

Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения

© А.А. Викарчук, А.П. Воленко

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия

E-mail: fti@tltsu.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2004 г.
В окончательной редакции 19 мая 2004 г.)

Показано, что методом электроосаждения можно получить по крайней мере восемь видов кристаллов меди, имеющих одну или шесть осей пентагональной симметрии. Рассмотрены особенности их строения и возможные механизмы образования и роста. Предполагается, что различные пентагональные кристаллы, сформировавшиеся при электрокристаллизации, имеют одну дисклинационную природу.

1. Введение

Частицы с пентагональной симметрией, запрещенной законами классической кристаллографии, интенсивно изучаются на протяжении последних десятилетий. Наиболее полное обобщение результатов исследований, проведенных за последние полвека по структуре и свойствам малых частиц с пентагональной симметрией, представлено в обзорах [1,2]. Обширная библиография данных обзоров однозначно свидетельствует о повышенном интересе к исследованию этих уникальных физических объектов. Микрорекристаллы с пентагональной симметрией в меди были обнаружены в 1957 г. [3]. В настоящее время пятерная симметрия обнаружена практически у всех ГЦК-металлов при различных видах кристаллизации. Однако наибольших размеров такие кристаллы достигают лишь при электролитическом способе их получения [4,5]. В частности, нам удалось получить пентагональные кристаллы размером до 200–300 μm [5].

Имеется два существенно отличающихся подхода к объяснению механизма появления в электроосажденных ГЦК-металлах пентагональных кристаллов: первый предполагает, что рост кристаллов начинается с образования двумерных зародышей, второй — с трехмерных [6,7]. Предложены также модели пентагональных кристаллов, полученных методом напыления, состоящие из неправильных декаэдров [8]. Все эти модели противоречат друг другу и не могут объяснить ряд новых экспериментальных фактов [4,5], в частности, факт существования довольно крупных кристаллов с пятерной симметрией. При создании указанных моделей не использовались дисклинационные представления. В работах [2,9,10] обосновывается эффективность применения дисклинационного подхода для анализа неоднородной упругой деформации в пентагональных малых частицах и при описании их структурно-чувствительных свойств. Показано, что дисклинации являются неотъемлемым атрибутом пятерной симметрии в малых частицах. Однако из энергетических соображений, т.е. независимо от механизма образования, следует, что пентагональные малые частицы (ПМЧ) устойчивы лишь до некоторого критического размера ($\sim 100 \text{ nm}$) [9,10]. Наличие дисклинаций в более крупных пентагональных кристаллах

(иногда на три порядка больше критического), полученных электролитическим осаждением, является дискуссионным.

Задача настоящей работы — исследование происхождения и особенностей внутреннего строения сравнительно крупных пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди и имеющих разнообразную внешнюю форму, с целью обоснования или опровержения идеи о дисклинационной природе таких объектов.

2. Методика эксперимента

Для получения пентагональных кристаллов и медных покрытий и пленок из них использовался обычный сернокислый электролит меднения без добавок, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 90 g/l H_2SO_4 . Осаждение меди проводилось при температуре электролита от 20 до 50°C, в гальваностатическом режиме при $i_c = 0.01\text{--}10 \text{ A/m}^2$, а также в режиме реверсии тока (плотность тока в катодных импульсах $i_c = 1\text{--}3 \text{ A/m}^2$, в анодных $i_a = 0.4\text{--}1 \text{ A/m}^2$). В качестве подложки использовалась полированная нержавеющая сталь с предварительно нанесенным на нее тонким покрытием толщиной около 10 μm из электролитической поликристаллической меди с четко выраженной аксиальной текстурой $\langle 110 \rangle$ либо из ионно-плазменного нитрида титана. Предполагалось, что на подложке первого типа будет реализован слоистый механизм роста из двумерных зародышей. Индифферентная подложка второго типа должна способствовать образованию трехмерных кластеров. С этой же целью электроосаждение меди проводилось на грань (110) монокристалла меди и платиновую подложку.

Для исследования структуры и морфологии поверхности полученных кристаллов и покрытий из них использовалась просвечивающая (ПРЭМ-200, УМВ 100 К), сканирующая (JSM-6500FE, Hitachi S-3500H) электронная микроскопия, электронография (ЭР-100) и металлография (оптические микроскопы МИМ-7, Axiotech).

