

Формоизменение однокомпонентных малых металлических частиц с габитусом близким к додекаэдрическому, обусловленное релаксацией полей упругих напряжений

Ясников И.С.¹, Денисова Д.А.², Тюрков М.Н.³, Прохоров П.Э.⁴

¹kart2001@rambler.ru; ²Dina_D_05@mail.ru; ³turkovmn@mail.ru; ⁴tal-100r@yandex.ru

Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская 14, 445667 Тольятти

The form change in monatomic small metallic particles of a nearly dodecahedral habit caused by relaxation of internal stress fields

I.S. Yasnikov, D.A. Denisova, M.N. Tyurkov, P.E. Prokhorov

Togliatti State University, Belorusskaya St. 14, 445667 Togliatti

В работе рассматриваются аргументы в пользу существования однокомпонентных малых металлических частиц с габитусом, близким к додекаэдрическому; приводятся результаты соответствующих экспериментов по электроосаждению серебра и обсуждаются экспериментальные результаты.

Ключевые слова: электроосаждение, серебро, медь, пентагональная симметрия, группа симметрии, дефект дисклинационного типа, додекаэдр

The arguments for the existence of monatomic small metallic particles of a nearly dodecahedral habit have been considered. The results of the corresponding experiments on electrodeposition of silver have been reported and discussed.

Keywords: electrodeposition, silver, copper, pentagonal symmetry, symmetry group, disclination type defect, dodecahedron

1. Введение

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1–3], поскольку именно они размерно являются связующим звеном между наноразмерными (кластеры) и микроскопическими (микрорекристаллы) объектами и могут проявлять свойства как микро- так и нанообъектов, которые носят далеко нетривиальный характер. Наиболее интересным структурным состоянием в малых металлических частицах, состоящих из атомов одного элемента (однокомпонентных частиц), является возникновение в них осей симметрии пятого порядка, запрещённых классическими законами кристаллографии [4]. При этом малые частицы с пентагональной симметрией имеют три основных вида габитуса [4]: додекаэдрические малые частицы (группа симметрии – D_{5h}), нитевидные кристаллы (группа симметрии – D_{5h}) и икосаэдрические малые частицы (группа симметрии – I_h), причём каждый из указанных видов габитуса наблюдался

ранее в экспериментах, в том числе и при электроосаждении ГЦК-металлов [5,6].

Здесь стоит особо отметить, что пентагональная симметрия в малых частицах существенным образом отличается от так называемой квазикристаллической симметрии. Авторы работы [4] отмечают следующие основные отличия:

1. В квазикристаллах имеет место дальний ориентационный порядок, при отсутствии трансляционного порядка локально в любой части квазикристалла. В малых частицах, напротив, дальний ориентационный порядок отсутствует, но внутри малой частицы локально можно выделить ряд областей, имеющих кристаллическую структуру и, как следствие, трансляционную симметрию.

2. Квазикристалл образуется, как правило, из атомов двух или более сортов, а малая частица образуется из атомов одного элемента.

3. Через каждую элементарную ячейку квазикристалла проходит ось симметрии пятого порядка, в то время

