Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 5, с. 333 – 338

О причинах формирования и стабильности однокомпонентных микрокристаллов электролитического происхождения с фуллереноподобным габитусом усеченного икосаэдра

И. С. Ясников[1]*, Н. Н. Грызунова*

Тольяттинский государственный университет, 445020 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2021 г.
После переработки 7 августа 2021 г.
Принята к публикации 8 августа 2021 г.

В работе представлено обоснование наблюдаемого в экспериментах по электроосаждению меди формирования микрокристаллов с фуллереноподобным габитусом усеченного икосаэдра. Проводится анализ с точки зрения поведения полной энергии при эволюции габитуса усеченного икосаэдра в правильный, указывается на существенную роль поверхностной энергии в этой эволюции, и приводятся аргументы в пользу стабильности хоть и редкого, но все же выявленного в экспериментах фуллереноподобного габитуса однокомпонентных малых частиц и микрокристаллов.

DOI: 10.31857/S1234567821170080

Методика создания новых материалов опирается на парадигму, которая состоит в том, что свойства материала определяются в первую очередь его структурой. Изменение структуры материала наиболее ярко демонстрируется размерным эффектом при переходе от наноразмерных кластеров через малые частицы и микрокристаллы к массивным материалам [1, 2]. Многообразие габитуса малых частиц и микрокристаллов как внешнее проявление различных структурных состояний нашло свое отражение в современных исчерпывающих обзорах [3–6]. При этом частицы, имеющие декаэдрическую D_{5h} или икосаэдрическую I_h группу симметрии, занимают отдельную нишу, поскольку являются носителями множественных двойниковых границ и дефектов дисклинационного типа [7, 8], которые приводят к пентагональной симметрии на размерах частицы. Данные объекты весьма интересны научному сообществу в силу своей экзотической структуры и перспектив многочисленных практических приложений.

В настоящее время исследователи предпринимают многочисленные попытки управлять свойствами малых частиц и микрокристаллов посредством влияния на экспериментальные условия их получения. Причем чем проще и нагляднее будет это влияние, которое, заодно, должно обладать и повторяемостью, тем изящнее будет концепция и методология их получения. Малые металлические частицы, в том числе множественно сдвойникованные и содержащие дефекты дисклинационного типа, можно получать различными способами, в частности, методом нуклеации из газовой фазы с использованием различных методов физического и химического осаждения паров на подложку. Далеко не последнее место в методике их получения занимает электрокристаллизация из раствора соответствующего электролита в силу достаточно простой технологии и практически неограниченными возможностями варьирования управляющих параметров. Так, например, изменение химического состава электролита в рамках сохранения вида осаждаемого металла может приводить к существенным изменениям структуры получаемых объектов [9–11].

Наличие дефектов дисклинационного типа в малых частицах и микрокристаллах в процессе их роста при получении вышеперечисленными экспериментальными методами приводит к релаксации полей упругих напряжений, связанных с этими дефектами, и порождает формоизменение их габитуса. Данные экспериментальные факты и их теоретическое обоснование подробно изложены, в частности, в работах и обзорах [12–15]. Кроме того, релаксация полей упругих напряжений при модификации поверхности малых частиц и микрокристаллов путем химического травления или отжига в газовой среде может приводить к формированию экзотических микрообъектов с перспективой практических приложений [16, 17].

Однако, существует ряд модификаций габитуса, который связан не с релаксацией полей упру-

