

ПЕНТАГОНАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И МЕХАНИЗМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

Викарчук А.А., Крылов А.Ю.

*Тольяттинский политехнический институт
Тольятти, ул. Белорусская 48,
kay@vaz.ru*

С помощью современных физических методов исследовано строение кристаллов Cu и Ni, сформировавшихся при электрокристаллизации и имеющих пентагональную симметрию. Показано, что в таком кристалле имеется 7° -я дисклинация, на которой обрываются пять двойниковых границ, одна из них наклонена к плоскости (110), а остальные перпендикулярны. В крупных кристаллах ($\sim 30 - 50$ мкм) узел, где сходятся пять двойниковых границ, расщепляется на два с испусканием вдоль одной из границ дислокаций. Предложена дисклинационная модель образования в процессе электрокристаллизации кристаллов с пентагональной симметрией, хорошо согласующаяся с экспериментальными фактами.

В структуре электроосажденных ГЦК-металлов многими исследователями обнаружены сравнительно крупные кристаллы с пятерной симметрией [1-4], запрещенные законами кристаллографии (рис. 1). В настоящее время имеются два существенно отличающихся подхода к объяснению механизма появления в электроосажденных ГЦК-металлах кристаллов с пятерной симметрией.

Авторы первого [1, 2] считают, что на плоскости $\{110\}$ образуется двумерный зародыш, в процессе роста он ограняется плоскостями $\{111\}$, на которых при высоких перенапряжениях на катоде происходит множественное двойникование и формируются “пятерники” (рис. 1,а). Авторы второго подхода [3, 4] утверждают, что кристаллы с пентагональной симметрией появляются при низких перенапряжениях из трехмерных кластерных скоплений, имеющих декоэдрическое и икосаэдрическое расположение атомов. Те и другие показывают, что пентагональные кристаллы состоят из пяти секторов, имеющих общую ориентацию $\langle 110 \rangle$, каждый из них является двойником по отношению к своим соседям (рис. 1). Причем Пангаров Н.А. предполагает, что дефицит угла в $7,5^\circ$ устраняется путем введения в одну из границ раздела секторов клиновидного “шва”. Мамонтов Е.А. считает [2], что четыре границы раздела являются двойниковыми, а одна - дислокационной, в ней и сосредоточено угловое несоответствие. R.L. Schwoebel [3] полагает, что угловой дефицит распределен равномерно по всем секторам, а эксперименты проведенные M.Froment [4] свидетельствуют о локализации углового несоответствия в двух-трех границах.

Таким образом, существующие модели противоречат друг другу, не могут объяснить ряд экспериментов и самого факта появления и существования крупных кристаллов с пентагональной симметрией.

