

05

Формирование слоев несоответствия в икосаэдрических наночастицах

© Л.М. Дорогин, А.Л. Колесникова, А.Е. Романов

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: dlmlong@gmail.com

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

E-mail: aer@mail.ioffe.ru

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург, Россия

E-mail: koles@def.ipme.ru

Институт физики Тартуского университета, Тарту, Эстония

Поступило в Редакцию 22 января 2008 г.

Исследуется механизм релаксации внутренних напряжений в икосаэдрических пентагональных наночастицах (ПНЧ), связанный с образованием слоя с несоответствием по параметру кристаллической решетки. Определен оптимальный параметр несоответствия, для которого выигрыш в энергии в результате релаксации оказывается максимальным. Показано, что для различных ГЦК металлов пороговые радиусы икосаэдрических ПНЧ, выше которых образование слоя несоответствия становится энергетически выгодным, составляют величины ~ 10 nm.

PACS: 61.46.Nk, 61.72.Lk, 61.50.Ah

Хорошо известно, что малые частицы (наночастицы) могут иметь оси симметрии пятого порядка (см., например, обзор [1] и недавние экспериментальные исследования [2,3]). Структура пентагональных наночастиц (ПНЧ), а также присущие им внутренние механические напряжения эффективно описываются в рамках дисклинационного подхода [4,5]. Эти внутренние напряжения могут релаксировать путем зарождения различных дефектов [4–7], изменяя структуру ПНЧ. В работе [8] показана возможность релаксации внутренних напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах за счет образования приповерхностного слоя несоответствия. Такой слой обладает параметром кристаллической решетки, отличным от параметра решетки исходного материала. В настоящей работе исследуется механизм формирования

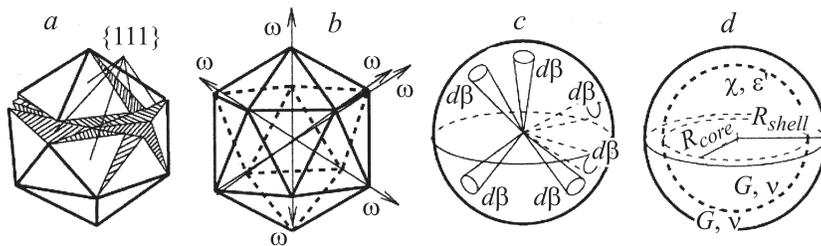


Рис. 1. Континуальная модель икосаэдрической ПНЧ со слоем несоответствия: *a* — дефицит телесного угла в икосаэдрической частице, составленной из ГЦК кристаллитов, ограниченных плоскостями типа $\{111\}$, *b* — шесть клиновидных дисклинаций в компактной икосаэдрической частице, ω — мощность дисклинации, *c* — дисклинация Маркса–Иоффе как совокупность непрерывно распределенных конусов с бесконечно малым телесным углом $d\beta$, *d* — сферическая частица с дисклинацией Маркса–Иоффе и слоем несоответствия. Здесь χ — собственные деформации распределенной дисклинации Маркса–Иоффе, ε^* — параметр несоответствия кристаллических решеток ядра и оболочки, R_{shell} — внешний радиус частицы, R_{core} — радиус ядра частицы, G и ν — модуль сдвига и коэффициент Пуассона материала частицы.

слоя несоответствия в нанобъекте, где все три размера оказываются одного порядка, т. е. в икосаэдрической ПНЧ.

Ранее было показано (см., например, [4,5]), что ПНЧ ГЦК металлов может быть сконструирована из нескольких кристаллических плотноупакованных тетраэдрических областей, ограниченных плоскостями типа $\{111\}$ и находящихся в двойниковом соотношении друг к другу. В свободном состоянии в такой множественно сдвойникованной ПНЧ возникает щель, незаполненная материалом, или дефицит телесного угла β . Для икосаэдрической ПНЧ такой дефицит показан на рис. 1, *a*. В континуальном приближении устранение дефицита телесного угла осуществляется введением в икосаэдр шести положительных клиновидных дисклинаций мощностью $\omega_D = 2\pi - 10 \arcsin(1/\sqrt{3}) \approx 7^\circ 21'$, при этом $\beta = 12\omega_D$ [4] (рис. 1, *b*). Упрощенная модель ПНЧ сводится к замене икосаэдра сфероидом, а дискретного ансамбля дисклинаций — непрерывно и равномерно распределенными конусами с бесконечно малым телесным углом $d\beta$ [9] (рис. 1, *c*). Созданный таким образом дефект, называемый распределенной дисклинацией