[1]e-mail: yasnikov@phystech.edu

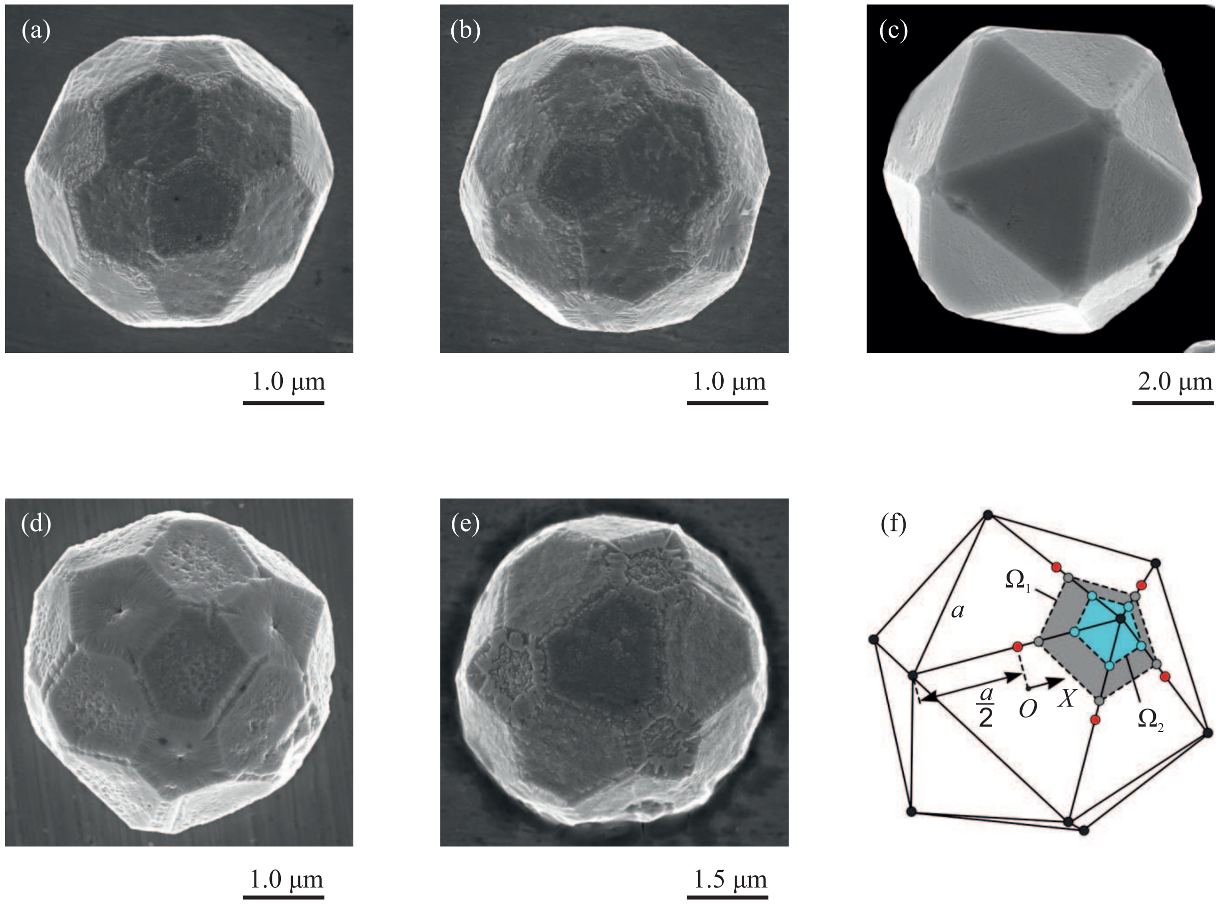

Рис. 1. (Цветной онлайн) Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов меди в виде усеченного (a), (b), (d), (e) и правильного (c) икосаэдра, а также схема фасетирования усеченного икосаэдра (f)

гих напряжений дефекта дисклинационного типа, а с возможным уменьшением энергии малых частиц и микрокристаллов в процессе их эволюции, при котором существенную роль играет поверхностная энергия. Такие модификации происходят, как правило, на начальных этапах роста малых частиц и микрокристаллов. Так как они являются промежуточными по отношению к более устойчивым и широко распространенным видам габитуса [3–6, 18–23], то их визуализация является экспериментальной редкостью.