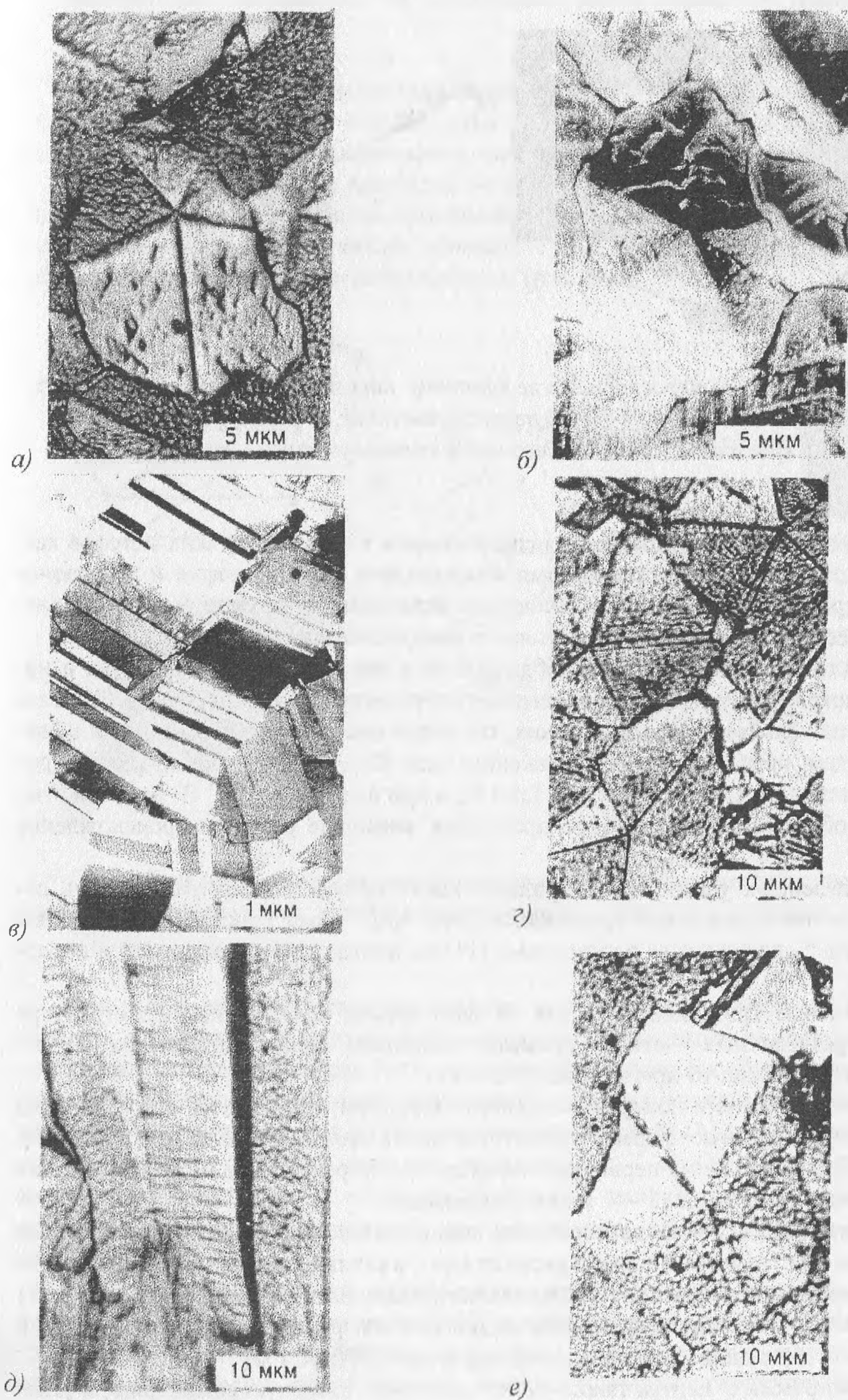


Рис. 1 Пентагональные кристаллы и кристаллы (в) с двойниковыми прослойками, сформировавшимися при электрокристаллизации меди: а, г, д, е – металлография, б – сканирующая, в – просвечивающая электронная микроскопия; д – поперечный шлиф покрытия, состоящего из пентагональных кристаллов; е – расщепление узла, где сходятся пять двойниковых границ.

