

12,16

## К вопросу о существовании однокомпонентных малых металлических частиц с габитусом, близким к додекаэдрическому

© И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет,  
Тольятти, Россия

E-mail: kart2001@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2011 г.  
В окончательной редакции 14 февраля 2011 г.)

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. Показано, что основным препятствием к получению указанных объектов являются большие пластические деформации, сопровождающие их формообразование.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (регистрационный номер 2.1.1/10154) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (МД-902.2010.8).

### 1. Введение

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1–3], в том числе из-за возможности возникновения в них осей симметрии пятого порядка, запрещенных классическими законами кристаллографии [4]. При этом малые частицы с пентагональной симметрией имеют три основных вида габитуса [4]: додекаэдрические малые частицы и нитевидные кристаллы с группой симметрии  $D_{5h}$ , а также икосаэдрические малые частицы с группой симметрии  $I_h$ . Каждый из указанных видов габитуса наблюдался ранее в экспериментах, в том числе и при электроосаждении ГЦК-металлов [5].

Помимо икосаэдра (рис. 1, *a*) еще одним представителем группы симметрии  $I_h$  является додекаэдр (рис. 1, *b*). Авторы работы [4] указывают, что малая частица додекаэдрического габитуса, состоящая из атомов одного элемента (однокомпонентная малая частица), может быть описана как минимум двумя способами, однако в первом случае (додекаэдр вписан в куб) внешние грани получающегося додекаэдра должны иметь некристаллографическую ориентацию, а во втором случае (сборка додекаэдра из пентагональных пирамид и соединение их по плоскостям двойникования) возникают большие пластические деформации ( $\sim$  до 40%), которые не могут сохранить плавильный додекаэдрический габитус малой частицы.

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

(рис. 2, *a, b*) и обусловлена наличием пространственно упорядоченных систем плоскостей скольжения [6,7]. Отдельные „ступеньки“ в такой микроструктуре имеют вполне кристаллографическую ориентацию, но при этом макророскоп может иметь в совокупности и не кристаллографические индексы. В частности, у некоторых многокомпонентных минералов, имеющих пятиугольные грани и габитус, близкий к правильному додекаэдру (например, пирит  $FeS_2$ ), можно увидеть подобную „штриховку“ (рис. 2, *c*). Естественно такие грани не будут обладать осью симметрии пятого 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, полученных методом электроосаждения ГЦК-металлов, а именно тетраэдр, куб, октаэдр и икосаэдр (рис. 3) [5,6]. Кроме того, в экспериментах наблюдались промежуточные структуры, которые, по мнению автора, сформирова-

