

# **ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ, НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И МИКРОИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ МЕДИ**

## **Цель работы:**

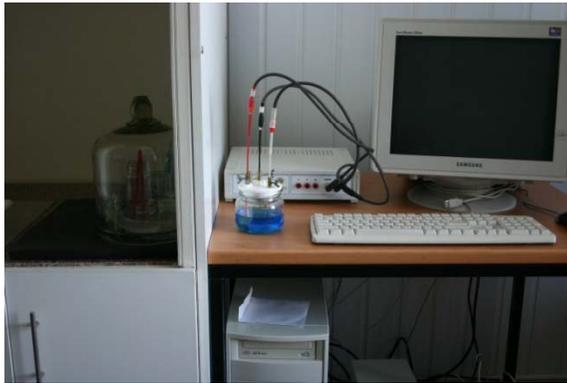
Изучить строение специфических нанобъектов и нитевидных пентагональных кристаллов меди, механизмы их формирования в процессе электроосаждения и термообработки. Выявить возможные области применения таких объектов в народном хозяйстве.

## **Задачи работы:**

1. Исследовать морфологию поверхности и структуру нитевидных пентагональных кристаллов меди методами электронной и атомно-силовой микроскопии.
2. Изучить особенности электрохимической нуклеации (зародышеобразования) и роста медных НПК, а также роль процессов тепло- и массообмена, протекающих в малых пентагональных частицах на начальных стадиях электроосаждения.
3. Экспериментально исследовать процесс формирования полости в нитевидных пентагональных кристаллах в процессе электроосаждения меди и последующего отжига, разработать механизм роста пентагональной микротрубки.
4. Исследовать процесс и разработать механизм формирования вискерообразования на поверхности пентагональных частиц в процессе отжига.

# Методы получения и исследования НПК

Установка  
электроосаждения  
IPC PRO



Световая микроскопия



Растровая электронная  
микроскопия



Оборудование ТО, в т.ч.  
вакуумное



Сканирующая зондовая  
микроскопия

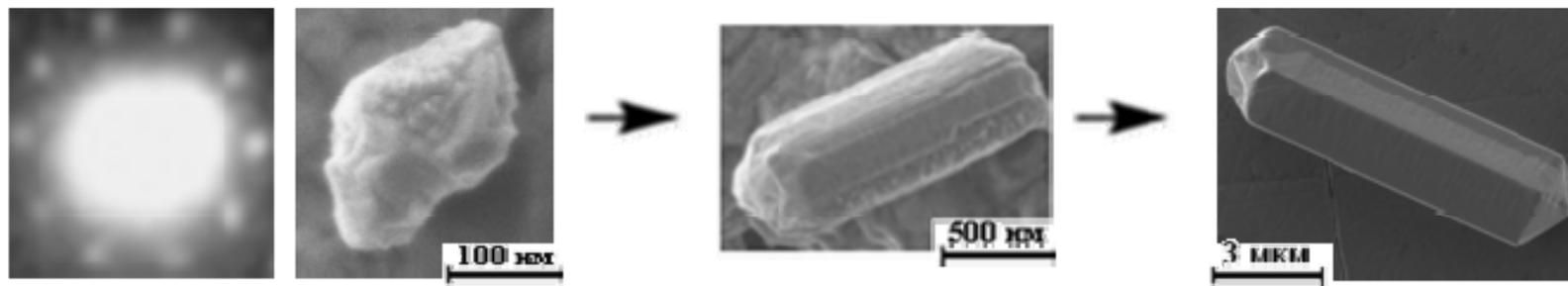
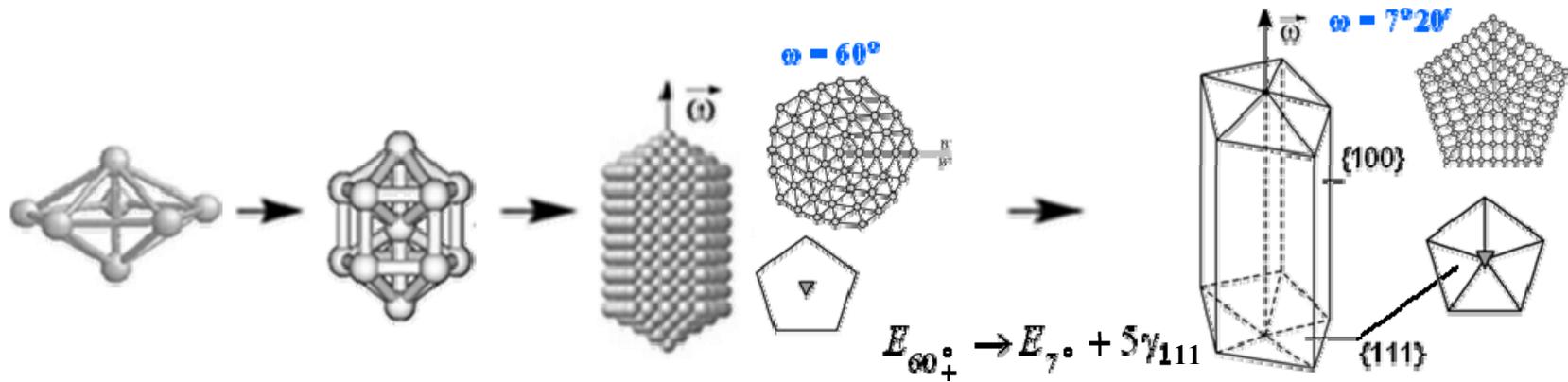


