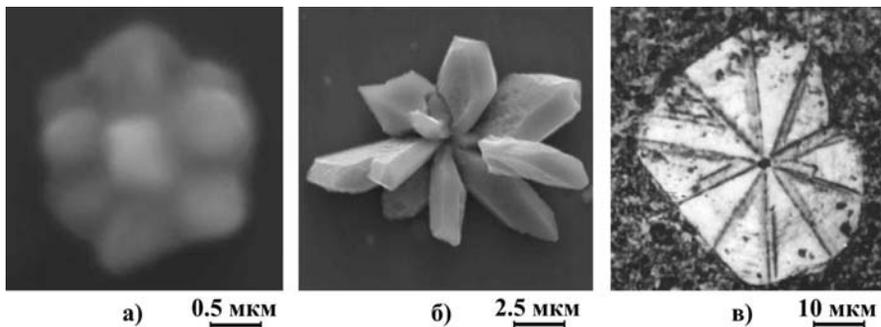


Рис. 8 Кристалл-агрегат (б), выросший из икосаэдрического кластера (а) и его поперечный шлиф (в).

При увеличении размера отдельных кристаллов до 80-100 мкм, как правило, мы наблюдали следующие каналы релаксации внутренних полей упругих напряжений:

- Расщепление узла, где сходятся двойниковые границы;
- Образование объёмного дефекта клиновидной формы, состоящего из тонких двойниковых прослоек;
- Образование открытого сектора вместо двойниковой границы;
- Образование новой фазы внутри микрокристалла с изначально пентагональной симметрией.

Полученные нами эти экспериментальные факты позволяют выдвинуть гипотезу о кластерно–дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся из трёхмерных кластеров.

Мы предполагаем, что при низких перенапряжениях на индифферентной подложке реализуется следующий механизм формирования кристалла, имеющего пятерную симметрию.

Вначале на индифферентной подложке образуется трёхмерный кластерный зародыш, имеющий декаэдрическое или икосаэдрическое расположение атомов. Возможно, этому способствуют примеси. В настоящее время доказано (Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е), что малые декаэдрические или икосаэдрические частицы более устойчивы, чем обычные кристаллические зародыши, причём при малых размерах энергетически

выгодной для них является сферическая форма. В нашем случае при электрокристаллизации на подложке из трёхмерных декаэдрических кластеров формируются хорошо наблюдаемые методом сканирующей электронной микроскопии островки роста яйцеобразной формы с размером от 50 нм до 0.5-1 мкм (рис. 6 а). На определённом этапе роста в островке происходит перегруппировка атомов из некристаллической декаэдрической структуры в кристаллическую с образованием дефекта кристаллического строения в виде дисклинации мощностью $\pi/3$. Этому способствуют:

- 1) Сравнительно малая энергия дисклинации в мелких (меньше 0.1 мкм) кристаллах;
- 2) Высокое давление за счёт поверхностного натяжения и малого радиуса частицы;
- 3) Поток высококачественной энергии электрического тока, частично идущей на образование дефектов;
- 4) Уменьшение поверхностной энергии за счёт появления у островка огранки.

О присутствии дисклинации в кристаллах, имеющих микронные размеры, свидетельствуют ямки, формирующиеся при травлении кристалла. При увеличении размеров кристаллов до 1 – 3 мкм, упругая энергия, связанная с дефектом релаксирует, путём образования 2...5 двойниковых границ. Микрористалл, содержащий дисклинацию мощностью $\omega = \pi / 3$, преобразуется в процессе роста в пентагональный кристалл, содержащий частичную дисклинацию в $7^{\circ}20'$ и пять обрывающихся на ней двойниковых границ, причём ни одна из них особо не выделена.

В конечном итоге из декаэдрических кристаллов, содержащих 7-градусную частичную дисклинацию и имеющих одну ось симметрии пятого порядка, вырастают пентагональные кристаллы с пятью “канавками”, образующими входящий угол на двойниковых границах (рис. 6 в). Наличие такого угла способствует преимущественному росту всего пентагонального кристалла вдоль направления $\langle 110 \rangle$, а направление $\langle 112 \rangle$ является предпочтительным для роста каждого сектора в кристалле.

Ещё более вероятным является образование из сферических островков роста с некристаллической структурой, устойчивых икосаэдрических кристаллов, содержащих частичную дисклинацию мощностью 0.48π с обрывающимися на ней двойниковыми границами и имеющих шесть осей пятого порядка.

Для икосаэдрических кристаллов активными центрами кристаллизации являются выходы дисклинаций, т.е. шесть осей симметрии пятого порядка (рис. 6 в), из них впоследствии образуются звездообразные пентагональные кристаллы. Рост пентагональных кристаллов в виде звёздчатых многогранников, наблюдаемых при низких перенапряжениях, невозможно объяснить в рамках известных теорий Гиббса, Вульфа или Шефталя, поскольку площадь поверхности этих кристаллов не является минимальной.

На наш взгляд, более приемлемым для этого случая является привлечение неравновесной термодинамики и понятия стационарного состояния.

При высоких перенапряжениях в свободном состоянии должен расти кристалл с двенадцатью лепестками. Поскольку икосаэдрический кристалл находится на подложке, на практике реализуются не все направления роста, обычно девять-десять из них (рис. 8 б). Такие кристаллы являются исходными для формирования на конечном этапе из них дендритов и сферолитов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально обнаружено, что кристаллы, выросшие при электрокристаллизации ГЦК-металлов до размеров порядка 1 мкм, как правило, имеют сложную иерархическую структуру; они могут состоять из таких объёмных структурных элементов как блоки, субзёрна, полосы разориентации, фрагменты и двойниковые прослойки. Они отличаются по размерам, форме, но в большей степени по природе, типу и углу разориентировки разделяющих их границ.

