

ДИСКЛИНАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ТРАНСФОРМАЦИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.А. Викарчук^{1*}, Н.Н. Грызунова¹, С.С. Манохин²

¹Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445020, Тольятти, Россия,

²Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, 1, 142432, Черноголовка,
Россия

*e-mail: fti@tltsu.ru

Аннотация. В работе впервые экспериментально получены методом электроосаждения медные частицы в виде усеченных икосаэдров микронных размеров, исследована их морфология и внутренняя структура. Показано, что фуллереноподобные микрочастицы меди вырастают из некристаллических сферических наночастиц и трансформируются в ходе электрокристаллизации в совершенные икосаэдры, которой обладают более стабильной формой и структурой. Разработаны и описаны дисклинационные модели превращения наночастиц в икосаэдрические микрочастицы.

Ключевые слова: икосаэдрические частицы меди, фуллереноподобные микрочастицы меди, дисклинационные модели икосаэдрических микрочастиц

1. Введение

Метод электроосаждения материалов из растворов электролитов позволяет получать металлы, сплавы, композиционные материалы в виде покрытий, пленок, фольг, порошков и массивных материалов. Варьируя технологические параметры электролиза можно управлять структурой и свойствами материалов [1,2]. В частности, этим методом можно менять размер зерна металлических материалов на пять порядков, а также получать кристаллы с пентагональной симметрией в виде плоских, объемных и нитевидных кристаллов, декаэдрических и икосаэдрических частиц [2,3]. Из таких кристаллов можно выращивать готовое изделие: микро трубки, кантилеверы, композиционную проволоку, катализаторы и др.[2,4].

В работах [2,4-6] показано, что из некристаллических наночастиц не имеющих огранки вырастают при электрокристаллизации металлов микрочастицы с икосаэдрическим габитусом в виде звездчатых пентагональных многогранников, неправильных и совершенных икосаэдров. В ряде работ [2,6-8] получены малые икосаэдрические частицы, на основе металлов, исследованы особенности их морфологии и структуры, предложены модели их строения. Считается [2,4,6], что совершенные икосаэдры (СИ) на основе металлов состоят из 20-ти тетраэдров, содержат шесть частичных клиновых дисклинаций и находятся в кристаллическом состоянии.

В данной работе впервые из наночастиц, имеющих икосаэдрическое расположение атомов (Рис. 1, 2а), выращены методом электроосаждения микрочастицы меди в виде усеченных икосаэдров (УИ) (Рис. 2б), детально исследована их

морфология и особенности строения. Предложена дисклинационная модель строения фуллереноподобных частиц меди. Показано, что в процессе роста сферические некристаллические наночастицы меди (Рис. 2а) при определенных условиях трансформируются сначала в усеченные микроикосаэдры, с гетерогенной структурой и специфической огранкой (Рис. 2б), последние преобразуются (Рис. 2в) в правильные, фрагментированные кристаллические икосаэдры, ограниченные только кристаллографическими плоскостями {111} (Рис. 2г).

Рассмотрены дисклинационные модели строения икосаэдрических наночастиц и выросших из них микрочастиц, в виде усеченного и совершенного икосаэдра.

2. Методика получения и методы исследования

Для получения икосаэдрических частиц меди различной морфологии использовался сернокислый электролит меднения, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 90 г/л H_2SO_4 . Электроосаждение осуществлялось в потенциостатическом режиме, и использовались следующие параметры осаждения: перенапряжение - $85 \pm 5\text{mV}$, время осаждения - от 20 сек. до 20 мин., pH электролита – 1.3-1.4, температура - 20-25°C. Анод был изготовлен из электролитической чистой меди (99.99%), а в качестве катода и одновременно подложки применялась полированная нержавеющая сталь марки 12Х18Н10 или микросетка из нержавеющей стали той же марки.

Исследование морфологии поверхности проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Sigma). Структуру изучали, используя просвечивающий микроскоп Тесла Osiris в Центре коллективного пользования Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН).

3. Результаты исследований, их обсуждение

Начальные стадии электрокристаллизации меди. Многочисленные эксперименты показывают, что на начальных этапах электрокристаллизации меди, при указанных условиях из икосаэдрических кластеров формируются некристаллические наночастицы, имеющие сферическую форму [2,6,9] (Рис. 1а).

Образование кластеров и наночастиц с икосаэдрическим расположением атомов, а значит с пентагональной симметрией, энергетически выгодно в наноразмерном диапазоне [10-13]. В рамках оболочечных моделей структура икосаэдрических кластеров, обладающих высокой симметрией [14,15], является наиболее стабильной.

Как правило, частицы меди (Рис. 1а, 2а), вырастающие на индифферентной подложке (например, из нержавеющей стали), до размеров порядка 0.1-0.3 мкм не имеют огранки, но демонстрируют на электронограммах некристаллическое, частично упорядоченное расположение атомов [6,9]. От наночастиц меди, находящихся в таком некристаллическом состоянии получаются электронограммы в виде диффузионных колец, на которых четко проявляются рефлексы, соответствующие икосаэдрической симметрии (Рис. 1а).