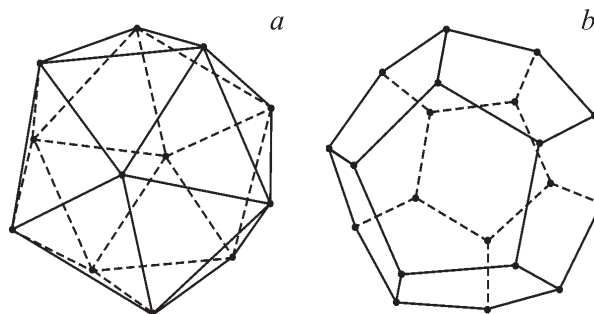
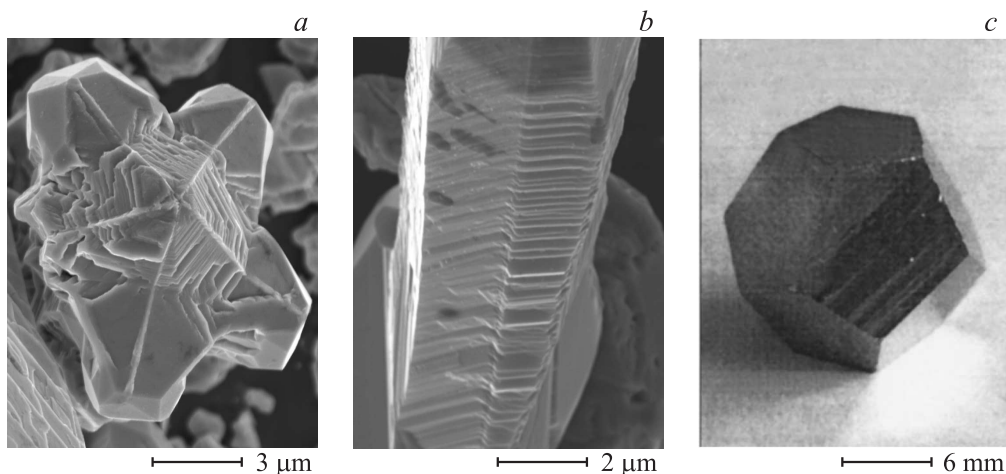
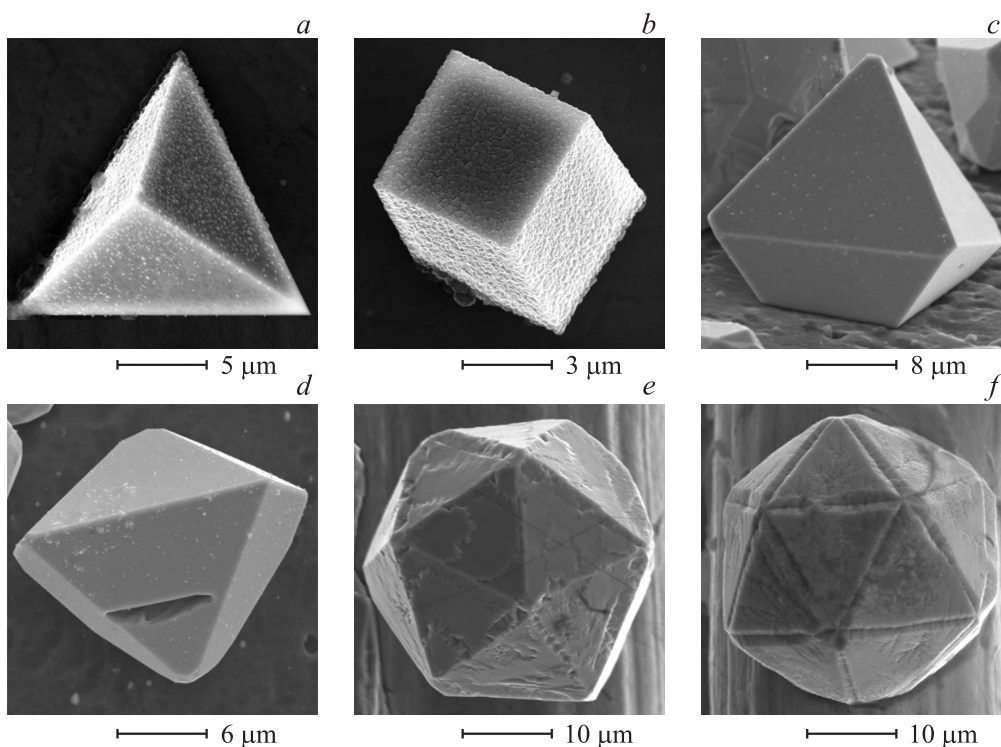


Рис. 1. Правильные многогранники с группой симметрии  $I_h$ . *a* — икосаэдр, *b* — додекаэдр.



**Рис. 2.** Микрокристаллы серебра, полученные методом электроосаждения и содержащие в явном виде пространственно упорядоченные системы плоскостей скольжения (*a, b* — сканирующая электронная микроскопия), и кристалл пирита, содержащий „штриховку“ на грани (*c* — оптическая макросъемка).

