Физика твердого тела, 2007, том 49, вып. 7

Механизм формирования полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения

© И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия

E-mail: yasn@infopac.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2006 г.
В окончательной редакции 9 ноября 2006 г.)

Обсуждаются вопросы формирования и устойчивости полости в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения и приводятся экспериментальные данные, подтверждающие предлагаемые модельные результаты.

Работа поддержана Министерством образования и науки Самарской области (грант № 102E2.4 П на продолжение перспективного поискового исследования).

PACS: 36.40.-c, 61.46.+w, 81.15.Pq

1. Введение

Формирование полостей в пентагональных микрокристаллах, имеющих одну (нитевидные микрокристаллы, группа симметрии D_{5h}) или шесть (икосаэдры, группа симметрии I_h) осей симметрии пятого порядка, было теоретически предсказано исходя из дисклинационных представлений в работах [1,2]. 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, ранее было предложено в работе [3]. При этом вопрос о возможности существования полостей в пентагональных малых частицах и микрокристаллах электролитического происхождения, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка, оставался невыясненным, поскольку выявление полости в таких объектах требовало 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, требовало разрушающих методов контроля.

В работе [4] были представлены результаты экспериментов по выявлению полостей в икосаэдрических малых частицах (ИМЧ) меди электролитического происхождения и предлагалось теоретическое обоснование выбранной экспериментальной методики. Однако механизм образования полости и характер ее устойчивости в процессе эволюции ИМЧ остались дискуссионными. В настоящей работе предлагается к обсуждению одна из возможных моделей, описывающих механизм образования полости в процессе эволюции ИМЧ.

2. Обоснование предлагаемой теоретической модели

В процессе анализа экспериментальных данных по электроосаждению меди ранее нами была предложена модель, которая основывалась на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития пентагональных кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающих в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации меди [5]. При этом, в частности, было показано, что при любом режиме электроосаждения температура в растущем островке в определенном диапазоне размеров островка резко возрастает и может превысить температуру плавления. Данный факт был доказан нами экспериментально [6]. Это означает, что островок в процессе эволюции может находиться в высокотемпературном жидкофазном состоянии, причем оценки, основанные на решении кинетических уравнений эволюции островка, показывают, что время существования такой фазы $\tau_H \sim 10^{-3}-10^{-1}$ s.

В свою очередь, при переходе ИМЧ в высокотемпературное состояние с сохранением в центре высокоэнергетичного дефекта дисклинационного типа энергетически выгодно образование полости внутри ИМЧ [2]. При этом давление, обусловленное дефектом дисклинационного типа, начинает „расталкивать“ металлическую высокотемпературную фазу от центра ИМЧ к ее периферии. Для оценки времени формирования полости можно воспользоваться решением известной задачи механики сплошных сред для несжимаемой жидкости, заполняющей все пространство. Если из такой жидкости внезапно удалить сферический объем радиуса a, то время, в течение которого образовавшаяся полость заполнится жидкостью, определится формулой [7].

$$\tau = \sqrt{\frac{3a^2\rho\pi}{2p_0}} \frac{\Gamma(5/6)}{\Gamma(1/3)} \approx a\sqrt{\frac{\rho}{p_0}}, \qquad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, p_0 — давление в ней.

Решение данной задачи допускает обратимость во времени, т.е. если дефект дисклинационного типа создает в центре ИМЧ давление p_0 и „расталкивает" металлическую высокотемпературную фазу от центра ИМЧ к ее периферии, то при плотности высокотемпературной фазы ρ полость радиуса a образуется за время τ_V, которое в рамках выбранного приближения несжимаемой жидкости также можно оценить по формуле (1). Оценки для меди ($p_0 \sim 10^8$ Pa, $\rho = 8360\,\mathrm{kg/m^3}$) показывают, что полость радиуса $a \sim 100\,\mathrm{nm}$ способна образоваться за время $\tau_H \sim 10^{-9}$ s. Таким образом, время формирования полости в ИМЧ много меньше времени пребывания ИМЧ в высокотемпературном состоянии $\tau_H \ll \tau_V$, что делает обоснованными дальнейшие рассуждения.

