

05

Образование областей с отсутствием двойниковых границ на периферии пентагональных малых частиц электролитического происхождения

© И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет
E-mail: yasnikov@phystech.edu

Поступило в Редакцию 21 ноября 2013 г.

Представлен анализ возможности образования в пентагональных малых частицах электролитического происхождения областей с отсутствием неотъемлемых атрибутов пентагональной симметрии (дисклинаций, двойниковых границ). Высказывается гипотеза, альтернативная имеющимся в литературе данным, о более вероятном возникновении данных областей не в центре, а на периферии пентагональных малых частиц. Приводятся экспериментальные доказательства в пользу высказанной гипотезы.

Малые частицы и микрокристаллы с пентагональной симметрией, содержащие дефекты дисклинационного типа и двойниковые границы, в настоящее время являются предметом интенсивных исследований, которые отражены, в частности в недавно опубликованных обзорах [1,2]. Ранее из энергетических соображений было установлено, что пентагональные малые частицы (ПМЧ) могут сохранять пентагональную симметрию до размеров порядка $0.1 \mu\text{m}$ [3], однако на практике данные объекты были получены с размерами значительно превышающими энергетический предел существования. Как было установлено, это обусловлено наличием целого ряда каналов релаксации упругих напряжений, связанных с дефектами дисклинационного типа, что было рассмотрено и обосновано как теоретически [4], так и экспериментально [5,6].

Одним из каналов релаксации упругой энергии в ПМЧ является возникновение в ее центре области с отсутствием внутри нее пентагональной симметрии (рис. 1, вариант I). Такая конфигурация способна понизить упругую энергию системы и детально анализировалась в работах [4,7]. Поскольку в центре ПМЧ поле упругих напряжений,

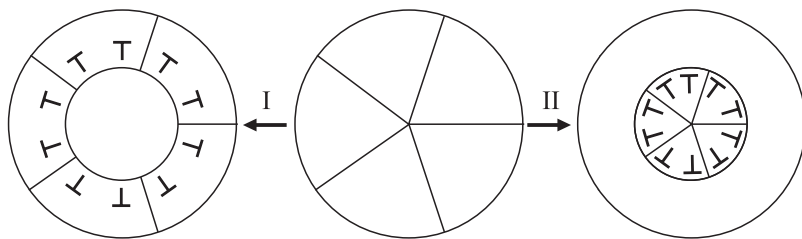


Рис. 1. Возможные варианты образования в области ПМЧ с отсутствием атрибутов пентагональной симметрии (дисклинация и двойниковые границы).

связанное с дефектом дисклинационного типа, достигает максимальных значений, то естественно предположить, что именно в центре ПМЧ возможна рекристаллизация, которая приведет к возникновению области с отсутствием внутри нее неотъемлемых атрибутов пентагональной симметрии — дисклинации и двойниковых границ [4]. Однако, несмотря на указанную в работе [4] энергетическую выгоду такого канала релаксации, он в описанной конфигурации (центр ПМЧ) чрезвычайно редко наблюдается в экспериментах.

Ранее в процессе анализа экспериментальных данных по электроосаждению металлов была предложена модель, которая основывается на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития микросталлов электролитического происхождения определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающих в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов [8]. Данная модель впоследствии получила ряд независимых экспериментальных подтверждений (см., например, [9]). Если принять, что данная модель является справедливой, то именно повышение температуры ПМЧ в процессе ее эволюции инициирует рекристаллизацию в некоторой ее области. Поскольку при повышении температуры малых частиц их плавление всегда начинается именно с поверхности [10], то модификация габитуса ПМЧ тоже должна начинаться именно с поверхности. Вполне естественно предположить, что формирование области с отсутствием неотъемлемых атрибутов пентагональной симметрии (двойниковых границ) произойдет именно на периферии ПМЧ (рис. 1, вариант II) в результате повышения температуры и последующей рекристаллизации поверхностного слоя, а не в ее центре.