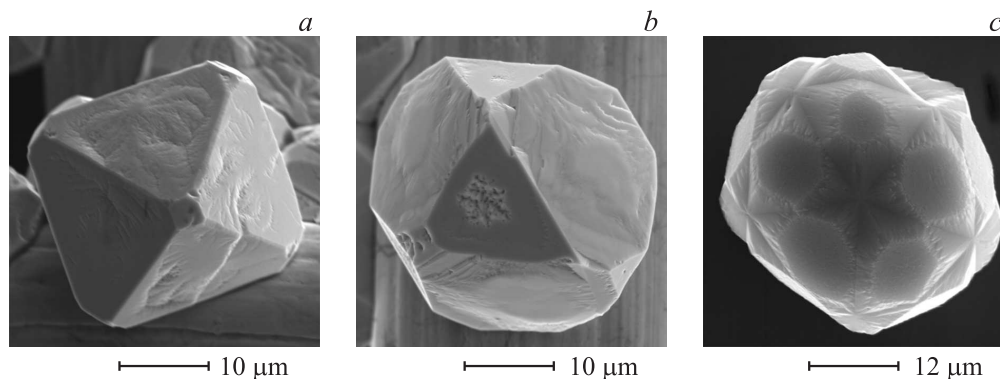


**Рис. 3.** Микрокристаллы меди в форме правильных многогранников (платоновых тел), полученные при электроосаждении из раствора электролита. *a* — тетраэдр; *b* — куб; *c, d* — октаэдр; *e, f* — икосаэдр (сканирующая электронная микроскопия).

лись на различных этапах реализации переходов между соответствующими двойственными многогранниками октаэдр → куб и икосаэдр → додекаэдр (рис. 4) [8] при фасетировании исходных многогранников плоскостями, перпендикулярными их главным диагоналям.

3) Если икосаэдр вырастает из затравочного 13-атомного кластера путем наращивания треугольных граней, то вполне естественно предположить, что додекаэдр будет вырастать из 20-атомного затравочного кластера пу-

тем 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  $C_{20}$  [9], описание свойств которого до сих пор вызывает неподдельный интерес исследователей (см., например, [10,11]).



**Рис. 4.** Промежуточные морфологические формы микрокристаллов меди, которые могли бы формироваться при реализации переходов между соответствующими двойственными многогранниками октаэдр → куб (*a, b*) и икосаэдр → додекаэдр (*c*) (сканирующая электронная микроскопия).

Автору настоящей работы неизвестны случаи получения малых металлических частиц с габитусом либо правильного (платоновского), либо искаженного додекаэдра, состоящих из атомов одного элемента. Именно поэтому на основе приведенных выше аргументов в пользу существования таких частиц была предпринята попытка их получения. В качестве метода получения было выбрано электроосаждение серебра из раствора электролита с соответствующими технологическими параметрами.

## 2. Методика проведения эксперимента

Основной методической идеей эксперимента является блокирование роста внешних граней икосаэдрической малой частицы (плотноупакованные плоскости типа  $\{111\}$  ГЦК-решетки) в процессе ее эволюции. Это может инициировать роста граней с другой кристаллографической ориентацией и, в частности, привести к получению додекаэдров из икосаэдров (и усеченного икосаэдра с формой фуллерена типа  $C_{60}$  как переходную 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  $781 \text{ мДж/м}^2$ , а для грани  $\{100\}$  —  $890 \text{ мДж/м}^2$ ).

Для получения малых металлических частиц серебра использовали электролит, который содержал  $35 \text{ г/л}$  азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ ,  $150 \text{ г/л}$  сернокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $25\%$  водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  в количестве, соответствующем общей кислотности раствора  $\text{pH } 9.8\text{--}10.0$ . В качестве компонента электролита, который химически приводил бы к ингибированию роста граней  $\{111\}$  при электроосаждении малых частиц серебра, был выбран бромид аммония  $\text{NH}_4\text{Br}$  из расчета  $0.2 \text{ г/л}$ . Для электроосаждения использовался потенциостат Micro Compact PRO, управляемый компьютером с программным обеспечением IPC2000. Осаждение серебра проводилось в потенциостатическом режиме при

значениях перенапряжения на катоде  $\eta = 80\text{--}140 \text{ мВ}$ . В качестве подложки использовалась механически полированная нержавеющая 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).