В частности, для исследования эволюции малых частиц и микрокристаллов меди использовали раствор, приготовленный на дистиллированной воде и содержащий 250 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 90 г/л H_2SO_4. Электроосаждение меди проводилось в потенциостатическом режиме и при этом водородный показатель электролита pH составлял 1.3…1.4, температура электролита составляла 20…25 °C, перенапряжение на катоде составляло 85 ± 5 мВ, а время электроосаждения варьировалось в широком диапазоне от нескольких секунд до 20 мин. Анод был изготовлен из электролитически чистой меди (99.99 %), а в качестве катода и одновременно подложки применялась полированная нержавеющая сталь марки 12Х18Н10 или микросетка из нержавеющей стали той же марки. Подложка или микросетка предварительно обрабатывалась в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне, затем промывалась в дистиллированной воде и высушивалась. Исследование морфологии поверхности проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии.

В процессе исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа морфологии малых частиц и микрокристаллов меди на различных этапах их эволюции были получены изображения экзотических микрокристаллов с фуллереноподобным габитусом усеченного икосаэдра (рис. 1a, b). В работах [24, 25] детально обсуждалось их строение, свойства, особенности структуры, а также отмечалось, что данная экзотическая морфология является промежуточной структурой на пути эволюции малой сферической частицы при ее огранке до состояния правильного икосаэдра (рис. 1c).

Тем не менее, варьирование технологических параметров электроосаждения никогда ранее не приводило к получению микрокристаллов с габитусом усеченного икосаэдра. Более того, такой тип габитуса для однокомпонентных (состоящих из атомов одного элемента) малых частиц и микрокристаллов не упоминается в качестве экспериментального результата в обзорах [3–6], которые наиболее полно отражают текущее состояние многообразия представленных морфологических видов.

Отмеченный габитус усеченного икосаэдра не является экспериментальным эксклюзивом для многокомпонентных малых частиц и микрокристаллов. Так, например, в работе [26] и обзоре [4] описываются структура и свойства малой частицы субоксида бора B_6O с икосаэдрической группой симметрии I_h, которая модифицировала свой габитус до состояния входящей пятиугольной грани на вершинах икосаэдра, и при этом отмечалось, что образованные при такой модификации вершины усеченного икосаэдра в точности повторяют форму фуллерена C_{60} (именно поэтому мы, проводя соответствующую аналогию, называем полученные микрокристаллы фуллереноподобными). При этом шестиугольные грани усеченного икосаэдра субоксида бора B_6O имели индексы (111) и являлись низкоэнергетичными, а пятиугольные грани имели индексы (110) и являлись более высокоэнергетичными по отношению к граням (111). Однако, в случае формирования морфологии усеченного икосаэдра для однокомпонентной малой частицы его шестиугольные грани также будут иметь индексы (111), а вот пятиугольные грани не будут индексироваться, так как с точки зрения элементарной кристаллографии они будут иметь иррациональные индексы [7]. Поэтому таким граням невозможно приписать поверхностную энергию, соответствующую определенной кристаллографической ориентации, а можно приписать некую усредненную энергию $\bar{\gamma}$, про которую только можно сказать, что эта энергия заведомо выше энергии самой низкоэнергетичной грани, т.е. $\bar{\gamma} > \gamma_{111}$. Электронно-микроскопические изображения микрокристаллов с габитусом усеченного икосаэдра также иллюстрируют различную морфологию поверхности пятиугольных и шестиугольных граней (рис. 1d, e).

В работе [27] представлено обстоятельное исследование, посвященное вопросам стабильности различного габитуса кластеров и малых частиц некоторых металлов. В частности, для кластеров меди было указано, что при размерах менее 67.6 Å наиболее устойчивым габитусом является икосаэдрическая конфигурация [27]. Кроме, того, на основании исследований, проведенных методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи, в работах [28, 29] было установлено, что размер металлического кластера в 200–250 атомов, по всей видимости, является пределом ниже которого невозможно сохранить исходную ГЦК-структуру. При этом доказано, что для кластеров с небольшим количеством атомов наиболее устойчивой является структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией.