3. Теоретическая модель

Если R_{in} — радиус ИМЧ в высокотемпературном состоянии, при котором началось формирование полости, то в процессе дальнейшей эволюции внутренний радиус полости ИМЧ R_0 и внешний радиус ИМЧ R_1 в силу несжимаемости высокотемпературной фазы будут связаны соотношением, описывающим сохранение объема,

$$\frac{4}{3}\pi R_{\text{in}}^3 = \frac{4}{3}\pi R_1^3 - \frac{4}{3}R_0^3 \quad \text{или} \quad R_{\text{in}}^3 = R_1^3 - R_0^3. \qquad (2)$$

Полная упругая энергия ИМЧ с полостью внутри определяется формулой [2]

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

где R_0 — радиус полости в ИМЧ, R_1 — внешний радиус ИМЧ, G — модуль Юнга, γ — поверхностная энергия ИМЧ (оценивается как $0.1Ga$, где a — параметр решетки), κ — мощность дисклинации Маркса–Иоффе ($\kappa = 0.12$), ν — коэффициент Пуассона (для меди $G = 4.9 \cdot 10^{10}\,\mathrm{N/m^2}$, $a = 3.6 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$, $\nu = 0.34$).

Введем параметр $\eta = R_0/R_{\text{in}}$, тогда с учетом сохранения объема (2) полная упругая энергия ИМЧ (3) преобразуется к виду

$$E_{ISP} = 4\pi G R_{\text{in}}^2 U_{ISP}(\eta),$$

где

$$U_{ISP}(\eta) = \frac{a}{10}\left(\eta^2 + \left(1+\eta^3\right)^{\frac{2}{3}}\right) + \frac{2}{27}\frac{1+\nu}{1-\nu}\kappa^2 R_{\text{in}}\left(1 - \eta^3(1+\eta^3)\ln^2\frac{1+\eta^3}{\eta^3}\right). \qquad (4)$$

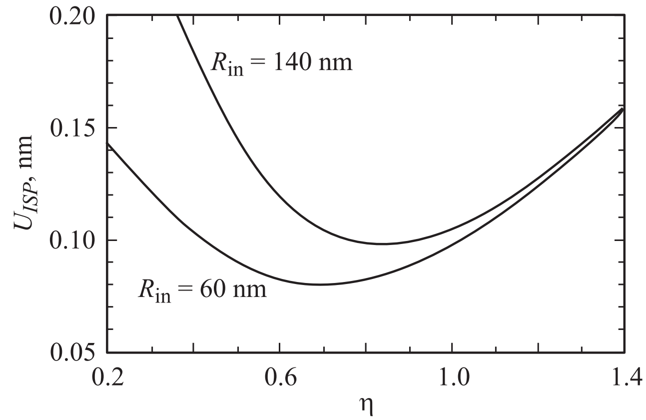

Рис. 1. Графики зависимостей $U_{ISP}(\eta)$ при значениях параметра R_{in}, равных 60 и 140 nm. $\eta = R_0/R_{\text{in}}$ — безразмерный параметр, R_0 — текущий радиус полости в ИМЧ, R_{in} — радиус ИМЧ, при котором началось формирование полости, U_{ISP} — функция, определяющая поведение потенциальной энергии упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа в ИМЧ (см. (4)).

Поведение потенциальной энергии упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа в ИМЧ, определяется поведением функции $U_{ISP}(\eta)$. Исследование функции $U_{ISP}(\eta)$ показало, что при любом значении параметра R_{in} существует отличная от нуля точка η_0, в которой выполняются условия

$$\frac{dU_{ISP}(\eta_0)}{d\eta} = 0, \qquad \frac{d^2U_{ISP}(\eta_0)}{d\eta^2} > 0. \qquad (5)$$

Это означает, что состояние ИМЧ, описываемое параметром η_0, является состоянием устойчивого равновесия. В качестве примера на рис. 1 приведены графики функций $U_{ISP}(\eta)$ при двух различных значениях параметра R_{in}. Если „расталкивание" высокотемпературной фазы к периферии началось при размере ИМЧ, равном R_{in}, то при значении внутреннего радиуса полости $R_0^{\text{fin}} = R_{\text{in}}\eta_0$ и внешнего радиуса ИМЧ $R_1^{\text{fin}} = R_{\text{in}}\sqrt{1+\eta_0^3}$ система попадает в состояние устойчивого равновесия и, следовательно, размер полости далее не меняется.

По результатам численного решения уравнения (5) была получена зависимость параметра η_0 от R_{in}, представленная на рис. 2. Это в свою очередь позволило определить зависимости внутреннего R_0^{fin} и внешнего R_1^{fin} радиуса ИМЧ, которые реализуются в состоянии устойчивого равновесия, от размера ИМЧ R_{in}, при котором начинается процесс формирования полости. Соответствующие графики $R_0^{\text{fin}}(R_{\text{in}})$ и $R_1^{\text{fin}}(R_{\text{in}})$ приведены на рис. 3.