Численные расчеты [14-16] показывают, что центральная часть икосаэдрической наночастицы уплотнена, радиальные межатомные расстояния сжаты, а тангенциальные расстояния, особенно на периферии, растянуты.

Имеется несколько моделей структуры таких частиц [8-15], но самой продуктивной является дисклинационная [16-18]. В рамках дисклинационной модели, мы можем представить частицу сферической, а дисклинацию равномерно распределенной по объему сферы (Рис. 1б). Деформации в икосаэдрической наночастицы (ИНЧ) могут быть вычислены, когда мы заменим частицу упругой сферой, имеющей дефицит объема (около 12%) равномерно распределенный на весь

сфериод (Рис. 1б). Напряженное состояние такой наночастицы эквивалентно введению в нее дисклинации Маркса-Иоффе [17], которую можно изобразить как множество малых радиальных конусов, стягивающих бесконечно малый телесный угол $d\beta$ в центр и заполняющих весь объем (Рис. 1б).

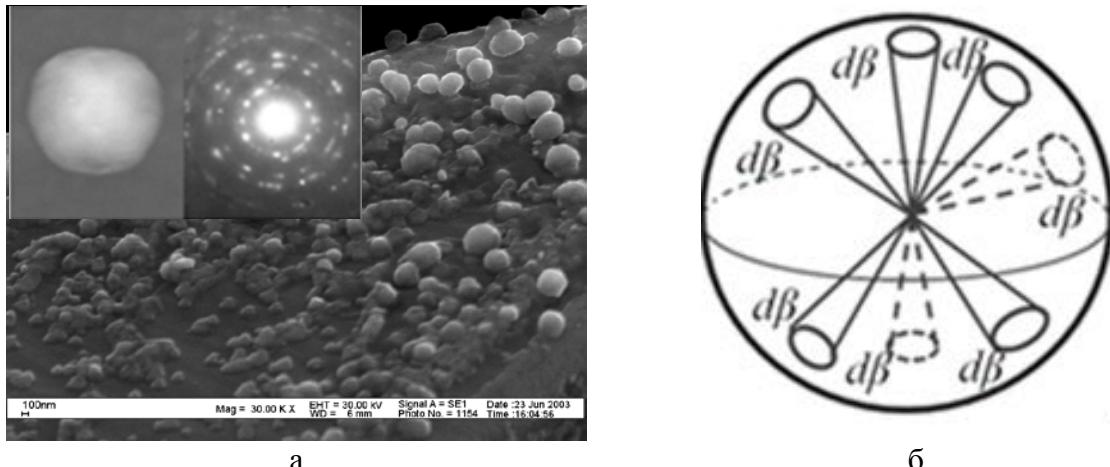


Рис. 1. Формирование на начальных этапах электрокристаллизации меди икосаэдрических наночастиц (а). Дисклинационная модель сферических некристаллических наночастиц (б)

Для образования компактной наночастицы необходимо устранить этот дефицит, что связано с увеличением внутренней упругой энергии. Упругую энергию распределенной дисклинации Маркса–Иоффе можно найти как [17]:

$$E_{\text{инч}} = \frac{G\beta^2(1+v)}{216\pi(1-v)} R^3, \quad (1)$$

где G – модуль упругости, v – коэффициент Пуассона, β – дефицит телесного угла ($\beta = 0.49\pi$), R – радиус частицы.

Таким образом, металлическая наночастица, имеющая икосаэдрическое расположение атомов, является напряженной, ее напряженное состояние можно описать с помощью, распределенной по объему, дисклинации Маркса-Иоффе. Если нагреть медные наночастицы (Рис. 1а) с икосаэдрическим расположением атомов в вакууме, то свободная энергия, связанная с их напряженным и фазовым состоянием, выделится в виде тепла, а наночастицы приобретают равновесную кристаллическую ГЦК-решетку, характерную для макрокристаллов.

Если обеспечить дальнейший рост медных наночастиц (Рис. 2а) в процессе электрокристаллизации при указанных режимах, то из них через несколько минут формируются микрочастицы в виде усеченных икосаэдров (Рис. 2б).

Детальные морфологические исследования усеченных икосаэдров (УИ) показали, что они имеют фуллереноподобную форму и специфическую огранку, 6 осей симметрии пятого порядка, 60 вершин, 32 грани и 90 ребер (Рис. 2б). Поверхность усеченного икосаэдра состоит из 12-ти правильных пятиугольников и 20-ти шестиугольников (Рис. 2б, в). В каждой из вершин сходятся два шестиугольника и один пятиугольник, каждый из пятиугольников со всех сторон окружён шестиугольниками (Рис. 2б, в).

