Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 9, с. 592 – 596

К вопросу о раскрытии сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах электролитического происхождения

И. С. Ясников[1)]

Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 11 марта 2013 г.
После переработки 25 марта 2013 г.

В работе представлены экспериментальные доказательства возможности раскрытия сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах, который ранее рассматривался в литературе как маловероятный канал релаксации упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа. Обсуждается взаимосвязь критического размера пентагональной малой частицы и угла раскрытия сектора, при которых возникает вероятность реализации данного канала релаксации упругих напряжений.

DOI: 10.7868/S0370274X13090026

Наиболее важным фактором стабильности малых частиц с пентагональной симметрией [1, 2] является образование дефектов, наличие которых позволяет различными способами релаксировать полям упругих напряжений связанных с дефектом дисклинационного типа [3, 4]. При описании данных процессов особая роль отводится подходу, базисом которого является теория дисклинаций [5–7].

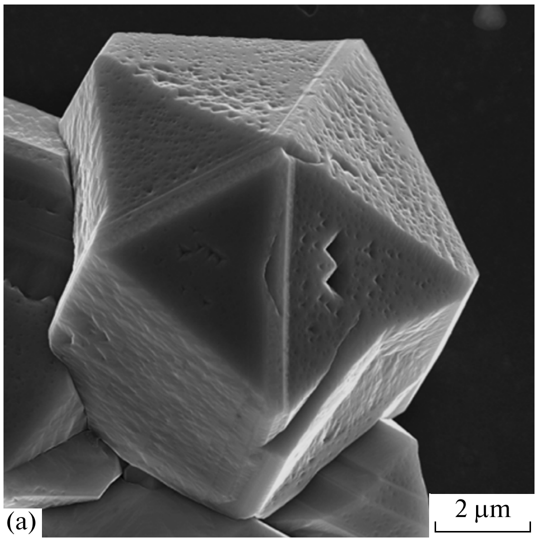
Автору настоящей работы в процессе дискуссий приходилось сталкиваться с мнением о том, что введение концепции существования ротационных мод деформации в твердом теле (т.е. дисклинаций) является избыточным и, как следствие, эволюцию дефектной структуры твердого тела можно описывать, опираясь исключительно на трансляционные моды деформации (т.е. дислокации). В данной ситуации демонстрация новых экспериментальных фактов, свидетельствующих в пользу эффективности дисклинационного подхода [5–7], несомненно, является важной для оппонирования такого альтернативного мнения.

Проведенные в последнее время эксперименты по управляемому формоизменению габитуса малых частиц и микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения серебра [8] и меди [9, 10] путем целенаправленного изменения химического состава стандартных электролитов, выявили ряд интересных особенностей модификации их габитуса. Последние были связаны в том числе и с релаксацией полей упругих напряжений при изменении объемной упругой энергии дефекта дисклинационного типа. Образование открытого сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах, которое было выявлено в данных экспериментах, является наиболее эффектной демонстрацией такой модификации габитуса. Обсуждению данного явления и посвящена настоящая работа.

Для получения электроосажденных малых частиц и микрокристаллов меди и серебра использовались стандартные методики, которые достаточно подробно изложены в работах [8–10]. Применение методик ингибирования роста граней с определенной кристаллографической ориентацией приводило в процессе эволюции малых частиц к формоизменению их габитуса, которое и выявлялось экспериментально с помощью сканирующей электронной микроскопии (LEO 1455 VP и SIGMA фирмы ZEISS).

В основе многих механизмов образования пентагональных малых частиц электролитического происхождения [11] лежит энергетически выгодное преобразование 70-градусной частичной дисклинации в 7-градусную и пять обрывающихся на ней двойниковых границ, которое было теоретически обосновано в работе [12]. Поскольку идеальный входящий угол на двойниковых границах составляет 70.53°, при множественном двойниковании в пентагональных малых частицах ГЦК-металлов возникает дефицит угла в 7.35°. Устранение этого дефицита ("замыкание" сектора) может приводить как к незначительному локальному отклонению разориентации двойниковых границ от идеальной [13], так и к локальным неоднородным деформациям в отдельных ГЦК-секторах