Просвечивающая  
электронная микроскопия

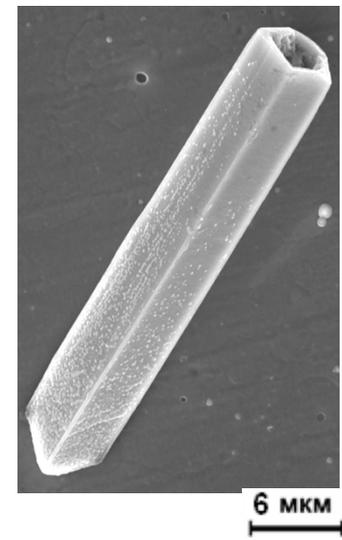
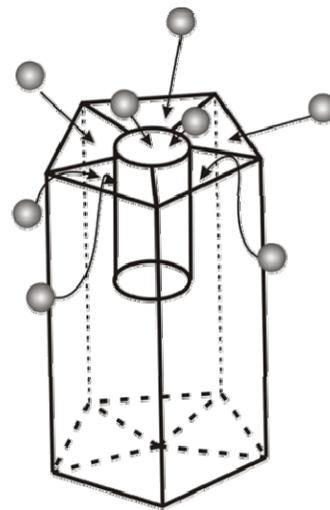
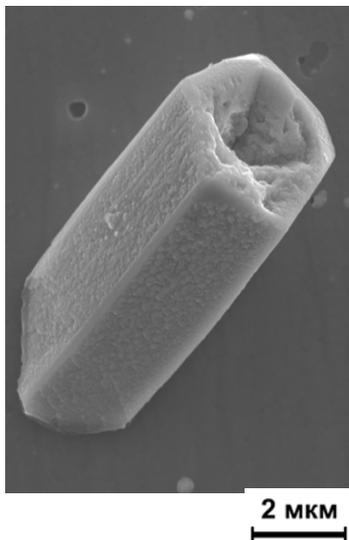
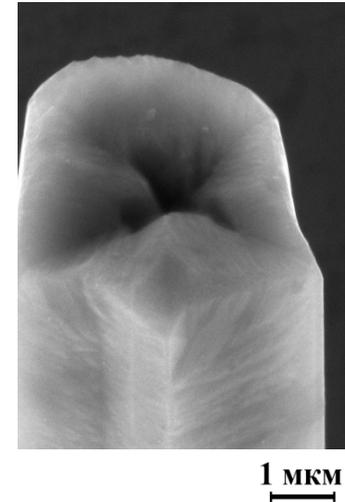
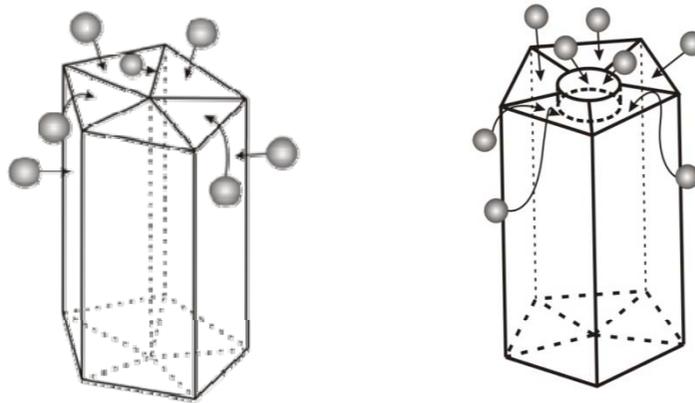
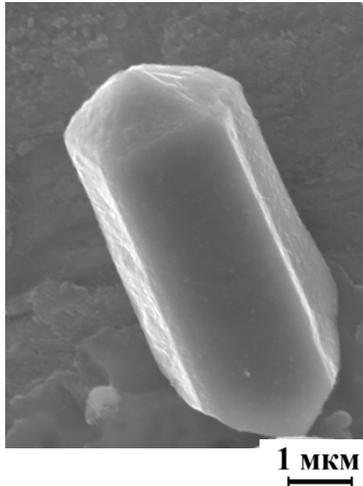