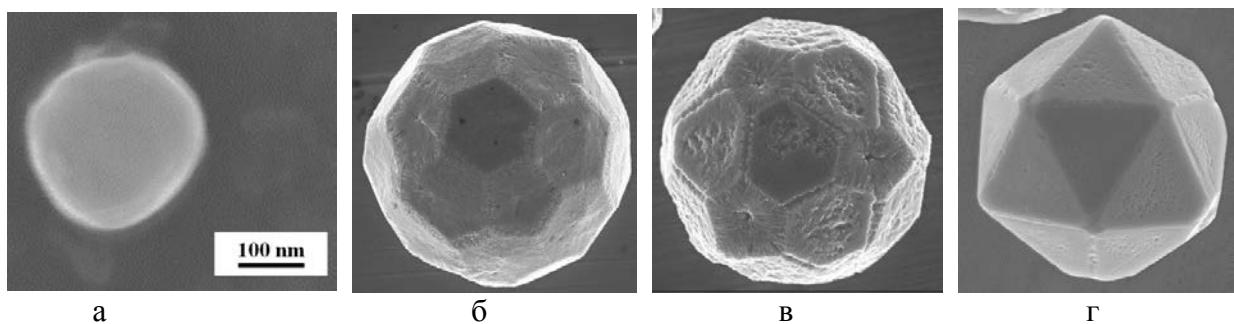


Рис. 2. Рост и трансформация икосаэдрических частиц в процессе электрокристаллизации меди: (а) сферическая некристаллическая наночастица меди, (б) микрочастица в форме усеченного икосаэдра, (в) трансформация микрочастицы в процессе роста (г) микрочастица в форме совершенного икосаэдра

Кристаллографический анализ (исследования обратных и прямых полюсных фигур) методом дифракции обратно-рассеянных электронов от граней и срезов УИ показал [6], что пятиугольники являются кристаллографическими гранями типа {110}, а шестиугольники, это атомные плоскости {111}.

L. Marks в обзоре [8], при описании большого семейства термодинамических структур показал, что комбинация граней {110} и {111} является глобальной термодинамической структурой. На примере СЭМ изображений для B_6O , он показал, что в обычном икосаэдре доминирует поверхность типа {111}. Если доминирует поверхность типа {110}, то образуется нормальный додекаэдр, если поверхность {111}, то образуется совершенный икосаэдр, однако возможен промежуточный случай, как у нас (Рис. 2б), когда присутствует сочетание граней {111} и {110}. Для чистых ГЦК-металлов атомные плоскости {111} имеют более низкую поверхностную энергию, чем плоскости {110} [19], поэтому они более стабильны.

Таким образом, впервые выращенные нами УИ, ограненные 12-ю атомными плоскостями {110} и 20-ю шестиугольными гранями {111}, являются своеобразным пентагональным кристаллом [3-6]. По внешнему виду микрочастицы меди в виде усеченного икосаэдра похожи на футбольный мяч или молекулу фуллерена [20,21], имеют шесть осей симметрии, проходящих перпендикулярно пентагональным граням.

Трансформация фуллереноподобных микрочастиц меди в совершенные икосаэдры. В процессе роста при электрокристаллизации сферические наночастицы и икосаэдрические микрочастицы меди трансформируются (Рис. 2б, в, 3а, б). при указанных режимах электролиза большинство микрочастиц приобретают форму усеченных икосаэдов (УИ) (Рис 2б, 3а), а некоторые из микрочастиц, при тех же временах электроосаждения, уже имеют форму совершенных икосаэдов (СИ) (Рис. 2г, 3в, г). Микроскопические исследования поверхности СИ показали, что они также имеют 6 осей симметрии пятого порядка, но проходящих через 12 вершины и огранены 20-ю треугольными гранями из атомных плоскостей {111} (Рис. 2г, 3в).

Считается [5,6,8], что металлический СИ состоит из двадцати объемных структурных элементов в виде напряженных кристаллических тетраэдров (Рис. 2г, 3в, г), разделенных между собой двойниковыми границами. Объемная плотность СИ несколько ниже объемной плотности ГЦК-решетки, а это означает, что радиальные межатомные расстояния в центре СИ сжаты, а межатомные расстояния на периферии растянуты. Напряженное состояние совершенной икосаэдрической частицы эквивалентно наличию в ней шести клиновых частичных дисклинаций мощностью $7^{\circ}20'$ каждая [5,6], ориентированных вдоль осей симметрии СИ и фиксируемых по пентагональным ямкам травления (Рис. 3в). В процессе роста икосаэдрической частицы при электрокристаллизации растет упругая энергия, связанная с энергией частичных

дисклинаций [16,18] имеющихся как в усеченном, так и совершенном икосаэдрах (Рис. 3а, в):

$$E_{\omega}^D = \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-v)}, \quad (2)$$

где G - модуль сдвига, v - коэффициент Пуассона, ω - мощность частичных дисклинаций.