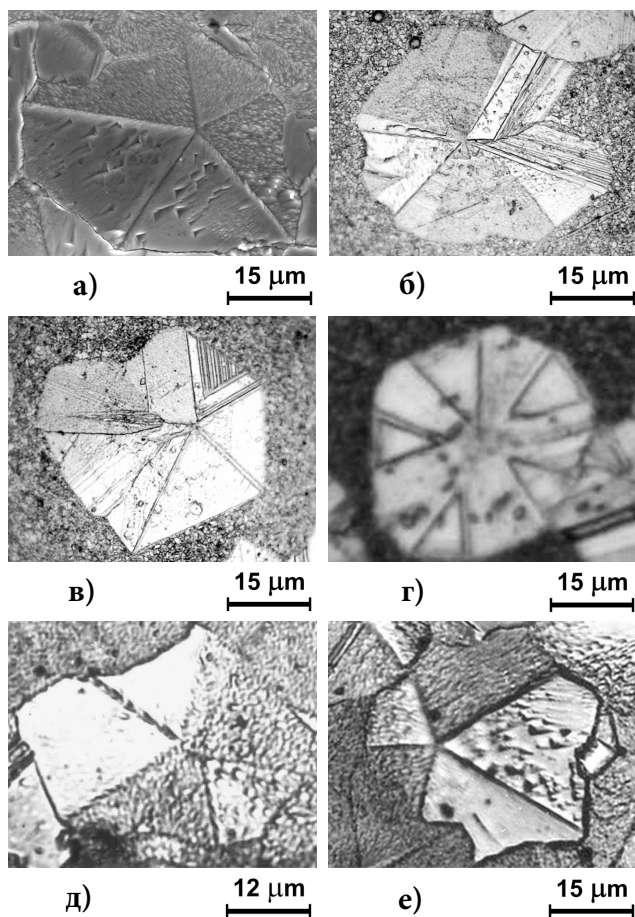


Рис. 1 Выявленные в экспериментах механизмы релаксации внутренних полей упругих напряжений, связанных с дефектами дисклинационного типа в пентагональных малых частицах (световая микроскопия)

как малая частица в целом имеет одну или шесть осей симметрии пятого порядка.

Помимо икосаэдра ещё одним представителем группы симметрии I_h является додекаэдр. Малые квазикристаллические частицы, состоящие из атомов двух или более сортов имеют, как правило, додекаэдрический габитус (см. например [7,8]).

В работе [4] теоретически обосновывается эффективность использования дисклинационного подхода для анализа неоднородной упругой деформации в пентагональных малых частицах и при описании их свойств. Однако, из энергетических соображений, следует, что пентагональные малые частицы устойчивы лишь до некоторого критического размера (~ 100 нм) [9].

Проведённые нами ранее эксперименты по электроосаждению меди показали, что при увеличении размеров отдельных пентагональных малых частиц до 80...100 мкм были выявлены некоторые каналы релаксации внутренних полей упругих напряжений, которые теоретически были предсказаны исходя из дисклинационных представлений в работах [4,10], а именно [11]: образование внутри секторов пентагональных кристаллов структурных дислокаций, компенсирующих упругое поле дисклинации (рис.1а); образование в пентагональном кристалле открытого сектора вместо двойниковой границы (рис.1б); образование внутри пентагонального кристалла объёмного дефекта клиновидной формы,

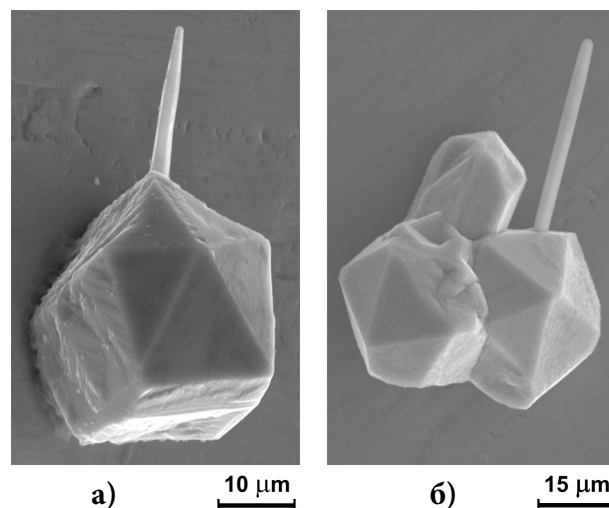


Рис. 2 Рост вторичных нитевидных кристаллов с поверхности пентагональной призмы (а) и икосаэдрона (б) (сканирующая электронная микроскопия)

состоящего из тонких двойниковых прослоек (рис.1в); образование внутри пентагонального кристалла новой фазы с отсутствием пентагональной симметрии (рис.1г); расщепление ядра дисклинации пентагонального кристалла на две дисклинации меньшей мощности (рис.1д); сдвиг ядра дисклинации от центра пентагонального кристалла (рис.1е).

Кроме того, при исследовании поверхности пентагональных микрокристаллов различного габитуса нами ранее был отмечен рост вторичных нитевидных кристаллов (рис. 2). Возможность такого роста можно также связать с релаксацией упругой энергии, связанной с дефектами дисклинационного типа.

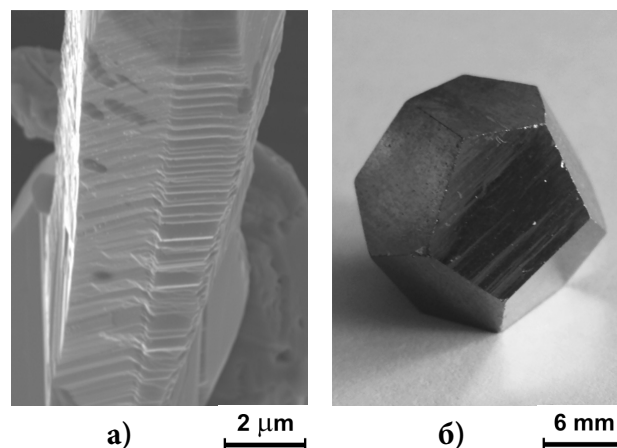


Рис. 3 Микрокристалл серебра, полученный методом электроосаждения и содержащий в явном виде пространственно упорядоченные системы плоскостей скольжения (а – сканирующая электронная микроскопия) и кристалл пирита, содержащий «штриховку» на грани (б – оптическая макросъемка)