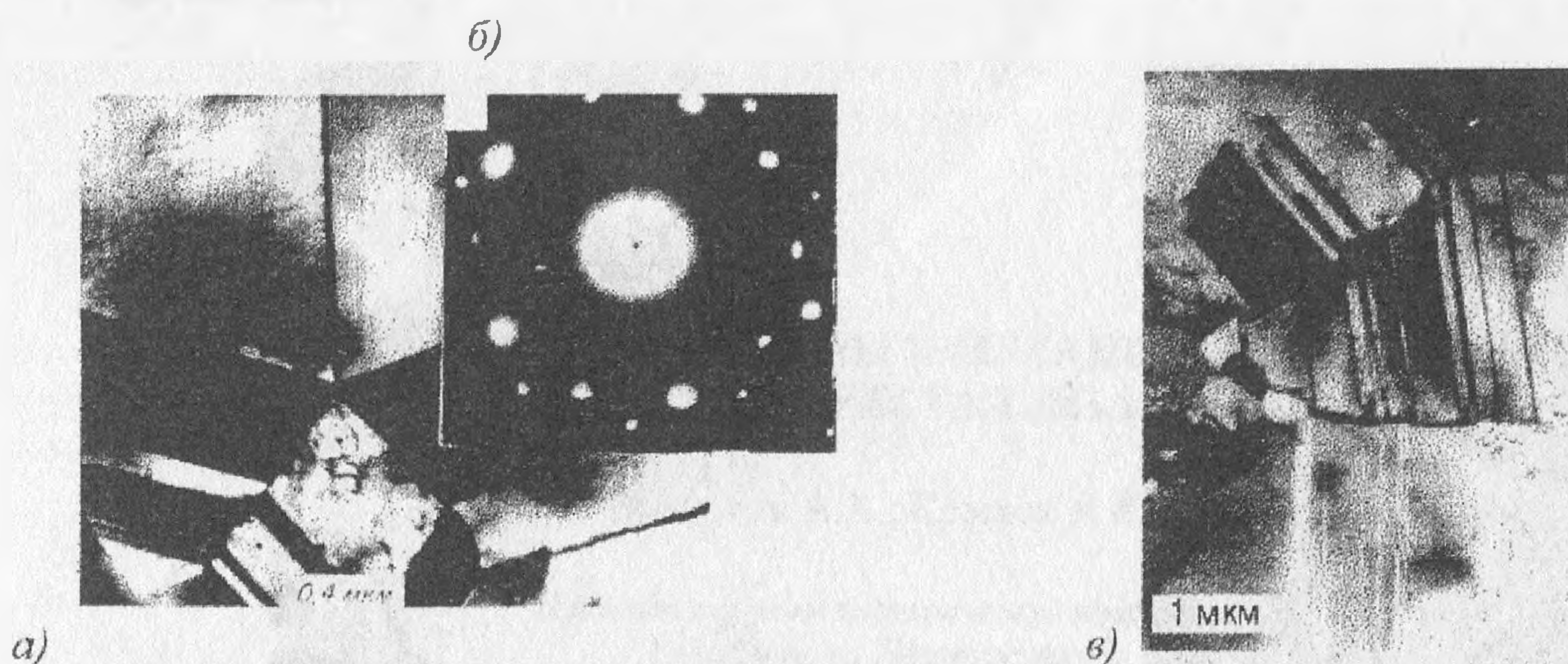


Рис. 2 Электронно-микроскопические картины никеля, полученного при низких (а) ($\sim 0,5$ В) и высоких (б) ($\sim 0,9$ В) перенапряжениях, в – электронограмма кристалла (а), имеющего пентагональную симметрию.

Проведенные нами исследования с использованием в комплексе таких методов как просвечивающая и растровая электронная микроскопия, металлография и электронография, электросопротивление и механические испытания, рентгеноструктурный анализ и акустическая эмиссия позволили выявить следующие факты.