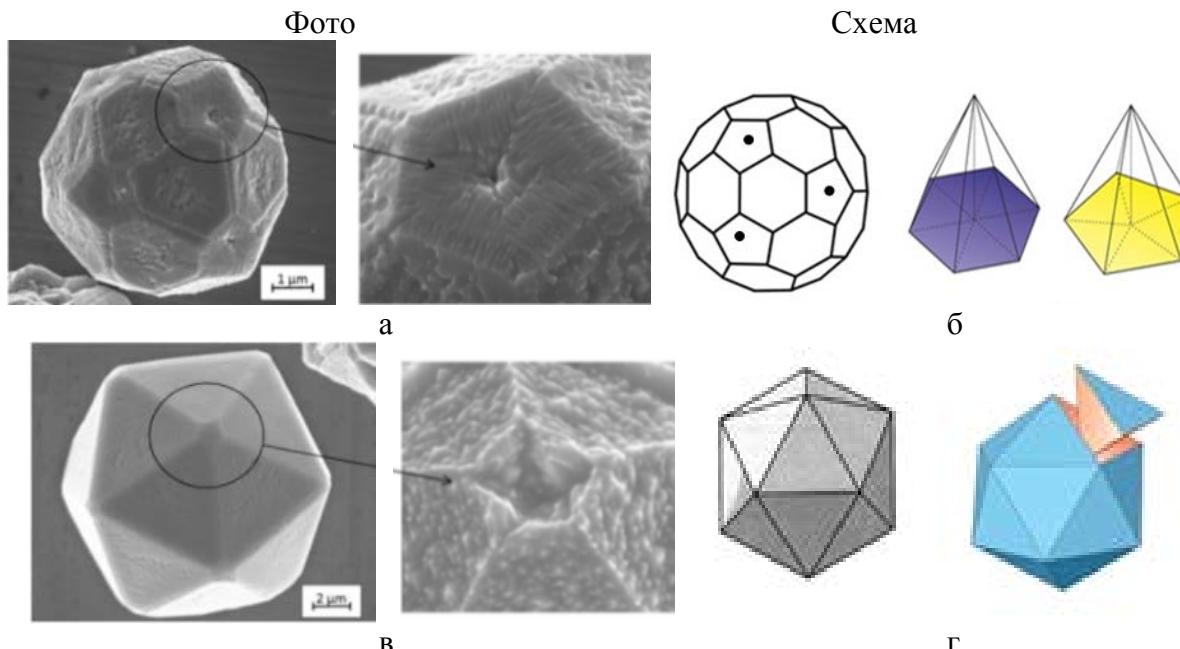


Рис. 3. Ямки травления от дисклинаций (а,в) и структурные элементы (б,г) в микрочастицах меди в виде усеченного (б) и совершенного(г) икосаэдра

В процессе роста при электрохрустализации меди морфология поверхность микрочастицы в виде УИ (Рис. 2б) существенно меняется, в частности правильные шестиугольники превращаются в неправильные (Рис. 2а, б).

В центре пентагональных граней на определенном этапе роста частицы появляются ямки травления (Рис. 3а), которые мы связываем с выходом на поверхность УИ и СИ частичных дисклинаций (Рис. 3а, в). На дисклинациях обрываются пять двойниковых границ, которые выходят из вершин УИ и СИ (Рис. 3а, г). Пентагональные грани УИ (Рис. 2б, 3а, б), на которые выходят дисклинации, имеют преимущественный рост. Плоскости {110} являются вицинальными, они содержат значительную концентрацию террас и ступеней роста (Рис. 3а), обладают повышенной поверхностной энергией [8,19]. В процессе роста УИ границы раздела, окружающие пентагональные участки, сокращаются и перемещаются (Рис. 2в) (вероятно по диффузионному механизму [22], за счет рождающихся при электрохрустализации и поступающих к ним неравновесных вакансий, концентрации которых достигают значений 10^{-4} [1,2]). Кристаллические грани из атомных плоскостей {111} трансформируются сначала из правильных шестиугольных (Рис. 2б) в неправильные шестиугольные (Рис. 2в), затем в треугольные грани (Рис. 2г). Такая трансформация происходит в процессе роста микрочастиц при комнатных температурах и приводит к превращению УИ в СИ (Рис. 2а, г).

Исследования шлифов и внутреннего строения икосаэдрических частиц. Исследования шлифов от СИ и УИ показали (Рис. 4а, г), что они состоят из объемных конусообразных структурных элементов: первые из декаэдров (Рис. 3в, г), вторые состоят из пентагональных и шестиугольных пирамид (Рис. 3б), фрагменты отделены

друг от друга границами раздела. Если мысленно правильный УИ (Рис. 2а, 3а) разрезать через середину, то разрез на поверхности пройдет через четыре пятиугольника, четыре шестиугольника и по двум границам раздела шестиугольников [6]. На шлифе (Рис. 3г) полученном от средней части УИ после полировки и травления, можно заметить 10 границ, разделяющих микрочастицу на конусообразные фрагменты, сходящиеся в центре. Границы конусообразных фрагментов, из которых состоит УИ (Рис. 3г), опираются на ребра шести- и пятиугольников, находящихся на поверхности УИ (Рис. 3а). Фрагменты чередуются определенным образом (начиная с отмеченной линии, по часовой стрелке: два шестиугольника, граница раздела, пятиугольник и т.д.). Такие шлифы с десятью границами раздела, сходящимися в центре частицы (Рис. 3г), возможны только от усеченного икосаэдра.

Для проведения электронно-микроскопических исследований икосаэдрические медные частицы, выращенные по режимам, указанным ранее, сначала закрепляли на сетке из нержавеющей стали путем нанесения на них тонкого слоя тугоплавкого металла [6]. Затем с помощью ионной пушки проводилась резка микрочастицы, готовились шлифы (Рис. 4а, г) или фольга, которая электролитически утонялась и исследовалась на просвет (Рис. 3б, д).

