

# К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения

И. С. Ясников<sup>1)</sup>, А. А. Викарчук

Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2005 г.

Приводятся результаты эксперимента по выявлению полостей в икосаэдрических малых частицах меди электролитического происхождения, и предлагается теоретическое обоснование выбранной экспериментальной методики. Выявленное наличие полостей может служить убедительным доказательством дисклинационного механизма образования малых частиц и микрокристаллов с пентагональной симметрией.

PACS: 36.40.–с, 61.46.+w, 81.10.Dn, 81.15.Np

1. Малые частицы и микрокристаллы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий [1, 2]. Проведенные нами ранее эксперименты по электроосаждению меди [3] показали, что, варьируя условия электроосаждения и тип подложки, можно получить пентагональные наночастицы и микрокристаллы меди с поперечными размерами от 100 нм до 300 мкм и разным габитусом. При этом среди полученных объектов были выявлены нитевидные пентагональные микрокристаллы как с “полостью”, так и без “полости” внутри и имеющие одну ось симметрии пятого порядка.

Формирование полостей в пентагональных микрокристаллах, имеющих одну (нитевидные микрокристаллы, группа симметрии  $D_{5h}$ ) или шесть (икосаэдроны, группа симметрии  $I_h$ ) осей симметрии пятого порядка, было теоретически предсказано, исходя из дисклинационных представлений в работах [4, 5].

Теоретическое обоснование наблюдавшегося нами на практике возникновения полости в нитевидных пентагональных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка и выросших до определенных размеров в процессе электрокристаллизации меди, было предложено в работе [6]. Растущий пентагональный кристалл при этом рассматривался как открытая термодинамическая система, в которой процесс образования полости хорошо описывался в рамках линейного приближения термодинамики неравновесных процессов.

Вопрос о возможности существования полостей в пентагональных малых частицах и микрокристаллах

электролитического происхождения, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка, остается дискуссионным, поскольку выявление полости в таких объектах требует введения новой экспериментальной методики. Если в нитевидных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, “полость” выходит на поверхность кристалла и может наблюдаться с помощью средств электронной микроскопии, то выявление полости в малых частицах и микрокристаллах, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка, требует разрушающих методов контроля.

Целью настоящей работы является экспериментальное подтверждение возможности существования полостей в малых частицах и микрокристаллах электролитического происхождения и имеющих шесть осей симметрии пятого порядка.

2. Теоретические основы методики проведения эксперимента базируются на теории дисклинаций, изложенной в монографии [4]. В работах [4, 5] полая икосаэдрическая малая частица (ИМЧ) аппроксимируется двумя концентрическими сферами, вложенными друг в друга. При этом полная упругая энергия полой ИМЧ определяется двумя слагаемыми: упругой энергией внутренней и внешней поверхности, или поверхностной энергией и упругой энергией, связанной с дефектом дисклинационного типа. Упругая энергия, связанная с дефектом дисклинационного типа, может быть описана в терминах дисклинации Маркса–Иоффе. При таком описании внутренний дефицит угла ( $\sim 1.54$  ср, что соответствует мощности дисклинации Маркса–Иоффе  $\kappa = 0.12$ ) предполагается однородно распределенным по всем направлениям. С учетом вышеизложенного, полная упругая энергия ИМЧ с полостью внутри определяется формулой [5]

<sup>1)</sup>e-mail: yasn@infopac.ru

$$E_{ISP} = 4\pi\gamma(R_0^2 + R_1^2) + \frac{8\pi G\kappa^2(1+\nu)}{27(1-\nu)} \times \left( R_1^3 - R_0^3 - \frac{9R_0^3 R_1^3}{R_1^3 - R_0^3} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где  $R_0$  – радиус полости в ИМЧ,  $R_1$  – внешний радиус ИМЧ,  $G$  – модуль Юнга,  $\gamma$  – поверхностная энергия ИМЧ (оценивается как  $0.1Ga$ , где  $a$  – параметр решетки);  $\kappa$  – мощность дисклинации Маркса–Иоффе,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Объемная плотность полной упругой энергии рассматриваемой частицы определяет давление на ее внутреннюю поверхность. Это давление находится из условия:

$$P_{ISP} = \frac{E_{ISP}}{V} = \frac{E_{ISP}}{\frac{4}{3}\pi(R_1^3 - R_0^3)}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем полой ИМЧ. С учетом (1) выражение (2) преобразуется к виду:

$$P_{ISP} = \frac{3Ga(R_1^2 + R_0^2)}{10(R_1^3 - R_0^3)} + \frac{2G\kappa^2(1+\nu)}{9(1-\nu)} \times \left( 1 - \frac{9R_0^3 R_1^3}{(R_1^3 - R_0^3)^2} \left( \ln \frac{R_0}{R_1} \right)^2 \right). \quad (3)$$

