

Глава 19. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ И РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

¹Викарчук А.А., ¹Грызунова Н.Н., ^{1,2,3}Романов А.Е.

¹Тольяттинский государственный университет,
г. Тольятти, Россия, E-mail: fti@tltsu.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет ИТМО,
г. Санкт-Петербург, Россия

Введение

Металлические малые частицы и микрокристаллы, имеющие оси симметрии пятого порядка, обладающие необычной структурой и уникальными свойствами [1-5], вызывают огромный научный и практический интерес, так как открывают широкие возможности для их применения в различных областях науки, техники и производства [6-8]. Такие пентагональные объекты (ПО) имеют размеры от десятков нанометров до десятков микрометров [9,10], обладают одной или шестью осями симметрии пятого порядка, содержат частичные дисклинации, дисклинационные диполи, двойниковые границы, прослойки и вставки, имеют специфическую огранку, обладают высокими механическими характеристиками и каталитической активностью [1-10].

В данной работе, большое многообразие металлических пентагональных объектов на основе ГЦК-металлов (медь, никель, серебро) нами получено методом электроосаждения металла из раствора электролита в виде: а) декаэдрических малых частиц (ДМЧ), б) плоских пентагональных кристаллов (ППК), в) икосаэдрических малых частиц (ИМЧ), г) нитевидных пентагональных кристаллов (НПК), д) пентагональных пирамид (ПП) и других (рис. 1),

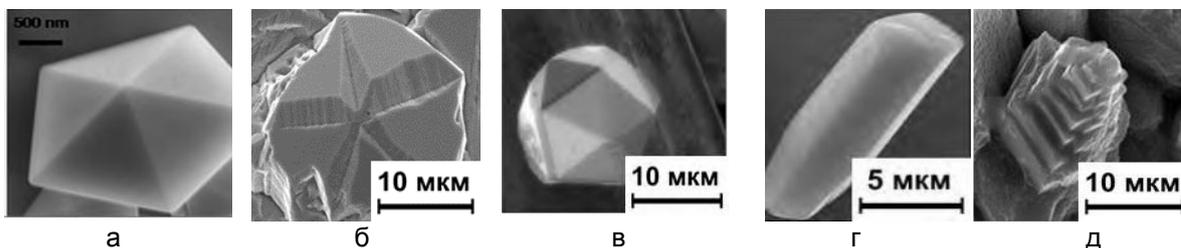


Рисунок 1 – Многообразие форм роста пентагональных частиц и кристаллов меди

Ранее нами было показано [3-10], что в процессе электрокристаллизации металла пентагональные объекты образуются и растут из трехмерных зародышей или на дефектах подложки. Однако, многообразие форм роста ПО (рис. 1), специфическая огранка, наличие в их структуре разнообразных высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа, свидетельствует о том, что механизмы их формирования, в процессе электрокристаллизации кардинально отличаются. В частности, ДМЧ и ИМЧ, образуются и растут из трехмерных зародышей имеющих, соответственно, декаэдрическое и икосаэдрическое расположение атомов. Эксперименты свидетельствуют, что пирамиды с высокими степенями роста (рис. 1д) чаще всего вырастают на дефектах подложки: в вершине трещины, на стыках зерен, на оборванных большеугловых границах, на двойниковых вставках. НПК (рис. 1г) могут расти, как из трехмерных зародышей, так и в местах выхода на поверхность кристаллов частичных дисклинаций [3, 7, 10-15].

Ранее был предложен ряд механизмов образования и роста пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации: механизм Пангарова [16], согласно которому ППК образуются из двумерного зародыша путем последовательного многократного двойниковогоания; механизм Фроменга [17] утверждающий, что ПК образуются из трехмерных зародышей; механизм Швобела [18], утверждающий, что ПО образуются на атомах примесей. Как было показано, нами и другими учеными, существующие теории не могут объяснить ряд экспериментально установленных

фактов, в частности: расщепление узла, где сходятся 5 двойниковых границ на два, образование на поверхности ПП многоатомных ступеней роста, образование и рост пентагональных стержней на стыках зерен, в вершинах трещин и на оборванных границах, формирование в ПО в процессе электроосаждения фрагментированных структур, наличие в пентагональных объектах высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа и т.д. Наиболее корректными моделями, объясняющими практически все накопленные экспериментальные факты являются модели основанные на дисклинационном механизме происхождения ПО [3,4,6,9,15,19,20].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Рассмотрим возможные дисклинационные механизмы образования и роста некоторых ПО подробнее.

Механизм роста пентагональных объектов из декаэдрических зародышей

Эксперименты показывают, что на индифферентных подложках (например, нержавеющая сталь), при определенных перенапряжениях на катоде (разных для пентагональных объектов из меди, никеля, серебра [3-6, 21-23]) на начальных стадиях электрокристаллизации формируются декаэдрические зародыши (рис. 2а) из которых вырастают наночастицы металлов, имеющие, вплоть до десятых долей микрометра, сферическую или полусферическую форму (рис. 2г).

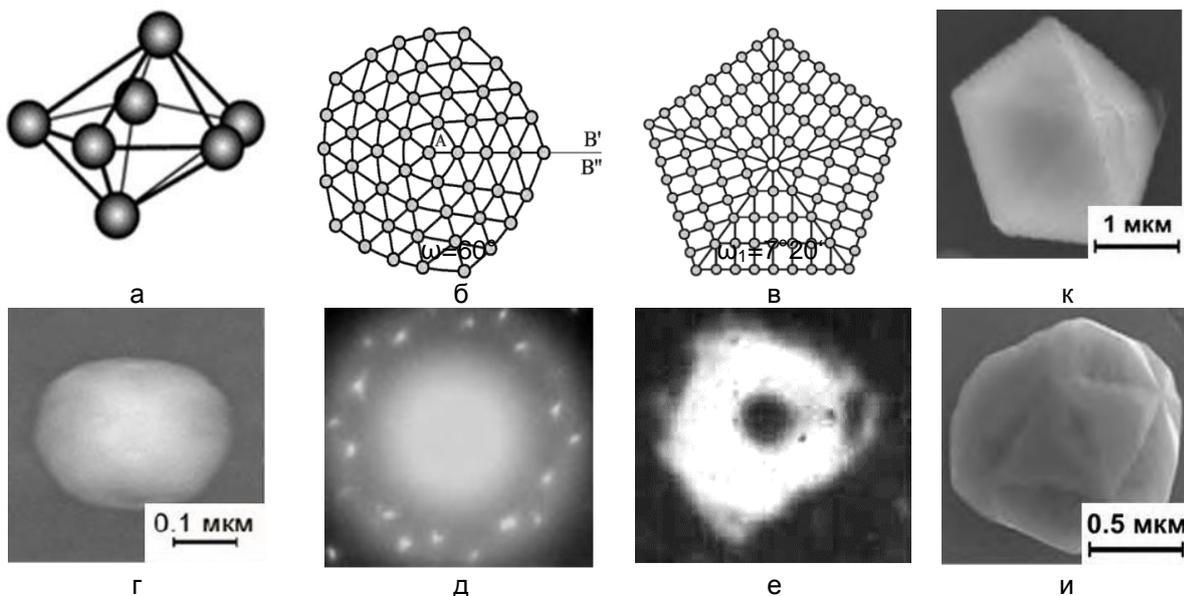


Рисунок 2 – Схема роста ДМЧ (а, б, в) и ее экспериментальное подтверждение (г, д, е, и, к)

Такие частицы (рис. 2г) не имеют видимой огранки, но демонстрируют на электронограммах декаэдрическое расположение атомов (рис. 2д). В последующем из них вырастают пентагональные объекты (рис.1), а именно: декаэдрические малые частицы (рис.1а, 2к), пентагональные стержни (рис. 1г), пентагональные призмы и пирамиды (рис. 1д).