- 1) Пентагональные кристаллы часто наблюдаются в электролитических медных и никелевых покрытиях, имеющих определенную текстуру $\langle 110 \rangle$. В свою очередь, такая текстура появляется как при низких, так и при высоких перенапряжениях на катоде. Причем, при низких перенапряжениях (для Cu $\sim 10^{-3}$ В) формируются кристаллы с пятерной симметрией (рис. 1, а и б), а при высоких ($\sim 10^{-1}$ В) в зернах этих металлов образуются двойниковые прослойки, имеющие ростовое происхождение (рис. 1, в).
- 2) При определенных условиях электролиза можно получить покрытия, сплошь состоящие из пентагональных кристаллов (рис. 1, г). Сами кристаллы со стороны электролита были огранены плоскостями $\{111\}$ и иногда достигали размеров порядка 50 мкм.
- 3) Пентагональные кристаллы состояли из пяти весьма совершенных по структуре секторов, разделенных четкими прямыми границами, одна из которых по контрасту всегда отличалась от других (рис. 1, а, г, е).
- 4) Послойное травление и поперечные шлифы покрытий показывают, что кристаллы имеют конусообразную форму, вытянутую вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 1, д), причем образуются не из первичных кластеров, а формируются на более поздних стадиях роста кристаллов (3 – 4 мкм от подложки).
- 5) Внутренние напряжения в процессе роста покрытия, состоящего из пентагональных кристаллов при толщине 3 – 5 мкм резко падают, а активность АЭ растет [5].
- 6) Электронно-микроскопические исследования показали, что границы раздела $\{111\}$ секторов в таком кристалле двойниковые, причем четыре из них перпендикулярны к плоскости (110) , а одна наклонена к ней под углом 35° (рис 1, 2).
- 7) Электронограмма с центра такого кристалла имела пятерную симметрию, а угловое несоответствие в $7,5^\circ$ было сосредоточено в 2 – 3 границах секторов (рис. 2).
- 8) В крупных кристаллах внутри сектора иногда наблюдались отдельные дислокации и двойниковые прослойки, параллельные границам раздела секторов (рис. 1а, 2).
- 9) При увеличении толщины осадка, соответственно и увеличении размеров пентагональных кристаллов, наблюдается расщепление узла (где сходятся пять двойниковых границ) на два, с образованием между ними границы недвойникового типа.

Расщепление сопровождается излучением вдоль одной из границ дислокаций (рис. 1, е).

Установленные экспериментальные факты не могут быть объяснены в рамках существующих теорий [1- 4], поэтому нами предлагается дисклинационная модель формирования пентагональных кристаллов, описанная ниже.

Пусть в процессе роста кристалла на атомной плоскости (110), параллельной подложке (рис. 3, а), благодаря адсорбционным явлениям или вследствие коалесценции двумерных зародышей в укладке атомных слоев, выше плоскости ОС образовалась оборванная в точке О двойниковая граница (рис. 3, б).