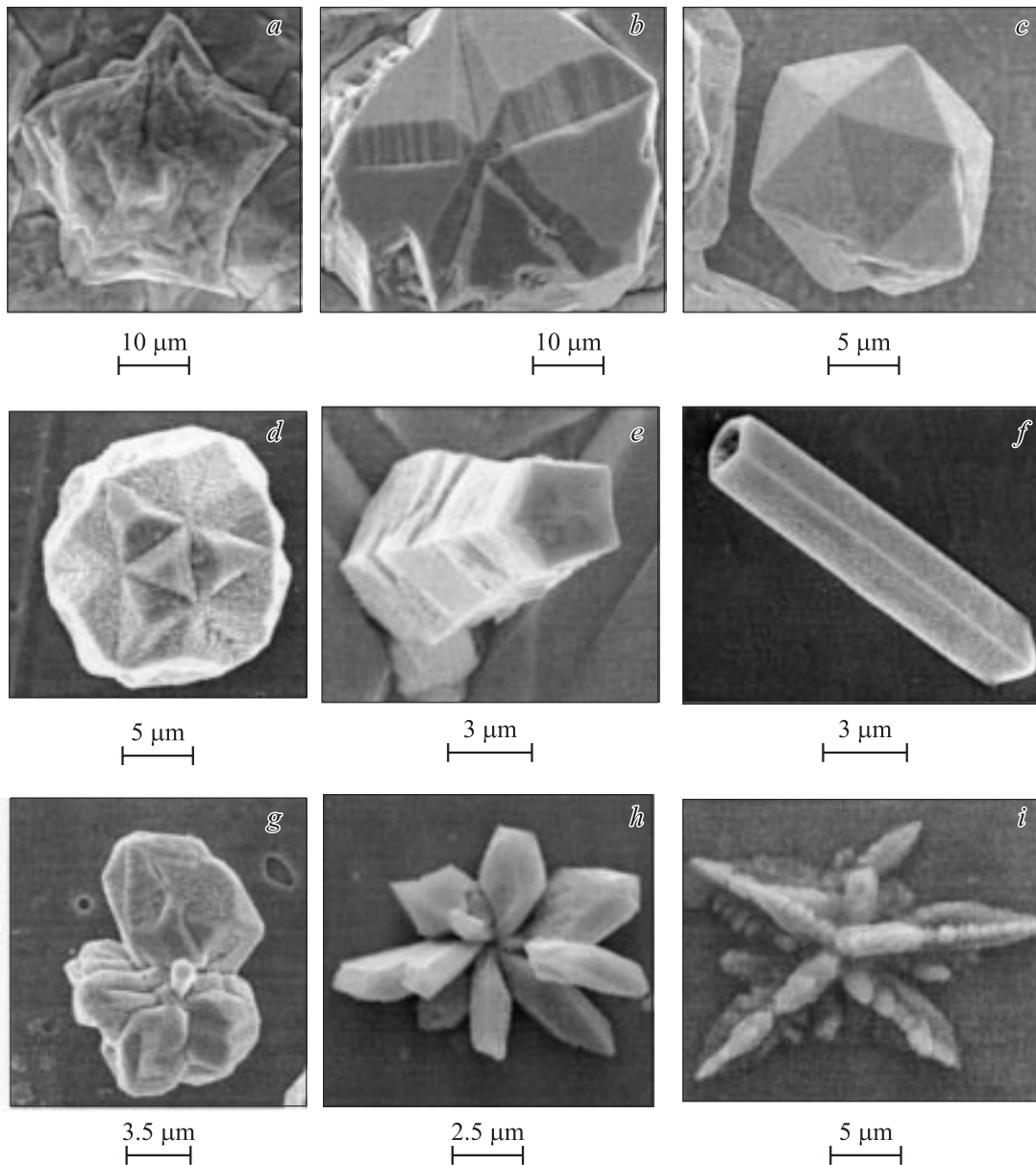


Рис. 1. Многообразие форм кристаллов меди с пентагональной симметрией, полученных методом электроосаждения.

Шлифы из покрытия изготавливались в поперечном направлении со стороны электролита и со стороны подложки.