Особенности строения таких объектов: направление роста $\langle 110 \rangle$; частица или кристалл разделены на сектора пятью двойниковыми границами типа $\{111\} \langle 112 \rangle$, которые сходятся на одной оси $\langle 110 \rangle$ и существенно не отличаются друг от друга; огранка; ДМЧ огранены только кристаллографическими плоскостями $\{111\}$; НПК огранены с боковых сторон атомными плоскостями типа $\{100\}$, а с торца гранями $\{111\}$ (рис. 1г, 3б), а ПП пятью гранями $\{111\}$, имеющими развитую поверхность в виде многоатомных ступеней роста (рис. 1д, 3б).

Рассмотрим возможный механизм формирования ДМЧ (рис. 1а, 2к).

Когда декаэдрический зародыш из 7 атомов (рис. 2а) разрастается на подложке до наночастицы размером десятки нанометров (рис. 2г), ГЦК-решетка частицы

становится крайне искаженной (рис. 2б), состояние частицы эквивалентно введению в нее вдоль направления $\langle 110 \rangle$ перпендикулярного подложке, совершенной, 60-ти градусной дисклинации (рис. 2в). Это энергетически оправдано, так как энергия полной дисклинации (E_{60}) в малых наночастицах сравнима с энергией краевой дислокации [19,20]. При химическом травлении малых частиц, выросших из декаэдрических зародышей и содержащих в объеме полную дисклинацию, в центре частицы, образуется ямка травления (рис. 2е).

В процессе роста частицы, растет и упругая энергия, связанная с дисклинацией, причем пропорционально квадрату радиуса $E_{60} \sim R^2$ [19, 20]. Поскольку решетка у частицы искажена, а размеры малы, то зарождение дислокации маловероятно, поэтому релаксация напряжений, созданных полной дисклинацией, происходит путем двойникования (рис. 2в). Частица разбивается двойниковыми границами типа $\{111\} \langle 110 \rangle$ на пять секторов, сходящихся в одном узле. Полная дисклинация преобразуется в семиградусную частичную дисклинацию и пять обрывающихся на ней двойниковых границ по схеме:

где E_{60} – энергия полной дисклинации, E_7 – энергия частичной семиградусной дисклинации, γ_{111} – удельная энергия двойниковой границы (1)

Такая трансформация мощной дисклинации в частичную семиградусную энергетически выгодна и детально описана в работах Де Витта, Романова А.Е. и др. [19,20,24]. Эксперименты (рис. 2г-к) также подтверждают эту гипотезу.

Вероятно, по такому же механизму, то есть из декаэдрических трехмерных зародышей образуются и растут не только ДМЧ, но и пентагональные стержни и призмы, а также некоторые пирамиды (рис. 2, 3,4). Самая важная их особенность: все двойниковые границы, разделяющие сектора идентичны и сходятся на одной оси $\langle 110 \rangle$, в центре таких кристаллов содержится семиградусная частичная дисклинация.

Действительно, если создать условия благоприятные для образования и роста декаэдрических кластеров (индифферентная подложка – катод, оптимальное перенапряжение на катоде, состав и температура электролита и др.), то можно вырастить на подложке из нержавеющей стали большое количество пентагональных стержней (рис. 3б) или слои, состоящие из пентагональных пирамид (рис. 4а).

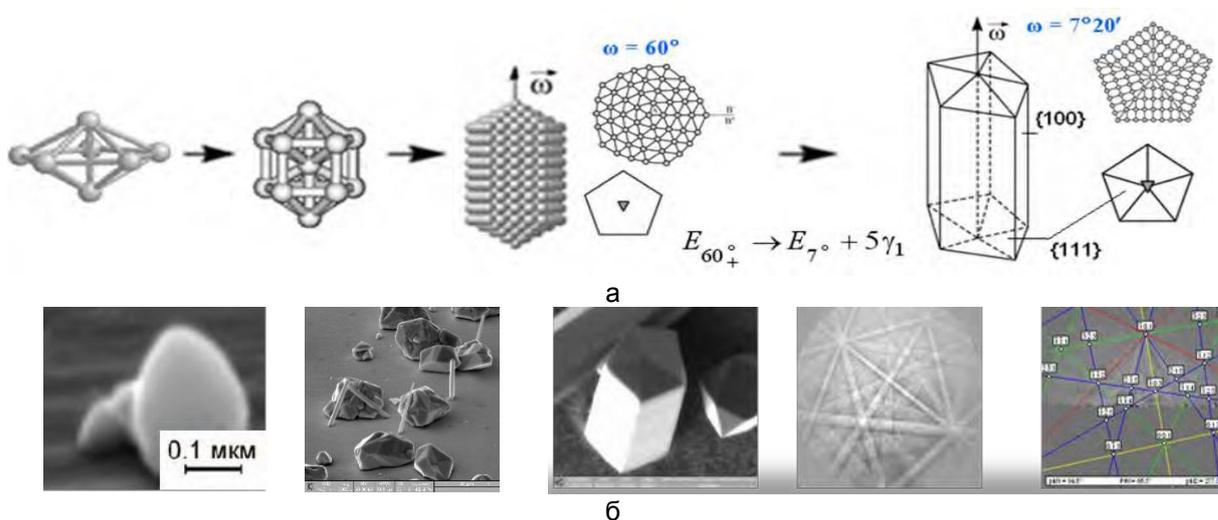


Рисунок 3 – Пентагональные медные стержни, выросшие из декаэдрических зародышей: а) схема их роста, б) эволюция НПК в процессе роста

Таким образом, рост пентагональных стержней происходит по схеме: декаэдрический зародыш – усеченный декаэдр – наностержень, содержащий 60-тиградусную дисклинацию – пентагональный кристалл, содержащий семиградусную дисклинацию (рис. 3а). НПК разделен двойниковыми границами $\{111\} \langle 112 \rangle$ на пять, весьма совершенных, секторов и огранен с боков атомными плоскостями $\{100\}$, а с торцов кристаллографическими плоскостями $\{111\}$ (рис. 3).

На рисунке 4 представлены электронно-микроскопические изображения (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия) пентагональных пирамид, никеля (а) и меди (б, в, г) образовавшихся из трехмерных декаэдрических зародышей и выращенных на подложках из нержавеющей стали до микронных размеров.

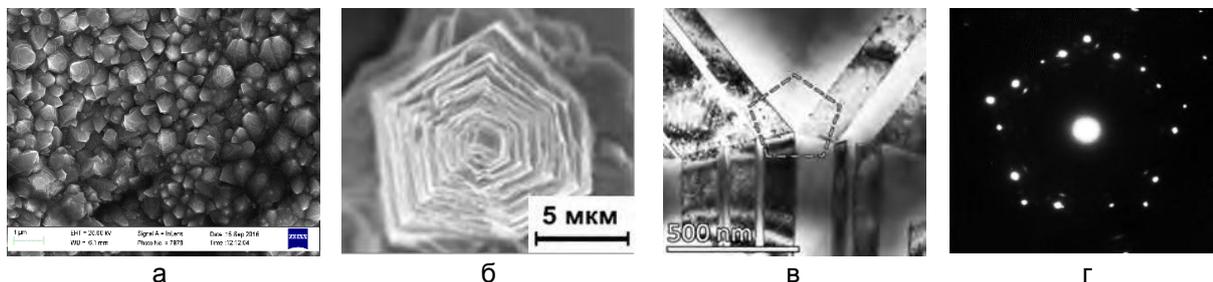


Рисунок 4 – Пентагональные пирамиды (ПП) выросшие при электрокристаллизации из декаэдрических зародышей. а) слои из ПП, б) развитая поверхность ПП в виде многоатомных террас роста, в) особенности строения ПП, г) электроннограмма от центральной части пирамиды; (а) никель, (б) – (г) медь