Таким образом, при эволюции от наноразмерных кластеров через малые частицы к микрокристаллам, формирование исходного икосаэдрического габитуса происходит в диапазоне размеров менее 100 нм, и последующая эволюция икосаэдрического кластера в соответствующий микрокристалл происходит путем послойного роста треугольных граней правильного икосаэдра. Однако если в процессе трансформации габитуса наноразмерного кластера возникнет усеченный икосаэдр и его трансформация в правильный икосаэдр будет энергетически невыгодна, то дальнейший послойный рост его граней приведет к формированию микрокристалла с габитусом усеченного икосаэдра, который будет отлично визуализироваться методом сканирующей электронной микроскопии в диапазоне размеров ~ 1 мкм.

Почему все-таки морфология усеченного икосаэдра для однокомпонентных малых металлических частиц является в процессе электроосаждения экспериментальным эксклюзивом? На взгляд авторов настоящей работы это связано именно с узким диапазоном технологических параметров электроосаждения, которые отвечают за выполнение энергетических условий формирования и последующей стабильности усеченного икосаэдра. Рассмотрим эти условия подробнее.

Пусть из наноразмерного кластера в результате огранки образуется усеченный икосаэдр как промежуточная структура на пути дальнейшего преобразования в правильный икосаэдр. Пусть длина ребра конечного икосаэдра равна a (рис. 1f). Тогда в состоянии усеченного икосаэдра секущие плоскости Ω_1 перпендикулярные осям, проходящим через геометрический центр и вершины икосаэдра (черные точки), проходят вблизи середин ребер (красные точки). В процессе преобразования в икосаэдр эти плоскости двигаются параллельно самим себе ($\Omega_1 \to \Omega_2$) по направлению к вершинам икосаэдра (рис. 1f).

Свяжем ось OX с ребром икосаэдра, ее начало координат с серединой ребра икосаэдра (рис. 1f) и тогда, в процессе преобразования усеченного икосаэдра в икосаэдр, точка пересечения секущей плоскости движется вдоль оси OX на отрезке $0 < x \leq \frac{a}{2}$. Для дальнейших расчетов мы полагаем, что общая энергия малой частицы включает в себя упругую энергию, связанную с дефектом дисклинационного типа и поверхностную энергию внешних граней и двойниковых границ.

Наши дальнейшие расчеты используют формулы объема, площади поверхности и различных сечений правильных многогранников, которые в рамках данной работы не обсуждаются и легко верифицируются с помощью справочной литературы. Мы полагаем, что шестиугольная грань усеченного икосаэдра – это грань (111) с удельной поверхностной энергией γ_{111}, а пятиугольная грань, не обладая определенными кристаллографическими индексами, имеет усредненную поверхностную энергию $\bar{\gamma}$, причем $\bar{\gamma} > \gamma_{111}$. Тогда упругая энергия E_D усеченного икосаэдра, связанная с дефектом дисклинационного типа, поверхностная энергия внешних граней E_S и двойниковых границ E_T определяются соотношениями (1), (2) и (3) соответственно:

$$E_D(x) = \frac{2G\kappa^2}{9}\frac{1+\nu}{1-\nu} \times$$

$$\times \left[\frac{5}{12}(3+\sqrt{5})a^3 - 12 \cdot \frac{1}{24}(5+\sqrt{5})\left(\frac{a}{2}-x\right)^3\right], \quad (1)$$

$$E_S(x) = 20 \cdot \gamma_{111}\left[\frac{\sqrt{3}}{4}a^2 - 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left(\frac{a}{2}-x\right)^2\right] +$$

$$+ 12 \cdot \bar{\gamma} \cdot \left[\frac{5}{4}\sqrt{1+\frac{2}{\sqrt{5}}} \cdot \left(\frac{a}{2}-x\right)^2\right], \quad (2)$$

$$E_T(x) = 30 \cdot \gamma_T \times$$

$$\times \left[\frac{a^2}{8}\sqrt{6+2\sqrt{5}} - 2 \cdot \frac{\sqrt{5}}{5}\left(\frac{a}{2}-x\right)^2\right], \quad (3)$$

где $\gamma_T \sim 0.02$ Дж/м^2 – удельная поверхностная энергия двойниковых границ [18], $G = 42.8 \cdot 10^9$ Па – модуль сдвига и $\nu = 0.38$ – коэффициент Пуассона для меди, $\kappa = 0.12$ – мощность дисклинации Маркса–Иоффе [21].