# Существующие модели образования и роста НПК

## I. Кластерно-дисклинационная модель образования и роста пентагонального стержня



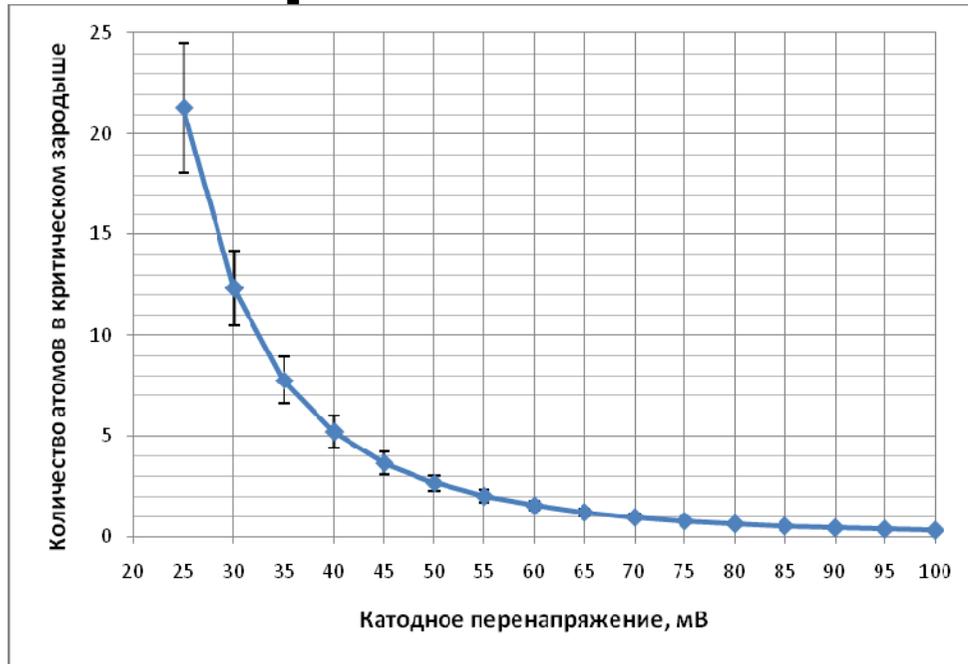
## II. Модель роста трубки из пентагонального стрежня в процессе электрокристаллизации



# Идеи, гипотезы и экспериментальные факты, исследуемые в работе и требующие объяснения

- Гипотеза о том, что пентагональный стержень образуется из декаэдрического кластера, а в центре пентагонального стержня находится дисклинация.
- Идея о том, что микротрубка образуется из пентагонального стержня не только в процессе электрокристаллизации, но и при термообработке.
- Экспериментальные факты роста вискеро́в на поверхности ИМЧ, в процессе термообработки.

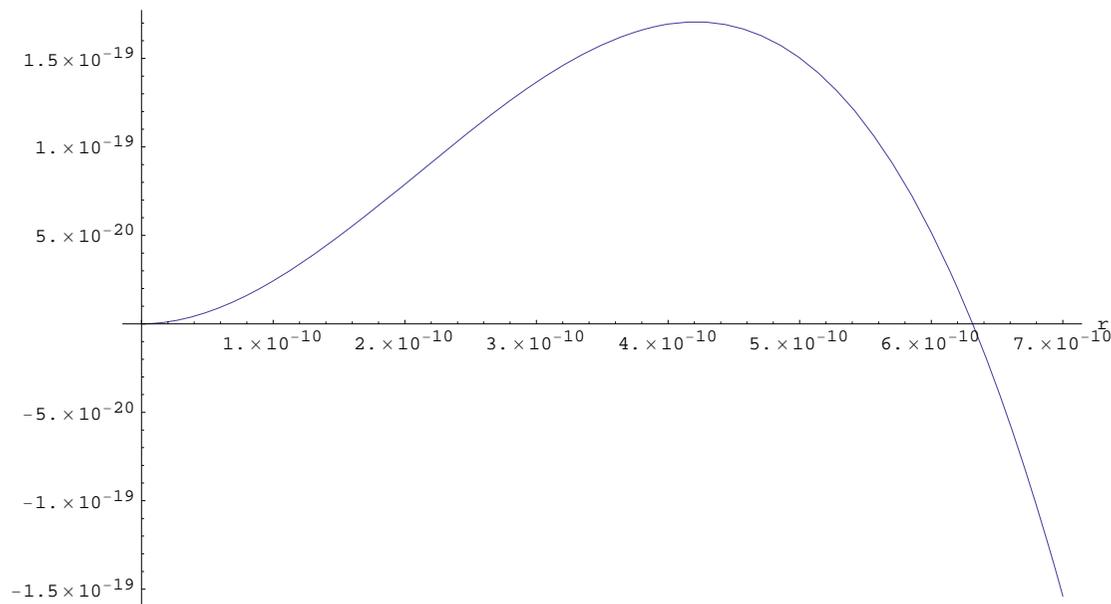
# Электрохимические основы получения НПК