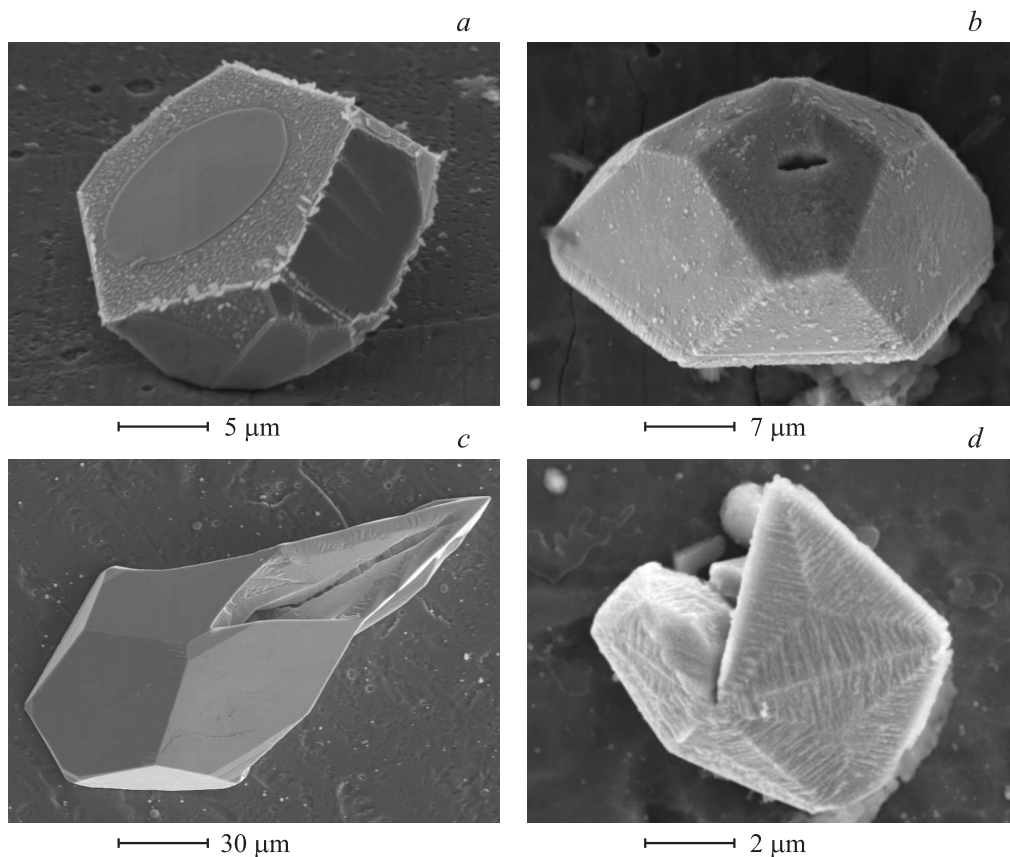
## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В результате варьирования технологических параметров при контроле морфологии роста на различных временных интервалах были отмечены следующие „нехарактерные“ особенности морфологии получающихся малых частиц и микрокристаллов серебра.

а) При значении перенапряжения на катоде  $\eta = 80 \text{ мВ}$  наблюдалось формирование микрокристаллов, имеющих отдельные грани в виде правильных пятиугольников (рис. 5, *a*). Стоит отметить, что морфология наблюдаемых граней не совсем однородна. Центр представляет собой гладкую „каплевидную“ поверхность, а периферия — грубокристаллическую структуру. Это может свидетельствовать в пользу гипотезы о том, что в процессе формирования грани, присущей додекаэдрической структуре, островок роста проходил через высокотемпературное состояние [12–15], которое спровоцировало перестройку атомной структуры.