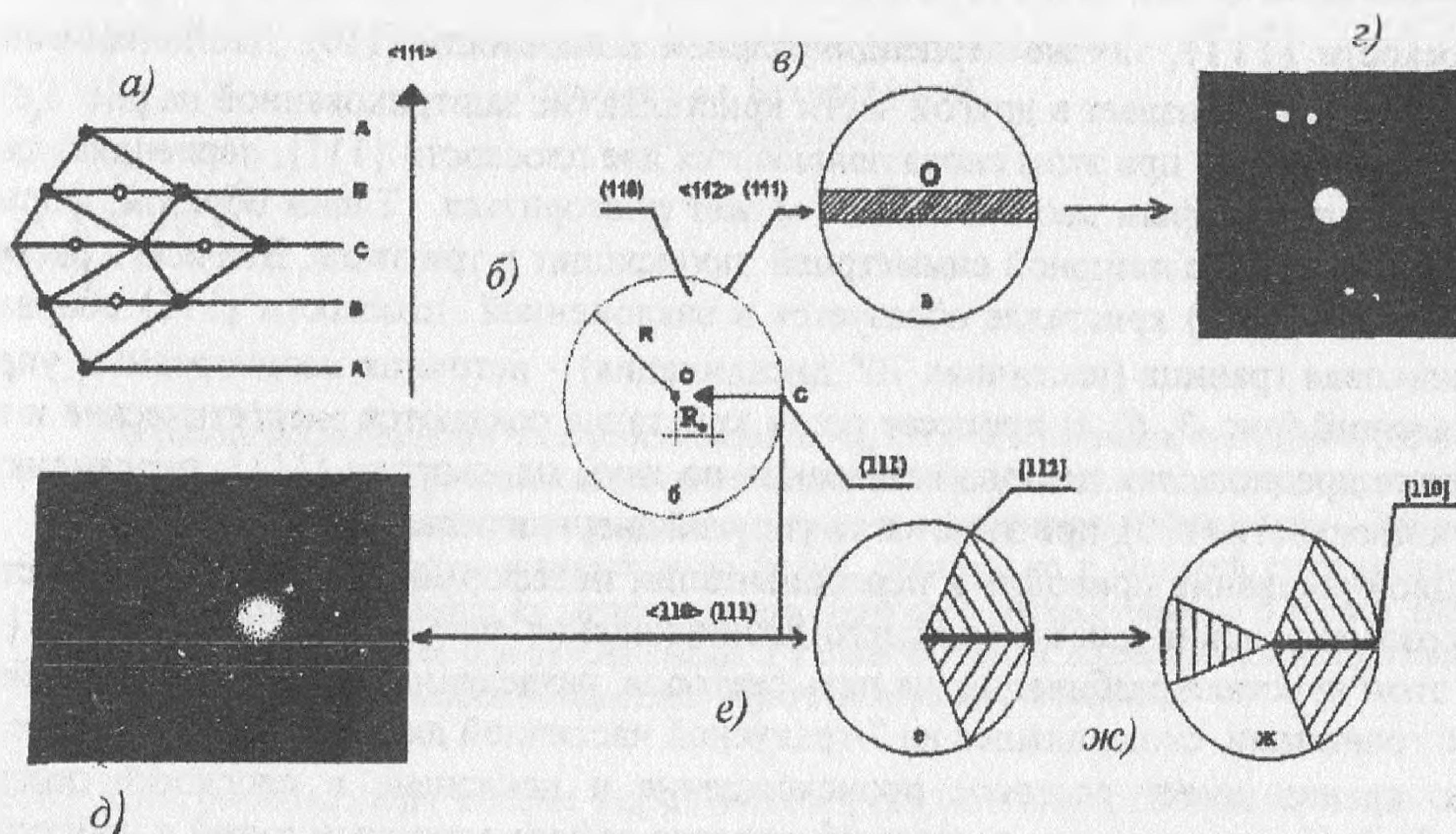


Рис. 3 Дисклинационная модель формирования двойниковых прослоек (б, в), пентагональных кристаллов (б, е, ж) и электронограммы от границ раздела $\langle 112 \rangle (111)$ (г) и $\langle 110 \rangle (111)$ (д).

При этом, в зависимости от ориентации плоскости двойникового $\{111\}$ по отношению к плоскости (110), являющейся одновременно плоскостью подложки, возможны два варианта. Если плоскость $\{111\}$, на которой образовался оборванный двойник ОС (рис. 3, б), имеющий ростовое происхождение, перпендикулярна к плоскости (110), то направление двойникового $\langle 112 \rangle$ лежит в плоскости $\{111\}$ и возможно проскакивание оборванного двойника через весь кристалл (рис. 3, в). Однако это становится возможным, когда напряжение, созданное оборванной двойниковой границей σ_{xy} превысит критическое напряжение сдвига τ_{dv} , при котором начинает работать полюсный механизм двойникового.

При этом запасенная упругая энергия в кристалле релаксирует посредством многократного испускания в направлении $[112]$ двойникоующих дислокаций типа $1/6 [112]$, а граница превращается в прослойку (рис. 3, в). Двойниковые прослойки пронизывают все зерно, ограничены когерентными боковыми границами перпендикулярными плоскости (110) и являются одним из самых распространенных элементов структуры электролитических серебра, меди и никеля, полученных при сравнительно высоких перенапряжениях (рис. 2, в).