[1)]e-mail: kart2001@rambler.ru



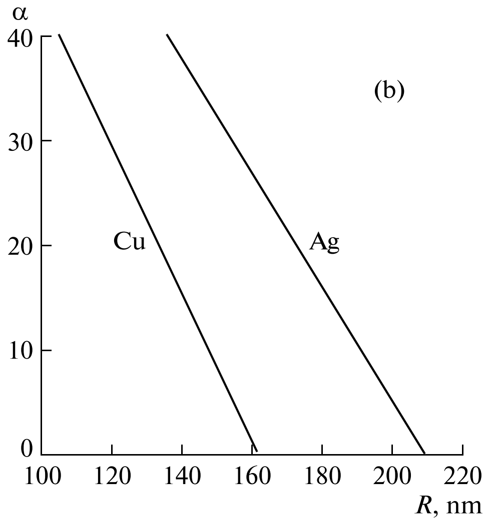


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение малой частицы меди в виде пентагональной призмы (a) и зависимости размеров пентагональных малых частиц меди и серебра, при которых возможно образование открытого сектора с углом раствора α вместо двойниковой границы, от угла α (b)

пентагональной малой частицы [14]. В частности, в работе [13] при исследовании макроскопических бикристаллов меди наблюдался распад границы $\Sigma 9$ на две двойниковые границы $\Sigma 3$, у которых локальное отклонение разориентации от идеальной превышало $50'$.

Стоит также отметить, что в работе [15] методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) были найдены углы относительной разориентировки соседних ГЦК-секторов в пентагональной малой частице, лежащие в диапазоне от 71° до 74°. Последний экспериментальный факт указывал на выделение одной границы с бóльшим углом разориентации по сравнению с остальными. На взгляд автора настоящей работы, именно эта граница обладает большей вероятностью быть вовлеченной в механизм раскрытия сектора вместо двойниковой границы.

Гипотеза о том, что релаксация внутренних полей упругих напряжений в пентагональной малой частице может осуществляться путем "открытия" некоторого сектора вместо двойниковой границы, который в процессе дальнейшего роста может "закрыться" из-за диффузионных процессов, была впервые предложена в работах [16, 17]. Проведенный в работе [3] анализ показал, что размер пентагональной малой частицы, при котором начинает реализовываться данный канал релаксации упругих напряжений, определяется формулой

$$R \sim \frac{16\pi\sigma(1-\nu)}{G\omega^2}, \qquad (1)$$

где G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, σ – средняя поверхностная энергия малой частицы, ω – мощность дефекта дисклинационного типа в пентагональной малой частице с группой симметрии D_{5h} ($\omega = 7°20' \sim 0.128$). Авторы работы [3] не указывают конкретных значений параметров в формуле (1) и утверждают, что критический размер для данного канала релаксации составляет ~ 1 мкм. Далее, в работе [3] утверждается, что другие каналы релаксации реализуются при гораздо меньших размерах пентагональной малой частицы. И хотя данный процесс был давно обоснован в [16, 17], до недавнего времени никому из исследователей не удавалось подтвердить его экспериментально.

С точки зрения автора настоящей работы, оценка критического размера для данного канала релаксации, составляющая ~ 1 мкм, является завышенной и он начинает реализовываться при гораздо меньших размерах пентагональной малой частицы. Поэтому повышается вероятность его наблюдения в экспериментах.

Раскрытие сектора вместо двойниковой границы существенно изменяет площадь поверхности малой частицы, причем это изменение зависит от меры раскрытия сектора. Оценим размер пентагональной малой частицы, при котором начинает реализовываться данный канал релаксации упругих напряжений, но уже с учетом величины угла раскрытия сектора, а не двойниковой границы.