Детальные исследования особенностей строения пентагональных стержней (рис. 3б) и пирамид (рис. 4) свидетельствуют о том, что они растут в направлении $\langle 110 \rangle$, имеют одну ось симметрии пятого порядка, содержат частичную семиградусную дисклинация и пять идентичных, обрывающихся на ней двойниковых границ (рис. 3, 4). Двойниковые границы типа $\{111\}\langle 112 \rangle$ фрагментируют пирамиды на сектора, имеющие ГЦК - решетку и содержащие двойниковые прослойки (рис. 4в). Электронограмма от центральной части ПП демонстрирует четкую пентагональную симметрию (рис. 4г)

Фрагментация путем двойниковогоания, является актом релаксации упругой энергии, связанной с наличием в исходных частицах полных дисклинаций (рис. 2), она приводит к появлению в объектах пентагональной симметрии и огранки, такие пентагональные объекты содержат в объеме частичную семиградусную дисклинацию. Релаксация упругой энергии, путем двойниковогоания и образования множества двойниковых прослоек (рис. 4в) является причиной, по которой ДМЧ, пентагональные стержни и пирамиды вырастают до микронных размеров (рис. 2,3,4). В процессе дальнейшего роста ПО в них происходит релаксация упругой энергии, связанной с семиградусной частичной дисклинацией, причем по разным механизмам, которые были теоретически разработаны и экспериментально подтверждены в работах [3,5,10,15,20,22,23,25,26]. В частности, на практике реализуются следующие механизмы релаксации: в пентагональной пирамиде или ДМЧ может отсутствовать один из секторов (рис. 5а) нитевидные кристаллы в процессе роста превращаются в микротрубки (рис. 5б) или выбрасывают усы (рис. 5в).

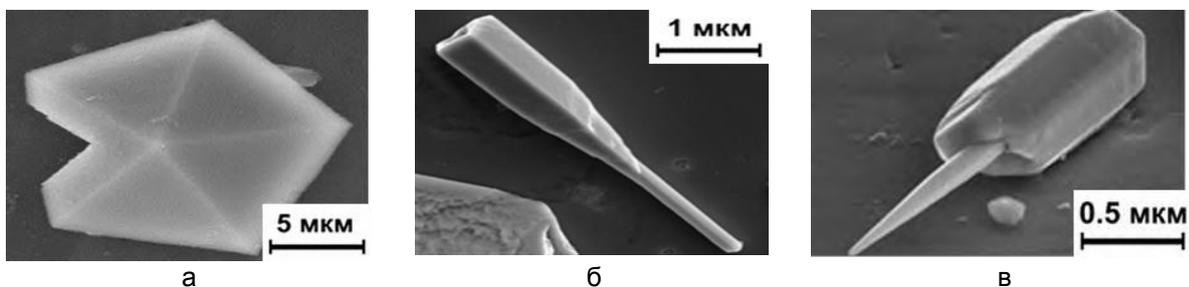


Рисунок 5 – Релаксация упругой энергии, связанной с дисклинациями, содержащимся в пентагональных объектах: (а) в декаэдрической малой частице; (б) превращение стержня в микротрубку; (в) выбрасывание пентагональным стержнем усов

Механизм роста пентагональных пирамид на дефектах дисклинационного типа, в частности на оборванных двойниковых границах

Используя авторскую методику [5,6,22,27], включающую электроосаждение металла и одновременную механическую активацию, растущих на катоде кристаллов абразивными микрочастицами, движущимися в электролите, нами получены медные слои (рис. 6а), сплошь состоящие из ПП, которые имеют ось симметрии пятого порядка и развитую поверхность, в виде многоатомных ступеней роста (рис. 6б).

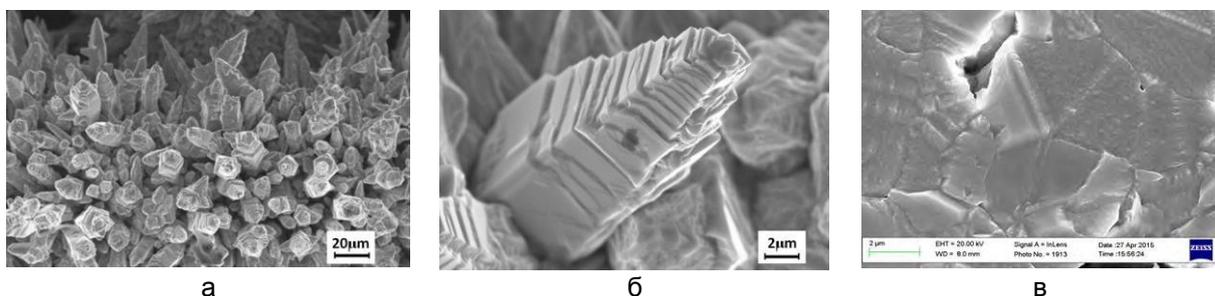


Рисунок 6 – Морфология поверхности медного покрытия, полученного электроосаждением с механической активацией катода (а); пентагональная пирамида с высокими ростовыми ступенями (б), место роста ПП (в) (последовательное травление и полирование со стороны электролита)

Такие пирамиды (рис. 6а, б) существенно отличаются по структуре и морфологии поверхности от ПП выращенных из трехмерных зародышей (рис. 4).

Экспериментальные наблюдения за процессом роста пентагональных пирамид (рис. 6б) и специальные опыты по химическому травлению для определения мест их роста (рис. 6в), позволяют утверждать, что они образуются и вырастают до десятков микрометров на плоских пентагональных кристаллах (ППК) (рис. 6в, 7в). В свою очередь, ППК формируются из обычных ГЦК-кристаллов, в которых на начальных стадиях электрокристаллизации, ростовым путем, образовались оборванные двойниковые границы (рис. 7). Действительно, согласно теории электрокристаллизации наиболее часто при электрокристаллизации реализуется слоевой механизм роста кристаллов из двумерных зародышей [15,28-30], которые разрастаются до монослоя. Зарождение каждого последующего слоя начинается с появления нового двумерного зародыша. В реальных условиях, за время тангенциального разрастания поверхность слоя покрывается тонкой адсорбционной пленкой. Механическое активирование поверхности, растущих при электрокристаллизации кристаллов, разрушает пассивирующую пленку, создает благоприятные условия для образования в кристаллах двойниковых границ ростового происхождения. В данной работе, нас интересуют только оборванные двойниковые границы, которые могут образоваться, например, в кристаллографической плоскости (111), наклоненной к плоскости (110) под углом $35^{\circ}16'$ (рис. 7а). При этом, плоскость (110) является одновременно подложкой для растущего кристалла.