Полная энергия малой частицы определяется зависимостью:

$$E(x) = E_D(x) + E_S(x) + E_T(x), \quad (4)$$

а ее изменение $\Delta E = E(x = a/2) - E(x = 0)$ при эволюции усеченного икосаэдра в правильный с учетом соотношений (1)–(4) имеет вид:

$$\Delta E = \left(\frac{a}{2}\right)^2\left[\frac{G\kappa^2}{9} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot (5+\sqrt{5}) \cdot \left(\frac{a}{2}\right) -\right.$$

$$\left. - 3 \cdot \left(5\sqrt{1+\frac{2}{\sqrt{5}}} \cdot \bar{\gamma} - 5\sqrt{3} \cdot \gamma_{111} - 4\sqrt{5} \cdot \gamma_T\right)\right]. \quad (5)$$

Исследование функции, заданной соотношением (5), показывает, что при условии:

$$\gamma_{111} < \bar{\gamma} < \sqrt{5-2\sqrt{5}}\left[\sqrt{3} \cdot \gamma_{111} + \frac{4}{5}\sqrt{5} \cdot \gamma_T\right] \quad (6)$$

изменение энергии ΔE при предполагаемой трансформации усеченного икосаэдра в правильный всегда имеет положительное значение. Значит, она энергетически невыгодна и образовавшийся в процессе эволюции габитуса наноразмерного кластера усеченный икосаэдр сохранит свой габитус, и дальнейший послойный рост его граней приведет к формированию микрокристалла в форме усеченного икосаэдра, который и наблюдается в экспериментах (рис. 1a, b).

Согласно литературным данным удельная поверхностная энергия грани (111) для меди составляет $\gamma_{111} \sim 900$ мДж/м^2 (рис. 1 в работе [30]), а удельная поверхностная энергия двойниковых границ $\gamma_T \sim 20$ мДж/м^2 [18]. Тогда малая частица в форме усеченного икосаэдра будет стабильна и ее существование будет энергетически оправдано, если сформировавшаяся пятиугольная грань усеченного икосаэдра будет иметь усредненную поверхностную энергию в диапазоне $\bar{\gamma} \sim 900\ldots1100$ мДж/м^2, что, в принципе, соответствует литературным данным (табл. 4 в работе [30]) по значениям энергий граней с высокими индексами Миллера, а именно, эти значения формируют усредненную поверхностную энергию. Значит, приведенные аргументы по энергетической стабильности малой частицы с габитусом усеченного икосаэдра являются обоснованными.

Графики зависимостей ΔE при различных значениях параметра $\bar{\gamma}/\gamma_{111}$ представлено на рис. 2. Условие (6) в этом случае соответствует неравенству $\bar{\gamma}/\gamma_{111} < 1.28$ (рис. 2).

Если же $\bar{\gamma} > \sqrt{5-2\sqrt{5}}\left[\sqrt{3} \cdot \gamma_{111} + \frac{4}{5}\sqrt{5} \cdot \gamma_T\right] \sim$ ~ 1100 мДж/м^2 (что соответствует неравенству $\bar{\gamma}/\gamma_{111} > 1.28$), то изменение энергии ΔE при предполагаемой трансформации усеченного икосаэдра в правильный всегда имеет отрицательное значение на отрезке:

$$0 < a < \frac{6 \cdot \left(5\sqrt{1+\frac{2}{\sqrt{5}}} \cdot \bar{\gamma} - 5\sqrt{3} \cdot \gamma_{111} - 4\sqrt{5} \cdot \gamma_T\right)}{\frac{G\kappa^2}{9} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot (5+\sqrt{5})}. \quad (7)$$