Рассмотрим для примера малую частицу в виде пентагональной призмы (рис. 1a). Приближенное

Параметр	Элемент		Источник
	Cu	Ag	
Модуль сдвига G, ГПа	42.8	28.3	[18]
Коэффициент Пуассона ν	0.38	0.37	[18]
Средняя поверхностная энергия σ, Дж/м^2	1.829	1.538	[2]
Энергия двойниковых границ γ_t, Дж/м^2	$2 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	[2]

представление такой пентагональной призмы в виде цилиндра радиуса R [1] приводит к следующему выражению, которое определяет энергию единицы длины пентагональной малой частицы до образования открытого сектора

$$W_i = \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu)} + 5\gamma_t R + 2\pi\sigma R, \tag{2}$$

где первое слагаемое описывает энергию поля упругих напряжений дисклинации мощностью ω, расположенной по оси цилиндра радиуса R (G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона), второе – энергию двойниковых границ с удельной поверхностной энергией γ_t, третье – среднюю поверхностную энергию частицы с удельной поверхностной энергией σ. После образования открытого сектора с углом раствора α энергия единицы длины пентагональной малой частицы определяется выражением

$$W_f = 4\gamma_t R + (2\pi - \alpha)\sigma R + 2\sigma R, \tag{3}$$

где первое слагаемое описывает энергию оставшихся двойниковых границ, а второе и третье слагаемые – среднюю поверхностную энергию частицы вне и внутри открывшегося сектора. Изменение полной энергии пентагональной малой частицы при образовании открытого сектора определяется как

$$\Delta W = W_f - W_i = (2-\alpha)\sigma R - \gamma_t R - \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu)}. \tag{4}$$

Если $\Delta W < 0$, то образование открытого сектора будет энергетически выгодным. Из формулы (4) следует, что данный канал релаксации становится возможным для размера пентагональной малой частицы, определяемого условием

$$R > R_{\max} = \frac{16\pi(1-\nu)}{G\omega^2}[(2-\alpha)\sigma - \gamma_t]. \tag{5}$$

Осуществим оценки зависимости $R_{\max}(\alpha)$ для меди и серебра. Значения параметров формулы (5) для выбранных элементов представлены в таблице.

На рис. 1b представлены полученные с учетом приведенных в таблице численных значений физических параметров графики зависимости $R(\alpha)$ размеров пентагональных малых частиц меди и серебра, при которых возможно образование открытого сектора с углом раствора α вместо двойниковой границы.

Видно, что: а) размер пентагональной малой частицы, при котором начинает реализовываться данный канал релаксации упругих напряжений, составляет около 200 нм; б) при прочих равных условиях реализация данного канала релаксации при определенном значении размера пентагональной малой частицы приводит к раскрытию в пентагональных малых частицах серебра сектора большей градусной меры, чем в случае меди.

Выявленные особенности достаточно хорошо подтверждаются электронно-микроскопическими изображениями (рис. 2 и 3), полученными в экспериментах по управляемому формоизменению габитуса микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения меди [9, 10] и серебра [8].

На рис. 2a–f представлены различные этапы раскрытия сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах меди при увеличении концентрации KBr, вводимого в стандартный сернокислый электролит, при одних и тех же значениях технологических параметров осаждения. Как видно из рисунка, именно увеличение концентрации KBr провоцирует постепенное "раскрытие" двойниковой границы и увеличение угла раствора сектора вместо нее. При максимальной концентрации KBr (2.0 г/л) последний составил порядка 30° (рис. 2f). Стоит отметить, что количество наблюдаемых пентагональных малых частиц составляло примерно 10% от общего числа кристаллитов в электролитическом осадке, а раскрытие сектора наблюдалось примерно у 20% пентагональных малых частиц.

В пентагональных малых частицах серебра (рис. 3) данный канал релаксации приводил как к раскрытию сектора (рис. 3a), так и к полному отсутствию одного из секторов малой частицы (рис. 3b и c). В этом случае полное отсутствие одного из секторов пентагональной малой частицы (рис. 3b и c) можно трактовать как раскрытие сектора на угол порядка 70°.

