

06;12

Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения

© И.С. Ясников, А.А. Викарчук, Д.А. Денисова, Н.Н. Грызунова, И.И. Цыбускина

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия
e-mail: yasn@infopac.ru

(Поступило в Редакцию 20 декабря 2006 г.)

Показано, что методом электроосаждения можно получить полые металлические наночастицы с пентагональной симметрией с уникальными свойствами. Предполагается, что эту методику можно использовать для получения принципиально новых наноматериалов в виде пленок, покрытий и порошков, а также при создании наночипов.

PACS: 61.46.-w, 81.15.Pq, 82.45.Qr

Проведенные ранее эксперименты [1,2] показали, что при определенных условиях образование пентагональных кристаллов на индифферентной подложке при электроосаждении металлов происходит по схеме: трехмерный кластер (с икосаэдрическим или декаэдрическим расположением атомов) → некристаллический сферический островок роста → микрокристаллы с дисклинациями → кристаллические образования с пентагональной симметрией → покрытия, пленки и массивные материалы из них. При этом были получены пентагональные кристаллы меди разного габитуса с поперечным размером от 100 nm до 300 μm в виде конусов, дисков, бакеболов, звездчатых многогранников, призм, стержней, трубок, и имеющие одну или шесть осей симметрии пятого порядка [1,2].

Кристаллы с пентагональной симметрией обладают специфическими свойствами [1,2]. В них нарушен дальний порядок. Они содержат дисклинации и двойниковые границы раздела. В них нарушено 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, которые и определяют их практическое применение.

Известно, что высокая концентрация двойниковых границ, характерная для материалов, состоящих из пентагональных кристаллов (рис. 1, *a*), должна придать им высокую твердость. Однако исследования материалов, состоящих из пентагональных кристаллов размером в десятки μm (рис. 1, *a*), показывает незначительное увеличение их прочностных характеристик. Данный факт — прямое следствие строения пентагонального микрокристалла (рис. 1, *b*), который является по сути „смешанной“ структурой. Например, в пентагональном кристалле икосаэдрического габитуса для атомов, расположенных на осях симметрии икосаэдра, характерно отсутствие кристаллической структуры и дальнего порядка (атомы расположены на оси симметрии пятого порядка, запрещенной законами классической кристаллографии);

для атомов, лежащих вблизи плоскостей двойникования, характерна локальная гексагональная плотноупакованная решетка, а отдельные сектора икосаэдра имеют локальную гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку (рис. 1, *c*) [3]. Оценки показывают, что нарушение дальнего порядка (характерного для кристаллического состояния) имеет место в объеме, который занимает не более 5% от общего объема кристалла. Следовательно, физико-механические свойства крупных пентагональных кристаллов из-за большой доли кристаллической составляющей не должны существенно отличаться от свойств обычного ГЦК-кристалла. Повысить влияние пятерной симметрии на свойства кристалла можно только ограничением размеров самого кристалла до наномасштабного уровня. Специфичность свойств наночастиц в основном определяется тем, что число поверхностных атомов сравнимо с их общим количеством и, как следствие, физические свойства массивных веществ существенно отличаются от свойств тех же веществ в области наноразмеров.

Объединение свойств наночастиц и пятерной симметрии будет способствовать проявлению уникальных, а иногда и аномальных свойств металлических пентагональных наночастиц как за счет размерного фактора и развитой поверхности, так и за счет некристаллической структуры. Развитая поверхность будет способствовать повышенной каталитической активности пентагональных наночастиц, а наличие пятерной симметрии приведет к явно выраженной анизотропии свойств и появлению в частицах дефектов дисклинационного типа.