3. Результаты экспериментов, их обсуждение

Варьируя условия электроосаждения и тип подложки, нам удалось получить пентагональные кристаллы меди с поперечными размерами от 1 до $300 \mu\text{m}$ и разным габитусом. При этом среди полученных объектов было выделено по крайней мере восемь видов пентагональных кристаллов, различающихся между собой внешней формой, размерами и внутренним строением, причем каждый из видов образуется в довольно узком диапа-

зоне плотностей тока и на подложках определенного типа. Большая часть сравнительно крупных пентагональных кристаллов получена методом электроосаждения впервые.

Наблюдаемые пентагональные кристаллы по форме роста и размерам (d — тангенциальное, l — нормальное направление к подложке) можно охарактеризовать следующим образом:

1) конусообразные кристаллы ($l/d \approx 2-5$) (рис. 1, *a*), выросшие из двумерных зародышей, сформировавшихся на атомных плоскостях (110) меди;

2) кристаллы дискообразной формы ($l/d \approx 0.2-0.5$), образовавшиеся на индифферентной подложке предположительно из трехмерных декаэдрических кластеров, имеющие одну ось симметрии 5-го порядка (рис. 1, *b*);

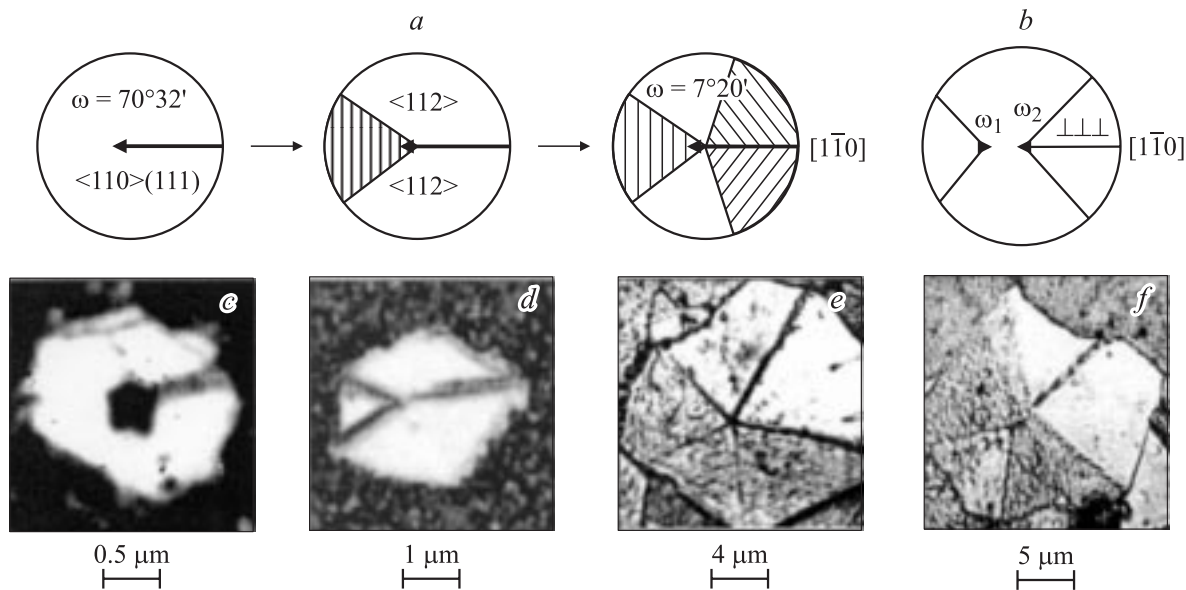


Рис. 2. Схема (а) и дисклинационный механизм образования пентагональных кристаллов из двумерных зародышей (с–е); схема (b) и микрофотография (f) расщепления узла, где сходятся пять двойниковых границ, на два с излучением дислокаций.

3) кристаллы, образовавшиеся из трехмерных икосаэдрических зародышей — кластеров ($l/d \approx 1$), имеющие шесть осей симметрии 5-го порядка в виде бакиболов (рис. 1, c) или звездчатых многогранников (рис. 1, d);

4) нитевидные кристаллы в виде пятигранных призм или „усов“ ($l/d \approx 20-100$), часто образующиеся на дефектах подложки (рис. 1, l);

5) кристаллы в виде пентагональных трубок ($l/d \approx 20-100$) (рис. 1, f), пентагональных „гаек“ ($l/d \approx 1$) с полостью внутри;

6) пятилепестковые конфигурации ($l/d \approx 1$) (рис. 1, g), соорганизованные вокруг пентагональной призмы, предположительно образовавшиеся с декаэдрических частиц;

7) кристаллы — „ежи“ ($l/d \approx 1$), сформировавшиеся, вероятно, из икосаэдрических зародышей — кластеров (рис. 1, h) (многолепестковые конфигурации);

8) дендриты с пятерной симметрией ($l/d \approx 0.2-0.5$) (рис. 1, i), образующиеся при сравнительно высокой плотности тока (скорости роста).

