

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ПОЛЫХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Викарчук А. А., Ясников И. С., Денисова Д. А., Цыбускина И. И.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
fti@tltstu.ru

Проведённые нами ранее эксперименты [1, 2] показали, что при определенных условиях образование пентагональных кристаллов на индифферентной подложке при электроосаждении металлов происходит по схеме: трёхмерный кластер (с икосаэдрическим или декаэдрическим расположением атомов) → некристаллический сферический островок роста → микрокристаллы с дисклинациями → кристаллические образования с пентагональной симметрией → покрытия, плёнки и массивные материалы из них. При этом нами были получены сферические частицы с размерами от 30 до 300 нм и ограниченные пентагональные кристаллы меди разного габитуса с поперечными размерами от 0,3 мкм до 300 мкм в виде конусов, дисков, бакеболов, звёздчатых многогранников, призм, стержней, трубок и имеющие одну или шесть осей симметрии пятого порядка [1, 2], а также покрытия, порошки и изделия из них.

Кристаллы и частицы с пентагональной симметрией обладают специфическими свойствами [1, 2]. В них нарушен дальний порядок. Они содержат дисклинации и двойниковые границы раздела. В них нарушено трансляционное скольжение дислокаций, четко выражена текстура и, соответственно, анизотропия свойств. Можно предположить, что покрытия, пленки и фольги из таких кристаллов, в силу специфических особенностей их строения, будут также обладать необычными свойствами, которые и определяют их практическое применение.

Известно, что высокая концентрация двойниковых границ, характерная для материалов, состоящих из пентагональных кристаллов (рис. 1 а) должна придать им высокую твердость. Однако оценка механических характеристик материалов, состоящих из пентагональных кристаллов размером в десятки мкм (рис. 1 а), показывает незначительное увеличение их прочностных характеристик, в то время как пентагональные усы и трубки демонстрируют высокую прочность. Данный факт является прямым следствием строения пентагонального микрокристалла (рис. 1 б), который является, по сути, «смешанной» структурой. Например, в пентагональном кристалле икосаэдрического габитуса для атомов, расположенных на осях симметрии икосаэдра, характерно отсутствие кристаллической структуры и дальнего порядка (атомы расположены на оси симметрии пятого порядка, запрещённой законами классической кристаллографии); для атомов, лежащих вблизи плоскостей двойникования, характерна локальная ГПУ-решётка, а отдельные сектора икосаэдра имеют локальную ГЦК-решётку (рис. 1 в) [3].

Оценки показывают, что нарушение дальнего порядка (характерного для кристаллического состояния) имеет место в объёме, который занимает не более 5 % от общего объема кристалла. Следовательно, физико-механические свойства крупных пентагональных кристаллов из-за большой доли кристаллической составляющей не должны существенно отличаться от свойств обычного ГЦК-кристалла. Повысить влияние пятерной симметрии на свойства кристалла можно только ограничением размеров самого кристалла до наномасштабного уровня. Специфичность свойств наночастиц, в основном, определяется тем, что число поверхностных атомов сравнимо с их общим количеством, и, как следствие, физические свойства массивных веществ существенно отличаются от свойств тех же веществ в области наноразмеров.

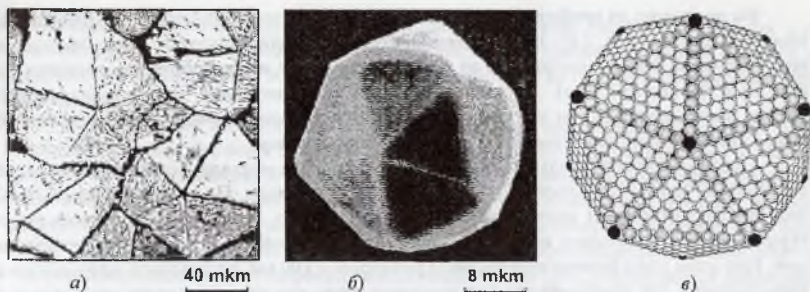


Рис. 1. Покрытие, состоящее из пентагональных конусообразных кристаллов меди (*а*); пентагональный микрокристалл меди икосаэдрического габитуса (*б*) и схема его строения (*в*, [3]) (*а* – металлография, шлиф со стороны электролита; *б* – сканирующая электронная микроскопия).