Электронограммы от шестиугольных участков УИ демонстрируют ГЦК-решетку (Рис. 4в), а от пятерых участков УИ крайне искаженное кристаллическое состояние или пентагональную симметрию (Рис. 4е), особенно заметную, если их снимать вдоль осей симметрии микрочастицы. Пятерные фрагменты с дисклинациями не содержат характерных для меди плоских дефектов кристаллического состояния, в частности двойниковых вставок (Рис. 3г).

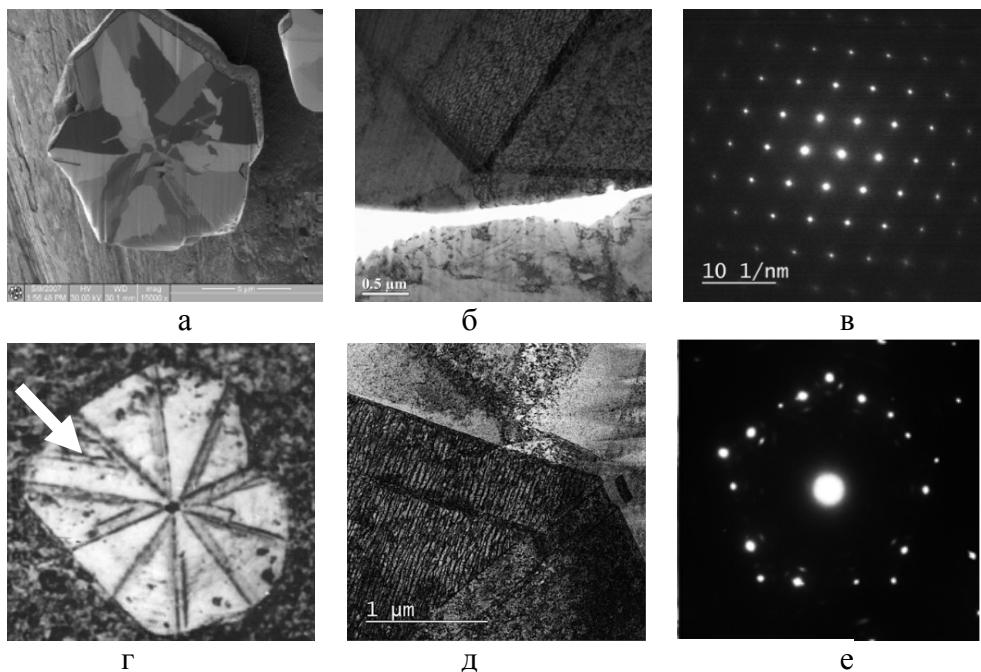


Рис. 4. Шлифы (а,г), электронно-микроскопические картины (б,д) и электронограммы от микрочастиц (в,е) в виде совершенного (а,б,в) и усеченного(г,д,е) икосаэдра

Кристаллические фрагменты в совершенном и усеченном икосаэдре (в виде треугольных и шестиугольных пирамид) (Рис. 3б, г) отделены друг от друга двойниковыми границами типа $<112>\{111\}$ и имеют субструктуру, содержат в объеме двойниковые прослойки, клиновидные вставки, дислокации и дислокационные

конфигурации (Рис. 4а, б, г, д). Характерным дефектом структуры икосаэдрических частиц (Рис. 3а,в) являются стыки оборванных двойниковых и дислокационных границ (Рис. 4б,д), последние залегают в плоскостях {112}. Экстинционные контуры (Рис. 4д) дислокационного происхождения, выходящие из стыков, свидетельствуют о наличие там значительных полей напряжений [23]. Частичные дисклинации фиксируются по ямкам травления, расположенным в центре пентагональных фрагментов УИ (Рис. 3а) и в вершинах СИ (Рис. 3в), там же сходятся и обрываются двойниковые границы (Рис. 4б, г, д).

Правильные пентагональные фрагменты в УИ всегда и со всех сторон окружены кристаллическими шестиугольными участками (Рис. 2б, в, 3а, б, 4г) и отделены от них неравновесными малоугловыми границами, которые при подготовке тонких фольг для электронно-микроскопических исследований на просвет рассыпаются (Рис. 4д).

Дисклинационные модели строения икосаэдрических частиц. Объяснить особенности морфологии поверхности и внутреннего строения икосаэдрических частиц (Рис. 2а, б, г, 3а, в), а также их эволюцию в процессе роста при электрокристаллизации (Рис. 2в) можно используя дисклинационные представления об их строении [16,17].

Свободная энергия фрагментированной частицы в виде УИ состоит из свободной поверхностной энергии $E_{\text{УИ}}^S$ и свободной объемной энергии, в последнюю входят энергия границ раздела всех объемных элементов $E_{\text{УИ}}^{\text{гр}}$, энергия самих дефектов $E_{\text{УИ}}^\omega$ и часть энергии фазового превращения некристаллического состояния в кристаллическое $E_{\text{УИ}}^{\text{фаз}}$ (это энергия, запасенная в объеме всех некристаллических пентагональных участков, входящих в состав УИ)

$$E_{\text{УИ}} = E_{\text{УИ}}^S + E_{\text{УИ}}^{\text{гр}} + E_{\text{УИ}}^\omega + E_{\text{УИ}}^{\text{фаз}}. \quad (3)$$

Учитывая, что поверхностная энергия УИ определяется 12-ю кристаллографическими плоскостями {110} и 20-ю гранями из плоскостей {111}, получаем:

$$E_{\text{УИ}}^S = 12S_5\gamma_{110} + 20S_6\gamma_{111}, \quad (4)$$

где S_5 и S_6 - площади пятиугольников и шестиугольников на поверхности УИ; γ_{110} и γ_{111} - удельная поверхностная энергия кристаллографических граней меди.