Стоит также отметить, что раскрытие сектора в пентагональных малых частицах серебра на малый

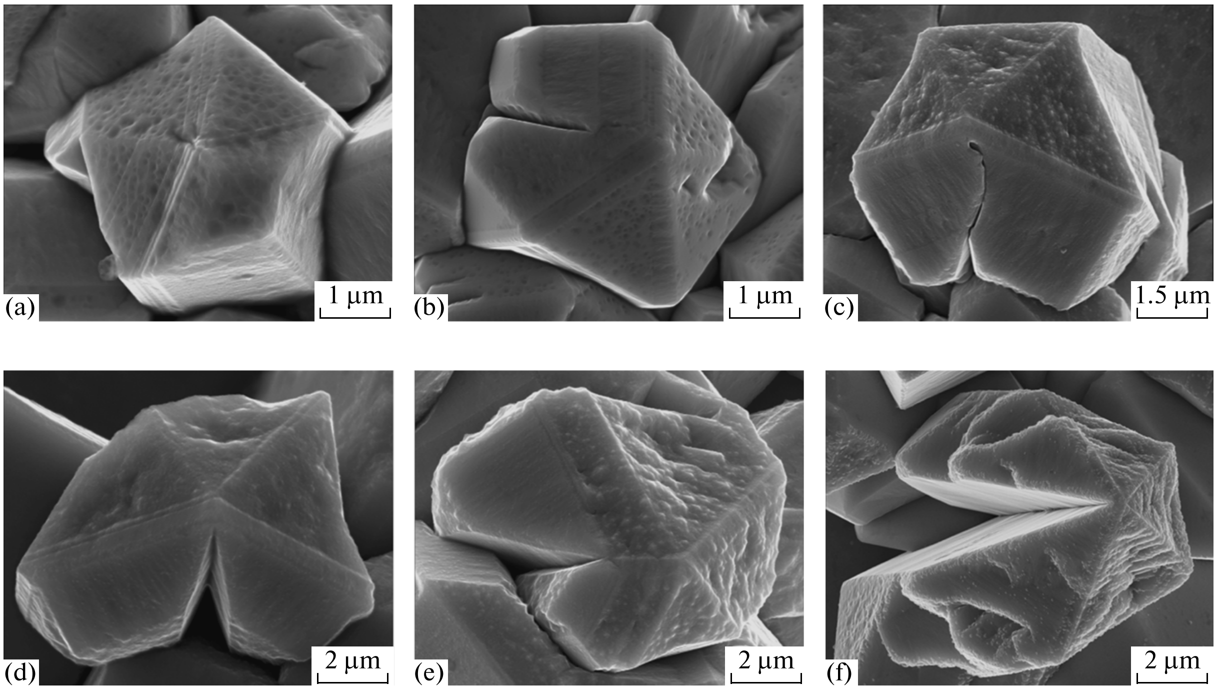


Рис. 2. Различные этапы раскрытия сектора вместо двойниковой границы в пентагональных малых частицах меди при увеличении концентрации KBr, вводимого в стандартный сернокислый электролит [г/л]: (a), (b) – 0.1; (c), (d) – 0.3; (e) – 0.5; (f) – 2.0 (гальваностатический режим электроосаждения, плотность тока $j = 5\,\text{А/м}^2$, время осаждения $\tau = 2$ ч, температура электролита 20°C)