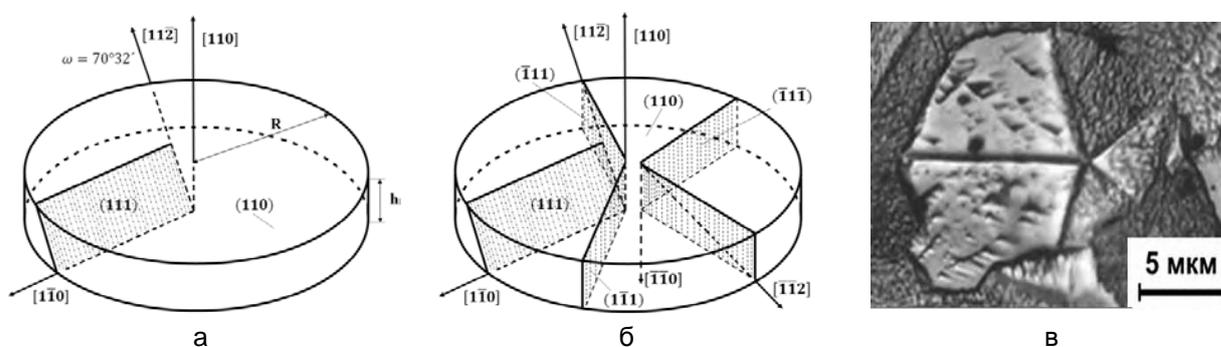


Рисунок 7 – Схема образования оборванной ростовой двойниковой границы (а) и плоского пентагонального кристалла в процессе электрокристаллизации с механической активацией (б), микрофотография плоского пентагонального кристалла (в)

В этом случае, механическое двойникование вдоль направления $[\bar{1}0]$, являющегося следом от пересечения плоскостей (111) и (110), будет невозможно.

Образуется заторможенный двойник $(111) [\bar{1}0]$ (рис. 7а), который эквивалентен по своему полю действующих напряжений частичной дисклинации мощностью [20]. Напряжение от клиновой дисклинации σ_{xy} , находящейся в центре диска толщиной h и радиусом R зависит от относительных координат x/R и y/R :

$$\sigma_{xy} = \frac{G}{2\pi R} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{y}{R} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где G – модуль упругости материала, γ – мощность дисклинации, ν – коэффициент Пуассона.

Их особенностью является то, что при обходе линии обрыва они 4 раза меняют знак, причем вдоль определенных направлений они максимальны. Если напряжения σ_{xy} созданные в растущем кристалле оборванной двойниковой границей (рис. 7а) превысят напряжение сдвига $\tau_{дв}$:

где b – вектор Бюргера двойнивающей дислокации, γ_{111} – удельная энергия двойниковой границы, то начнет работать полюсный механизм двойникового [31].

Из-за того, что решетка в кристалле, содержащем оборванную двойниковую границу (частичную дисклинацию) сильно искажена, а толщина h кристалла мала, образование и размножение дислокаций затруднено. Реализуется механическое двойникование, вероятность которого растет с увеличением толщины кристалла.

При достижении, растущим кристаллом меди, толщины десятых долей мкм, упругая запасенная энергия, связанная с наличием в кристалле оборванной двойниковой ростовой границы, начинает релаксировать путем испускания от линии

обрыва сначала в двух, а затем в четырех направлениях $\langle \quad \rangle$ (рис. 7а, б), двойнивающих дислокаций типа $1/6\langle 112 \rangle$ [9,10]. Двойникование происходит, когда касательные напряжения, созданные оборванной ростовой двойниковой границей σ_{xy} достигнут критической величины $\tau_{дв}$. Двойникование идет с соблюдением определенных кристаллографических соотношений и является эффективным способом релаксации запасенной в объеме кристалла упругой энергии. Направление двойникового, в отличие от скольжения, полярно, поэтому сдвиг при двойниковании происходит в одну сторону (рис. 7б). Образуются двойниковые границы деформационного типа $\{111\} \langle 112 \rangle$ перпендикулярные подложке, которые разделяют кристалл на фрагменты (сектора) (рис. 7). Так происходит формирование плоского кристалла с пентагональной симметрией вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 7в). Одна из этих границ имеет ростовое происхождение и наклонена к плоскости подложки, а остальные четыре двойниковые границы перпендикулярны подложке. Двойниковая граница ростового типа на микрофотографиях (рис. 7в) и электронно-микроскопических картинах (рис. 8а) отличается по контрасту от других двойниковых границ деформационного типа, образовавшихся, как результат релаксации внутренних напряжений.

Таким образом, в данном разделе работы, показано, что механическая активация кристаллов (рис. 6а), растущих на начальных этапах электрокристаллизации, абразивными микрочастицами, движущимися в электролите, является оригинальным способом создания в кристаллах высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа, в частности способствует образованию в них оборванных двойниковых границ ростового типа (семидесяти градусной дисклинации) $\{111\} \langle 110 \rangle$ (рис. 7а). При малых размерах кристаллов энергия такой дисклинации сравнима с энергией дислокации [19,20], поэтому их образование, весьма вероятно. В процессе роста кристалла, растет упругая энергия, связанная с дисклинацией, при размерах медных кристаллов порядка десятых долей микрометра реализуются релаксационные процессы, происходит фрагментация кристалла по механизму двойникового, формируется плоский пентагональный кристалл (рис. 7в), обладающий осью симметрии пятого порядка, о чем свидетельствует электронограмма от центральной части кристалла (рис. 8а). Если бы все двойниковые границы, разделяющие сектора пентагонального кристалла, были перпендикулярны к плоскости (110) , как это было показано ранее (Рис. 4), то они сошлись бы на одной оси и можно было бы утверждать, что схема преобразования

семидесятиградусной частичной дисклинации в семиградусную и пять обрывающихся на ней границ, предложенная Де Виттом [24], работает, а пентагональный кристалл содержит в центре семиградусную частичную дисклинацию. В нашем случае, (рис. 7, 8), оборванные двойниковые границы не имеют общей оси зоны, одна из границ имеет ростовое происхождение и наклонена к подложке.

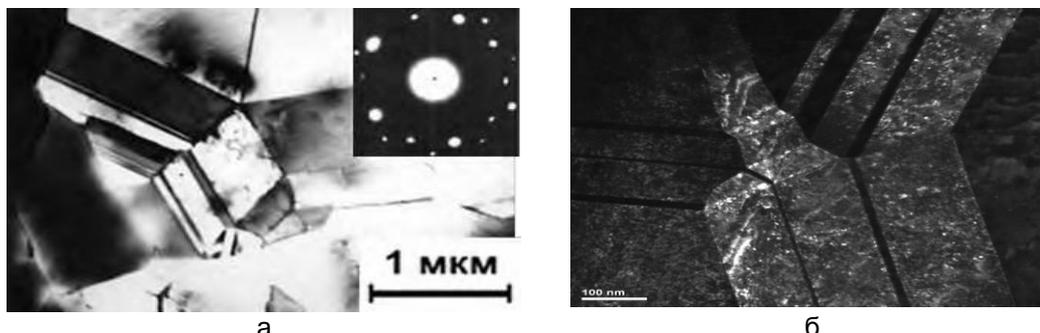


Рисунок 8— Электронно-микроскопическая картина (а) и строение центральной части (б) плоских пентагональных кристаллов меди, выращенных в процессе электрокристаллизации

Сложная структура центральной части пентагонального кристалла (рис. 8б) свидетельствует о превращении ростовой оборванной двойниковой границы (семидесятиградусной частичной дисклинации) не в частичную семиградусную дисклинацию, а в дисклинационные дефекты меньшей мощности: частичные дисклинации, их диполи и квадрупольные, что теоретически описано в работах [19,20,32]. Таким образом, ППК, образовавшийся, как результат релаксации внутренних напряжений от оборванной двойниковой границы ростового происхождения, путем механического двойничества (рис. 7), уже в исходном состоянии имеет не один, а два узла, где сходятся оборванные двойниковые границы (рис. 7б, 8б). Это подтверждается сложной структурой центральной части ППК (рис. 8в).

Расщепление одного стыка, где обрываются двойниковые границы на два энергетически выгодно. Такое расщепление можно интерпретировать как преобразование частичной дисклинации в дисклинационные диполи или квадрупольные [32,33]. Последние, обладают меньшей упругой энергией и не создают больших дальнедействующих напряжений [20,31,32].