Считаем, что объемные структурные элементы в виде пентагональных и шестиграных призм в УИ разделены 30-ю двойниковыми и 60-ю малоугловыми дислокационными границами. Тогда энергия границ раздела структурных элементов будет равна:

$$E_{\text{УИ}}^{\text{гр}} = 30S_3\gamma_{\text{дв}} + 60S_3\gamma_{\text{муг}}, \quad (5)$$

где S_3 - площадь треугольников, разделяющая структурные элементы в УИ; $\gamma_{\text{дв}}$, $\gamma_{\text{муг}}$ – удельная энергия двойниковых и малоугловых дислокационных границ.

Энергия незавершенного фазового превращения некристаллической структуры в кристаллическую структуру может быть оценена как

$$E_{\text{УИ}}^{\text{фаз}} = \rho_{\text{фаз}} \cdot V_{12}^5, \quad (6)$$

где V_{12}^5 - часть объема частицы, в котором еще сохраняется некристаллическое состояние (объем всех двенадцати пентагональных участков); $\rho_{\text{фаз}}$ – удельное тепловыделение при переходе УИ из некристаллического состояния в кристаллическое, ее можно оценить как $\rho_{\text{фаз}} \approx \frac{G}{70} [\text{Дж}/\text{м}^3]$ [24], где G – модуль сдвига.

Энергия дисклинационных дефектов в икосаэдрических частицах:

$$E_{\text{УИ}}^\omega = E_{\text{СИ}}^\omega = 6E_\omega = 6 \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu)} 2R, \quad (7)$$

где E_ω - энергия частичной дисклинации; ω – мощность дисклинации ($7^{\circ}20\vartheta$); R – радиус частицы; ν – коэффициент Пуассона.

Аналогично проведем расчет свободной энергии для наночастицы и СИ. Свободная энергия, которой обладают икосаэдрические наночастицы складывается из энергии поверхностной $E_{\text{НЧ}}^S$, энергии дисклинации Маркса-Иоффе $E_{\text{НЧ}}^{\text{МИ}}$ и энергии фазового превращения $E_{\text{НЧ}}^{\text{фаз}}$

$$E_{\text{НЧ}} = E_{\text{НЧ}}^S + E_{\text{НЧ}}^{\text{МИ}} + E_{\text{НЧ}}^{\text{фаз}}, \quad (8)$$

где $E_{\text{НЧ}}^{\text{фаз}} = \rho_{\text{фаз}} \cdot V_{20}^6$, $\rho_{\text{фаз}}$ – удельное тепловыделение при незавершенном переходе с некристаллического состояния в кристаллическое, V_{20}^6 - часть объема, который переходит из некристаллического состояния в кристаллическое при превращении наночастицы в усеченный икосаэдр (объем двадцати шестигранных пирамид).

Для совершенного икосаэдра:

$$E_{\text{СИ}} = E_{\text{СИ}}^S + E_{\text{СИ}}^{\text{гр}} + E_{\text{СИ}}^{\omega}. \quad (9)$$

Для оценки величины свободной энергии наночастицы усеченного икосаэдра и совершенного икосаэдра воспользуемся известными значениями характеристик меди, приведенными в работах [25,26]. Свободная энергия этих частиц сильно зависит от их размера, поэтому для оценки их устойчивости удобно пользоваться плотностью энергии. Найдем плотность энергии для наночастицы $R_{\text{НЧ}} = 0.1$ мкм и для микрочастиц: усеченного $R_{\text{УИ}} = 1$ мкм и совершенного $R_{\text{СИ}} = 10$ мкм.

Это оптимальные размеры частиц, при которых наблюдаются существенные структурные изменения.

$$\text{Тогда получим: } \rho_{\text{НЧ}} = \frac{E_{\text{НЧ}}}{V_{\text{НЧ}}} = \frac{G}{100} [\text{Дж}/\text{м}^3], \rho_{\text{УИ}} \approx \frac{G}{200} [\text{Дж}/\text{м}^3], \rho_{\text{СИ}} \approx \frac{G}{700} [\text{Дж}/\text{м}^3].$$

Видно, что плотность энергии уменьшается, значит, преобразование наночастиц в микрочастицы в виде усеченного, а затем совершенного икосаэдра энергетически оправдано.

4. Заключение

В работе исследовано превращение в процессе электроокристаллизации некристаллических, сферических наночастиц меди в ограниченные фуллереноподобные микрочастицы, а последних в частицы в виде совершенных икосаэдров, имеющих микронные размеры.