Таким образом, наличие дефектов дисклинационного типа в пентагональных малых частицах, а также их формоизменение, связанное с релаксацией полей упругих напряжений, обусловленных этим дефектом, может приводить к экзотической морфологии данных частиц и, как следствие, к получению малых металлических частиц с уникальными свойствами.

Авторам данной работы неизвестны случаи получения малых металлических частиц с габитусом либо правильного, либо искажённого додекаэдра и состоящих из атомов одного элемента. Именно поэтому, на основе приведённых далее аргументов в пользу существования таких частиц, в данной работе была предпринята попытка их получения. В качестве метода получения было выбрано электроосаждение серебра из раствора электролита с выбором соответствующих технологических параметров.

2. Анализ существующих экспериментальных и теоретических данных

Авторы работы [4] указывают, что малая частица додекаэдрического габитуса, состоящая из атомов одного элемента (однокомпонентная малая частица) может быть сформирована как минимум двумя способами. Первый способ основан на том, что додекаэдрическая малая частица может быть вписана в куб, но при этом внешние грани получившегося додекаэдра будут иметь некристаллографическую ориентацию $\{1-\tau, 1, 0\}$ ($\tau = (1 + \sqrt{5})/2$), что не реализуемо для традиционных материалов, состоящих из атомов одного элемента. Второй способ основан на сборке додекаэдра из пентагональных пирамид и соединению их по плоскостям двойникования (аналогично сборке икосаэдра из тетраэдров, [4]). Авторы указывают, что данный способ является наиболее предпочтительным для ОЦК-металлов и в этом случае внешние грани додекаэдра будут иметь кристаллографическую ориентацию $\{110\}$, а двойникование будет происходить по плоскостям $\{112\}$ (в случае икосаэдра его внешние грани и плоскости двойникования имеют одну и ту же кристаллографическую ориентацию $\{111\}$). Однако, как отмечают авторы [4], данный механизм не реализуем на практике, поскольку он сопровождается большими пластическими деформациями (~ до 40 %) и, как следствие, не может сохранить правильный додекаэдрический габитус малой частицы. Авторы работы [4] отмечают, что на их взгляд кажется странным, что малая частица додекаэдрического габитуса, состоящая из атомов одного элемента, до сих пор не наблюдалась в экспериментах, хотя и приводят достаточно веские аргументы не в пользу существования таких частиц. Тем не менее, следующие экспериментальные факты могут свидетельствовать в пользу существования однокомпонентных малых металлических частиц с габитусом близким к додекаэдрическому:

1. В ГЦК-металлах некоторые грани микрокристаллов могут иметь в микромасштабе ступенчатую структуру, которая хорошо различима в электронный микроскоп [12,13] (рис. 3а). Данная ступенчатая структура обусловлена наличием пространственно упорядоченных систем плоскостей скольжения в ГЦК-металлах и отдельные «ступеньки» в такой микроструктуре имеют вполне кристаллографическую ориентацию, но при этом макроразмерность может иметь в совокупности и не кристаллографические индексы. В частности, на пентагональных гранях некоторых многокомпонентных минералов, имеющих пятиугольные грани и габитус, близкий к правильному додекаэдру (например, пирит FeS_2), мож-

но увидеть подобную «штриховку» (рис. 3б). Естественно такие грани не будут обладать осью симметрии 5-го порядка, но габитус такого многокомпонентного минерала будет, тем не менее, близок к додекаэдрическому.

2. Додекаэдр является одним из пяти возможных правильных многогранников (Платоновых тел). Автором настоящей работы ранее наблюдались микрокристаллы в форме правильных многогранников, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов, а именно тетраэдр, куб, октаэдр и икосаэдр (рис. 4а-г). Кроме того, наблюдались промежуточные структуры, которые могли бы формироваться при реализации переходов между соответствующими двойственными многогранниками «октаэдр \rightarrow куб» и «икосаэдр \rightarrow додекаэдр» (у двойственных многогранников вершины одного многогранника могут быть совмещены с центрами граней другого многогранника). В частности на рис. 4д представлен многогранник, который образовался в результате фасетирования октаэдра плоскостями перпендикулярными его диагоналям. В зависимости от степени фасетирования возникает морфология, близкая к кубической структуре и она может рассматриваться как промежуточная при переходе «октаэдр \rightarrow куб».

