

05:06

Модель роста нитевидного кристалла из пентагональной малой частицы

© А.Е. Романов, Л.М. Дорогин, А.Л. Колесникова, I. Kink, И.С. Ясников, А.А. Викарчук

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

Институт физики Тартуского университета, 51014, Тарту, Эстония

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aeg@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2013 г.

Представлена физическая модель роста нитевидных кристаллов (НК) из металлических пентагональных малых частиц (ПМЧ). Модель рассматривает зарождение и скольжение призматических дислокационных петель в упругом поле дисклинационных дефектов, внутренне присущих ПМЧ. В рамках модели выход дислокационных петель внедрения на поверхность ПМЧ вызывает приращение длины НК от его основания, а углубление петель вакансионного типа сопровождается их аккумуляцией на внутренней полости. Модель иллюстрируется расчетом, показывающим выигрыш в полной энергии ПМЧ в результате возникновения пары призматических дислокационных петель противоположных знаков.

Хорошо известно, что нано- и микроразмерные металлические (обладающие ГЦК кристаллическим строением) частицы могут иметь оси пятерной симметрии [1]. Это проявляется в синтезировании частиц специфических форм (габитусов): декаэдра, икосаэдра, пентагональной призмы и прочих. Необычная форма пентагональных малых частиц (ПМЧ) и присутствующие в них механические напряжения обусловлены особой внутренней дефектной структурой ПМЧ с множественным двойникованием [2]. Для описания дефектной структуры и напряжений в ПМЧ была разработана модель, оперирующая клиновыми дислокациями и получившая название дисклинационной [3]. Из модели следует, что упругая энергия ПМЧ нарастает пропорционально ее объему, а также квадрату мощности характерных дисклинационных дефектов (см. приведенную ниже формулу (2)). Сброс накапливаемой

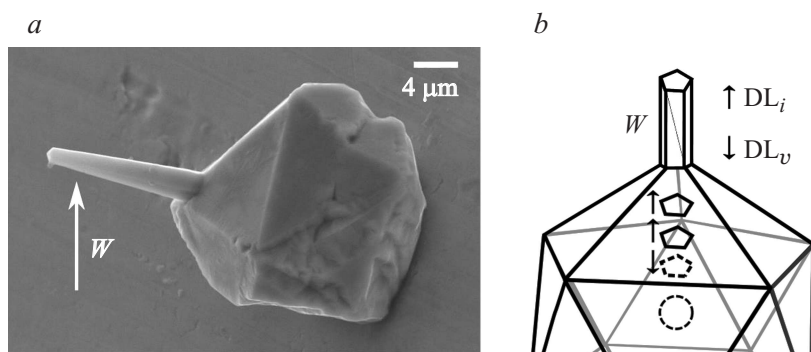


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пентагональной частицы меди с нитевидным кристаллом *W* (*a*). Физическая модель роста нитевидного кристалла из икосаэдрической частицы с внутренней полостью с помощью дислокационных призматических петель (*b*).

энергии по мере роста ПМЧ осуществляется с помощью разнообразных релаксационных механизмов, включая модификацию поверхности таких частиц (см., например, [4–6]).

Среди прочих модификаций поверхности ПМЧ было экспериментально отмечено образование нитевидных кристаллов (НК) призматической или конической формы, расположенных в большинстве случаев в местах выхода осей пентагональной симметрии на поверхность ПМЧ [7]. На рис. 1, *a* представлено электронно-микроскопическое изображение электроосажденной ПМЧ меди с измененной морфологией, где икосаэдрическая частица демонстрирует выброс призматического НК. В рамках данной статьи предлагается физический механизм, ответственный за появление такого выброса.