Количество атомов критического зародыша

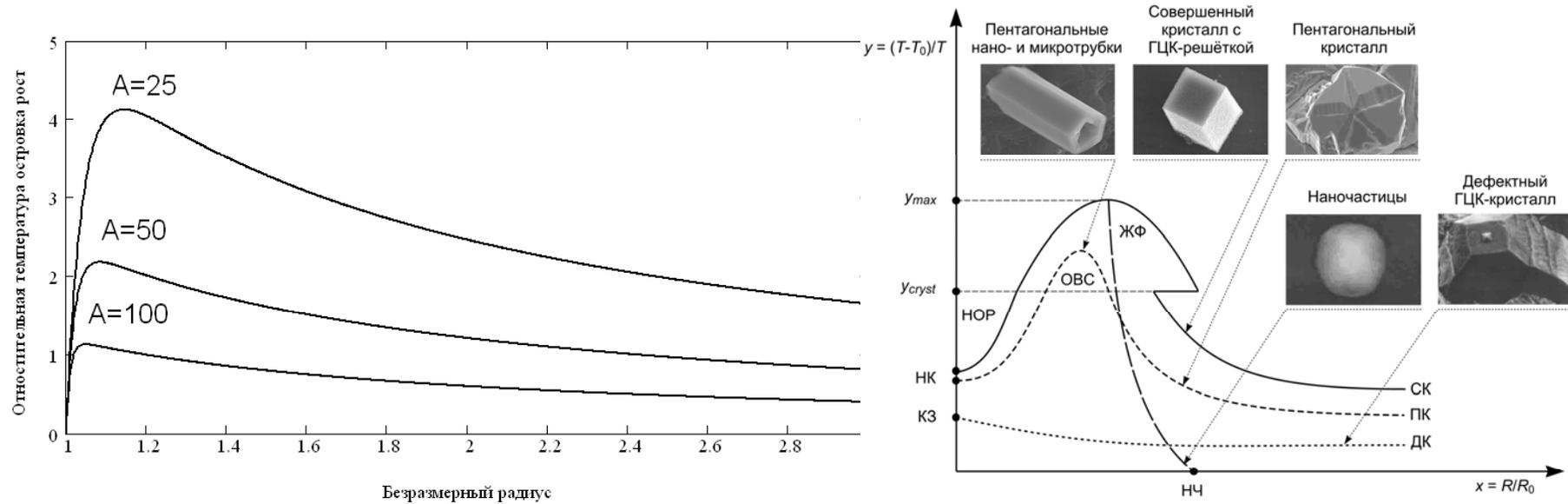
$$n_{\text{кр}} = \frac{kT}{ze} \frac{d \ln I_{\text{ст}}}{d\eta} - \beta$$

$$n_{\text{кр}} = \frac{4\theta\sigma^2 \Delta\sigma V_{\text{ат}}}{(ze\eta)^3}$$



Изменение свободной энергии при нуклеации в процессе электрокристаллизации при перенапряжении 30 мВ

# Тепло- и массообмен в островках роста

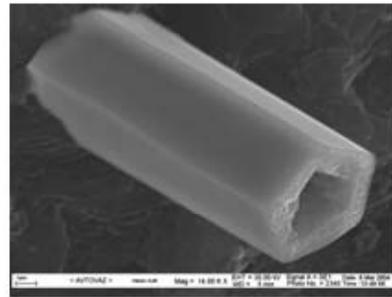


$$c m \frac{dT}{dt} = \Delta W_{\text{кр}} \frac{\rho}{\mu} \frac{dV}{dt} - (\alpha_{\text{Э}} S_{\text{Э}} + \alpha_{\text{П}} S_{\text{П}}) (T - T_0) - \gamma_{\text{Э}} \frac{dS_{\text{Э}}}{dt} - \gamma_{\text{П}} \frac{dS_{\text{П}}}{dt} - \frac{dq}{dt} \cdot \eta$$

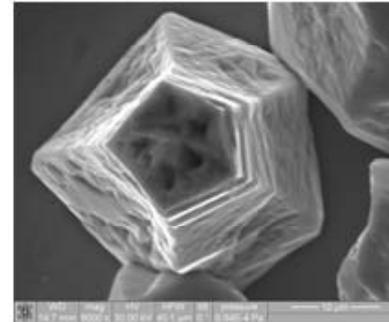
# Классификация НПК и их структура



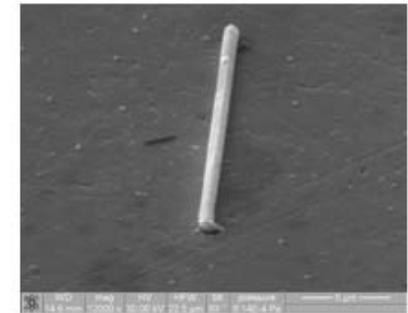
а)



б)

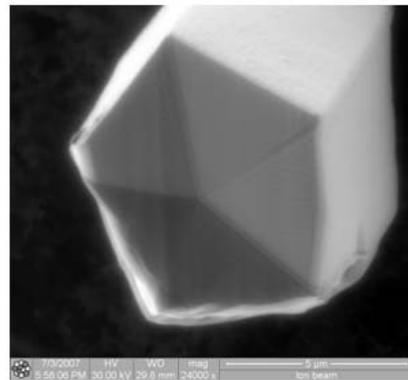


в)

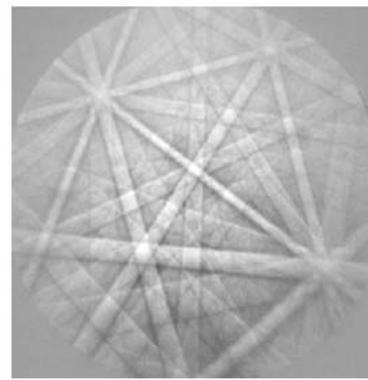


г)