Авторами начаты работы по исследованию свойств пентагональных металлических наночастиц, полученных методом электроосаждения меди на индифферентных подложках [4]. Для получения пентагональных металлических наночастиц использовался стандартный сернокислый электролит без добавок. Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.01–1 mA/cm² и температуре электролита 15–40°C. Время осаждения подбиралось экспериментально в зависимости от типа подложки и плотности

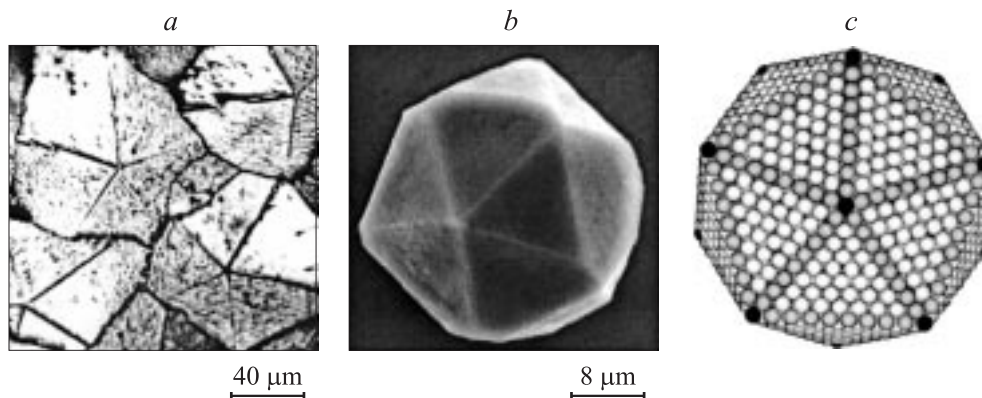


Рис. 1. Покрытие, состоящее из пентагональных микрокристаллов меди (*a*); пентагональный микрокристалл меди икосаэдрического габитуса (*b*) и схема его строения (*c*) [3]; *a* — металлография, шлиф со стороны подложки; *b* — сканирующая электронная микроскопия.

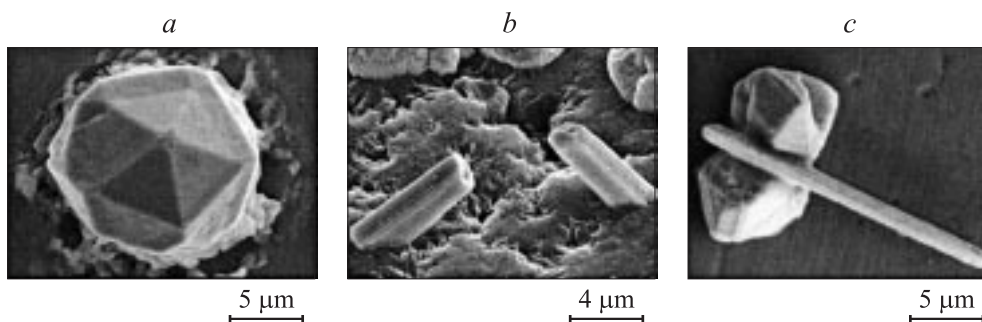


Рис. 2. Образования с пентагональной симметрией на подложках из ниобия (*a*), графита (*b*) и титана (*c*) (сканирующая электронная микроскопия).

тока. Исследование структуры пентагональных металлических микро- и наночастиц проводилось с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии.

К настоящему времени получены пентагональные частицы и микрокристаллы на индифферентных подложках различного химического состава (ниобий, графит, титан) [5]. На подложке из ниобия все полученные пентагональные образования имели сложную многогранную или шарообразную форму (рис. 2, *a*). На подложке из графита в основном получают пентагональные кристаллы нитевидной формы (рис. 2, *b*). На подложке из титана в зависимости от режимов осаждения получены осадки, состоящие из смеси нитевидных и шарообразных пентагональных кристаллов (рис. 2, *c*). Ограничение размеров кристаллов до наномасштабного уровня проводилось путем уменьшения времени электроосаждения. Именно таким образом были получены пентагональные наночастицы.