Как правило, образовавшиеся сектора, разделенные двойниковыми границами перпендикулярными плоскостями $\{110\}$ содержат высокую концентрацию двойниковых прослоек, параллельных направлениям $\langle 112 \rangle$, а сектора вблизи ростовой границы

$(111)[\bar{1}0]$ содержат дислокации (рис. 7в, 8а). Фрагментирование растущего кристалла, деформационными двойниковыми границами и появление в секторах микродвойниковых прослоек (рис. 8) представляет собой последовательные акты релаксации напряжений, созданных исходной, оборванной двойниковой границей ростового типа [28]. Особенности структуры пентагонального кристалла (рис. 8б), содержащего в исходном состоянии оборванную двойниковую границу ростового происхождения (рис. 7) определяет его эволюцию в процессе дальнейшего роста.

Если плоскому кристаллу, содержащему в объеме частичную дисклинацию, мощностью ω (например, семиградусную $\omega = 7^\circ 20'$) обеспечить оптимальные условия для тангенциального и радиального роста, то при достижении определенной толщины и размеров (несколько микрометров) реализуются энергетически оправданный и теоретически предсказанный в работах [10,15,19,20,26,32], механизм релаксации упругой энергии связан с дисклинацией – она расщепляется на дисклинации меньшей мощности ($\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2$), при этом расщепление сопровождается излучением дислокации (рис. 9а). Экспериментально расщепление пятерного узла, где обрываются двойниковые границы в пентагональном кристалле, на два, было нами обнаружено впервые [3,10,15] и оно действительно сопровождалось излучением движущимися дисклинациями краевых дислокаций в направлении $\langle 110 \rangle$ (рис. 9б). Этот факт

демонстрирует справедливость дисклинационных теорий при объяснении эволюции структуры пентагональных кристаллов в процессе их роста.

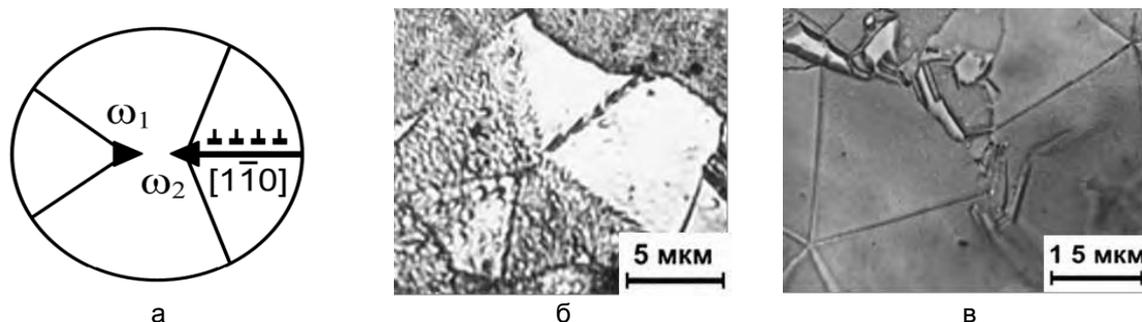


Рисунок 9— Особенности формирования и разрушения в процессе электрокристаллизации меди плоских пентагональных кристаллов: а) и б) перемещение дисклинаций путем излучения дислокаций; в) тонкие пентагональные кристаллы с аномальными поперечными размерами

Если не проводить механическую активацию поверхности катода и растущих на нем кристаллов (не разрушать поверхностную адсорбционную пленку) и использовать родственную подложку (обеспечивающую хорошую адгезию), то реализуется слоистый тангенциальный рост пентагонального кристалла, который иногда дорастает до аномальных поперечных размеров – десятки микрометров (рис. 9в). Этот экспериментальный факт противоречит всем существующим, в том числе дисклинационным механизмам роста пентагональных кристаллов. Однако его можно легко объяснить тем, что в тонких плоских кристаллах, затруднено рождение дислокаций, поэтому дисклинации не могут перемещаться. Кроме того, образование и тангенциальный рост практически двумерных пентагональных кристаллов на родственных подложках энергетически выгоден, так как длина дисклинации, находящейся в центре кристалла при росте не увеличивается, а малая толщина кристалла препятствует образованию и размножению в нем дислокаций, а это значит, что расщепление узла путем перемещения дислокаций, невозможно. Поэтому пятерные узлы в таких кристаллах не расщеплены, а сами сектора весьма совершенны (рис. 9в), такие кристаллы, прочно связанные с подложкой, вырастают до десятков микрометров.

Если же выросшие плоские пентагональные кристаллы активировать движущимися в электролите абразивными частицами, как в нашем случае, то на них как на подложке (рис. 6, 7, 8) образуются и растут пентагональные пирамиды, которые частично наследуют их структуру (рис. 8б)

По-нашему мнению, именно плоские пентагональные кристаллы (рис. 6б, 7в), сформировавшиеся на начальном этапе электрокристаллизации с механической активацией, имеющие сложную фрагментированную структуру (рис. 8б), являются причиной появления на них пентагональных пирамид с высокими степенями роста (рис. 1д, 6б). Образование таких пирамид может происходить по спирально-слоевому механизму из центра плоского пентагонального кристалла, подобно тому, как растут кристаллы на винтовой дислокации [35].

Рассмотрим этот механизм подробнее.

На рисунке 10 более подробно показана схема двойниковогоания, приводящего к образованию поверхностной ступеньки из граней EA_1O и A_1AO . Грани EA_1O и A_1AO образуют на поверхности кристалла ступеньку, которая, по нашему мнению, и приводит к образованию пентагональной пирамиды в процессе послойного зарастивания ступенчатой поверхности по аналогии с ростом нитевидных кристаллов по механизму Франка в местах выхода на поверхность подложки винтовых дислокаций. Для простоты здесь вместо плоского пентагонального кристалла нарисован диск с осью OO' и пересекающей его плоскостью двойниковогоания $O'EFG$. Плоскостью двойникового сдвига служит плоскость AA_1N_1N , а направлением сдвига – направление AA_1 (или $A'A_1$). В результате такого двойниковогоания исходный сегмент верхней поверхности диска AOE трансформируется в плоский участок A_1OE , наклоненный к

плоскости AOE , а исходный участок нижней поверхности диска AGF – в плоский участок A_1GF , параллельный A_1OE . При этом может раскрыться клиновидная щель, образованная плоским участком двойниковой границы AA_1GO и гранью $A_1A_1'GO$ появившегося двойника. Предполагается, что в процессе осаждения металла на поверхности диска эта щель зарастет с образованием трех новых граней AOA_1 , AA_1A_1' и A_1GA_1' .

Если же щель не раскрывается, это означает появление в кристалле прямолинейной дефекта OG смешанного типа, обладающего признаками частичной положительной клиновой дисклинации и дислокации Соммианы [32]. Клиновая дисклинация возникает из-за нераскрытия клиновидной щели, а дислокация Соммианы – из-за образования при этом границы кручения $AA_1'GO$, ограниченной линией OG и поверхностными ступеньками AOA_1 и A_1GA_1' . Эти представления подтверждаются детально исследованной сложной структурой, сформировавшейся в центре ППК (рис. 8б). Мощность клиновой дисклинации равна углу раствора нераскрывшейся щели, а мощность дислокации Соммианы – углу AOA_1 .

Заметим, что в обоих случаях – при раскрывшейся и впоследствии заросшей щели и при нераскрывшейся щели – на верхней поверхности кристалла образуется ступенька, приводящая к образованию пентагональной пирамиды по механизму спирально-слоевого роста. Отличие между этими случаями – в напряженно-деформированном состоянии растущего кристалла. Расчет этого состояния технически достаточно сложен и выходит за рамки данной работы. Однако и без расчета можно сразу сказать, что во втором случае уровень деформаций и напряжений будет значительно выше, чем в первом.