Условие (5) является необходимым, но недостаточным условием состояния устойчивого равновесия ИМЧ с полостью внутри. В работе [4] было показано, что давление на внутреннюю поверхность полости, обусловленное полями упругих напряжений, связанных с

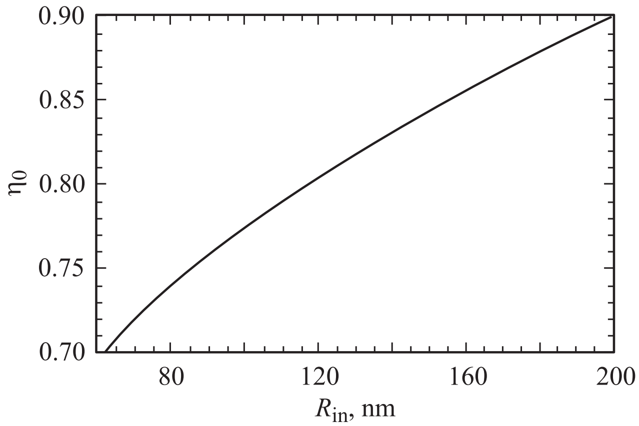

Рис. 2. График зависимости $\eta_0(R_{in})$. η_0 — безразмерный параметр, определяющий состояние устойчивого равновесия ИМЧ после образования полости.

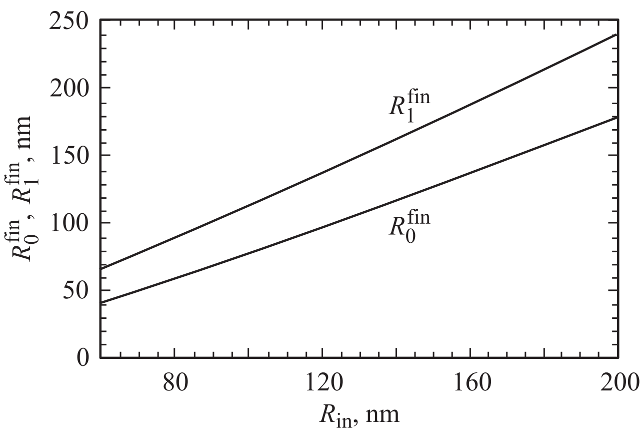

Рис. 3. Графики зависимостей $R_0^{fin}(R_{in})$ и $R_1^{fin}(R_{in})$. R_0^{fin} и R_1^{fin} — соответственно радиус полости и внешний радиус ИМЧ, которые реализуются в состоянии устойчивого равновесия.

поверхностной энергией и дефектом дисклинационного типа в ИМЧ, определяется формулой:

$$P_{ISP} = \frac{3Ga(a+\xi^2)}{10R_1(1-\xi^3)} + \frac{2G\kappa^2(1+\nu)}{9(1-\nu)}\left(1 - \frac{9\xi^3\ln^2\xi}{(1-\xi^3)^2}\right), \tag{6}$$

где $\xi = R_0/R_1$ — безразмерный параметр полости ИМЧ (R_0 — радиус полости в ИМЧ, R_1 — внешний радиус ИМЧ).

При этом предельное значение давления P_{ISP}, которое еще не приводит к разрушению ИМЧ, определяется зависимостью [4]

$$P_{\max} = 2\sigma(1-\xi), \tag{7}$$

где σ — предел прочности материала сферической оболочки (для меди $\sigma = 2.2 \cdot 10^8\,\mathrm{N/m^2}$).

Таким образом, если $P_{ISP} \geq P_{\max}$, то давление, обусловленное полями упругих напряжений, связанными с поверхностной энергией и дефектом дисклинационного типа, приводит к разрушению полой ИМЧ. Данное условие позволило определить зависимость максимального значения параметра полости $\xi^{\max}$, при котором ИМЧ еще не разрушается, от размера ИМЧ R_{in}, при котором начинается процесс формирования полости. Графики зависимостей параметра полости $\xi^{fin} = R_0^{fin}/R_1^{fin}$, соответствующие состоянию устойчивого равновесия ИМЧ с полостью внутри, и $\xi^{\max}$, соответствующие предельному значению механических напряжений в ИМЧ, еще не приводящему к ее разрушению, от размера ИМЧ R_{in}, при котором начинается процесс формирования полости, приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что графики зависимостей $\xi^{\max}(R_{in})$ и $\xi^{fin}(R_{in})$ пересекаются в некоторой точке с абсциссой $R_{in}^* \approx 100\,\mathrm{nm}$, причем при $R_{in} < R_{in}^*$ имеет место строгое неравенство $\xi^{fin}(R_{in}) > \xi^{\max}(R_{in})$. Это означает, что если малая частица в начальный момент образования полости имеет размер менее R_{in}^*, то в процессе эволюции полости к равновесному состоянию оболочка частицы станет настолько тонкой, что будет превышен предел прочности материала на разрыв. При этом произойдет переход малая частица–микрокристалл, не содержащий дефекта дисклинационного типа, сопровождающийся разрушением пентагональной симметрии.