Мы предполагаем, что все эти кристаллы сформировались из одного центра кристаллизации, имеют одну или шесть осей симметрии пятого порядка. Для них характерно наличие двойниковых субграниц раздела и некой генетической причины, способствующей самоорганизации кристалла в процессе роста. Рассмотрим подробнее особенности строения и возможные механизмы образования первых пяти видов пентагональных кристаллов.

Кристаллы конусообразной формы (рис. 1, a), имеющие пятерную симметрию, вырастают из двумерных кристаллических зародышей, образовавшихся на атомных плоскостях $\{110\}$ монокристалла меди или на поликристаллическом медном покрытии с текстурой $\langle 110 \rangle$; они вытянуты вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Электроно-

граммы свидетельствуют о том, что границы раздела секторов в таком кристалле двойниковые, причем четыре из них перпендикулярны к плоскости (110) , а одна наклонена к ней под углом $35^\circ 16'$ [4,11]. Модель образования таких кристаллов более подробно описана в работе [4] и заключается в следующем: на атомной плоскости $\{110\}$ кристаллов меди из двумерных зародышей формируется микрокристалл, содержащий оборванную и наклоненную к подложке двойниковую границу типа $\langle 110 \rangle (111)$, имеющую ростовое происхождение и эквивалентную по своему упругому полю напряжений частичной дисклинации мощностью $\omega = 70^\circ 32'$ (рис. 2, a). В процессе роста кристалла с частичной дисклинацией создаются энергетические и кинетические предпосылки [4,11] для двойникования по двум плоскостям $\{111\}$, перпендикулярным к плоскости (110) , при этом часть упругой энергии релаксирует. Двойникование приводит к переориентации незаштрихованной части кристалла (рис. 2, a) и создает условия для дальнейшего двойникования еще по двум плоскостям $\{111\}$. При этом кристалл разбивается на пять секторов, разделенных двойниковыми границами, сходящимися на 7° частичной дисклинации. Одна из границ имеет ростовое происхождение, она наклонена к плоскости подложки, а четыре другие границы раздела образуются деформационным путем в процессе последующего роста кристалла. Они перпендикулярны подложке. Реализуется энергетически оправданная схема преобразования 70° частичной дисклинации в 7° с обрывающимися на ней пятью двойниковыми границами ($E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$) [12]. Этот механизм подтверждается микрофотографиями (рис. 2, c–e), сделанными с разных кристаллов и демонстрирующими этапы такого преобразования.

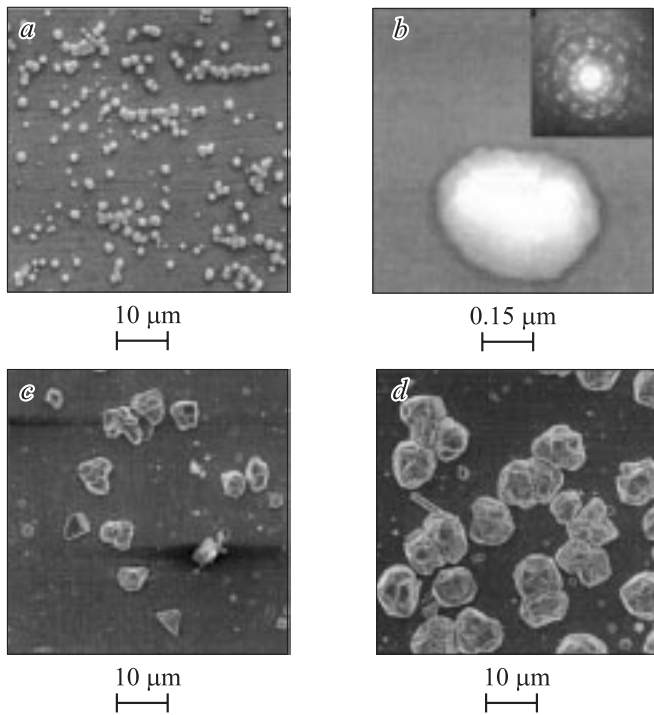


Рис. 3. Кинетика роста пентагональных кристаллов из некристаллических островков на индифферентной подложке.