Маркса–Иоффе [4], обладает собственными деформациями (eigenstrain) $\varepsilon_{\theta\theta}^{*(\chi)} = \varepsilon_{\phi\phi}^{*(\chi)} = \chi = 6\omega_D/4\pi \approx 0.0613$ и вызывает в частице следующие механические напряжения [9]:

$$\sigma_{rr}^{(\chi)} = \frac{4G\chi}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \ln \left(\frac{r}{R_P} \right), \quad (1.a)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(\chi)} = \sigma_{\phi\phi}^{(\chi)} = \frac{4G\chi}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left[\ln \left(\frac{r}{R_P} \right) + \frac{1}{2} \right], \quad (1.b)$$

где (r, θ, ϕ) — сферическая система координат, связанная с центром ПНЧ; R_P — радиус ПНЧ; G — модуль сдвига материала частицы; ν — коэффициент Пуассона.

При формировании в ПНЧ слоя с параметром кристаллической решетки a_{shell} , не соответствующим параметру решетки ядра частицы a_{core} (рис. 1, *d*), в ПНЧ возникают упругие поля несоответствия [10]. Полную упругую энергию получившейся ПНЧ типа „ядро–оболочка“ можно записать в виде суммы:

$$E_{CP} = E_{misfit} + E_{\chi} + E_{int}, \quad (2)$$

где E_{misfit} — энергия несоответствия, E_{χ} — энергия дисклинации Маркса–Иоффе и E_{int} — энергия взаимодействия дисклинации и упругих полей несоответствия.

Упругие поля несоответствия определяются с учетом граничных условий на интерфейсе ядро–оболочка и свободной поверхности ПНЧ: на интерфейсе соблюдается непрерывность всех компонентов полных смещений и в силу симметрии задачи непрерывность радиальной компоненты напряжений. На свободной поверхности радиальная компонента напряжений равна нулю. В итоге напряжения несоответствия оказываются следующими [10]:

$$\sigma_{rr}^{(1)} = \sigma_{\theta\theta}^{(1)} = \sigma_{\phi\phi}^{(1)} = -\frac{4\varepsilon^*G(1+\nu)}{3(1-\nu)} (1-t^3), \quad (3.a)$$

$$\sigma_{rr}^{(2)} = -\frac{4\varepsilon^*G(1+\nu)}{3(1-\nu)} t^3 \left(\frac{R_{shell}^3}{r^3} - 1 \right), \quad (3.b)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(2)} = \sigma_{\phi\phi}^{(2)} = \frac{2\varepsilon^*G(1+\nu)}{3(1-\nu)} t^3 \left(\frac{R_{shell}^3}{r^3} - 1 \right); \quad (3.c)$$

здесь индексы (1) и (2) обозначают ядро и оболочку соответственно, $\varepsilon^* = (a_{core} - a_{shell})/a_{core}$ — параметр несоответствия кристаллических решеток ядра и оболочки, $t = R_{core}/R_{shell}$, R_{core} — радиус ядра, R_{shell} — радиус оболочки ПНЧ. Остальные обозначения те же, что и в формуле (1). Упругие модули оболочки равны упругим модулям ядра частицы.

Энергия несоответствия E_{misfit} , а в нашей модели это энергия сферического включения, концентричного сферической частице, находится из общего выражения для энергии включения с заданной собственной деформацией [11]. Учитывая (3), эта энергия равна:

$$E_{misfit} = -\frac{1}{2} \int_{V_{core}} \varepsilon^* \text{Tr} \sigma_{ij}^{(1)} dV = \frac{8\pi(1+\nu)G\varepsilon^{*2}}{3(1-\nu)} R_{shell}^3 t^3 (1-t^3), \quad (4)$$

где V_{core} — объем включения (т.е. объем ядра ПНЧ).