Если же $R_{in} > R_{in}^*$, то $\xi^{fin}(R_{in}) < \xi^{\max}(R_{in})$, и в этом случае эволюция полости к равновесному состоянию не приведет к возникновению в оболочке упругих напряжений, превышающих предел прочности материала на разрыв, и будет достигнуто состояние, отвечающее положению устойчивого равновесия. Это означает, что формирование устойчивой полости в ИМЧ может происходить только в случае, если к моменту начала ее формирования ИМЧ достигла размеров $\sim 0.1\,\mu$m.

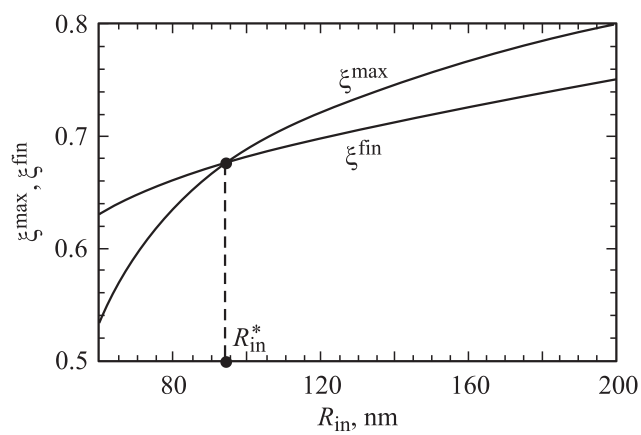

Рис. 4. Графики зависимостей $\xi^{\max}(R_{in})$ и $\xi^{fin}(R_{in})$. $\xi = R_0/R_1$ — безразмерный параметр полости ИМЧ, R_0 — радиус полости в ИМЧ, R_1 — внешний радиус ИМЧ, $\xi^{\max}$ — максимальное значение параметра полости, при котором ИМЧ еще не разрушается, $\xi^{fin} = R_0^{fin}/R_1^{fin}$ — параметр полости, соответствующий состоянию устойчивого равновесия ИМЧ.

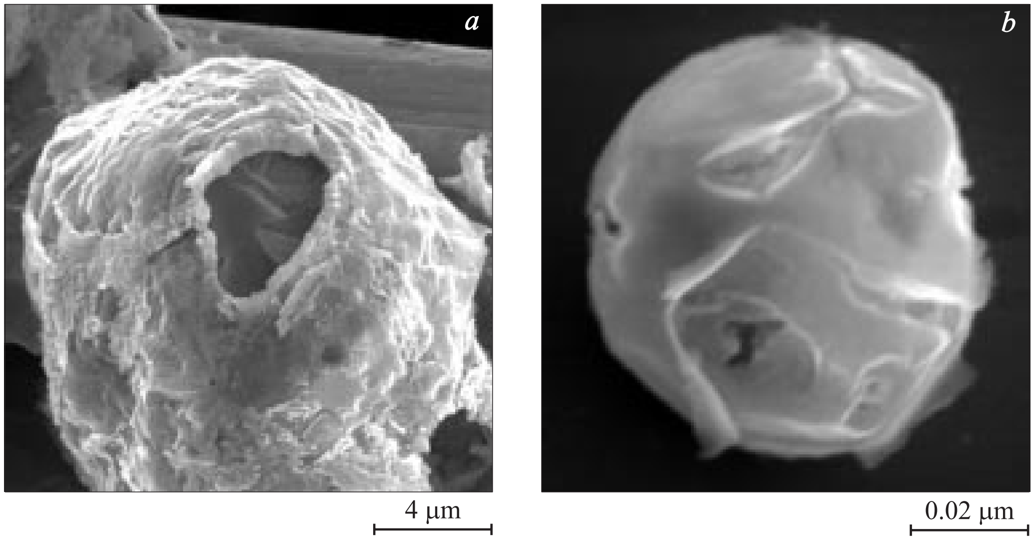

Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения малых частиц с полостью (*a*) и без полости внутри (*b*) после химического травления их поверхности.