Объединение свойств наночастиц и пятерной симметрии будет способствовать проявлению уникальных, а иногда и аномальных свойств металлических пентагональных наночастиц как за счет размерного фактора и развитой поверхности, так и за счет некристаллической структуры. Развитая поверхность будет способствовать повышенной каталитической активности пентагональных наночастиц, а наличие пятерной симметрии приведет к явно выраженной анизотропии свойств и появлению в частицах дефектов дислокационного типа.

Нами начаты работы по получению и исследованию свойств пентагональных металлических наночастиц, полученных методом электроосаждения меди на индифферентных подложках. Для получения пентагональных металлических наночастиц нами использовался стандартный сернокислый электролит без добавок. Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотностях тока $0,01...1 \text{ mA/cm}^2$ при температуре электролита $15...40^\circ\text{C}$. Время осаждения подбиралось экспериментально в зависимости от типа подложки и плотности тока. Исследование структуры пентагональных металлических микро- и наночастиц проводилось с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии.

К настоящему времени нами получены пентагональные частицы и микрокристаллы на индифферентных слабоэлектропроводящих подложках различного химического состава (ниобий, графит, титан). На подложке из ниобия все полученные пентагональные образования имели сложную многогранную или шарообразную форму (рис. 2 *а*).

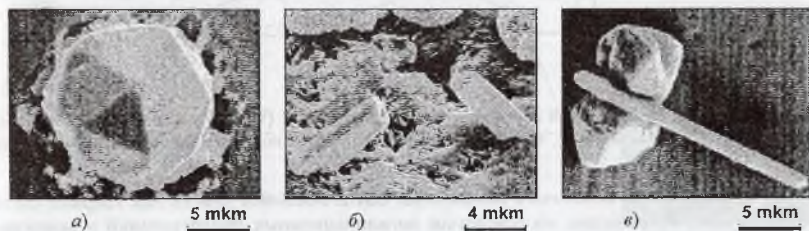


Рис. 2. Образования с пентагональной симметрией на подложках из ниобия (*а*), графита (*б*) и титана (*в*) (сканирующая электронная микроскопия).

На подложке из графита, в основном, получаются пентагональные кристаллы нитевидной формы (рис. 2 б). На подложке из титана, в зависимости от режимов осаждения, получены осадки, состоящие из смеси нитевидных и шарообразных пентагональных кристаллов (рис. 2 в). Ограничение размеров кристаллов до наномасштабного уровня проводилось путем уменьшения времени электроосаждения. Именно таким образом нами и были получены пентагональные наночастицы.

Однако существует альтернативный путь перехода металлического материала, состоящего из пентагональных образований к наносостоянию. По рекомендации IUPAC, под наноструктурными материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают 100 нм, по крайней мере, в одном направлении. При этом для сферической частицы размером ~ 100 нм, полученной методом электроосаждения, это приблизительно соответствует тому, что на поверхности вещества оказывается около 1 % атомов от их общего количества (рис. 3). Именно данную долю поверхностных атомов условно принимают за верхний предел, при котором частица еще проявляет наносвойства. Однако расчеты показывают, что если у частицы внутри имеется полость, то даже при размерах порядка 1 мкм на поверхности также располагается около 1 % атомов (рис. 3). Это означает, что использование микрочастиц и микротрубок с полостью внутри даёт такой же эффект по свойствам, как у обычных наночастиц. Это позволяет применять при создании наноматериалов вместо наночастиц микрочастицы и микротрубки с полостью внутри, что значительно облегчает задачу создания новых материалов с заданными свойствами.

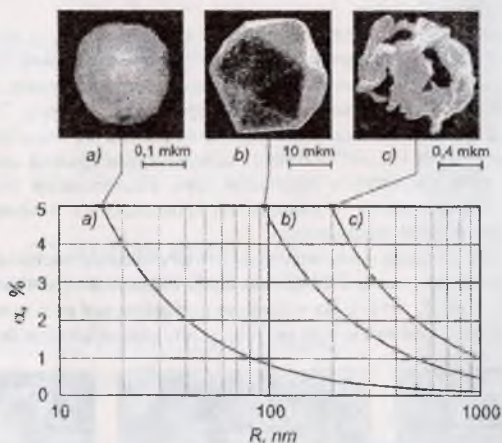


Рис. 3. Графики зависимостей доли поверхностных атомов α (%) от размеров частицы R (нм) для сферической частицы (а), икосаэдрической частицы без полости (б) и с полостью внутри (с).