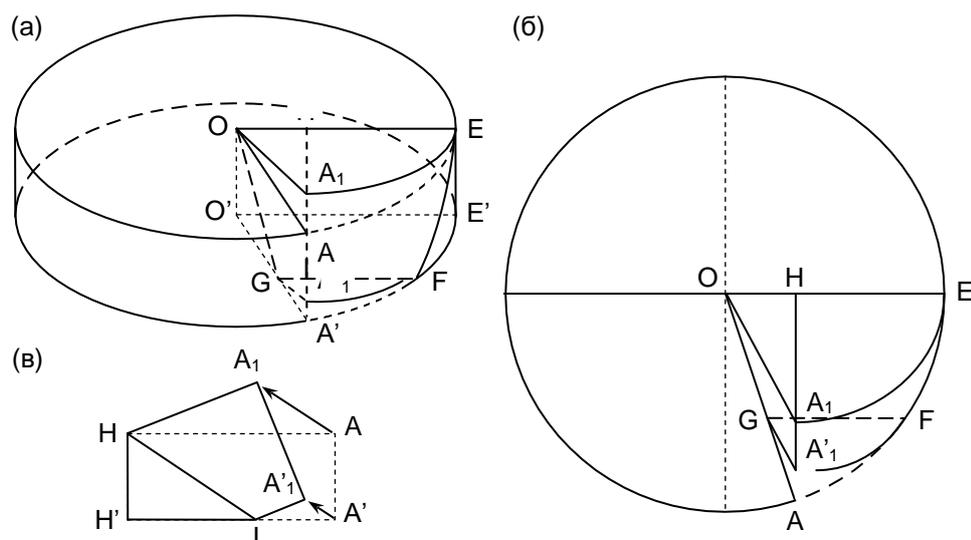


Рисунок 10– Схема двойникового, приводящего к образованию ступеньки из граней EA_1O и A_1AO на поверхности плоского диска. (а) Общий вид. (б) Вид сверху. (в) Плоскость двойникового сдвига, в результате которого область AA_1IH превращается в область $A_1A_1'IH$; IH – линия пересечения плоскости сдвига $AA_1H'H$ с плоскостью двойникового $OEEFG$ (б)

Итак, по нашим представлениям, пентагональные пирамиды с высокими ростовыми ступенями вырастают из центра плоских пентагональных кристаллов (рис. 7в, 8, 9) и частично наследуют их структуру. Для исследования структуры пентагональной пирамиды из ее центральной части (рис. 6б) были приготовлены поперечный срез и фольга для проведения электронно-микроскопических исследований (метод CrossSection и TemSpecimenPreparation). Исследование структуры проведено на просвечивающих электронных микроскопах (Теснаі Osiris, Теснаі G2 F20) в коллективном центре БелГУ. Результаты предоставлены на рисунке 11.

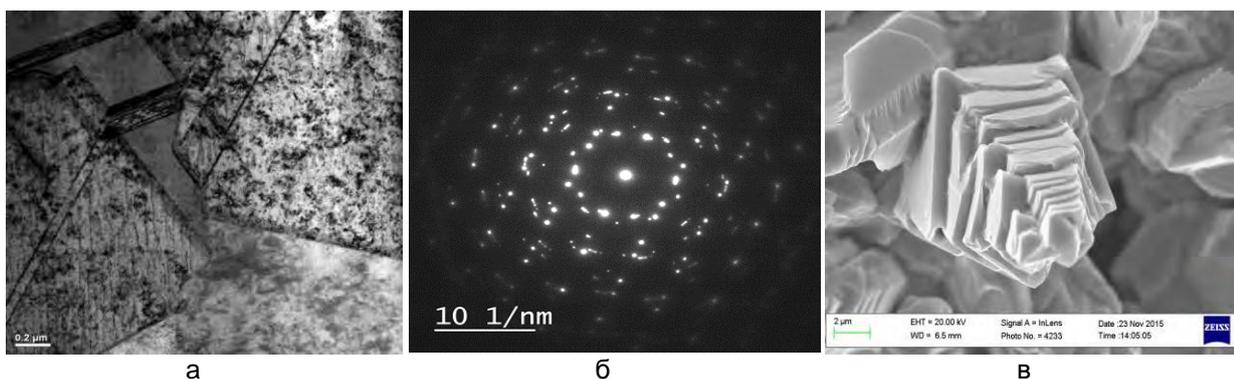


Рисунок 11– Электронно-микроскопическая картина сечения пентагональной пирамиды (а), электронограмма от центральной части пирамиды (б) и расщепление вершины пирамиды (в)

Исследование поперечного сечения пентагональной пирамиды проведено в различных рефлексах ($\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$), при различных углах наклона гониометра с образцом, а микродифракции сняты с разных участков образца. Показано, что пентагональные пирамиды частично наследуют структуру плоского пентагонального кристалла, на котором они образовались (рис. 7в, 8б, 9). Основными дефектами пентагональной пирамиды являются частичные дисклинации, их диполи и квадруполи, двойниковые границы, двойниковые пакеты из них (рис. 11). Пентагональные пирамиды разделены двойниковыми границами на сектора, при этом двойниковые границы не имеют общего стыка в центре, а образуют два узловых центра (рис. 11в). Вероятно, такая структура растущей пирамиды (рис. 11 в) унаследована от плоского кристалла (рис. 8б, 9б) и является причиной расщепления вершины пирамиды на две части (рис. 11в).

Проведенный нами кристаллографический анализ, позволяет утверждать, что медные пентагональные пирамиды вырастают вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, частично наследуют их структуру, содержат пять основных двойниковых границ и множество двойниковых прослоек (рис. 11). Местом активного спиралевидного роста пирамиды

является оборванная ростовая граница $\langle \bar{} \rangle$ (рис. 7а), которая наклонена к подложке $\{110\}$ под углом $35^\circ 16'$. На ней образуется ступенька (рис. 10), являющаяся местом активного осаждения атомов. Процесс послойного заполнения плоскости $\{110\}$ атомами начинается с этой ступеньки и происходит по спирали вокруг оси плоского пентагонального кристалла. Такой рост приводит к образованию на поверхности пентагональной пирамиды (рис. 1д, 6б, 11в) с высокими многоатомными террасами роста, состоящими из ступеней из кристаллографических граней типа $\{110\}$ и $\{111\}$, соответственно перпендикулярных и наклоненных к направлению роста $\langle 110 \rangle$.

Опережающий рост вершины пирамиды связан не только с энергетическими ограничениями диаметра растущего кристалла, содержащего описанные выше дефекты (частичную клиновую дисклинацию и дислокацию Соммианы), но и с особенностями строения вершины, содержащей двухгранные углы из двойниковых границ. Наличие подложки в виде плоского пентагонального кристалла с пятью двойниковыми границами способствует формированию пентагональной формы пирамиды, а конусообразная форма, вероятно, связана с ограничениями в поставке «строительного материала» к растущему кристаллу, так как перемешивание электролита после начала электролиза прекращалось [5,6]. Рост пентагональных пирамид подобен росту кристалла на винтовой супердислокации с большим вектором Бюргерса, поэтому ступеньки роста имеют многоатомную толщину (рис. 1д, 6б). В процессе роста, из-за сложного строения основания, вершина пентагональной пирамиды может расщепиться на две (рис. 11в).