Если же плоскость $\{111\}$, на которой в процессе электрокристаллизации образовался оборванный двойник (рис. 3, б), расположена под углом $35^\circ 16'$ к плоскости (110), то направление двойникового $\langle 112 \rangle$ не лежит в плоскости (110), и двойникование

вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, являющегося следом от пересечения плоскостей (111) и (110), невозможно (рис. 3, д). В этом случае образуется заторможенный двойник, который эквивалентен частичной дисклинации с мощностью $w = 70^\circ 32'$. В кристалле, содержащем такой оборванный двойник, имеется, по крайней мере, еще две плоскости {111}, перпендикулярных подложке и пересекающих ее по направлениям $\langle 112 \rangle$ (рис. 3, е). В частности, плоскость $(1\bar{1}1)$ пересекается с плоскостью (110) по направлению $[2\bar{1}1]$, вдоль которого за счет внутренних напряжений может произойти двойникование по полюсному механизму. Направление двойникования, в отличие от скольжения, полярно, т.е. сдвиг при двойниковании происходит в одну сторону. Угол между направлениями $[1\bar{1}2]$ и $[1\bar{1}0]$ равен $73^\circ 20'$. Аналогичные процессы могут произойти в плоскости $(\bar{1}1\bar{1})$, так же перпендикулярной к плоскости (110). Двойникование по этим плоскостям создает в другой части кристалла (не заштрихованной на рис. 3, е) новые ориентировки, при этом снова появляются две плоскости {111}, перпендикулярные подложке, по которым двойникование может повториться. Таким образом, формирование кристаллов с пятерной симметрией происходит в три этапа. Вначале в растущем на плоскости (110) кристалле образуется в наклоненной плоскости {111} оборванная двойниковая граница (частичная 70° дисклинация) - источник неоднородных упругих напряжений (рис. 3, б). В процессе роста кристалла создаются энергетические и кинетические предпосылки для двойникования по двум плоскостям {111}, перпендикулярным к плоскости (110), при этом часть упругой энергии релаксирует (рис. 3, е).

Двойникование приводит к переориентации недеформированной части кристалла, что создает условия для дальнейшего двойникования еще по двум плоскостям {111}. При этом кристалл разбивается на пять секторов, разделенных между собой двойниковыми границами, сходящимися на 7-градусной частичной дисклинации (рис. 3, ж). Одна из границ имеет ростовое происхождение и наклонена к плоскости подложки (рис. 3, д). Четыре границы раздела образуются деформационным путем в процессе последующего роста кристалла. Они перпендикулярны к подложке, являются также двойниковыми и проявляются на электронных микроскопических снимках в виде четких узких линий, разделяющих сектора с резким контрастом (рис. 2, а).

Предлагаемая дисклинационная модель пентагонального кристалла объясняет все экспериментально установленные факты, согласуется с теорией дисклинаций, в частности, может описать расщепление дисклинации на две меньшей мощности (рис. 1, е). Как показали эксперименты, при расщеплении происходит уменьшение длины двойниковых границ, причем так, что длину одновременно уменьшают три двойниковых границы, а испускание дислокаций происходит по симметричной им границе (111) в направлении $[110]$, т.е. по границе (рис. 3, д, е), являющейся в данном случае системой скольжения в ГЦК-кристаллах.

Список литературы

1. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллов при электрокристаллизации металлов // Рост кристаллов - М.: Наука 1974, Т. 10, С. 71 - 97.
2. Мамонтов Е.А., Козлов В.М., Курбатова Л.А. О множественном двойниковании при электрокристаллизации меди // Электрохимия, 1976, Т.12, С. 602 - 604.
3. Schwoebel R.L. A diffusion model for filamentary crystal growth // J. Appl. Phys. 1967, V.38, № 4, P. 1759 - 1765.
4. Froment M., Mouriou C., Structure et cristallogenese des depots electrolytiques de nickel // J. Microscope, 1968, V7, P. 39 - 50.
5. Викарчук А.А. Структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов, и их эволюция в температурных и силовых полях. // Автореф. диссер... д. ф.-м. н., Санкт-Петербург 1999 г. 38 с.