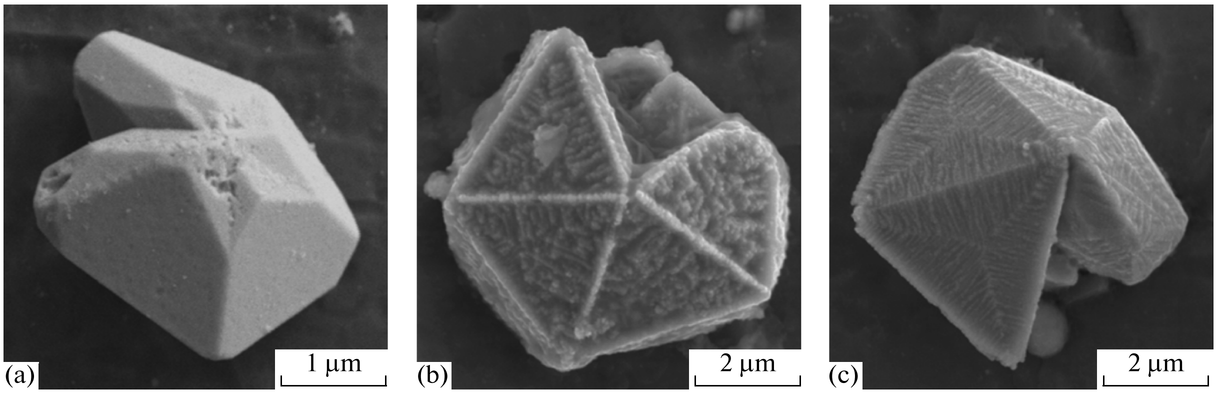


Рис. 3. Раскрытие сектора вместо двойниковой границы (a) и отсутствие сектора (b), (c) в пентагональных малых частицах серебра (потенциостатический режим электроосаждения, перенапряжение на катоде $\eta = 140$ мВ, время осаждения $\tau = 20$ мин, температура электролита 20 °C, концентрация NH_4Br 0.2 г/л)

угол (рис. 3a) может сопровождаться формированием "канавок" в виде пентагональной звезды на вершине малой частицы в месте выхода оси дисклинации на ее поверхность. О таком формировании "канавок" сообщалось ранее [19]. Однако при этом раскрытия сектора вместо двойниковой границы не наблюдалось. Вероятно, именно введение в стандартные электролиты ионов брома, которые приводят к ингибированию роста граней {111} при электроосаждении малых частиц серебра и меди, провоцирует формоизменение пентагональных малых частиц по каналу релаксации полей внутренних напряжений в виде открытия сектора.

Изучение каналов релаксации упругой энергии в пентагональных малых частицах играет существенную роль в процессе анализа экспериментальных данных, поскольку, как правило, основным препятствием к получению малых частиц и микрокристаллов заданного габитуса являются большие деформации, сопровождающие их формообразование. Учет формоизменения малых частиц с пентагональной симметрией в процессе эволюции, которое обусловлено релаксацией полей упругих напряжений, позволит прогнозировать их конечную морфологию. Кроме того, выявление новых экспериментальных фактов, связанных с поведением дефектов дисклинационного типа, станет существенным подтверждением теории дисклинаций.

1. V. G. Gryaznov, J. Heidenreich, A. M. Kaprelov et al., J. Urban. Cryst. Res. Technol. **34**, 1091 (1999).
2. S. Ino, Journal of the Physical Society of Japan **27**, 941 (1969).
3. V. G. Gryaznov, A. M. Kaprelov, A. E. Romanov, and I. A. Polonskii, Physica Status Solidi b **167**, 441 (1991).
4. И. С. Ясников, ЖТФ **77**(5), 133 (2007).
5. В. А. Лихачев, Р. Ю. Хайров, *Введение в теорию дисклинаций*, Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1975, 183 с.
6. В. И. Владимиров, А. Е. Романов, *Дисклинации в кристаллах*, Л.: Наука, 1986, 224 с.
7. A. E. Romanov and A. L. Kolesnikova, Progress in Material Science **54**, 740 (2009).
8. И. С. Ясников, ФТТ **53**, 1815 (2011).
9. И. С. Ясников, Д. А. Денисова, Письма в ЖЭТФ **95**, 270 (2012).
10. И. С. Ясников, Д. А. Денисова, ФТТ **55**, 585 (2013).
11. А. А. Викарчук, А. П. Воленко, ФТТ **47**, 339 (2005).
12. R. de Witt, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 529 (1972).
13. B. B. Straumal, S. A. Polyakov, E. Bischoff, and E. J. Mittemeijer, Z. Metallkd. **95**, 939 (2004).
14. C. L. Johnson, E. Snoeck, M. Ezcurdia et al., Nature Materials **7**, 120 (2008).
15. А. Г. Липницкий, Д. Н. Марадудин, Д. Н. Клименко и др., Изв. вузов. Физика **2**, 27 (2009) [A. G. Lipnitskii, D. N. Maradudin, D. N. Klimenko et al., Russian Physics Journal **52**, 138 (2009)].
16. T. Komoda, Japanese Journal of Applied Physics **7**, 27 (1968).
17. M. Gillet, Surface Science **67**, 139 (1977).
18. *Физические величины. Справочник* (под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова), М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
19. И. С. Ясников, Письма в ЖТФ **34**(21), 83 (2008).