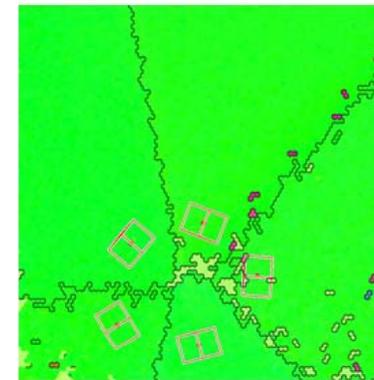
Классификация НПК



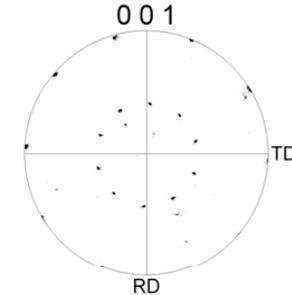
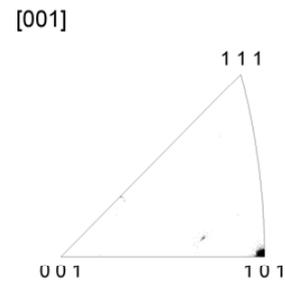
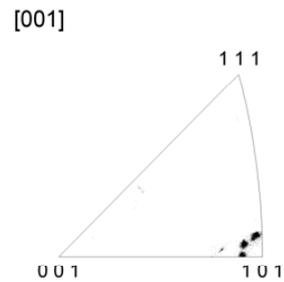
а)



б)



в)



Срез НПК в изображении ионов (а), дифракционная картина с отдельного сектора (б) и пространственное распределение ориентировок (в)

# Поперечный срез НПК, его модель и особенности строения

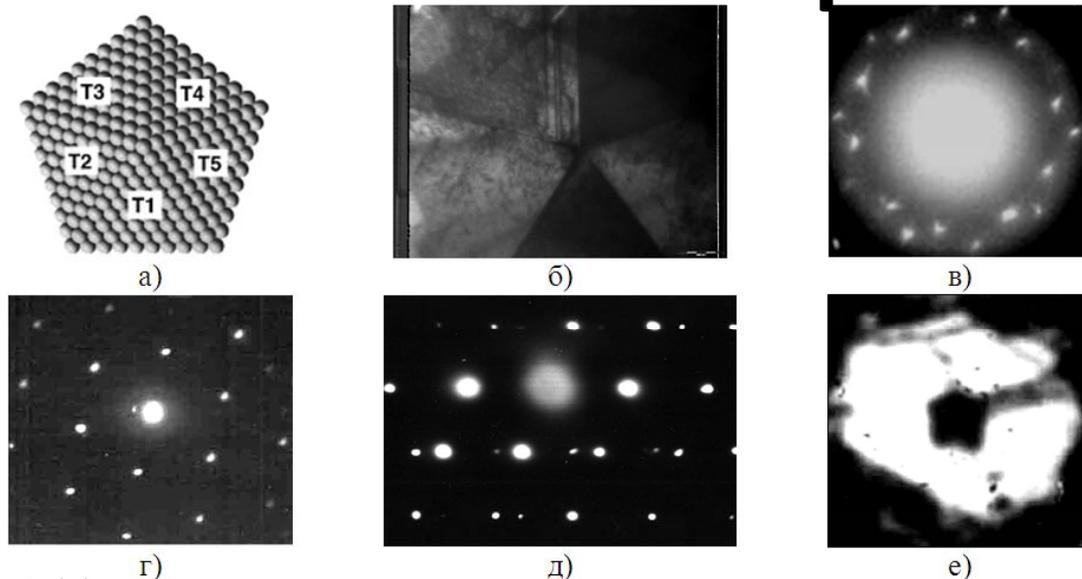
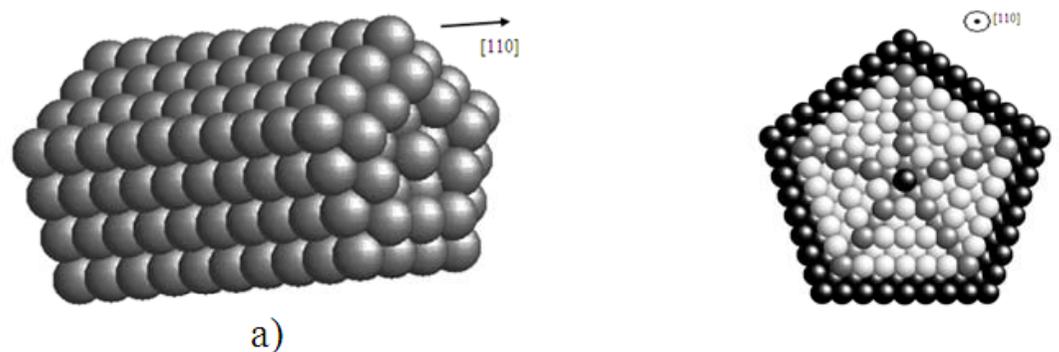
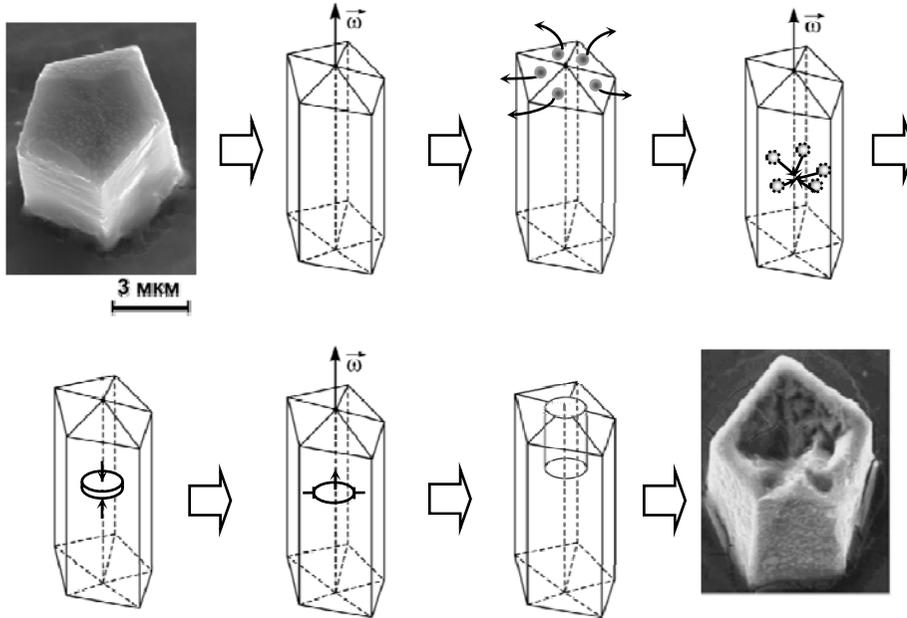