б) При значениях перенапряжений на катоде  $\eta = 100\text{--}120 \text{ мВ}$  наблюдалось формирование додекаэдров искаженного габитуса (рис. 1, *b*). 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 ее перестройке в додекаэдрическую структуру.

с) При значении перенапряжения на катоде  $\eta = 140 \text{ мВ}$  наблюдалось формирование части почти



**Рис. 5.** Особенности морфологии малых частиц серебра, полученных в результате электроосаждения с целью стабилизации додекаэдрического габитуса при различных значениях перенапряжения на катоде.  $\eta = 80$  (a), 100–120 (b) и 140 мВ (c). d — неоднородная поверхность внешней грани {111} икосаэдрической малой частицы на начальных этапах ее формирования при  $\eta = 140$  мВ (сканирующая электронная микроскопия).

правильной додекаэдрической структуры, однако замкнутый додекаэдр не сформировался, а обнаружился 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. 1, c). Данный факт свидетельствует о наличии высоких степеней деформации при формировании додекаэдрических малых частиц.

Кроме того, в результате изучения морфологии полученных микрокристаллов серебра был отмечен следующий интересный, на взгляд автора, экспериментальный факт.

Согласно [16], икосаэдрическая малая частица состоит из двадцати слабо искаженных монокристаллических областей тетраэдрической формы. Тетраэдры стыкуются друг с другом по границам типа {111}, которые превращаются внутри малой частицы в двойниковые границы, при этом отдельный тетраэдр является плотноупакованным элементом ГЦК-структуры. Однако при визуализации с помощью сканирующего электронного микроскопа внешней грани {111} икосаэдрической малой

частицы на начальных этапах ее формирования было отмечено наличие неоднородной поверхности (рис. 5, d). Можно предположить, что структура отдельно взятого тетраэдра не является бездефектной слабо искаженной монокристаллической областью, а содержит три плоскости двойникования, перпендикулярные внешней грани икосаэдрической малой частицы и расположенные под углом  $120^\circ$  друг к другу. Этот факт также свидетельствует в пользу того, что центр грани икосаэдра может провоцировать перестройку исходной икосаэдрической структуры в додекаэдрическую структуру (центр грани икосаэдра будет вершиной додекаэдра в результате фасетирования икосаэдра как многогранника, двойственного додекаэдру).

#### 4. Заключение

Таким образом, 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. Добиться получения малых частиц правильной додекаэдрической формы без искажения, обусловленных релаксацией полей внутренних напряжений, можно, сместив зону формообразования в область еще более малых размеров. Эксперименты в данном направлении продолжаются в настоящее время.

Автор благодарен В.В. Китаеву за плодотворные обсуждения.

## Список литературы

- [1] С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наук. думка, Киев (1985). 216 с.
- [2] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986). 367 с.
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (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] А.А. Викарчук, И.С. Ясников. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. Изд-во Тольяттинского гос. ун-та, Тольятти (2006). 208 с.
- [6] И.С. Ясников, И.И. Цыбускина. ЖТФ **78**, 11, 130 (2008).
- [7] И.С. Ясников, Ю.Д. Гамбург, П.Э. Прохоров. Электрохимия **46**, 556 (2010).
- [8] И.С. Ясников. Письма в ЖТФ **34**, 21, 83 (2008).
- [9] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. Issendorff. Nature **407**, 60 (2000).
- [10] О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, А.Г. Резков. ФТТ **47**, 376 (2005).
- [11] И.В. Давидов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. ФТТ **47**, 751 (2005).
- [12] А.А. Викарчук, И.С. Ясников. ФТТ **48**, 536 (2006).
- [13] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. Письма в ЖТФ **32**, 19, 1 (2006).
- [14] И.С. Ясников. Письма в ЖТФ **35**, 23, 55 (2009).
- [15] И.С. Ясников. Письма в ЖТФ **36**, 18, 75 (2010).
- [16] S. Ino. J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 941 (1969).