Введем безразмерный параметр полости ИМЧ в виде  $\xi = R_0/R_1$  (очевидно, что область допустимых значений выбранного параметра  $0 < \xi < 1$ ). Тогда выражение (3) примет вид

$$P_{ISP} = \frac{3Ga(1+\xi^2)}{10R_1(1-\xi^3)} + \frac{2G\kappa^2(1+\nu)}{9(1-\nu)} \left( 1 - \frac{9\xi^3 \ln^2 \xi}{(1-\xi^3)^2} \right). \quad (4)$$

Итак, если внутри полой ИМЧ давление, обусловленное полями упругих напряжений, определяется формулой (4), то его предельное значение, которое еще не приводит к разрушению малой частицы, сводится к известной задаче теории упругости о распределении полей упругих напряжений в тонкостенной сферической оболочке [7] и определяется формулой

$$R_{MAX} = 2\sigma\delta/R, \quad (5)$$

где  $\sigma$  – предел прочности материала сферической оболочки,  $\delta$  – толщина сферической оболочки ( $\delta = R_1 - R_0$ ),  $R$  – ее внешний радиус ( $R = R_1$ ). Тогда формула (5) для ИМЧ преобразуется к виду

$$P_{MAX} = \frac{2\sigma(R_1 - R_0)}{R_1} = 2\sigma(1 - \xi). \quad (6)$$

Если  $P_{ISP} < P_{MAX}$ , то давление, обусловленное полями упругих напряжений, связанными с поверхностной энергией и дефектом дисклинационного типа,

компенсируется упругим полем, связанным с радиальной деформацией малой частицы вплоть до предела прочности. Если же  $P_{ISP} \geq P_{MAX}$ , то это давление приведет к разрушению полой икосаэдрической малой частицы.

Сделаем соответствующие оценки для электроосажденной меди. В этом случае  $G = 49 \text{ ГПа} = 4.9 \cdot 10^{10} \text{ Н/М}^2$ ;  $a = 0.36 \text{ нм} = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ;  $\nu = 0.34$ ;  $\kappa = 0.12$ ;  $\sigma = 220 \text{ МПа} = 2.2 \cdot 10^8 \text{ Н/М}^2$ . Для внешнего радиуса икосаэдрической малой частицы можно принять значение  $R_1 \sim 0.5 \text{ мкм}$ . Зависимости  $P_{ISP}(\xi)$  и  $P_{MAX}(\xi)$  для выбранных параметров приведены на рис.1, из которых следу-

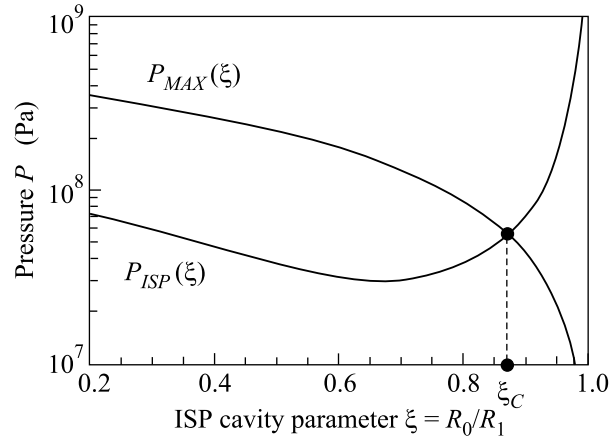


Рис.1. Графики зависимостей  $P_{ISP}(\xi)$  и  $P_{MAX}(\xi)$

ет, что графики  $P_{ISP}(\xi)$  и  $P_{MAX}(\xi)$  пересекаются в некоторой точке с абсциссой  $\xi = \xi_C$ , причем при  $\xi > \xi_C$  имеет место строгое неравенство  $P_{ISP}(\xi) > P_{MAX}(\xi)$ . Таким образом, если увеличивать отношение  $\xi = R_0/R_1$ , что фактически означает эффективное уменьшение толщины стенки полой икосаэдрической малой частицы, то при некотором значении  $\xi = \xi_C$  произойдет “мгновенное” разрушение ее оболочки (рис.1).