Схема НПК (а), электронно-микроскопическая картина поперечного среза (б) и электронограммы от центра (в), сектора (г) и границы секторов (д) НПК, пентагональная ямка травления (е)



Модель строения НПК (а), сечение НПК плоскость перпендикулярной оси симметрии 5-го порядка (б)

# Механизм образования микротрубки из пентагонального стержня в процессе термической обработки



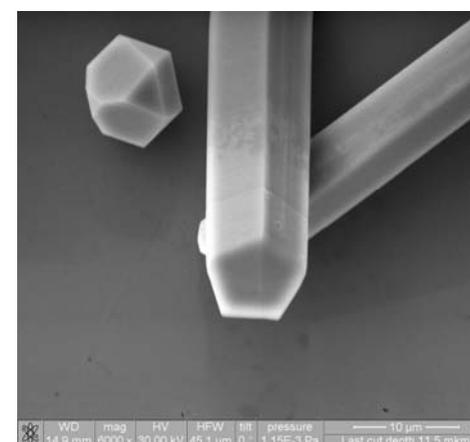
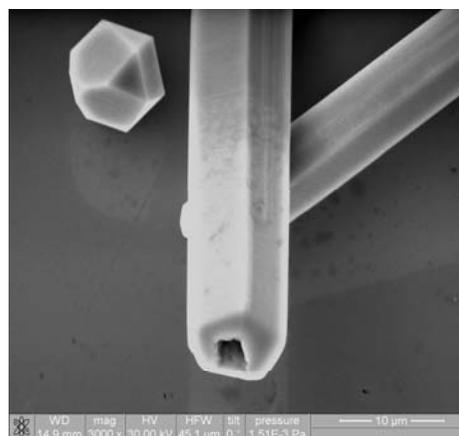
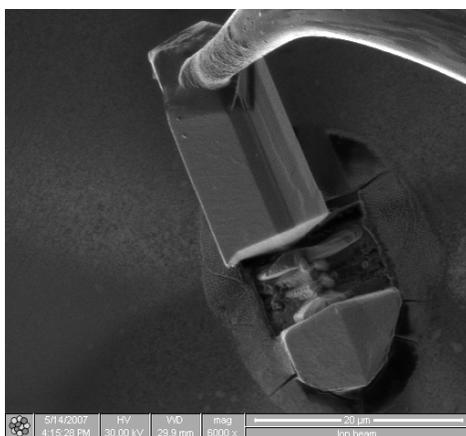
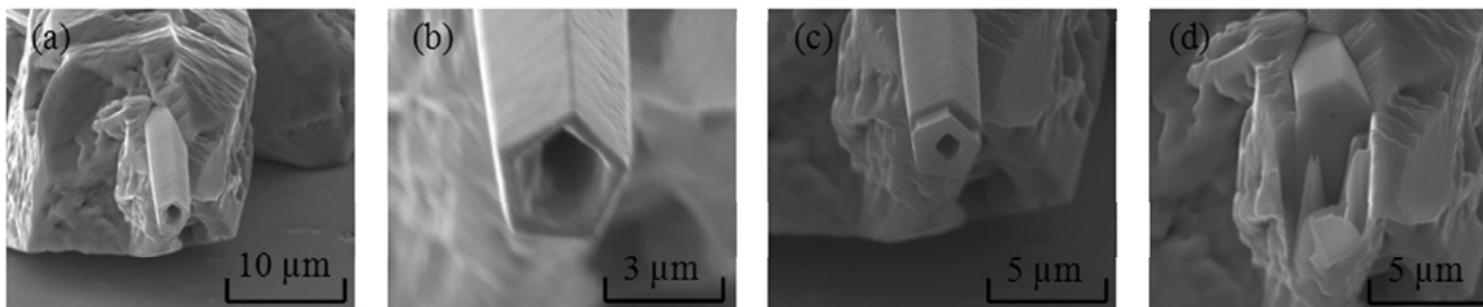
Пентагональный стержень, содержащий частичную дисклинацию и пять двойниковых границ → пентагональный стержень с зарождающейся полостью (400° С 2 часа)