Проблема роста НК на гальванических покрытиях широко обсуждалась начиная с 1940-х годов в связи с отказами электронных устройств, вызванными коротким замыканием через НК на электрических контактах (см., например, обзор [8]). Важнейшей особенностью таких НК является их рост (выдавливание) изнутри металла, т. е. от основания, а наличие внутренних механических напряжений было названо одним из условий возникновения подобных микро- и нанообъектов [9]. В основу предлагаемой модели роста НК из ПМЧ положена идея Эшелби, рассматривавшего дислокационные петли в качестве переносчика вещества

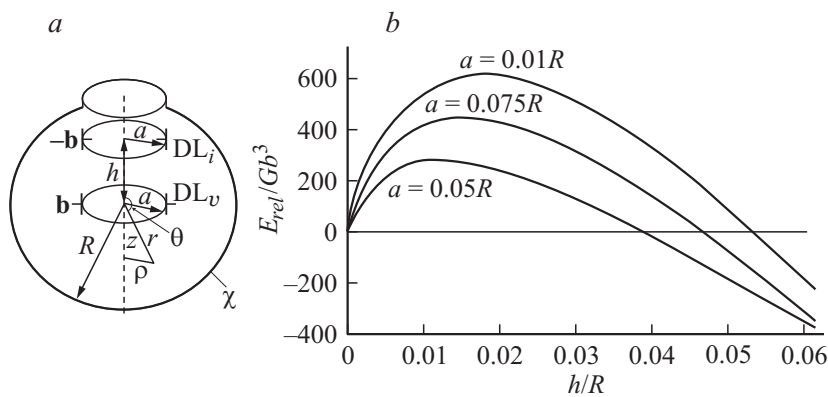


Рис. 2. Зарождение и разделение призматических дислокационных петель в икосаэдрической частице. Геометрия расчетной модели (а). Энергия релаксации напряжений E_{rel} в зависимости от положения петли внедрения h при неподвижной вакансионной петле (б). Использованы следующие параметры модели: радиус частицы $R = 500$ nm, коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$, радиус ядра дислокаций $r_{core} = b = 0.4$ nm.

из объема материала в НК [10]. Напряжения, присутствующие в ПМЧ, служат „движущей силой“ для зарождения и перемещения призматических дислокационных петель. Ранее мы исследовали взаимодействие дислокационных петель с изолированными клиновыми дисклинациями, включая релаксацию напряжений в вытянутых призматических пентагональных кристаллах [11] и вблизи дисклинаций, выходящих на поверхность полупространства [12].

Опишем сначала качественно механизм возникновения НК в ПМЧ (рис. 1, б). Предполагается, что внутри икосаэдрической ПМЧ происходит повторяющийся процесс зарождения пар призматических дислокационных петель, состоящих из петли внедрения (DL_i) и вакансионной петли (DL_v). После зарождения происходит пространственное разделение петель, в котором петли внедрения перемещаются к поверхности ПМЧ, а вакансионные петли аккумулируются в центральной области ПМЧ. Такое пространственное разделение провоцируется внутренними напряжениями дисклинационных дефектов, присутствующих в ПМЧ. При выходе на поверхность DL_i дают вклад в рост НК, а DL_v могут поглощаться внутренней порой, которая образуется в центре ПМЧ.

Обсуждаемое возможное скольжение дислокационных петель, обеспечивающее массоперенос, есть коллективная мода движения атомов, требующая меньших энергетических затрат по сравнению с движением индивидуальных атомов или вакансий.

Рассмотрим теперь детально энергетический баланс процесса зарождения и разделения призматических дислокационных петель противоположного знака в ПМЧ. Исходно икосаэдрическая ПМЧ из-за особенностей своей внутренней структуры заключает в себе 6 положительных клиновых дисклинаций мощностью $\omega_D = 2\pi - 10\arcsin(1/\sqrt{3}) \approx 7^\circ 21' \approx 0.128$, проходящих через противоположные вершины икосаэдра [3]. Для упрощения расчетов заменим такой икосаэдр шаром радиуса R с внедренной дисклинацией Маркса–Иоффе (ДМИ) [13], являющейся результатом усреднения клиновых дисклинаций и обозначенной символом χ на рис. 2, а. ДМИ задается компонентами собственной деформации (eigenstrain) в сферических координатах с характерным значением $\varepsilon_{\theta\theta}^{*(\chi)} = \varepsilon_{\varphi\varphi}^{*(\chi)} = \chi = \frac{3}{2\pi}\omega_D \approx 0.0613$ и вызывает в частице следующие механические напряжения [13]:

$$\sigma_{rr}^{(\chi)} = \frac{4G\chi}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \ln \left(\frac{r}{R} \right), \quad (1.a)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(\chi)} = \sigma_{\varphi\varphi}^{(0)} = \frac{4G\chi}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left[\ln \left(\frac{r}{R} \right) + \frac{1}{2} \right], \quad (1.b)$$

где (r, θ, φ) — сферическая система координат, связанная с центром ПМЧ, R — радиус ПМЧ, G — модуль сдвига материала частицы, ν — коэффициент Пуассона. Упругая энергия в ПМЧ, которая принята за ее начальную энергию, выражается как

$$E_\chi = \frac{8\pi\chi^2 G(1+\nu)R^3}{27(1-\nu)}. \quad (2)$$

Измененное состояние ПМЧ, когда образуются 2 коаксиальные круговые призматические дислокационные петли противоположных знаков с вектором Бюргерса \mathbf{b} (вакансионная петля DL_v) и $-\mathbf{b}$ (петля внедрения DL_i), показано на рис. 2, а. Обе петли имеют радиус a , при этом петля DL_v расположена по центру ПМЧ, а петля DL_i смещена относительно DL_v по ее оси на расстояние h . Таким заданием конфигурации дислокационных петель обеспечивается сохранение веществ. Роль петли DL_v состоит в образовании вакансионного резервуара

(полости), а петля DL_i переносит вещество в зародыш НК при своем выходе на поверхность.

Полная упругая энергия измененного состояния ПМЧ E_{total} включает в себя следующие компоненты:

$$E_{total} = E_{\chi} + E_v + E_i + E_{\chi v} + E_{\chi i} + E_{vi}, \quad (3)$$

где E_v и E_i — это энергии петель DL_v и DL_i , $E_{\chi v}$ и $E_{\chi i}$ — энергия взаимодействия полей ДМИ и петель DL_v и DL_i соответственно; E_{vi} — энергия взаимодействия между петлями.

Разница в энергии частицы до и после зарождения петель E_{rel} запишется как

$$E_{rel} = E_{total} - E_{\chi}. \quad (4)$$

Для определения энергетических вкладов, входящих в соотношение (3), воспользуемся результатами работы [14], специально посвященной анализу упругих свойств призматических дислокационных петель в шаре. В частности, для собственных энергий петель E_v и E_i напрямую применим соотношение (21) из [14], а для вычисления энергии взаимодействия E_{vi} воспользуемся напряжениями от круговой призматической петли в шаре, найденными аналитически в виде рядов с полиномами Лежандра [14]. Применяемые соотношения оказываются исключительно громоздкими и здесь не приводятся.

Энергии взаимодействий $E_{\chi v}$ и $E_{\chi i}$ удобно выразить через работу, затраченную на создание дислокационных петель в упругом поле ДМИ:

$$E_{\left\{\begin{smallmatrix} \chi v \\ \chi i \end{smallmatrix}\right\}} = \{\pm\} b \int_0^a \sigma_{zz}^{(\chi)} \Big|_{\left\{\begin{smallmatrix} z=0 \\ z=h \end{smallmatrix}\right\}} 2\pi\rho d\rho, \quad (5)$$

где σ_{zz}^{χ} — это компонента тензора напряжений ДМИ, полученная с помощью стандартных преобразований компонент в сферических координатах, заданных формулами (1).