Исследовано строение фуллереноподобных микрочастиц, показано, что они имеют шесть осей симметрии пятого порядка, содержат частичные дисклинации, которые ориентированы вдоль осей симметрии и перпендикулярно пентагональным граням. Их структура является гетерогенной и фрагментированной. Микрочастицы имеют огранку, состоят из 32 структурных объемных элементов в виде пирамид, в основании которых лежат правильные пятиугольники и шестиугольники из кристаллографических атомных плоскостей, соответственно {110} и {111}. Микрочастицы обладают высокой запасенной в объеме упругой энергией, являются неустойчивой морфологической фазой, которая в процессе роста преобразуется в совершенный кристаллический микроикосаэдр. Предложены дисклинационные модели строения некристаллических наночастиц и икосаэдрических микрочастиц, выращенных из них, описана их трансформация в процессе роста. Проведена оценка плотности свободной энергии икосаэдрических нано- и микрочастиц, показано, что плотность свободной энергии уменьшается как: $\rho_{\text{НЧ}} > \rho_{\text{УИ}} > \rho_{\text{СИ}}$, что свидетельствует об энергетической выгодности превращений, протекающих при электроокристаллизации меди. Детально описана трансформация в процессе роста фуллереноподобных микрочастиц в совершенные икосаэдры.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание № 16.2314.2017/4.6.

Список литературы

- [1] Gamburg YD, Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer; 2011.
- [2] Vikarchuk AA, Yasnikov IS. *Structuring in nanoparticles and microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrocrystallization of metals*. Tolyatti: TSU; 2006.
- [3] Vikarchuk AA, Volenko AP. Pentagonal copper crystals: various growth shapes and specific features of their internal structure. *Physics of the Solid State*. 2005;47(2): 352-356.
- [4] Gryzunova NN. *Formation mechanisms and methods for producing copper pentagonal crystals and icosahedral particles with a defective structure, developed surface, and high catalytic activity. The dissertation for the degree of Doct. Phys.-Math. of sciences*. Tolyatti: TSU; 2019.
- [5] Yasnikov IS, Vikarchuk AA. Elastic stress relaxation mechanisms during the growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects during electrocrystallization of fcc metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007;3(621): 13-16.
- [6] Vikarchuk AA, Gryzunova NN, Borgart TA. The evolution of icosahedral copper particles during their growth during electrocrystallization. *Letters on materials*. 2019;9(1): 124-129.
- [7] Marks LD. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*. 1994;57(6): 603-649.
- [8] Marks LD, Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016;28: 48.
- [9] Yasnikov IS. Microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrodeposition of silver. *Letters on materials*. 2011;1: 51-54.
- [10] Gusev AI, Rempel AA. *Nanocrystalline materials*. Moscow: FIZMATLIT; 2001. (In Russian)
- [11] Hofmeister H. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. *Z. Kristallogr*. 2009;224: 528-538.
- [12] Ino S, Ogawa S. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1967;22(6): 1365-1374.
- [13] Marks LD, Smith D. HREM and STEM of defects in multiply twinned particles. *Journal of Microscopy*. 1983;130(2): 249-261.
- [14] Smirnov BM. Clusters with tight packing and filled shells. *Successes in physical sciences*. 1993;163(10): 29-56.
- [15] Julg A, Benard M, Bourg M, Gillet M, Gillet E. Adaptation of molecular-orbital method to study crystalline-structure and shape of a monovalent metal - application to lithium. *Phys. Rev. B*. 1974;9(8): 3248.
- [16] Gryaznov VG, Kaprelov AM, Heydenreich J, Nepijko SA, Urban J, Romanov AE. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles. *Crystal Research and Technology*. 1999;34(9): 1091-1119.
- [17] Howie A, Marks LD. Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*. 1984;49(1): 95-109.
- [18] Romanov AE, Vladimirov VI. *Disclinations in crystalline solids*. In: Nabarro FRN. (ed.) Amsterdam: North Holland; 1992. p.191-402.
- [19] Tomilin VI, Tomilina NP, Bakhtina VA. *Physical Materials Science. Part 1. Passive dielectrics*. Krasnoyarsk: Siberian. Federal University; 2012.
- [20] Katz AE. Fullerenes - Pure Carbon Molecules. *Energy, economy, technology, ecology*. 2002;3: 25-31.
- [21] Shpilevsky E. Fullerenes - new molecules for new materials. *Science and Innovation*. 2006;5(39): 32-38.

- [22] Shtremel MA. *Strength of alloys. Part 1: Defects of the lattice.* Moscow, MISA; 1999. (In Russian)
- [23] Kozlov EV, Glezer AM, Koneva NA, Popova NA, Kurzina IA. *Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials.* Moscow: Fizmatlit; 2016. (In Russian)
- [24] Gukin MY, Ovidko IA. *Defects and plasticity mechanisms in nanostructured and non-crystalline materials.* St. Petersburg: Janus; 2001. (In Russian)
- [25] Ovidko IA, Skiba NV. Nucleation of Deformation Nanotwins at Grain Boundaries Containing Disclinations in Nanomaterials. *Materials Physics and Mechanics.* 2014;21(3): 288-298. (In Russian)
- [26] Gutkin MY, Ovidko IA, Skiba NV. Emission of partial dislocations by grain boundaries in nanocrystalline metals. *Solid State Physics.* 2004;46(11): 2042-2052.