Значит, такая трансформация энергетически выгодна и образовавшийся в процессе эволюции габитуса наноразмерного кластера усеченный икосаэдр модифицирует свой габитус до состояния правильного

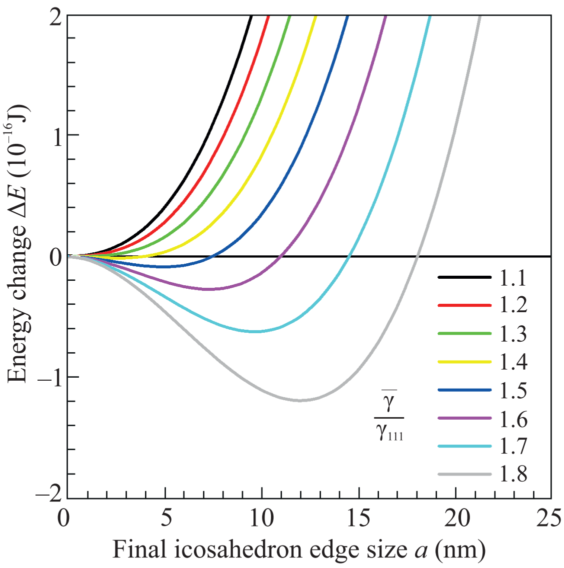

Рис. 2. (Цветной онлайн) Графики зависимостей $\Delta E(a)$ при различных значениях параметра $\bar{\gamma}/\gamma_{111}$

икосаэдра, и дальнейший послойный рост его граней приведет к формированию микрокристалла в форме правильного икосаэдра, который также наблюдается в экспериментах (рис. 1c). В частности, оценки показывают, что если сформировавшиеся пятиугольные грани усеченного икосаэдра будет иметь усредненную поверхностную энергию $\bar{\gamma} \sim 1500$ мДж/м^2 (что соответствует значению $\bar{\gamma}/\gamma_{111} \sim 1.7$), то соотношение (7) задает диапазон размеров кластера $R \sim 2a < 30$ нм (рис. 2), при котором энергетически выгодна трансформация усеченного икосаэдра в правильный, что согласуется с результатами работ [27–29].

Таким образом, для того, чтобы в процессе эволюции малых частиц и микрокристаллов сформировалась морфология усеченного икосаэдра, необходимо, чтобы технологические параметры электроосаждения обеспечили формирование пятиугольных граней с усредненной поверхностной энергией в диапазоне $\bar{\gamma} \sim 900\ldots1100$ мДж/м^2. Поскольку верхняя граница диапазона является оценочной, то попадание технологическими параметрами электроосаждения для реализации заданного диапазона является нетривиальной задачей и является скорее экспериментальной удачей, нежели осознанным выбором. Тем не менее, экспериментальные факты и оценки, сделанные в рамках полученных результатов, демонстрируют принципиальную возможность получения однокомпонентных малых частиц и микрокристаллов с фуллереноподобным габитусом усеченного икосаэдра.

В заключении хотелось бы отметить, что несмотря на обширные знания о структуре и свойствах малых частиц и микрокристаллов, в том числе с пентагональной симметрией, вновь открывающиеся экспериментальные факты способны как корректировать, так и дополнять имеющиеся данные, которые, казалось бы, уже обладают необходимой полнотой.