На рис. 4е представлен экзотический звездчатый многогранник с наличием осей симметрии, как третьего, так и пятого порядка, который также может рассматриваться как промежуточная структура при переходе «икосаэдр \rightarrow додекаэдр». О получении такого многогранника при фасетировании исходной икосаэдрической малой частицы сообщалось ранее в работе [14].

Конечно, идеальный (платоновский) додекаэдр с группой симметрии I_h и гранями в виде правильных пятиугольников, организованный по принципу двойникования (12 двойниковых граней с общей вершиной), очевидно, невозможен в силу иррациональности индексов внешних граней. Однако существование искажённого додекаэдра не запрещается приведёнными аргументами.

3. Если икосаэдр вырастает из затравочного 13-атомного кластера путём наращивания треугольных граней, то вполне естественно предположить, что додекаэдр будет вырастать из 20-атомного затравочного кластера путём наращивания пятиугольных граней с соответствующим искажением габитуса для релаксации возникающих упругих напряжений. Существование однокомпонентных устойчивых кластеров в форме правильного додекаэдра долгое время оставалось под вопросом, пока в 2000 г. не был синтезирован химически устойчивый кластер C_{20} [15], описание свойств которого до сих пор вызывает неподдельный интерес исследователей (см. например [16,17]).

3. Методика проведения экспериментов

Основной методической идеей эксперимента является блокирование роста внешних граней икосаэдрической малой частицы (плотноупакованные плоскости типа $\{111\}$ ГЦК-решётки) в процессе её эволюции. Это может инициировать рост граней с другой кристаллографической ориентацией и, в частности, может привести к получению додекаэдров из икосаэдров (и усеченного икосаэдра с формой фуллерена типа C_{60} , как переход-

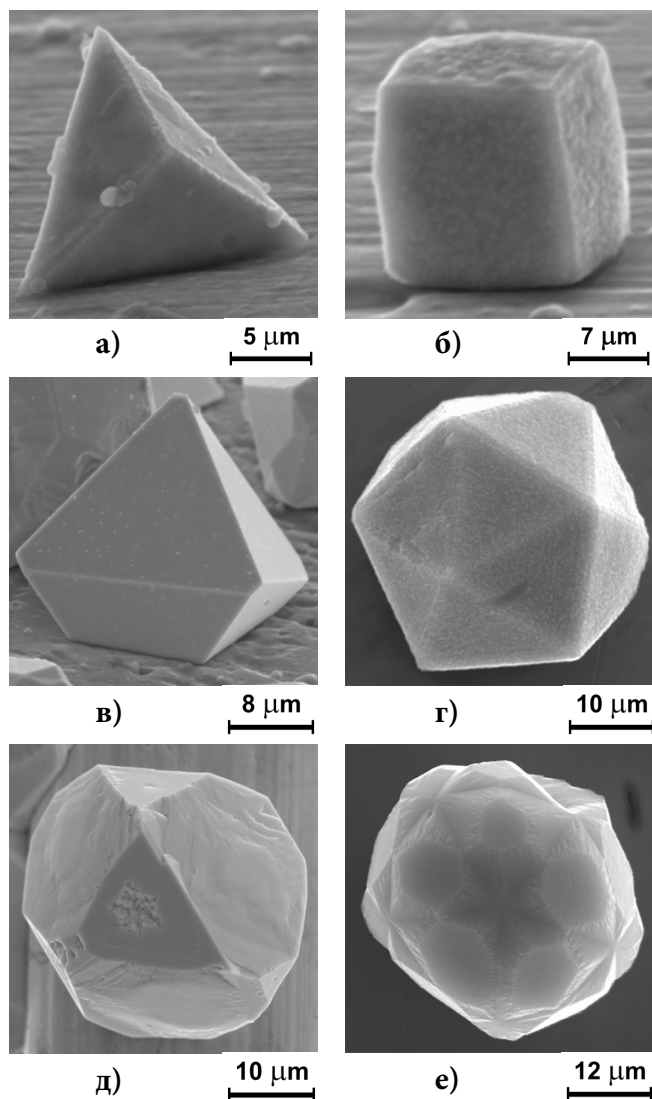


Рис. 4 Микрокристаллы меди в форме правильных многогранников (Платоновых тел), полученные при электроосаждении: тетраэдр (а); куб (б); октаэдр (в); икосаэдр (г) и промежуточные морфологические формы микрокристаллов меди, которые могли бы формироваться при реализации переходов между соответствующими двойственными многогранниками «октаэдр → куб» (д) и «икосаэдр → додекаэдр» (е) (сканирующая электронная микроскопия)