Убедительным экспериментальным доказательством дисклинационного происхождения пентагонального кристалла при его росте в процессе электрокристаллизации является обнаруженное нами расщепление узла, где сходятся пять двойниковых границ, на два (рис. 2, *f*). Энергия дисклинации в кристалле зависит от его размера R и вектора Франка ω ($E \sim \omega^2 R^2$), поэтому энергетически выгодно расщепление 7° частичной дисклинации ($\omega = 7^\circ 20'$) на две ($\omega^2 > \omega_1^2 + \omega_2^2$) с излучением по одной из границ раздела $\{111\}\langle 110 \rangle$ дислокаций (рис. 2, *b*). При расщеплении исходной дисклинации продукты деления оказываются эффективно ближе к свободной поверхности кристалла. Смещение оси частичной дисклинации требует излучения дислокаций и приводит к уменьшению длины двойниковых границ, а в итоге — к снижению упругой энергии системы. Появление пентагональной ямки травления на периферии оборванной двойниковой границы и поэтапный характер двойникования в микрокристалле также свидетельствуют о наличии там высокоэнергетического дефекта 7° частичной дисклинации (рис. 2, *c, d*).

Все остальные виды пентагональных кристаллов (рис. 1, *b-i*) получены нами на бесструктурных, индифферентных подложках путем варьирования перенапряжения на катоде η , которое при электрокристаллизации характеризует отклонение потенциала катода φ от его равновесного значения φ_0 ($\eta = \varphi - \varphi_0$). Электронно-микроскопические исследования показывают (рис. 3), что рост кристаллов на таких подложках всегда начинается из сферических или полусферических островков

роста, имеющих некристаллическое строение (рис. 3, *b*) и хорошо наблюдаемых на микрофотографиях при размерах более 100 nm [5]. При достижении некоторого критического размера ($0.5\text{--}1.5 \mu\text{m}$) островки роста приобретают огранку и превращаются в микрокристаллы (рис. 3, *c*), имеющие разнообразную внешнюю форму (габитус). В процессе роста размеров порядка $3\text{--}5 \mu\text{m}$ преимущественное развитие получают лишь микрокристаллы, имеющие икосаэдрическую, декаэдрическую или форму звездообразных многогранников, содержащие внутри двойниковые границы раздела (рис. 3, *d*). В итоге из сферических островков роста, а затем из разнообразных микрокристаллов вырастает два типа пентагональных кристаллов, имеющих одну и шесть осей симметрии 5-го порядка (рис. 1, *b, c, d*).

Рассмотрим подробнее возможный механизм образования медных пентагональных кристаллов с одной осью симметрии пятого порядка (рис. 1, *b*). Предполагаем, что при низких перенапряжениях ($\eta = 10^{-3} \text{ V}$) на индифферентной подложке вначале образуются трехмерные кластеры, имеющие декаэдрическое расположение атомов (рис. 4, *a*). В настоящее время доказано, что более устойчивы, чем обычные кристаллические зародыши, причем при малых размерах энергетически выгодной для них является сферическая форма [2]. В нашем случае из трехмерных декаэдрических кластеров формируются островки роста сферической формы, имеющие некристаллическое расположение атомов (рис. 4, *a, b*). На следующем этапе роста в островке происходит перегруппировка атомов из некристаллической декаэдрической структуры в кристаллическую с образованием дефекта кристаллического строения в виде дисклинации мощностью $\pi/3$ (рис. 4, *c*). Этому способствуют сравнительно малая энергия дисклинации в кристаллах размером менее $0.1 \mu\text{m}$, высокое внутреннее давление за счет поверхностного напряжения и малого радиуса островка, а также уменьшение поверхностной энергии за счет появления у островка огранки.