Таким образом, в работе экспериментально исследовано образование пентагональных пирамид с высокими (многоатомными) спиралевидными ступенями роста, которые выращиваются путем электрокристаллизации меди с механической активацией катода. Предложен новый спирально-слоевой механизм формирования таких пентагональных пирамид. Показано, что они растут на плоских пентагональных

кристаллах, содержащих уже в исходном состоянии оборванную двойниковую ростовую границу и четыре двойниковые границы деформационного типа, причем ростовая граница ориентирована под углом $35^{\circ}16'$ к плоскости подложки (110), что способствует образованию на поверхности кристалла многоатомной ступеньки. Преимущественное осаждение атомов металла на эту ступеньку приводит к спирально-слоевому росту кристалла и формированию пирамиды пентагонального сечения, наследованного от подложки – плоского пентагонального кристалла. Координированность в нарастании слоев и сохранение направление роста $\langle 110 \rangle$ свидетельствуют о наличии внутренней согласованности в отложении слоев, их структурной связи, о наличии генетической причины такого роста. По нашему мнению, такой причиной является частичные дисклинации, их диполи и квадруполи, находящиеся в центре пентагонального плоского кристалла.

Механизм роста нитевидных пентагональных кристаллов на дефектах дисклинационного типа, в частности на двойниковых вставках

Наконец, спирально-слоевой рост НПК может реализоваться на клиновидной вставке в плоском ПК (рис. 7в, 12а, б, в). Вставки, согласно теоретическим расчетам [20,26,33], должны появляться в сравнительно крупных ПК по энергетическим критериям.

Действительно, часто в сравнительно крупных пентагональных кристаллах, релаксация упругой энергии, связанной с дисклинацией происходит не только путем расщепления узла (рис. 9а, б), где сходятся двойниковые границы [10,15,26], но и путем образования в одном из секторов клиновидной вставки, состоящей из тонких двойниковых прослоек [26] (рис. 12а, б). Кристаллографический анализ и энергетические оценки [15] показывают, что образование клиновидной вставки из двойниковых прослоек выгоднее вблизи одной из двойниковых границ, разделяющих сектора (рис. 12б), причем границы наклоненной к плоскости (110) (рис. 7а). Эти теоретические предположения подтверждаются в наших экспериментах (рис. 12г, д, е).

Упругое поле вставки из двойниковых прослоек (рис. 12а, б), эквивалентно введению в плоский пентагональный кристалл отрицательной частичной дисклинации мощностью $\omega_1 = 70,5^{\circ}$, оно компенсирует поле семиградусной дисклинации

находящейся в его центре. Оценки показывают, что $\frac{R}{R_1} = \frac{\omega_1}{\omega} = 10$. Это означает, что

такой вставке выгодно появиться в ППК вблизи границы раздела секторов, на расстоянии от оси дисклинации $x = 0,9R$, где R - радиус кристалла (рис. 12б).

Предположим, что такая вставка образовалась на двойниковой границе $\{111\} \langle 110 \rangle$, наклоненной к плоскости $\{110\}$, являющейся подложкой. Расчеты показывают, что для эффективной компенсации далекодействующих полей от семиградусной дисклинации, находящейся в центре кристалла и ориентированной вдоль направления $[110]$ нужно,

чтобы вектор Франка вводимой дисклинации был антипараллелен $[\bar{1}0]$ (рис. 12в). При этом на границе раздела вставки с сектором образуется выступающая над поверхностью ППК треугольная ступенька, обрывающаяся в вершине вставки (рис. 12в, г, д). В процессе электроосаждения металла на поверхность пентагонального кристалла, при низких перенапряжениях, когда образование двумерных зародышей затруднено, адатомы пристраиваются к ступеньке являющейся

активным местом роста, по винтовой линии вокруг оси $[\bar{1}0]$, образуя нитевидный кристалл в вершине вставки, т.е. на дисклинации мощностью $\omega_1 = 70,5^{\circ}$ (рис. 12в, е).

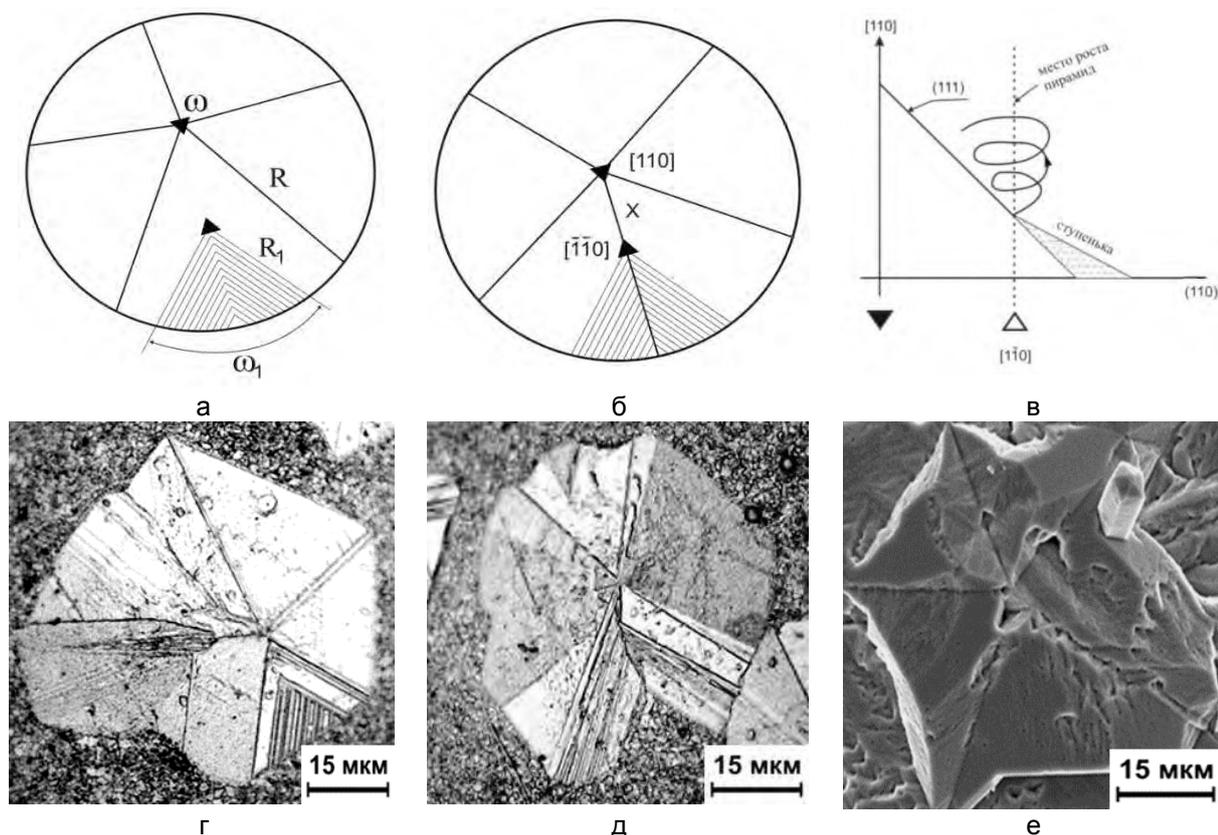


Рисунок 12 – Схема формирования на клиновидной вставке из двойниковых прослоек, расположенной на границе раздела секторов ПК, пентагональных призм по спиральному механизму

Боковая поверхность такого нитевидного кристалла (рис. 12e) состоит из атомных плоскостей типа (111) и (110), объединенных в террасы, высотой в десятки векторов Бюргерса. Когда размер нитевидного кристалла достигнет долей микрометра, становится энергетически выгодно преобразование частичной семидесяти градусной дисклинации, в семиградусную с пятью обрывающимися по ней двойниковыми границами по схеме $E_{70} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}$ [10,25]призма, растущая на вставке ПК, при этом приобретает пентагональную огранку (рис. 12e).