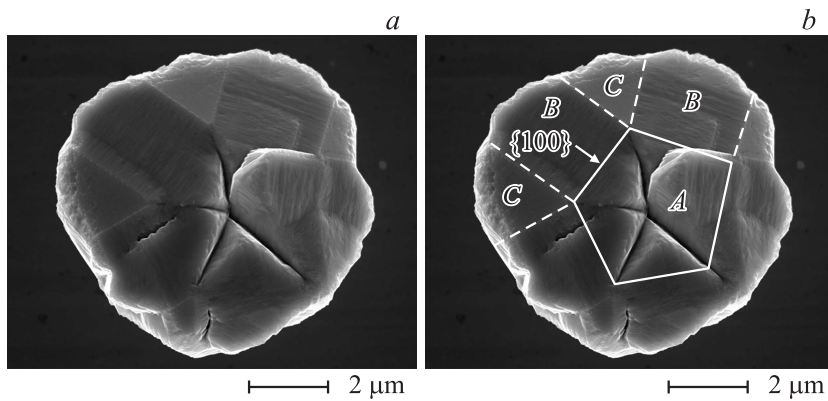


Рис. 2. Строение микрокристалла меди с пентагональной симметрией, у которого отмечено существование на периферии области с отсутствием атрибутов пентагональной симметрии (двойниковых границ).

Для подтверждения данной гипотезы были проведены эксперименты по исследованию морфологии малых частиц и микрокристаллов меди, полученных в процессе электроосаждения. Для получения малых частиц и микрокристаллов меди использовалась методика, которая достаточно подробно изложена в работе [11]. Особенности габитуса полученных объектов выявлялись экспериментально с помощью сканирующей электронной микроскопии (SIGMA фирмы ZEISS).

При этом образование области с отсутствием двойниковых границ на периферии пентагональных микрокристаллов меди было выявлено на образце, который был получен в гальваностатическом режиме электроосаждения на индифферентную подложку из стандартного сернокислого электролита в течение времени $\tau \sim 3$ h при плотности тока $j = 5$ A/m² и температуре электролита $\sim 20^\circ\text{C}$.

Строение полученных микрокристаллов представлено на рис. 2. Область A по своей сути — это пентагональный микрокристалл с группой симметрии D_{5h} , содержащий дефект дисклинационного типа и пять обрывающихся на нем двойниковых границ, которые разделяют области с ГЦК-решеткой [12]. Если бы рост микрокристалла на этом прекратился, то внешние грани такого пентагонального микрокристалла имели бы индексы Миллера {100}. Однако в процессе рекристаллизации периферии ПМЧ возникла область с отсутствием двойниковых границ и состоящая из двух видов областей: области B, которые сформировали