3. Данные теоретические предпосылки легли в основу проведенных экспериментальных исследований. Изучение эволюции процесса электроосаждения меди на индифферентной подложке, проведенное нами ранее, показало, что при определенных условиях образование пентагональных кристаллов происходит по 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. Правда, до сих пор не было ясно: образуется ли дисклинация

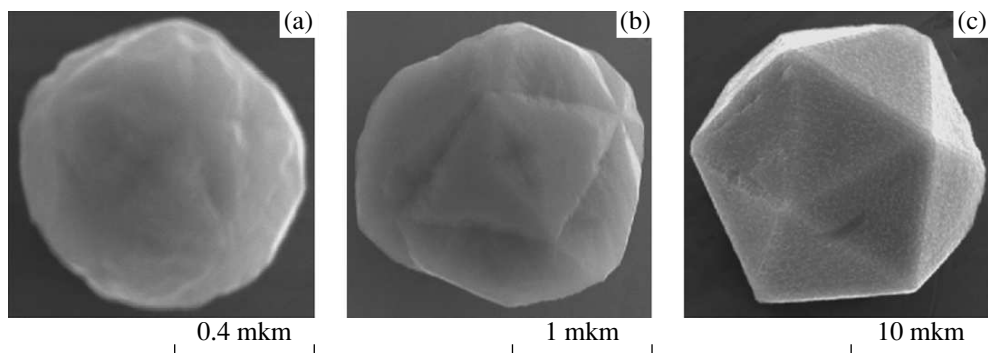


Рис. 2. Кинетика формоизменения габитуса икосаэдрической малой частицы в процессе электроосаждения меди на индифферентную подложку. Плотность тока  $j = 5 \text{ A/m}^2$ . Время осаждения: (а)  $\tau = 10$  мин; (б)  $\tau = 20$  мин; (с)  $\tau = 60$  мин

в момент фазового перехода островок  $\rightarrow$  микрокристалл или она уже существует в некристаллическом сферическом островке роста.

В качестве примера на рис.2 приведен фрагмент кинетики формоизменения габитуса ИМЧ в процессе электроосаждения. При исследовании было отмечено, что перед огранкой на поверхности сферического островка роста в процессе эволюции появляются “следы” двойниковых границ (рис.2а), причем пять двойниковых границ сходятся в одном узле и пятерная симметрия может свидетельствовать о наличии дисклинации. В процессе дальнейшего роста происходит огранка малой частицы (рис.2б) и образование микрокристалла икосаэдрического габитуса (рис.2с). Можно предположить, что образование дисклинации в островке роста предшествует его огранке.

Для подтверждения этой идеи и исследования внутренней структуры малых частиц меди был выбран этап формирования островка перед началом огранки, который соответствовал времени электроосаждения  $\tau = 10 \div 20$  мин при плотности катодного тока  $j = 5 \text{ A/m}^2$ . Морфология полученного осадка исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP. Малые частицы меди имели на данном этапе сферический габитус, но на их поверхности иногда были заметны “следы” двойниковых границ (рис.2а,б).

Для выявления структурных особенностей, связанных с дефектами дисклинационного типа, полученный осадок в виде островков роста на подложке в течение 30...60 с подвергался химическому травлению в растворе, содержащем 40 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 40 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 10 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При наличии полости в малых частицах меди данная процедура могла привес-

ти к утоньшению оболочки и выполнению условия  $P_{\text{ISP}} \geq P_{\text{MAX}}$ , что немедленно привело бы к разрушению полый икосаэдрической малой частицы.