Заключение

Используя метод электроосаждения металла, нами выращены на основе ГЦК-металлов большое разнообразие пентагональных частиц, кристаллов, слоев и покрытий из них, которые обладают необычной структурой и уникальными свойствами.

В работе показано, что пентагональные объекты могут образовываться и расти из трехмерных декаэдрических или икосаэдрических, а также формироваться на дефектах дисклинационного типа. Показано, что ПО растут в направлении $\langle 110 \rangle$, содержат частичные дисклинации, их диполи и квадруполи. Как правило, объекты фрагментированы двойниковыми границами на сектора, имеющими ГЦК-решетку и содержащие в качестве дефектов двойниковые прослойки и двойниковые вставки.

Детально рассмотрены механизмы роста ДМЧ, НПК и ПП из трехмерных зародышей и механизмы образования и роста ППК, пентагональных призм и пирамид на дефектах дисклинационного типа, в частности двойниковых оборванных границах, частичных дисклинациях и двойниковых вставках.

Показано что, исходя из дисклинационных представлений, можно объяснить многие экспериментально обнаруженные факты, а именно: расщепление пятерного узла в ППК, где сходятся двойниковые границы на два, расщепление вершины пентагональной пирамиды на два образования, появление на поверхности ПП многоатомных ступеней роста, отсутствие у ДМЧ или ПП одного из секторов,

преобразование пентагональных нитевидных кристаллов в микротрубки или игольчатые кристаллы и т.п.

Фрагментированная энергоемкая структура пентагональных частиц и кристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа, наличие в них одной или шести осей симметрии пятого порядка, специфической огранки и развитой поверхности, позволяет их использовать в качестве прочных и износостойких покрытий, эффективных катализаторов, перспективных добавок в автомобильные масла и ракетное топливо.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, г/з №16.2314.2017/ПЧ.

Список литературы:

1. L.D. Marks, L. Peng Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics Journal of Physics.: Condensed Matter 28 (2016) 052001 (48p).
2. Chen-zhong Yao, Bo-hui Wei, Li-xin Meng, Xiao-hua Hu, Ji-huan Yao, and Ke-yong Cui Template-Free Electrochemical Deposition and Characterization of Ni Nano/Microrod Arrays // Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159 (7) p.425-430.
3. Vikarchuk A.A., Volenko A.P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure // Physics of the Solid State. 2005. Т. 47. № 2.С. 352-356.
4. Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Gamburg Yu.D., Bondarenko S.A. On disclination nature of pentagonal crystals formed upon copper electrocrystallization // Elektrokhimiya. 40(2). pp. 2017-217.
5. Gryzunova, N.N., Vikarchuk, A.A., Tyur'kov, M.N. Synthesis and study of electrolytic materials with a high-energy defect structure and a developed surface // Russian Metallurgy (Metally) 2016 (10), pp. 924-929.
6. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. Т. 79. № 9, 1093-1097 (2015).
7. A.A. Vikarchuk, M.V. Dorogov, A.V. Volkov and N.N. Gryzunova Disclination defects in substrates as the sites of whisker growth // Russian Metallurgy, Vol. 2011, No. 4. pp. 290-295.
8. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук Особенности формирования нитевидных пентагональных кристаллов на дефектах подложки, имеющих дисклинационную природу // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. №4(7). 2009. С. 9-13.
9. Викарчук, А.А, Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации // Материаловедение. 2008, № 6 С.7-12.
10. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Mechanisms of relaxation of elastic stresses in the process of growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects in electrocrystallization of FCC metals // Metal Science and Heat Treatment 2007. 49(3-4), pp. 97-104.24.
11. Gryzunova, N.N., Denisova, A.G., Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Preparation of materials with a developed surface by thermal treatment and chemical etching of electrodeposited icosahedral small copper particles // Russian Journal of Electrochemistry, Volume 51, Issue 12, 2015, Pages 1176-1179.
12. Lipnitskii, A.G., Maradudin, D.N., Klimenko, D.N., (...), Kolobov, Y.R., Vikarchuk, A.A. Formation of a pentagonal particle structure from copper nanoclusters // Russian Physics Journal, 2009, 52 (2), pp. 138-143.
13. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Evolution of the formation and growth of a cavity in pentagonal crystals of electrolytic origin // Physics of the Solid State 2006, 48 (8), pp. 1433-1438.
14. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Voids in icosahedral small particles of an electrolytic metal // JETP Letters, 2006, 83 (1), pp. 42-45.

15. Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. – Тольятти: ТГУ, 2006.- 206 с.
16. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллитов при электроосаждении металлов // *Материалы сборника «Рост кристаллов»*. – М.: Наука, 1974. – Т.10. – С.71-97.
17. Froment M., Mourin C. Structure et cristallogenese des deposits electrolytiques de nickel // *Microscope J.* – 1968/ - Vol.7.- P.39-50.
18. Schwoebel R.L. A diffusion model for filamentary crystal growth // *Journal of Applied Physics.* - 1967. – Vol 38.-Iss.4. - P.1759-1765.
19. Gryaznov V. G., Heidenreich J., Kaprelov A. M., Nepijko S. A., Romanov A. E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // *Crystal Research and Technology.* – 1999. – Vol. 34, № 9. – P. 1091 – 1119.
20. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука, 1986.- 224с.
21. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A., Denisova, D.A., Gryzunova, N.N., Tsybuskina, I.I. Electrodeposition of nanostructure objects with pentagonal symmetry // *Technical Physics*, 2007, 52 (10), pp. 1328-1331.
22. Vikarchuk, A.A., Yasnikov, I.S. Specific features of mass and heat transfer in microparticles and nanoparticles formed upon electrocrystallization of copper // *Physics of the Solid State*. 2006, 48 (3), pp. 577-580.
23. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Voids in icosahedral small particles of an electrolytic metal // *JETP Letters*, 2006, 83 (1), pp. 42-45.
24. R. De Witt Partial disclinations // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1972.- Vol.5.-P.529-534.
25. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Mechanisms of relaxation of elastic stresses in the process of growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects in electrocrystallization of FCC metals // *Metal Science and Heat Treatment*, 2007, 49 (3-4), pp. 97-104.
26. Romanov A.E., Kolesnikova A.E., Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Dorogov M.V., Priezheva A.N., Dorogin L.M., Aifantis E.C. Relaxation phenomena in disclinated microcrystals // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2017, 48, pp.170-178.
27. N.N. Gryzunova On the disclination nature of pentagonal pyramids with high growth steps of electrolytic origin // *Letters on materials*, 2017, 7(1), pp.39-43.
28. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N., Dorogov M.V., Priezheva A.N., Romanov A.E. Functional Metallic materials with fragmented structure and developed surface // *Metal Science and Heat Treatment*, Volume 58, Issue 1, 2016, Pages 12-18.
29. Milchev A., Stoyanov S. Classical and atomistic models of electrolytic nucleation in comparison with experimental data. *J. Electroanal. Chem.*, 1976. V.72 P.33-34.
30. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997.- 384с.
31. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др.; Под ред. Трефилова В.И. – Киев: Наук.думка, 1987. – 248 с.
32. М.Ю. Гудкин, И.А. Овидько Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах // РАН Институт проблем машиноведения. С-П.: 2001
33. Гудкин М.Ю., Микаелян К.Н., Овидько И.А. Линейное расщепление дисклинаций в поликристаллах и нанокристаллах // *Физика твердого тела*, том 37, №2, 1995.
34. Frank F.C. // *Proc. Roy. Soc. A.* -1952.-Vol.215.-P.43.