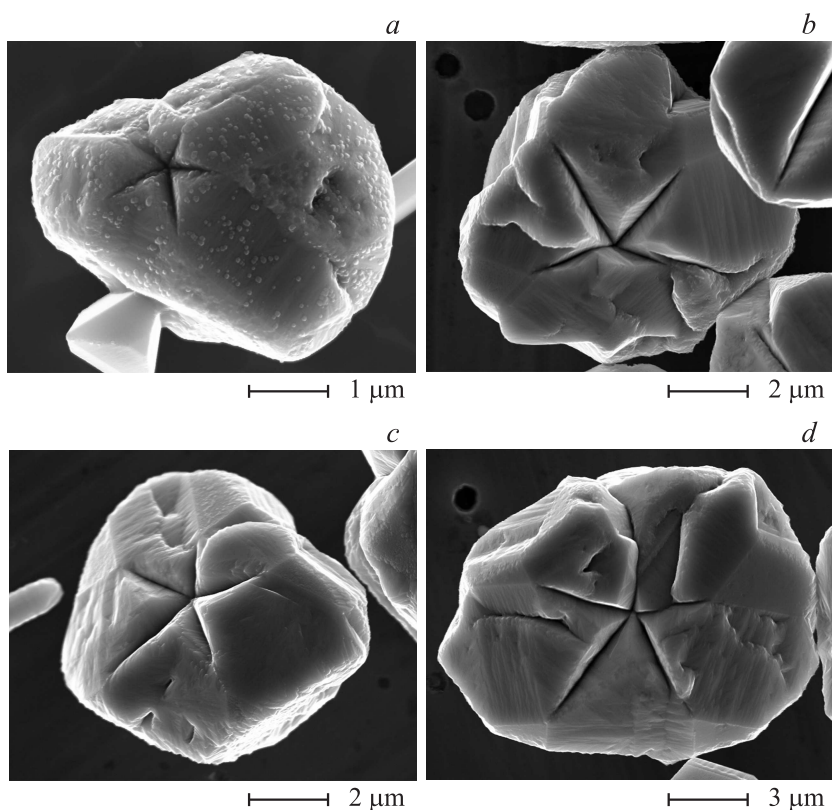


Рис. 3. Многообразие микрокристаллов меди с пентагональной симметрией, у которых отмечено существование на периферии области с отсутствием двойниковых границ (гальваностатический режим электроосаждения, плотность тока $j = 5 \text{ A/m}^2$, время осаждения $\tau \sim 3 \text{ h}$, температура электролита $\sim 20^\circ\text{C}$).

кристаллографическую текстуру параллельно внешним граням $\{100\}$ области *A*, и области *C*, которые представляют собой „клиновидные“ вставки между областями *B*. Выявленная морфология свидетельствует о появлении области с отсутствием двойниковых границ, как неотъемлемого атрибута пентагональной симметрии. Многообразие наблюдаемых микрокристаллов, у которых отмечено существование на периферии области с отсутствием двойниковых границ, представлено на рис. 3.

Стоит отметить, что количество наблюдаемых пентагональных микрокристаллов составляло примерно 10% от общего количества кристаллитов в электролитическом осадке и образование областей с отсутствием атрибутов пентагональной симметрии наблюдалось примерно у половины пентагональных микрокристаллов на их периферии. При этом не было отмечено ни одного случая образования таких областей в центре ПМЧ.

Кроме того, при исследовании морфологии ПМЧ был отмечен факт образования „несплошностей“ вдоль двойниковых границ ПМЧ на ее поверхности (рис. 3). Возможно, появление поверхностных „несплошностей“ обусловлено влиянием электрохимических факторов в процессе эволюции ПМЧ (например, электрохимическое травление).

Для более полной аргументации преимущественности образования областей с отсутствием внутри них дисклинации или двойниковых границ следует учитывать действительные распределения полей внутренних напряжений с учетом масштабного фактора, который меняется в процессе эволюции ПМЧ. Поэтому представленные экспериментальные факты требуют отдельного теоретического анализа.

Вышеприведенные экспериментальные результаты подтверждают возможность формоизменения габитуса микрокристаллов с пентагональной симметрией путем образования областей с отсутствием атрибутов с пентагональной симметрией. Причем альтернативная гипотеза о более вероятном возникновении данной фазы не в центре, а на периферии ПМЧ оказалась состоятельной в силу приведенных экспериментальных фактов.

Автор выражает искреннюю благодарность А.Е. Романову — научному руководителю Мегагранта Министерства образования и науки Российской Федерации № 14.В25.31.0011 (направлению которого отвечает проведенное исследование), за многочисленные и плодотворные дискуссии по трактовке экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] *Romanov A.E., Kolesnikova A.L.* // *Progr. Mat. Sci.* 2009. V. 54. P. 740–769.
- [2] *Hofmeister H.* // *Z. Kristallogr.* 2009. V. 224. P. 528–538.
- [3] *Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J.* // *Cryst. Res. Technol.* 1999. V. 34. P. 1091–1119.

- [4] *Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E., Polonskii I.A.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 167. P. 441–450.
- [5] *Ясников И.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 9. С. 592–596.
- [6] *Романов А.Е., Дорогин Л.М., Колесникова А.Л., Kink I., Ясников И.С., Викарчук А.А.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 4. С. 72–78.
- [7] *Marks L.L., Smith D.J.* // J. Microsc. (Gr. Brit.). 1983. V. 130. P. 249.
- [8] *Викарчук А.А., Ясников И.С.* // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 536–539.
- [9] *Ясников И.С.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 18. С. 75–81.
- [10] *Frenken J. W.M., van der Veen J.F.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 134–137.
- [11] *Ясников И.С., Денисова Д.А.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 3. С. 585–590.
- [12] *de Witt R.* // J. Phys. C: Solid State Physics. 1972. V. 5. P. 529–534.