Однако существует альтернативный путь перехода металлического материала, состоящего из пентагональных образований, к наносостоянию. По рекомендации IUPAC наноструктурными принято считать материалы, основные размеры которых не превышают 100 nm, по крайней мере в одном направлении. При этом для сферической частицы размером ~ 100 nm, полученной методом элек-

троосаждения, это приблизительно соответствует тому, что на поверхности вещества оказывается около 1% атомов от их общего количества (рис. 3). Именно данную долю поверхностных атомов условно принимают за верхний предел, при котором частица еще проявляет наносвойства. Однако расчеты показывают, что, если у частицы внутри полость, то даже при размерах порядка $1 \mu\text{m}$ на поверхности также располагается около 1% атомов (рис. 3). Следовательно, использование микрочастиц и микротрубок с полостью внутри дает такой же эффект по свойствам, как у обычных наночастиц. Это позволяет применять при создании наноматериалов вместо наночастиц микрочастицы и микротрубки с полостью внутри, что значительно облегчает задачу создания новых материалов с заданными свойствами.

Формирование полостей в нитевидных пентагональных кристаллах впервые было теоретически предсказано на основании дисклинационных представлений в монографии [6]. Авторами впервые были получены медные пентагональные нитевидные микрокристаллы, в том числе нано- и микротрубки с полостью внутри (рис. 4, *a*). Теоретическое обоснование наблюдавшегося на практике возникновения полости в нитевидных пентагональных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка и выросших в процессе электрокристаллизации

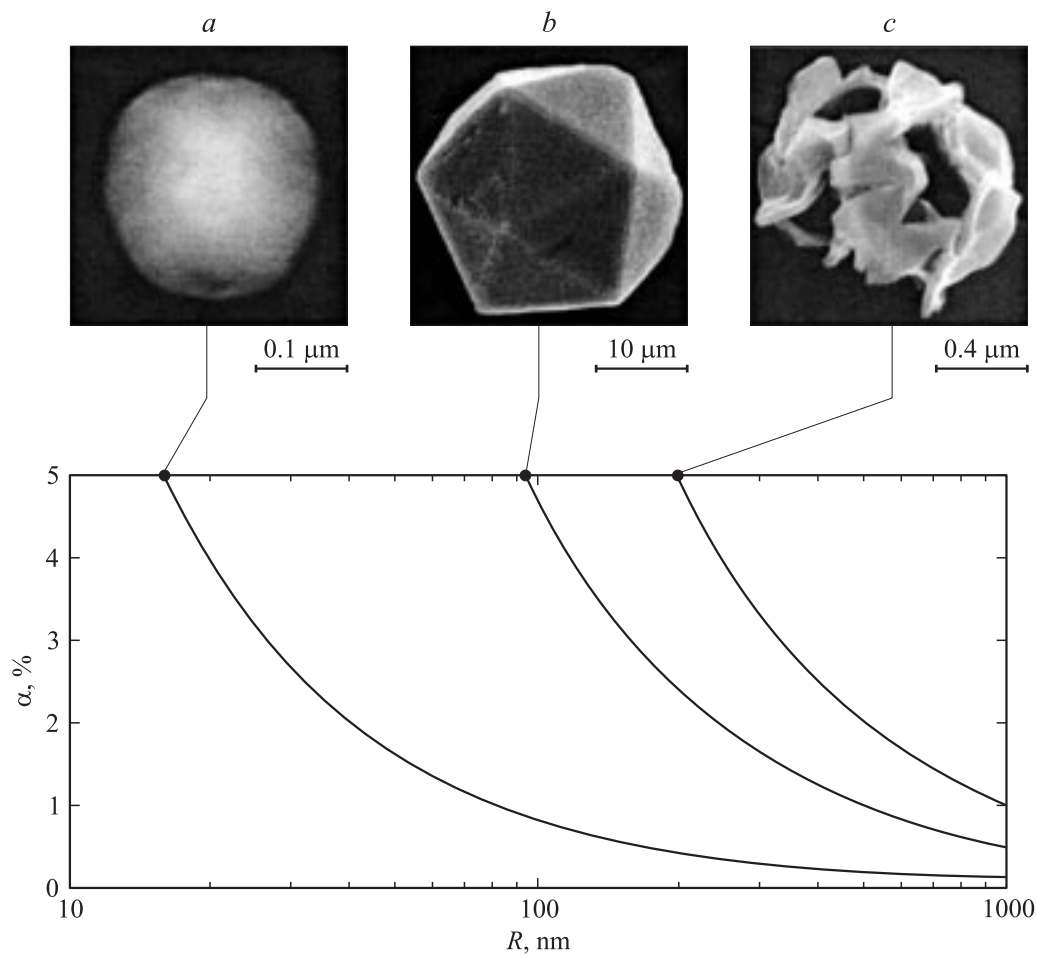


Рис. 3. Графики зависимостей доли поверхностных атомов α от размеров частицы R для сферической частицы (*a*), икосаэдрической частицы без полости (*b*) и с полостью внутри (*c*).