$$\sigma_{zz} = \frac{\nu G}{2\pi(1-\nu)} \omega \left( \ln \frac{r^2}{R_{\text{НПК}}^2} + 1 \right)$$

$$W = \frac{4G\omega(1+\nu)}{3(1-\nu)} \varepsilon r_1^3 \ln \frac{r}{R_{\text{НПК}}}$$

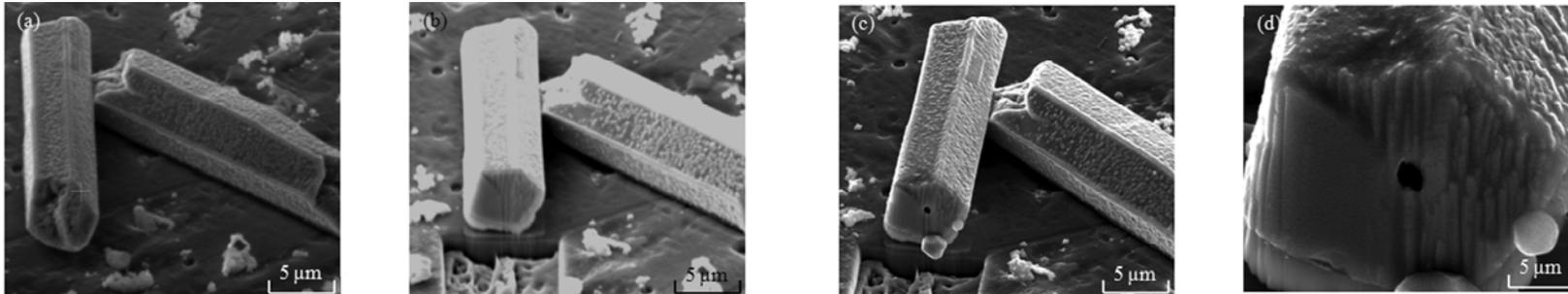
$$C_P = C_0 e^{-\frac{W}{k_b T}} = C_0 \left( \frac{R_{\text{НПК}}}{r} \right)^\gamma$$

# Экспериментальное подтверждение превращения пентагонального стержня в трубку в процессе электролитического роста

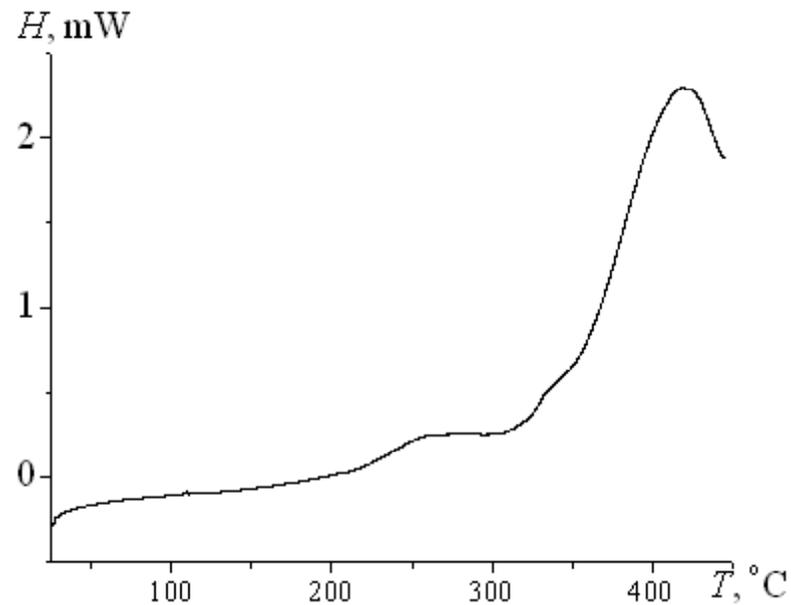


Последовательная обрезка медной пентагональной микротрубки с помощью ионной пушки в колонне сканирующего ионно-электронного микроскопа