Энергия взаимодействия E_{int} дисклинации и напряжений несоответствия рассчитывается по формуле взаимодействия двух дефектов [11], т.е. распределенной дисклинации и включения:

$$E_{int} = -4\pi \int_0^{R_{core}} \varepsilon^* \text{Tr} \sigma_{ij}^{(\chi)} r^2 dr = -\frac{16\pi\varepsilon^*\chi G(1+\nu)}{9(1-\nu)} R_{shell}^3 t^3 \ln t^3. \quad (5)$$

Найдем теперь разность упругих энергий частицы до и после формирования оболочки при условии постоянства радиуса частицы:

$$\Delta E_{CP} = E_{CP} - E_{\chi} = E_{misfit} + E_{int}. \quad (6)$$

На рис. 2, а изображена зависимость ΔE_{CP} от отношения радиусов ядра и оболочки t при различных параметрах несоответствия ε^* . Видно, что для $\varepsilon^* < 0$ разностная энергия ΔE_{CP} приобретает отрицательные значения. Следовательно, слой с данным параметром несоответствия является энергетически выгодным. Для типичного значения коэффициента Пуассона $\nu = 0.3$ оптимальный параметр несоответствия ε_{opt}^* , отвечающий минимуму ΔE_{CP} , приблизительно равен -0.041 .

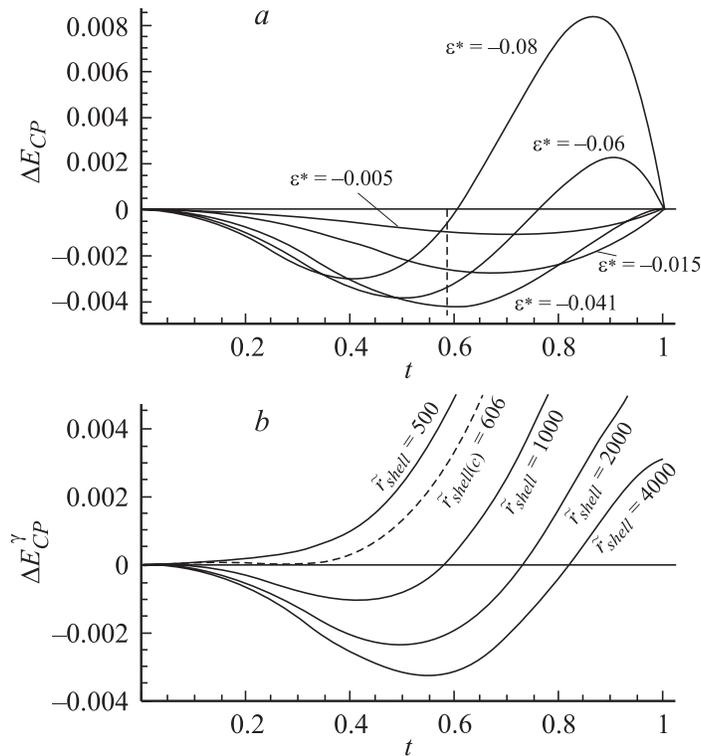


Рис. 2. Разность энергий икосаэдрической ПНЧ с оболочкой и без нее ΔE_{CP} как функция отношения радиусов ядра и оболочки t : a — без учета поверхностной энергии при различных параметрах несоответствия ε^* , b — с учетом поверхностной энергии для различных безразмерных радиусов частицы $\tilde{r}_{shell} = R_{shell}(G/\gamma)$ при $\varepsilon^* = -0.041$. R_{shell} — внешний радиус частицы, γ — плотность поверхностной энергии. Графики получены при коэффициенте Пуассона $\nu = 0.3$. Энергия дана в единицах GR_{shell}^3 , G — модуль сдвига материала ядра и оболочки ПНЧ.