Формирование полостей в нитевидных пентагональных кристаллах впервые было теоретически предсказано на основании дисклинационных представлений в монографии [4]. Термодинамическая необходимость наблюдавшегося нами на практике возникновения полости в нитевидных пентагональных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка и выросших в процессе электрокристаллизации меди, была обоснована в работах [5–6]. В нитевидных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, полость, при её наличии, выходит на поверхность и легко

наблюдается с помощью средств электронной микроскопии. Выявление полости в малых частицах и микрокристаллах, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка потребовало введения новой экспериментальной методики на основе разрушающих методов контроля.

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение существования полостей в малых частицах и микрокристаллах с шестью осями симметрии пятого порядка было представлено в работе [7]. Согласно дисклинационным представлениям, пентагональная частица с полостью внутри содержит дисклинацию – мощный источник внутренних дальнедействующих полей напряжений. Давление на внутреннюю поверхность полой икосаэдрической малой частицы (ИМЧ), обусловленное полями упругих напряжений, связанными с дефектом дисклинационного типа, определяется формулой:

$$P_{ISP} = \frac{3Ga(1+\xi^2)}{10R_1(1-\xi^3)} + \frac{2G\kappa^2(1+\nu)}{9(1-\nu)} \cdot \left(1 - \frac{9\xi^3 \ln^2 \xi}{(1-\xi^3)^2} \right) \quad (1)$$

где $\xi = R_0/R_1$ – безразмерный параметр, в котором R_0 – радиус полости в ИМЧ, R_1 – внешний радиус ИМЧ; G – модуль Юнга; γ – поверхностная энергия ИМЧ; κ – мощность дисклинации Маркса-Йоффе; ν – коэффициент Пуассона. Предельное значение механического напряжения, которое ещё не приводит к разрушению ИМЧ, определяется формулой:

$$P_{MAX} = 2\sigma(1-\xi) \quad (2)$$

где σ – предел прочности материала ИМЧ. Зависимости $P_{ISP}(\xi)$ и $P_{MAX}(\xi)$ для электроосаждённой меди приведены на рис. 4 а, из которых следует, что графики $P_{ISP}(\xi)$ и $P_{MAX}(\xi)$ пересекаются в некоторой точке с абсциссой $\xi = \xi_N$, причём при $\xi > \xi_N$ имеет место строгое неравенство $P_{ISP}(\xi) > P_{MAX}(\xi)$.

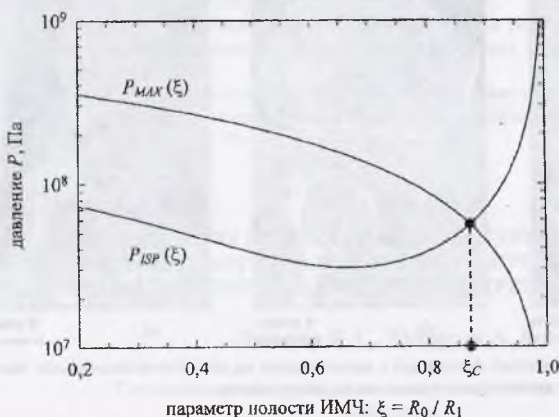


Рис. 4. Графики зависимостей $P_{ISP}(\xi)$ и $P_{MAX}(\xi)$ для электроосаждённой меди (а) и морфология разрушенной поверхности малых частиц меди после утонения оболочки в результате химического травления (б, в).

Таким образом, если увеличивать значение параметра ξ , что фактически означает эффективное уменьшение толщины стенки полый икосаздрической малой частицы, то при некотором значении $\xi = \xi_N$ произойдёт «мгновенное» разрушение её оболочки (рис. 4 а).

Для подтверждения этой идеи и исследования внутренней структуры малых частиц меди был выбран этап формирования из сферической частицы островка с огранкой. Морфология полученного осадка исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP. Для выявления структурных особенностей, связанных с дефектами дисклинационного типа, полученный осадок в виде островков роста на подложке в течение 30...60 сек подвергался химическому травлению. При наличии полости в малых частицах меди данная процедура могла привести к утонению оболочки и выполнению условия $P_{JSP} \geq P_{MAX}$, что немедленно привело бы к разрушению полый икосаздрической малой частицы. Действительно, при исследовании морфологии электролитического осадка после химического травления были выявлены многочисленные «взрывообразные» вскрытия оболочек малых частиц (рис. 4 б, в), причём очагами разрушения, по нашему мнению, являлись места пересечения двойниковых границ и выходов дисклинаций на поверхность малых частиц, т. е. места максимальной концентрации внутренних упругих напряжений. Кроме того, было отчётливо визуализировано наличие полостей в малых частицах, что однозначно свидетельствует о присутствии в них дефектов дисклинационного типа.