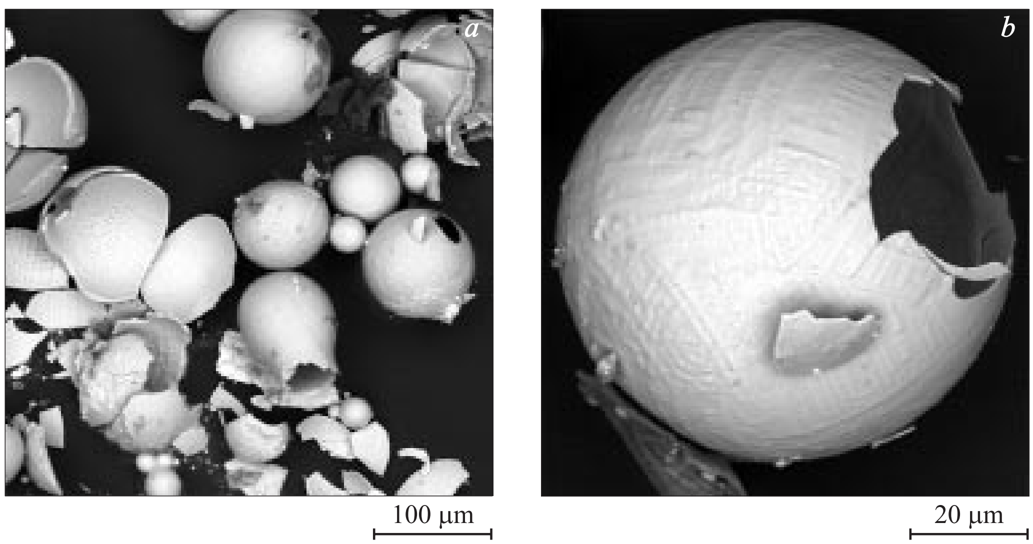

Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения частиц сварочного шлака (*a*) и сферической частицы из него с полостью внутри (*b*).

4. Сравнение результатов теоретической модели с экспериментальными данными

Основные результаты модели были продемонстрированы экспериментально. Морфология электролитического осадка меди, содержащего ИМЧ, исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP после процедуры химического травления осадка, описанной в работе [1]. При этом вскрытия оболочек малых частиц, свидетельствующие о наличии в них полости, были выявлены только для частиц размером более $0.1\,\mu$m (рис. 5, *a*). При травлении частиц размером менее $0.1\,\mu$m вскрытия оболочек выявлено не было, что свидетельствует об отсутствии полости внутри (рис. 5, *b*).

5. Заключение

Проведенные исследования позволяют утверждать, что для образования полости в ИМЧ достаточно, варьируя условия теплообмена в ИМЧ, достичь высокотемпературного жидкофазного состояния, которое будет способствовать „расталкиванию“ высокотемпературной металлической фазы от центра частицы к периферии под действием давления, обусловленного наличием в центре ИМЧ дефекта дисклинационного типа. При этом устойчивое равновесие сформировавшейся полости возможно лишь для ИМЧ, в которых формирование полости началось при размерах более $0.1\,\mu$m.

В качестве дополнения можно отметить, что высокотемпературное жидкофазное состояние малой частицы и наличие высокого давления в центре, создаваемое дефектом без уточнения его природы, являются необходимыми условиями формирования в ней полости. Например, кратковременный перевод в высокотемпературное состояние малой металлической частицы (брызги металла при сварке) и наличие дефекта, способного создать давления, „расталкивающего" металл в радиальном направлении к периферии (например, пузырек горячего воздуха в капле такого расплавленного металла) также могут приводить к образованию полости. Данный пример иллюстрируется рис. 6, где представлены электронно-микроскопические изображения частиц сварочного шлака (рис. 6, a), а также сферической частицы из него с полостью внутри (рис. 6, b).

Автор выражает свою искреннюю признательность А.А. Викарчуку за плодотворные дискуссии при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

[1] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинации в кристаллах. Наука, Л. (1986). 224 с.
[2] A.E. Romanov, I.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghanns, N.J. Vitrykhovski. J. Cryst. Growth **129**, 691 (1993).
[3] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. ФТТ **48**, 1352 (2006).
[4] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. Письма в ЖЭТФ **83**, 46 (2006).
[5] А.А. Викарчук, И.С. Ясников. ФТТ **48**, 536 (2006).
[6] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. Письма в ЖТФ **32**, 1 (2006).
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. Физматлит, М. (2001). 736 с.