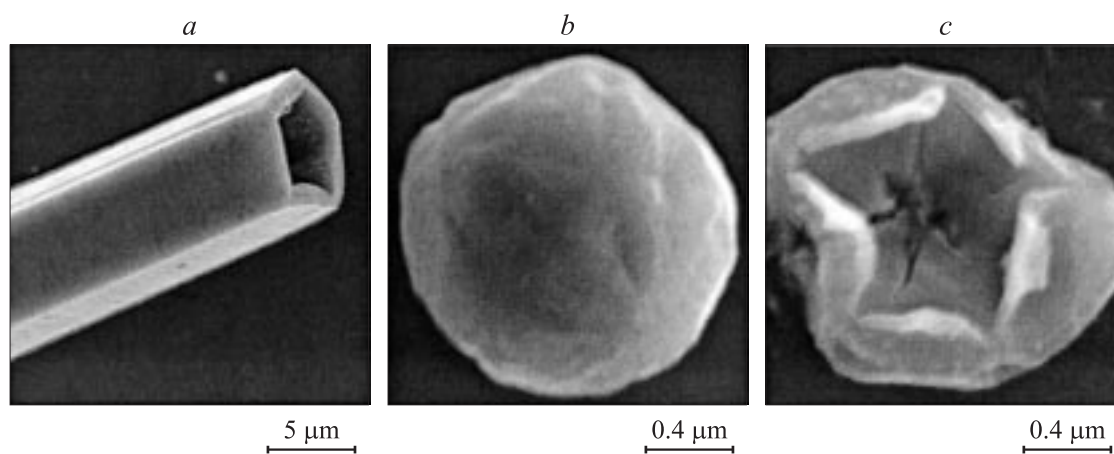


Рис. 4. Нитевидный пентагональный микрокристалл с полостью внутри (*a*) и пентагональная наночастица до (*b*) и после (*c*) химического травления ее поверхности.

меди, было предложено в работах [7,8]. В нитевидных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, полость выходит на поверхность, и за ней легко наблюдать с помощью средств электронной микроско-

пии (рис. 4, *a*). Выявление полости в малых частицах и микрокристаллах, имеющих шесть осей пятого порядка (рис. 4, *b*), требовало введения новой экспериментальной методики на основе разрушающих методов контроля.

