

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

Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Романов А.Е.
Тольяттинский государственный университет,
г. Тольятти, Россия, E-mail: E-mail: fti@tltsu.ru

Металлические частицы и кристаллы, обладающие осями симметрии пятого порядка, содержащие дисклинации, имеющие специфическую огранку, уникальные физико-химические, механические свойства и представляют большой научно-практический интерес [1,2].

Используя, метод электроосаждения металла [2-5] нами было выращено большое многообразие пентагональных микрообъектов (ПМ) в виде (рис. 1), 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 др.

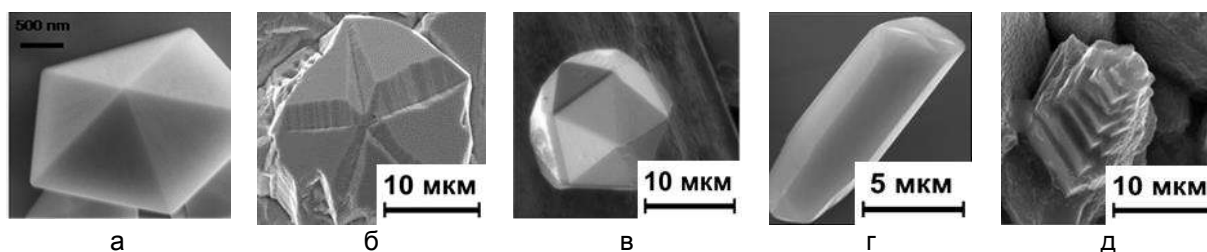


Рисунок 1 – Многообразие форм роста пентагональных частиц и кристаллов

Показано, что ПМ могут расти из трехмерных зародышей, имеющих икосаэдрическое или декаэдрическое расположение атомов, а также образовываться и расти на дефектах дисклинационного типа: оборванных двойниковых и деформационных границах, стыках зерен и двойниковых вставках, выходах на поверхность частичных дисклинаций, включениях и трещинах.

Механизмы формирования этих объектов в процессе электрокристаллизации металла у каждого свои и кардинально отличаются, они являются причиной большого многообразия форм роста пентагональных частиц и кристаллов, причиной их необычной структуры, уникальных свойств и являются предметом данного исследования.

В работе рассматриваются возможные механизмы роста металлических пентагональных объектов (рис. 1) в процессе электрокристаллизации. На основании проведенных электронно-микроскопических исследований их структуры (в том числе высокоразрешающей микроскопии) уточнены существующие и предложены новые механизмы образования и роста ПМ. Показано, что основными дефектами структуры в таких объектах, являются частичные дисклинации их диполи и квадруполь, двойниковые границы, в том числе оборванные, двойниковые прослойки и вставки (рис. 2б).

Показано, что варьируя режимы электролиза, состав электролита, используя механическую активацию растущих кристаллов абразивными частицами, движущимися в электролите, можно целенаправленно управлять, размерами и структурой кристаллов, создавать в них дефекты определенного типа, формировать габитус и специфическую огранку у пентагональных кристаллов, создавать у них развитую поверхность в виде многоатомных террас роста состоящих из каталитически активных кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{110\}$ (рис. 2а).

Впервые, исследована эволюция структуры, разработаны и предложены механизмы роста пентагональных пирамид на дефектах дисклинационного типа, в частности оборванных двойниковых границах ростового происхождения $\{111\}<110>$. Рассмотрим механизм роста пентагональных пирамид подробнее.

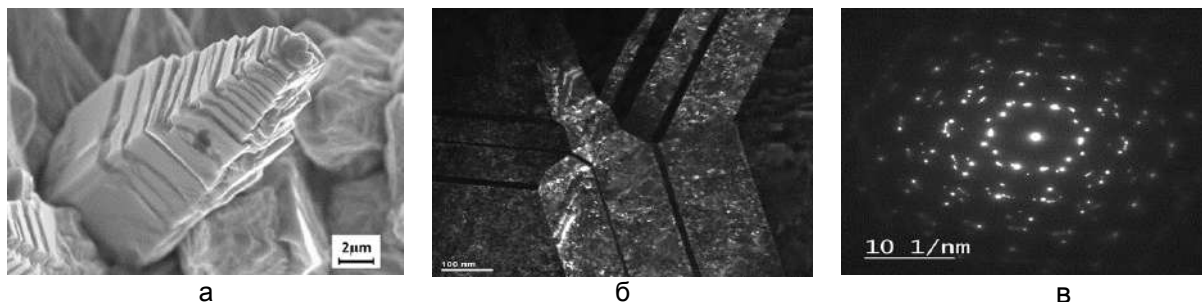


Рисунок 2— Морфология поверхности (а), электронно-микроскопическая картина сечения (б), электроннограмма от центральной части пентагональной пирамиды (в)