Характерный пример зависимости E_{rel} от координаты h петли внедрения DL_i при неподвижной вакансионной петле DL_v приведен на рис. 2, *b*. Особенностями зависимости $E_{rel}(h)$ является наличие участка с $E_{rel} > 0$ при малых h и участка с $E_{rel} < 0$ с монотонным спаданием при больших h вплоть до $h = \sqrt{R^2 - d^2}$, когда петля DL_i достигает поверхности. Участок с отрицательной E_{rel} означает энергетическую выгоду образования данной конфигурации петель по сравнению с

начальной ПМЧ после преодоления энергетического барьера с $E_{rel} > 0$. Монотонность убывания E_{rel} с ростом h можно интерпретировать как действие выталкивающей конфигурационной силы на петлю DL_i в поле ДМИ и петли DL_v , в результате которой петля DL_i выходит на поверхность ПМЧ и выталкивает нитевидный кристалл на величину b . Роль вакансионной петли DL_v можно определить как коллективное накопление вакансий внутри ПМЧ с последующим образованием и ростом внутренней полости. Важно отметить, что для частиц малого размера ($R < 10$ nm) образование дислокационных петель становится энергетически невыгодным.

Таким образом, расчеты показывают, что рост НК на ПМЧ можно описать как результат релаксации внутренних механических напряжений через многократные акты зарождения и движения призматических дислокационных петель с выбросом петель внедрения на поверхность, что приводит к росту НК, и одновременной концентрации вакансионных петель внутри ПМЧ, в дальнейшем формирующих полость. При анализе условий роста НК на развитой стадии может оказаться существенным учет вклада вновь образующейся поверхности НК, как это, например, было показано в работе [15].

Авторы благодарны за содействие, полученное в рамках гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, выполняемого в ФГБОУ ВПО „Тольяттинский государственный университет“, договор № 14.B25.31.0011. Работа также поддержана проектом „Mesosystems: Theory and Applications“ (TK114), ЭЦРН (EU29996) и грантами ETF 8420, 9007, IUT2-25, ERDF „TRIBOFILM“ 3.2.1101.12–0028, „IRGLASS“ 3.2.1101.12–0027 и „Nano-Com“ 3.2.1101.12–0010.

Список литературы

- [1] *Yacamán M.J., Ascencio J.A., Liu H.B., Gardea-Torresday J.* // J. Vac. Sci. Techn. B. 2001. V. 19. P. 1091.
- [2] *Hofmeister H.* // Cryst. Res. and Technol. 1998. V. 33. P. 3.
- [3] *Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J.* // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. P. 1091.
- [4] *Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E., Polonskii I.A.* // Phys. Stat. Sol. (B). 1991. V. 167. P. 441.
- [5] *Викарчук А.А., Ясников И.С.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 1. С. 3.

- [6] Ясников И.С. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. В. 9. С. 592.
- [7] Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. // Metal Science and Heat Treatment. 2007. V. 49. N 3-4. P. 97.
- [8] Galyon G.T. // IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 2005. V. 28. N 1. P. 94.
- [9] Smetana J. // IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 2007. V. 30. N 1. P. 11.
- [10] Eshelby J.D. // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 755.
- [11] Колесникова А.Л., Романов А.Е. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 20. С. 73.
- [12] Romanov A.E., Vikarchuk A.A., Kolesnikova A.L., Dorogin L.M., Kink I., Aifantis E.C. // J. Mat. Res. 2012. V. 27. P. 545.
- [13] Howie A., Marks L.D. // Phil. Mag. A. 1984. V. 49. N 1. P. 95.
- [14] Kolesnikova A.L., Gutkin M.Yu., Krasnitskii S.A., Romanov A.E. // Int. J. Sol. Struct. 2013. V. 50. P. 1839.
- [15] Dubrovskii V.G., Consonni V., Trampert A., Geelaar L., Riechert H. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 165317.