Действительно, при исследовании морфологии электролитического осадка после химического травления были выявлены многочисленные “взрывообразные” вскрытия оболочек малых частиц (рис.3), причем очагами разрушения, по нашему мнению, являлись места пересечения двойниковых границ и выходов дисклинаций (рис.3а,б,с) на поверхность малых частиц, то есть места максимальной концентрации внутренних упругих напряжений. Кроме того, было отчетливо визуализировано наличие полостей (рис.3д,е,ф) в малых частицах, что однозначно свидетельствует о присутствии в них дефектов дисклинационного типа. Причем морфология разрушенной поверхности свидетельствует о наличии в островке одной (рис.3а) или шести (рис.3б) осей симметрии пятого порядка.

4. Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что в центре икосаэдрических малых медных частиц электролитического происхождения находится дисклинация мощностью  $\kappa = 0.12$ , причем ее наличие может приводить к образованию внутренней полости в малых частицах. Теоретически обоснованное и выявленное экспериментально “вскрытие” полости в малых частицах в результате химического травления приводит к релаксации полей упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа, и может служить убедительным доказательством дисклинационного механизма образования малых частиц и микрокристаллов с пентагональной симметрией. Причем присутствие дисклинации уже в сферическом островке роста облегчает фазовый переход островок  $\rightarrow$  микрокристалл

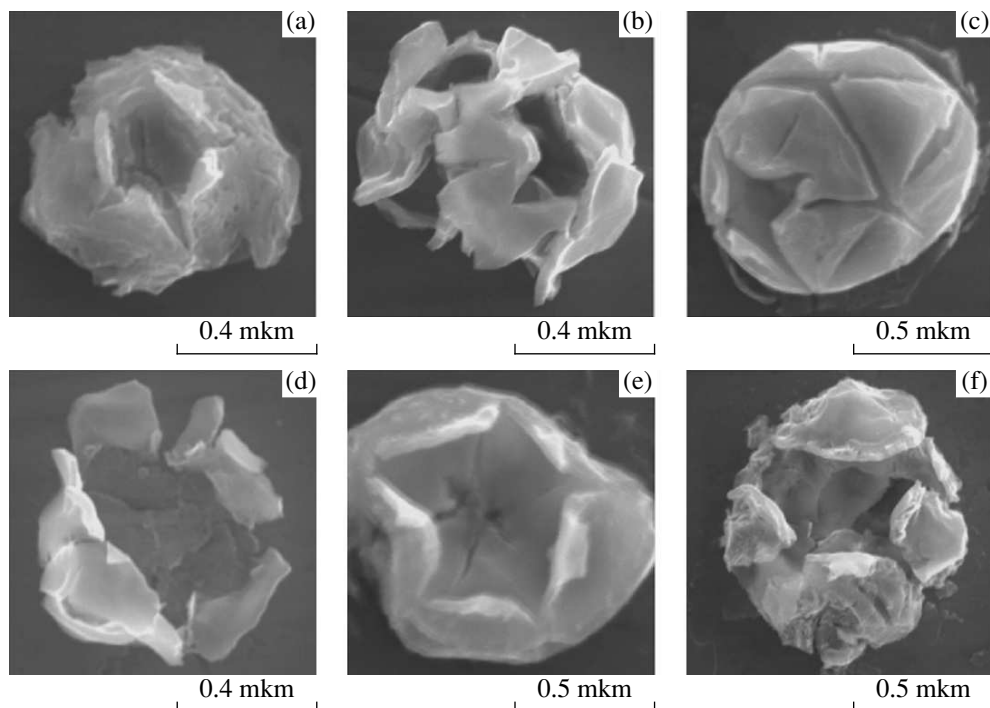


Рис. 3. Морфология разрушенной поверхности малых частиц меди после утоньшения оболочки в результате химического травления

и способствует формированию двойниковых границ и огранки у кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный проект # 05-02-96508).

1. Н. Hofmeister, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 3 (1998).
2. V. G. Gryaznov, J. Heidenreich, A. M. Kaprelov et al., *Cryst. Res. Technol.* **34**, 1091 (1999).

3. A. A. Vikarchuk and A. P. Volenko, *Physics of the Solid State* **47**, 352 (2005).
4. В. И. Владимиров, А. Е. Романов, *Дисклинации в кристаллах*, Ленинград: Наука, 1986.
5. A. E. Romanov, I. A. Polonsky, and V. G. Gryaznov, *J. Cryst. Growth* **129**, 691 (1993).
6. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, *Известия РАН, сер. физ.* **69**, 1378 (2005).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, том VII, *Теория упругости*, М.: Наука, 2004.