Наиболее часто при электрокристаллизации реализуется слоевой механизм роста кристаллов из двумерных зародышей [6], 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. 3а). При этом, плоскость (110) является одновременно подложкой для растущего кристалла.

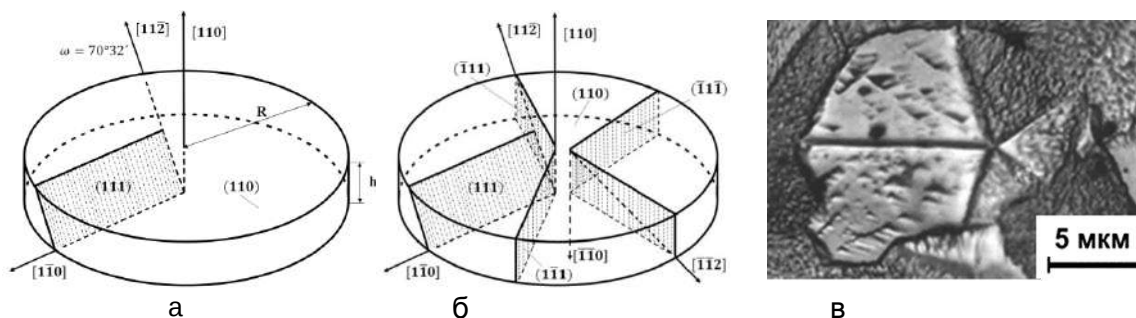


Рисунок 3— Схема образования оборванной ростовой двойниковой границы (а) и плоского пентагонального кристалла в процессе электрокристаллизации с механической активацией (б), микрофотография плоского пентагонального кристалла (с)

В этом случае, механическое двойникование вдоль направления $[1\bar{1}0]$, являющегося следом от пересечения плоскостей (111) и (110), будет невозможно. Образуется заторможенный двойник (111) $[1\bar{1}0]$ (рис. 3а), который эквивалентен по своему полю дальнедействующих напряжений частичной дисклинации мощностью $\omega = 70^{\circ}32'$ [7].

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 $\langle 112 \rangle$, двойнивающих дислокаций типа $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. 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 двойникования, в отличие от скольжения, полярно, поэтому сдвиг при двойниковании происходит в одну сторону (рис. 3б). Образуются двойниковые границы деформационного типа $\{111\} \langle 112 \rangle$ перпендикулярные подложке, которые разделяют кристалл на фрагменты (сектора) (рис. 3б, в). Так происходит формирование плоского кристалла с

пентагональной симметрией вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 3в). 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. 3в), отличается по контрасту от других двойниковых границ деформационного типа, образовавшихся, как результат релаксации внутренних напряжений.

Исходя из дисклинационных представлений [1,3,6], дано объяснение таких экспериментальных фактов как: расщепление в процессе роста вершины пирамиды на две, формирование в процессе электрокристаллизации многоатомных ступеней роста и т.п. Показано, что через технологию можно управлять структурой и морфологией растущих кристаллов и создавать из них слои и покрытия с заданными свойствами. В работе также рассмотрены перспективы и возможные области применения металлических пентагональных частиц и кристаллов. Показано, что наиболее целесообразно использовать пентагональные объекты с развитой поверхностью в качестве катализаторов, в частности катализаторов для очистки воды и воздуха от токсических загрязнений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, а/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. 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.
3. 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.
4. 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. –С. 1093-1097 (2015).
5. Грызунов А.М. Влияние активации катода на эволюцию морфологии поверхности кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации меди // ВекторнаукиТольяттинского государственногоуниверситета.-2016. -№ 2 (36).-С. 22-28.
6. 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.
7. 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.