Стоит отметить, что вскрытия полостей в икосаздрических малых частицах можно добиться также путём нагревания частиц или электропорованием их оболочки на конечной стадии электрокристаллизации, а также простым увеличением размеров частиц. В последнем случае из-за квадратичной зависимости упругой энергии, связанной с дисклинацией, от размера частицы резко возрастают (вплоть до предела прочности) внутренние напряжения, и частица разрушается.

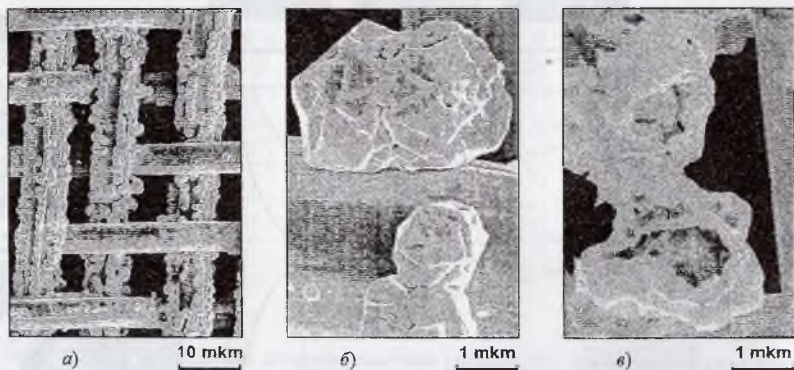


Рис. 5. Сетчатый адсорбционный фильтр (а) с нанесёнными на него пентагональными наночастицами до (б) и после (в) химического травления их поверхности.

Данные предпосылки легли в основу для проведения новых исследований с целью разработки принципиально нового адсорбционного фильтра, покрытого наночастицами. На данном этапе экспериментов нам удалось получить сетку с достаточно равномерным покрытием из пентагональных полых частиц преимущественно икосаздрического габитуса (рис. 5 а, б). Высокая активность поверхностных атомов во вскрытых

пентагональных частицах (рис. 5 в) и проявление ими, фактически, наносвойств, позволяет проводить фильтрацию жидких и газообразных сред на наноуровне. Это определяет широкий спектр применения данного фильтра в медицине (для очистки физиологических жидкостей) и технике. Работы в данном направлении продолжаются в настоящее время.

Таким образом, идею создания принципиально новых металлических наноматериалов можно реализовать, если использовать металлические пентагональные трубки и частицы с полостью внутри.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный грант № 07-03-97626) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты № 02.513.11.3038 и № 02.513.11.3084) и областного гранта № 398Е2.3К

Список литературы

1. А. А. Викарчук, А. П. Воленко Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. – 2005. – т. 47, вып. 2. – С. 339 – 344.
2. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди // Физика твердого тела. – 2006. – т. 48, вып. 3. – С. 536 – 539.
3. Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 122. – P. 214722, 1-16.
4. В. И. Владимиров, А. Е. Романов Дисклинации в кристаллах // Ленинград: Наука, 1986. – 224 с.
5. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Термодинамика образования полости в пентагональных кристаллах в процессе электроосаждения меди // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Том 69, № 9. – С. 1378 – 1382.
6. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твердого тела. – 2006. – т. 48, вып. 8. – С. 1352 – 1357.
7. И. С. Ясников, А. А. Викарчук К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в ЖЭТФ – 2006. – т. 83, вып. 1. – С. 46 – 49.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОСТЕЙ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ДИФФУЗИОННОГО ДРЕЙФА ВАКАНСИЙ

Ясников И. С., Викарчук А. А.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
fti@tlt.su.ru*

Формирование полостей в пентагональных микрокристаллах, имеющих одну (нитевидные микрокристаллы, группа симметрии D_{5h}) или шесть (икосаэдры, группа симметрии I_h) осей симметрии пятого порядка, было теоретически предсказано, исходя из дисклинационных представлений, в работах [1, 2]. Теоретическое обоснование на-