DISCLINATION MODELS OF TRANSFORMATION OF ICOSAEDRIC COPPER PARTICLES DURING THEIR GROWTH DURING ELECTRIC CRYSTALLIZATION

A.A. Vikarchuk^{1*}, N.N. Gryzunova¹, S.S. Manokhin²

¹Togliatti State University, Belorusskaya str., 14,445020, Togliatti, Russian Federation

²The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, av. Academician Semenov,
1, 142432 Chernogolovka, Russian Federation

*e-mail: fti@tltsu.ru

Abstract. For the first time, copper particles in the form of truncated micron-sized icosahedrons were experimentally obtained by electrodeposition, their morphology and internal structure were investigated. It is shown that fullerene-like copper microparticles grow from non-crystalline spherical nanoparticles and are transformed during electrocrystallization into perfect icosahedrons, which have a more stable shape and structure. The disclination models for the conversion of nanoparticles into icosahedral microparticles are developed and described.

Keywords: icosahedral copper particles, fullerene-like copper microparticles, disclination models of icosahedral microparticles

Acknowledgments. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (task No. 16.2314.2017/4.6).

References

- [1] Gamborg YD, Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer; 2011.
- [2] Vikarchuk AA, Yasnikov IS. *Structuring in nanoparticles and microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrocrystallization of metals*. Tolyatti: TSU; 2006.
- [3] Vikarchuk AA, Volenko AP. Pentagonal copper crystals: various growth shapes and specific features of their internal structure. *Physics of the Solid State*. 2005;47(2): 352-356.
- [4] Gryzunova NN. *Formation mechanisms and methods for producing copper pentagonal crystals and icosahedral particles with a defective structure, developed surface, and high catalytic activity. The dissertation for the degree of Doct. Phys.-Math. of sciences*. Tolyatti: TSU; 2019.
- [5] Yasnikov IS, Vikarchuk AA. Elastic stress relaxation mechanisms during the growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects during electrocrystallization of fcc metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007;3(621): 13-16.
- [6] Vikarchuk AA, Gryzunova NN, Borgart TA. The evolution of icosahedral copper particles during their growth during electrocrystallization. *Letters on materials*. 2019;9(1): 124-129.
- [7] Marks LD. Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*. 1994;57(6): 603-649.
- [8] Marks LD, Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016;28: 48.

- [9] Yasnikov IS. Microcrystals with pentagonal symmetry formed during the electrodeposition of silver. *Letters on materials.* 2011;1: 51-54.
- [10] Gusev AI, Rempel AA. *Nanocrystalline materials.* Moscow: FIZMATLIT; 2001. (In Russian)
- [11] Hofmeister H. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. *Z. Kristallogr.* 2009;224: 528-538.
- [12] Ino S, Ogawa S. Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation on Alkalihalide Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan.* 1967;22(6): 1365-1374.
- [13] Marks LD, Smith D. HREM and STEM of defects in multiply twinned particles. *Journal of Microscopy.* 1983;130(2): 249-261.
- [14] Smirnov BM. Clusters with tight packing and filled shells. *Successes in physical sciences.* 1993;163(10): 29-56.
- [15] Julg A, Benard M, Bourg M, Gillet M, Gillet E. Adaptation of molecular-orbital method to study crystalline-structure and shape of a monovalent metal - application to lithium. *Phys. Rev. B.* 1974;9(8): 3248.
- [16] Gryaznov VG, Kaprelov AM, Heydenreich J, Nepijko SA, Urban J, Romanov AE. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles. *Crystal Research and Technology.* 1999;34(9): 1091-1119.
- [17] Howie A, Marks LD. Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties.* 1984;49(1): 95-109.
- [18] Romanov AE, Vladimirov VI. *Disclinations in crystalline solids.* In: Nabarro FRN. (ed.) Amsterdam: North Holland; 1992. p.191-402.
- [19] Tomilin VI, Tomilina NP, Bakhtina VA. *Physical Materials Science. Part 1. Passive dielectrics.* Krasnoyarsk: Siberian. Federal University; 2012.
- [20] Katz AE. Fullerenes - Pure Carbon Molecules. *Energy, economy, technology, ecology.* 2002;3: 25-31.
- [21] Shpilevsky E. Fullerenes - new molecules for new materials. *Science and Innovation.* 2006;5(39): 32-38.
- [22] Shtremel MA. *Strength of alloys. Part 1: Defects of the lattice.* Moscow, MISA; 1999. (In Russian)
- [23] Kozlov EV, Glezer AM, Koneva NA, Popova NA, Kurzina IA. *Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials.* Moscow: Fizmatlit; 2016. (In Russian)
- [24] Gukin MY, Ovidko IA. *Defects and plasticity mechanisms in nanostructured and non-crystalline materials.* St. Petersburg: Janus; 2001. (In Russian)
- [25] Ovidko IA, Skiba NV. Nucleation of Deformation Nanotwins at Grain Boundaries Containing Disclinations in Nanomaterials. *Materials Physics and Mechanics.* 2014;21(3): 288-298. (In Russian)
- [26] Gutkin MY, Ovidko IA, Skiba NV. Emission of partial dislocations by grain boundaries in nanocrystalline metals. *Solid State Physics.* 2004;46(11): 2042-2052.