2. Экспериментально показано, что самым важным характерным дефектом структуры, имеющим самостоятельное значение, являются границы раздела субструктурных элементов, которые формируются уже в процессе роста кристаллов и могут иметь дислокационное, дисклинационное или двойниковое строение.

3. Показано, что уже в процессе электроосаждения металлов возможна самоорганизация структуры. Одним из основных управляющих параметров, влияющим на характер формирующейся структуры при электрокристаллизации, является перенапряжение на катоде, варьированием которого можно получить блочную, субзеренную, полосовую, фрагментированную или двойниковую субструктуру.

4. Теоретически доказано, что деление растущих кристаллов на части при достижении ими определённых размеров есть термодинамическая необходимость. Критический размер кристалла, в котором начинают появляться границы раздела зависит от перенапряжения на катоде.

5. Теоретически обосновано, что плотность дислокационных и двойниковых границ раздела в кристалле не может превышать некоторого определённого значения, которое в свою очередь зависит от перенапряжения на катоде и размера кристалла.

6. Экспериментально доказано, что кристаллы с пентагональной симметрией, получаемые при электрокристаллизации ГЦК-металлов могут формироваться как из двумерных зародышей, так и из трёхмерных кластеров. Образованию двумерных зародышей способствует наличие определённых кристаллографических граней монокристаллов или текстуры в поликристалле; трёхмерные кластеры образуются на безструктурных индифферентных подложках.

7. Теоретически обосновано, что все кристаллы с пентагональной

симметрией имеют дисклинационную природу. В случае эволюции из двумерного зародыша пентагональный кристалл формируется из микрокристалла, содержащего частичную 70-градусную дисклинацию путём преобразования её в процессе роста в 7-градусную дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ. В случае эволюции из трёхмерного кластера формирование пентагонального кристалла происходит из микрокристалла, содержащего 60-градусную полную дисклинацию путём преобразования её в процессе роста в 7-градусную дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ. Такие кристаллы имеют одну ось симметрии пятого порядка. Из трёхмерных икосаэдрических кластеров возможно также формирование звёздчатых кристаллов, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка и содержащих дисклинацию мощностью 0.48π.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Викарчук А.А., Воленко А.П., Крылов А.Ю., Ясников И.С. Диссипативные структуры, формирующиеся при электрокристаллизации металлов. Их особенности и механизмы формирования. // Тез. докл. XIII Петербургских чтений по проблемам прочности. – Санкт-Петербург, 2002. – С. 99
2. Викарчук А.А., Воленко А.П., Крылов А.Ю., Ясников И.С. Структура покрытий, состоящих из пентагональных кристаллов // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении». – Пенза, 2002. – С. 50-52.
3. Воленко А.П., Ясников И.С., Викарчук А.А. Структурные элементы и границы раздела, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении». – Пенза, 2002. – С. 22-24.
4. Ясников И.С., Воленко А.П., Викарчук А.А. Эволюция структуры в процессе роста кристаллов при электроосаждении металлов // Тез. докл. XL Международного семинара «Актуальные проблемы прочности». – Новгород, 2002. – С. 38-39.
5. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Иерархия структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. – Т. 4, № 3. – С. 215-224.
6. Викарчук А.А., Воленко А.П., Окулов В.В., Ясников И.С. Дислокационно-дисклинационные структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Материаловедение. – 2002. – № 11 (68). – С. 47-53.
7. Ясников И.С., Викарчук А.А., Воленко А.П. Термодинамические аспекты эволюции дислокационной структуры при электроосаждении ГЦК-металлов // Материаловедение. – 2003. – № 1 (70). – С. 10-15.

8. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Vinogradov A.Yu. Thermodynamic aspects of structural evolution during electroplating of metals // *Annales de Chimie -Science des materiaux*. – 2003 - № 4 (in press).
9. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Иерархические структуры и дефекты дисклинационного типа, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Сборник трудов XL Международного семинара «Актуальные проблемы прочности». – Новгород, 2002. – С. 35 – 41.
10. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Термодинамические особенности самоорганизации структур, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Сборник трудов XL Международного семинара «Актуальные проблемы прочности». – Новгород, 2002. – С. 42 – 47.
11. Воленко А.П., Ясников И.С., Тюрков М.Н., Бондаренко С.А., Викарчук А.А. Кластерно-дисклинационный механизм формирования пентагональных кристаллов из трёхмерных зародышей // Тез. докл. XIV Петербургских чтений по проблемам прочности. – Санкт-Петербург, 2003. – С. 86 – 87.
12. Ясников И.С., Воленко А.П., Викарчук А.А., Костин В.И., Диженин В.В. Релаксация внутренних полей упругих напряжений в кристаллах с пентагональной симметрией в процессе их роста // Тез. докл. XIV Петербургских чтений по проблемам прочности. – Санкт-Петербург, 2003. – С. 88 – 89.

Ясников Игорь Станиславович

**Неравновесные и квазикристаллические структуры,
формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов**

АВТОРЕФЕРАТ

Подписано в печать 03.06.2003. Формат бумаги 60×84/16
Печать оперативная. Усл. п. л. 1,9. Уч.-изд. л. 1,6
Тираж 100 экз.

ТГУ, 445630, Тольятти, ул. Белорусская, 14