---

1. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы*, Наука, М. (1986).
2. Э. Л. Нагаев, УФН **162**(9), 49 (1992) [E. L. Nagaev, Sov. Phys.-Uspekhi **35**(9), 747 (1992)].
3. L. D. Marks, Rep. Prog. Phys. **57**(6), 603 (1994).
4. L. D. Marks and L. Peng, J. Phys. Condens. Matter **28**, 053001 (2016).
5. H. Hofmeister, Zeitschrift für Kristallographie **224**, 528 (2009).
6. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, Angewandte Chemie International Edition **48**, 60 (2009).
7. V. G. Gryaznov, J. Heidenreich, A. M. Kaprelov, S. A. Nepijko, A. E. Romanov, and J. Urban, Crystal Research and Technology **34**(9), 1091 (1999).
8. A. E. Romanov and A. L. Kolesnikova, Prog. Mater. Sci. **54**(6), 740 (2009).
9. И. С. Ясников, Д. А. Денисова, Письма в ЖЭТФ **95**(5), 270 (2012) [I. S. Yasnikov and D. A. Denisova, JETP Lett. **95**(5), 246 (2012)].
10. И. С. Ясников, Д. А. Денисова, Физика твердого тела **55**(3), 585 (2013) [I. S. Yasnikov and D. A. Denisova, Phys. Solid State **55**(3), 642 (2013)].
11. I. S. Yasnikov, M. V. Dorogov, M. N. Tyurkov, A. A. Vikarchuk, and A. E. Romanov, Crystal Research and Technology **50**(4), 289 (2015).
12. V. G. Gryaznov, A. M. Kaprelov, A. E. Romanov, and I. A. Polonskii, Physica status solidi (b) **167**(2), 441 (1991).
13. И. С. Ясников, Журнал технической физики **77**(5), 133 (2007) [I. S. Yasnikov, Technical Physics **52**(5), 666 (2007)].
14. A. E. Romanov, A. L. Kolesnikova, I. S. Yasnikov, A. A. Vikarchuk, M. V. Dorogov, A. N. Priezzheva, L. M. Dorogin, and E. C. Aifantis, Reviews on Advanced Materials Science **48**(2), 170 (2017).
15. И. С. Ясников, Письма в ЖЭТФ **97**(9), 592 (2013) [I. S. Yasnikov, JETP Lett. **97**(9), 513 (2013)].
16. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, Письма в ЖЭТФ **83**(1), 46 (2006) [I. S. Yasnikov and A. A. Vikarchuk, JETP Lett. **83**(1), 42 (2006)].
17. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, Письма в ЖЭТФ **86**(9), 699 (2007) [I. S. Yasnikov and A. A. Vikarchuk, JETP Lett. **86**(9), 612 (2007)].
18. S. Ino, J. Phys. Soc. Jpn. **26**(6), 1559 (1969).

19. L. D. Marks, Journal of Crystal Growth **61**, 556 (1983).
20. L. D. Marks, Philos. Mag. A **49**(1), 81 (1984).
21. A. Howie and L. D. Marks, Philos. Mag. A **49**(1), 95 (1984).
22. S. Patala, L. D. Marks, and M. O. de la Cruz, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 3089 (2013).
23. A. S. Barnard, J. Phys. Chem. B **110**, 24498 (2006).
24. А. А. Викарчук, Н. Н. Грызунова, Т. А. Боргардт, Письма о материалах **9**(1), 124 (2019).
25. А. А. Викарчук, Н. Н. Грызунова, А. Г. Денисова, М. Н. Тюрьков, Известия Российской академии наук. Сер. физическая **84**(7), 1034 (2020) [A. A. Vikarchuk, N. N. Gryzunova, A. G. Denisova, and M. N. Tyurkov, Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **84**(7), 857 (2020)].
26. H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, and P. F. McMillan, Nature **391**, 376 (1998).
27. S. Ogawa and S. Ino, Journal of Crystal Growth **13/14**, 48 (1972).
28. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько, Ю. Я. Гафнер, В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, Письма в ЖЭТФ **89**(7), 425 (2009) [S. L. Gafner, L. V. Redel', Zh. V. Goloven'ko, Yu. Ya. Gafner, V. M. Samsonov, and S. S. Kharechkin, JETP Lett. **89**(7), 364 (2009)].
29. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, ЖЭТФ **135**(5), 899 (2009) [S. L. Gafner, L. V. Redel', and Yu. Ya. Gafner, JETP **108**(5), 784 (2009)].
30. Y.-N. Wen and J.-M. Zhang, Solid State Commun. **144**, 163 (2007).