При увеличении размеров микрокристаллов до $1\text{--}3 \mu\text{m}$ упругая энергия, связанная с дефектом, релаксирует путем последовательного двойникования. При этом дисклинация мощностью $\omega = \pi/3$ преобразуется в частичную дисклинацию в $7^\circ 20'$ и пять обрывающихся на ней двойниковых границ (это энергетически оправдано, так как $E_{60} > E_7 + 5\gamma_{111}$), ни одна из которых особо не выделена (рис. 4, *d*). Схема образования и роста из декаэдрического кластера совершенного пентагонального кристалла с одной осью симметрии пятого порядка (рис. 1, *b*) при низких перенапряжениях показана на рис. 4, *a-d*. Наличие входящих углов на двойниковых границах (рис. 1, *b*) способствует более интенсивному росту пентагональных кристаллов по сравнению с любыми другими и образованию из них правильных декаэдрических дисков.

Если увеличить перенапряжения на катоде до $5 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, то в растущих медных кристаллах будут

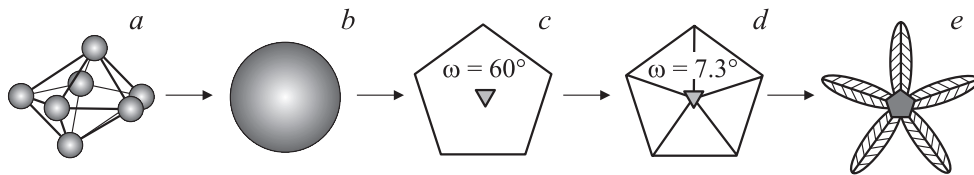


Рис. 4. Схема преобразования некристаллического островка в пентагональный кристалл, имеющий одну ось симметрии пятого порядка.

наблюдаться отклонения от декаэдрической формы. В этих условиях преимущественный рост получают участки, растущие вдоль двойниковых границ и осей пятого порядка. Таким путем из микрокристалла в виде декаэдра, имеющего размер порядка $1\ \mu\text{m}$, вырастает пятилепестковое образование размером $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *l*). Каждый лепесток содержит двойниковую границу, но все они соорганизованы вокруг одного общего центра кристаллизации в виде пентагональной призмы (рис. 1, *g*). При еще более высоких перенапряжениях ($\eta \approx 10^{-2}\ \text{V}$) возможно образование дендритов, имеющих также пятерную симметрию (рис. 1, *i*).

Иногда в экспериментах можно наблюдать отдельные нитевидные пентагональные кристаллы в виде пятигранных усов или призм, вытянутых вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Как правило, они огранены сверху пятью октаэдрическими плоскостями, сходящимися на оси симметрии (рис. 1, *e*). Длина кристаллов при поперечном размере $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ достигает десятков μm , а их рост происходит дискретным последовательным присоединением к кристаллу пентагональных слоев („террас“), растущих параллельно подложке, особенно хорошо наблюдаемых при исследовании призм (рис. 1, *e*). Координированность нарастания „террас“ и сохранение направления роста говорят о внутренней согласованности в отложении слоев, их структурной связи, о наличии генетической причины такого роста. Вероятно, такой причиной также является частичная дисклинация мощностью $\omega = 7^\circ 20'$ и пять обрывающихся на ней двойниковых границ.

Кроме усов и призм нами были обнаружены медные пентагональные трубки ($l/d \approx 20\text{--}100$), сформировавшиеся при электроосаждении меди (рис. 1, *f*), и их разновидности — пентагональные „гайки“ ($l/d \approx 1$), содержащие внутри полость. Появление полости внутри нитевидного кристалла было предсказано ранее на основе дисклинационных представлений о их строении в работе [13].

Следовательно, предложенную схему (рис. 4) можно использовать для объяснения факта формирования в процессе электрокристаллизации меди пентагональных кристаллов типов 2, 4, 5, 6 и 8 (рис. 1, *b, e, f, g, i*), имеющих одну ось симметрии пятого порядка.

Еще более энергетически оправданным является образование при электрокристаллизации на индифферентной подложке трехмерных зародышей в виде икосаэдрических кластеров [2,9]. Вероятно, именно из них формиру-

ются в дальнейшем пентагональные кристаллы с шестью осями симметрии пятого порядка в виде бакиболов (рис. 1, *c*), звездчатых многогранников (рис. 1, *d*), а при более высоких перенапряжениях — кристаллов в виде „ежей“ (рис. 1, *h*). На поперечном шлифе бакибола и звездчатого многогранника (рис. 1, *c, d*) наблюдается десять двойниковых границ, сходящихся в одном узле. При травлении шлифа в центре таких кристаллов появляется пентагональная ямка, свидетельствующая о возможном присутствии там дисклинации [5].