ную форму). Однако данная задача нетривиальна, так как плоскости $\{111\}$ имеют более низкую поверхностную энергию и поэтому более стабильны (например, для серебра поверхностная энергия грани $\{111\}$ составляет 781 мДж/м², а для грани $\{100\}$ составляет 890 мДж/м²).

Для получения малых металлических частиц серебра использовали электролит, который содержал 35 г/л азотнокислого серебра AgNO_3 , 150 г/л сернокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 25-процентный водный раствор аммиака NH_4OH по количеству соответствующему общей кислотности раствора pH 9,8...10,0. В качестве компонента электролита, который химически приводил бы к ингибированию роста граней $\{111\}$ при электроосаждении малых частиц серебра был выбран бромид аммония NH_4Br из расчёта 0,2 г/л. Для электроосаждения использовался потенциостат Micro Compact PRO, управляемый компьютером с программным обеспечением IPC2000.

Осаждение серебра проводили в потенциостатическом режиме при значениях перенапряжения на катоде $\eta = 80 \dots 140$ мВ. В качестве подложки использовали механически полированную нержавеющую сталь 12Х18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана.

Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию (LEO 1455 VP).

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

Варьируя технологические параметры и контролируя морфологию роста на различных временных интервалах были отмечены следующие «нехарактерные» особенности морфологии получающихся малых частиц и микрокристаллов серебра:

а) при значении перенапряжения на катоде $\eta = 80$ мВ наблюдалось формирование микрокристаллов, имеющих отдельные грани в виде правильных пятиугольников (рис. 5а). Стоит отметить, что морфология наблюдаемых граней не совсем однородна. Центр представляет собой гладкую «каплевидную» поверхность, а периферия – грубокристаллическую структуру. Это может сви-

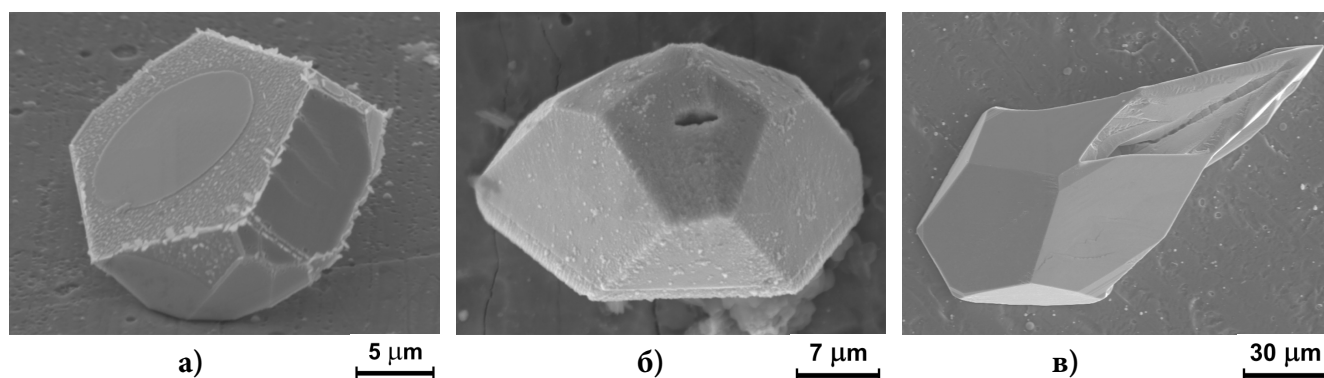


Рис. 5 Особенности морфологии малых частиц серебра, полученных в результате электроосаждения с целью стабилизации додекаэдрического габитуса при различных значениях перенапряжения на катоде: а) $h = 80$ мВ; б) $h = 100 \dots 120$ мВ; в) $h = 140$ мВ (сканирующая электронная микроскопия).

детельствовать в пользу гипотезы о том, что в процессе формирования грани, присущей додекаэдрической структуре, островков роста проходил через высокотемпературное состояние [18–21], которое спровоцировало перестройку атомной структуры.