При введении разности энергий (6) мы учитывали только объемную часть энергии — упругую энергию частицы. Наряду с объемной частью, возникает еще и энергия поверхности раздела сред ядра и покрытия.

Введем ее согласно формуле

$$E_\gamma = 4\pi\gamma R_{core}^2, \quad (7)$$

где γ — удельная поверхностная энергия раздела ядра и оболочки. С учетом E_γ разность энергий (6) принимает вид:

$$\Delta E_{CP}^\gamma = GR_{shell}^3 \left(\frac{8\pi(1+\nu)(3\varepsilon^{*2}t^3(1-t^3) - 2\varepsilon^*\chi t^3 \ln t^3)}{9(1-\nu)} + \frac{4\pi t^2}{\tilde{r}_{shell}} \right), \quad (8)$$

где $\tilde{r}_{shell} = R_{shell}(G/\gamma)$. На рис. 2, *b* представлена серия графиков $\Delta E_{CP}^\gamma(t)$ при $\varepsilon^* = \varepsilon_{opt}^* \approx -0.041$ и $\nu = 0.3$.

Пороговый радиус частицы R_c , выше которого формирование слоя несоответствия является энергетически выгодным, может быть найден, исходя из следующего критерия:

$$\begin{cases} \Delta E_{CP}^\gamma = 0, \\ \frac{\partial \Delta E_{CP}^\gamma}{\partial t} = 0, \end{cases} \quad t \neq 0. \quad (9)$$

Условиям (9) на рис. 2, *b* отвечает пунктирная кривая и параметр $\tilde{r}_{shell(c)} \approx 606$. Численные оценки дают следующие величины пороговых радиусов ПНЧ: для Cu ($\gamma = 0.625 \text{ J/m}^2$, $G = 5.46 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ [12]) $R_c = \tilde{r}_{shell(c)}(\gamma/G) \approx 7 \text{ nm}$, для Ag ($\gamma = 0.780 \text{ J/m}^2$, $G = 3.38 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ [12]) $R_c \approx 14 \text{ nm}$.

Предложенные расчеты показывают, что покрытие икосаэдрических ПНЧ слоем с несоответствием (например, диффузионного происхождения) служит эффективным способом релаксации внутренних напряжений в подобных наночастицах. Найден оптимальный параметр несоответствия ε_{opt}^* , дающий наибольший выигрыш энергии, для случая одинаковых упругих модулей частицы и оболочки. Пороговые радиусы, выше которых образование оболочек с несоответствием по параметру кристаллических решеток в икосаэдрических ПНЧ становится энергетически выгодным, для типичных ГЦК металлов (Cu, Ag) имеют величины $\sim 10 \text{ nm}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-08-65503а и 07-01-00659а) и проекта 1.00101-0337 программы Меде 1.1.(АЕР).

Список литературы

- [1] *Yacamán M.J., Ascencio J.A., Liu H.B., Gardea-Torresday J.* // J. Vac. Sci. Techn. B. 2001. V. 19. P. 1091.
- [2] *Koga K., Sugawara K.* // Surf. Sci. 2003. V. 529. P. 23.
- [3] *Викарчук А.А., Воленко А.П.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 339.
- [4] *Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е.* // Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. Л.: ФТИ, 1988.
- [5] *Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J.* // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. P. 1091.
- [6] *Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E., Polonskii I.A.* // Phys. Status Solidi (b). 1991. V. 167. P. 441.
- [7] *Колесникова А.Л., Романов А.Е.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 20. С. 73.
- [8] *Kolesnikova A.L., Romanov A.E.* // Phys. Status Solidi (RRL). 2007. V. 1. N 6. P. 271.
- [9] *Howie A., Marks L.D.* // Phyl. Mag. A. 1984. V. 49. N 1. P. 95.
- [10] *Trusov L.I., Tanakov M.Yu., Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E.* // J. Crystal Growth. 1991. V. 114. P. 133.
- [11] *Mura T.* // Micromechanics of Defects in Solids. Boston: Martinus Nijhoff, 1987.
- [12] *Hirth J.P., Lothe J.* // Theory of Dislocations. New York: Wiley, 1982.