Согласно работе [9], в растущих икосаэдрических частицах в виде бакиболов и многогранников (рис. 1, *c, d*) для сохранения сплошности материала и устранения дефицита угла необходимо введение шести частичных дисклинаций или так называемой дисклинации Маркса–Иоффе мощностью $k = 0.12$ [14]. Шесть осей симметрии пятого порядка, соответственно двенадцать выходов дисклинаций на поверхность пентагонального кристалла (рис. 1, *c, d*), являются активными участками роста. Поскольку кристалл находится на подложке, то на практике, особенно при повышенных перенапряжениях, реализуются не все направления роста, и мы наблюдаем „ежи“, состоящие из 7–10 радиальных фрагментов, соорганизованных вокруг одного центра роста (рис. 1, *h*). Каждый фрагмент содержит двойниковую границу и вытянут вдоль направления двойникования $\langle 112 \rangle$, которое в ГЦК-металлах является и направлением преимущественного роста.

Если дисклинационное происхождение всех восьми видов пентагональных кристаллов не вызывает сомнения, а модели их роста из двумерных зародышей и декаэдрических кластеров имеют право на существование, то механизм роста при электрокристаллизации кристаллов, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка, до сих пор не ясен.

Дальнейшее исследование кристаллов, имеющих пентагональные оси симметрии, позволит решить ряд вопросов теории прочности и пластичности, например изучить влияние одиночных дисклинаций на свойства твердых тел, проверить теоретические модели релаксации упругой энергии, связанной с дисклинациями, выявить механизмы образования и роста таких кристаллов, разработать технологии их выращивания и получить покрытия из них.

Кристаллы с пятерной симметрией обладают специфическими свойствами. В них нарушен дальний порядок.

Они содержат дисклинации и двойниковые границы раздела. В них запрещено трансляционное скольжение дислокаций, четко выражена текстура и соответственно анизотропия свойств. Можно предположить, что покрытия, пленки и фольги из таких кристаллов в силу специфических особенностей их строения будут также обладать необычными свойствами. Поэтому изучение экзотических пентагональных кристаллов и квазикристаллических структур сейчас весьма актуально и представляет не только чисто научный, но и практический интерес, поскольку открывает новые возможности для создания материалов с уникальными свойствами. В частности, пентагональные кристаллы в виде трубок, „ежей“, дендритов (рис. 1, *f, h, i*), имеющие развитую свободную поверхность, можно использовать для изготовления фильтров очистки крови, сосудов для хранения сжиженного газа, катализаторов и т. п.

Список литературы

- [1] H. Hofmeister. *Crystal Research Technology* **33**, 1, 3 (1998).
- [2] V.G. Gryaznov, I. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, I. Urban. *Crystal Research Technology* **34**, 9, 1091 (1991).
- [3] J. Segall. *J. Metals* **9**, 50 (1957).
- [4] А.А. Викарчук, А.Ю. Крылов. Тр. XXXVI Междунар. конф. „Актуальные проблемы прочности“. Витебск (2000). Т. 2. С. 458.
- [5] А.А. Викарчук, А.П. Воленко, И.С. Ясников. *Техника машиностроения* **3**, 29 (2003).
- [6] Н.А. Пангаров. *Рост кристаллов* **10**, 71 (1974).
- [7] M. Froment, C. Mourin. *J. Microscope* **7**, 39 (1968).
- [8] S. Ino, S. Ogawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **22**, 1365 (1967).
- [9] В.Г. Грязнов, А.М. Капрелов, А.Е. Романов. *Дисклинации и ротационная деформация твердых тел*. Изд-во ФТИ, Л. (1986). С. 47.
- [10] В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. *Континуальная теория дефектов*. Изд-во ЛГУ, Л. (1986). 232 с.
- [11] А.А. Викарчук. *Техника машиностроения* **1**, 42 (2002).
- [12] R. de Wit. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **5**, 529 (1972).
- [13] A.E. Romanov, L.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghaus, N.I. Vitrykhovski. *J. Cryst. Growth* **129**, 3, 691 (1993).
- [14] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, L.A. Polonskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **167**, 2, 441 (1991).