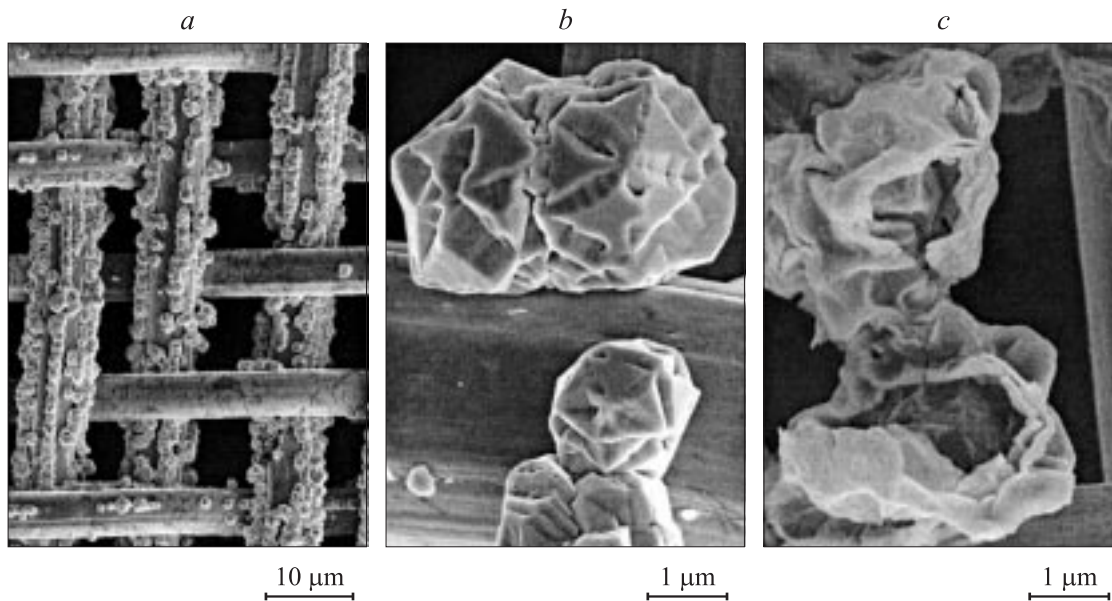


Рис. 5. Сеточный адсорбционный фильтр (*a*) с нанесенными на него пентагональными наночастицами до (*b*) и после (*c*) химического травления их поверхности.

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение существования полостей в малых частицах и микрокристаллах с шестью осями симметрии пятого порядка было представлено в работе [9]. Согласно дисклинационным представлениям, пентагональная частица с полостью внутри содержит дисклинацию — мощный источник внутренних дальнедействующих полей напряжений. В данной работе с помощью специальных приемов утоньшения оболочки путем химического травления, вскрывались полости в пентагональных частицах (рис. 4, *c*) и тем самым скачкообразно увеличивалась площадь их поверхности, а значит — каталитическая активность и адсорбционная способность. Кроме того, было отчетливо визуализировано наличие полостей в малых частицах (рис. 4, *c*). Вскрытия полостей в икосаэдрических малых частицах можно добиться также путем нагревания частиц, электрорастворением их оболочки на конечной стадии электрокристаллизации, а также простым увеличением размеров частиц. В последнем случае из-за квадратичной зависимости упругой энергии, связанной с дисклинацией, от размера частицы резко возрастают (вплоть до предела прочности) внутренние напряжения, и частица разрушается.

Данные предпосылки легли в основу новых исследований с целью разработки принципиально нового адсорбционного фильтра, покрытого наночастицами. На данном этапе экспериментов удалось получить сетку с достаточно равномерным покрытием из пентагональных полых частиц преимущественно икосаэдрического габитуса (рис. 5, *a, b*). Высокая активность поверхностных атомов во вскрытых пентагональных частицах (рис. 5, *c*) и проявление ими фактически наносвойств позволяют проводить фильтрацию жидких и газообразных сред на наноуровне. Это определит широкий спектр применения

данного фильтра в медицине (для очистки физиологических жидкостей) и технике. Работы в данном направлении продолжают в настоящее время.

Таким образом, идею создания принципиально новых металлических наноматериалов можно реализовать, если использовать металлические пентагональные микротрубки и наночастицы с полостью внутри.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный грант № 07-03-97626) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты № 02.513.11.3038 и 02.513.11.3084).

Список литературы

- [1] Викарчук А.А., Воленко А.П. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 339.
- [2] Викарчук А.А., Ясников И.С. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 536.
- [3] Wang Y., Teitel S., Dellago Ch. // J. of Chem. Phys. 2005. Vol. 122. P. 214 722.
- [4] Денисова Д.А., Дорогов М.В., Викарчук А.А. // Тез. докл. XVI Междунар. конф. „Физика прочности и пластичности материалов“. Самара, 2006. С. 232.
- [5] Денисова Д.А., Цыбускина И.И., Викарчук А.А. // Тез. докл. XVI Междунар. конф. „Физика прочности и пластичности материалов“. Самара, 2006. С. 231.
- [6] Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 224 с.
- [7] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Изв. РАН. Сер. физическая. 2005. Т. 69. С. 1378.
- [8] Ясников И.С., Викарчук А.А. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1352.
- [9] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 46.