б) при значениях перенапряжений на катоде $\eta = 100 \dots 120$ мВ наблюдалось формирование додекаэдров искажённого габитуса (рис. 5б). При этом на поверхности пятиугольной грани отчетливо идентифицировалась трещина, которая, по-видимому, сформировалась при релаксации напряжений связанных с дефектом дисклинационного типа в исходной икосаэдрической структуре при её перестройке в додекаэдрическую структуру.

в) при значении перенапряжения на катоде $\eta = 140$ мВ наблюдалось формирование части почти правильной додекаэдрической структуры, однако замкнутый додекаэдр не сформировался, а наблюдался разрыв исходного и выброс вторичного кристалла в виде «уса» сложной морфологии, также обусловленный релаксацией полей упругих напряжений в силу невозможности полной перестройки икосаэдрической структуры и связанного с ней дефекта дисклинационного типа (рис. 5в). Данный факт свидетельствует о наличии высоких степеней деформации при формировании додекаэдрических малых частиц.

5. Выводы

Таким образом, к настоящему времени удалось экспериментально показать, что при формировании додекаэдрической малой частицы методом электроосаждения основным препятствием к получению правильной морфологической формы являются большие поля внутренних напряжений, возникающие при эволюции малой частицы в процессе роста и приводящие к её формоизменению из-за релаксации. Добиться получения малых частиц правильной додекаэдрической формы без искажений обусловленных релаксацией полей внутренних напряжений можно сместив зону формообразования в область ещё более малых размеров.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (регистрационный номер 2.1.1/10154) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-902.2010.8).

Литература

1. S.A. Nepiiko, Physical Properties of Small Metallic Particles (Naukova Dumka, Kiev, 1985) (in Russian) [].
2. Yu.I. Petrov, Clusters and Small Particles (Nauka, Moscow, 1986) (in Russian)
3. E.L. Nagaev, Sov. Phys.-Usp. **35** (9), 747 (1992)
4. V.G. Gryaznov, J. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, J. Urban, Cryst. Res. Technol. **34**, 1091 (1999).
5. A.A. Vikarchuk, I.S. Yasnikov, Structurization in Nanoparticles and Microcrystals with Pentagonal

Symmetry Formed by Electrocrystallization of FCC-Metals (Togliatti State University, Togliatti, 2006) (in Russian)

6. I.S. Yasnikov, Letters on Materials. **1**, 51 (2011) (in Russian)[Ясников И.С. Письма о материалах. **1**, 51 (2011)]
7. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984)
8. I.R. Fisher, K.O. Cheon, A.F. Panchula, P.C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott, K. Dennis, Phys. Rev. B **59**, 308 (1999)
9. S. Ogawa, S. Ino, J. Cryst. Growth **13–14**, 48 (1972)
10. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I. A. Polonskii, Phys. Status Solidi B **167**, 441 (1991).
11. I.S. Yasnikov, Zh. Tekh. Fiz. **77** (5), 133 (2007) [Tech. Phys. **52**, 666 (2007)]
12. I.S. Yasnikov, I.I. Tsybuskina, Zh. Tekh. Fiz. **78** (11), 130 (2008) [Tech. Phys. **53**, 1515 (2008)]
13. I.S. Yasnikov, Yu.D. Gamburg, P.E. Prokhorov, Elektrokhimiya **46** (5), 556 (2010) [Russ. J. Electrochem. **46** (5), 524 (2010)]
14. I.S. Yasnikov, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. **34** (21), 83 (2008) [Tech. Phys. Lett. **34**, 944 (2008)]
15. H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Würth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. Issendorff, Nature (London) **407**, 60 (2000)
16. O.E. Glukhova, A.I. Zhbanov, A.G. Rezkov. Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) **47**, 376 (2005) [Phys. Solid State **47**, 390 (2005)]
17. I.V. Davidov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) **47**, 751 (2005) [Phys. Solid State **47**, 778 (2005)]
18. A.A. Vikarchuk, I.S. Yasnikov. Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) **48**, 536 (2006) [Phys. Solid State **48**, 577 (2006)].
19. I.S. Yasnikov, A.A. Vikarchuk. Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. **32** (19), 1 (2006) [Tech. Phys. Lett. **32**, 825 (2006)]
20. I.S. Yasnikov. Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. **35** (23), 55 (2009) [Tech. Phys. Lett. **35**, 1097 (2009)]
21. I.S. Yasnikov. Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. **36** (18), 75 (2010) [Tech. Phys. Lett. **36**, 865 (2010)]