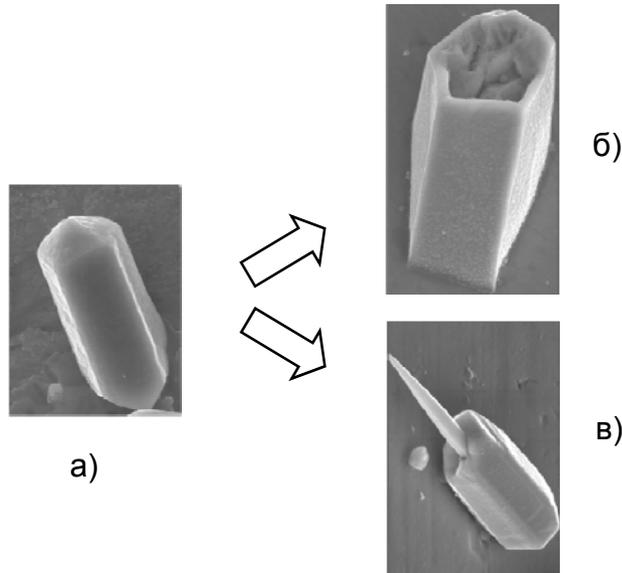
# Экспериментальное подтверждение превращение пентагонального стержня в трубку в процессе термообработки



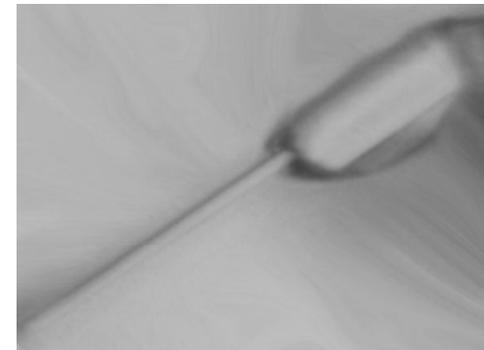
Процесс образования полости в НПК при нагреве в колонне микроскопа



# Пути роста и области применения НПК



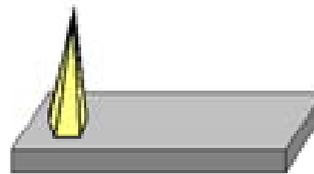
Возможные пути эволюции пентагонального стержня в микротрубку или игольчатый



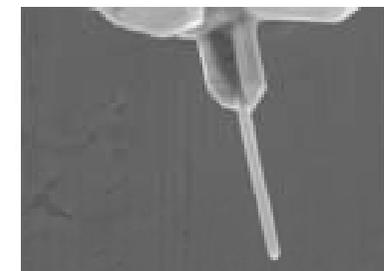
Пентагональная микротрубка и вставленное в нее борное волокно  
*Способ изготовления композиционной нанопроволки запатентован – патент № 2362680.*



а



б



в

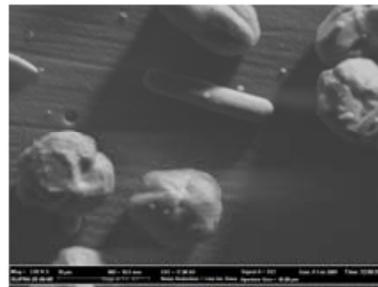
Составные части кантилевера (а), балка-консоль с дефектом дисклинационного типа (б), балка-консоль с выращенным на ней вискером (в), кантилевер (г)

*Способ выращивания игольчатых кристаллов патентуется – получено положительное решение на заявку № 2009136463(051500)*

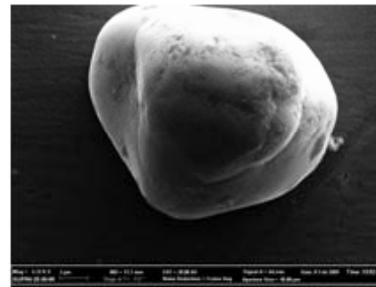
# Эволюция пентагональных частиц в процессе термообработки



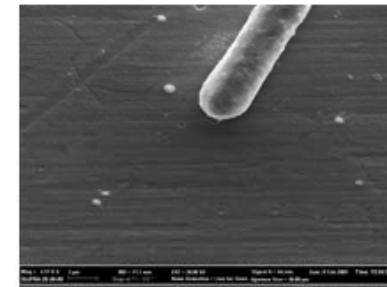
а)



б)

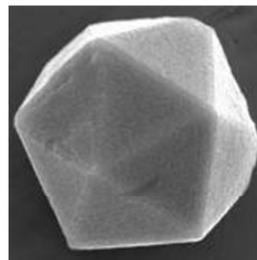


в)



г)

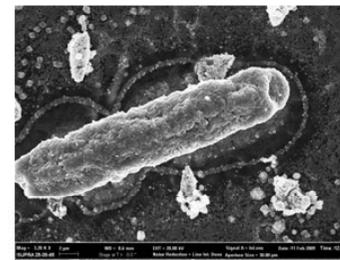
Эволюция морфологии поверхности пентагональных кристаллов меди в процессе отжига вакуумной камере  $\tau = 1$  ч и температуре  $600^\circ\text{C}$  (а),  $700^\circ\text{C}$  (б) и  $800^\circ\text{C}$  (в-г)



а)

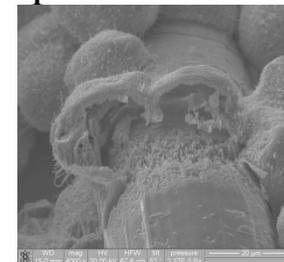
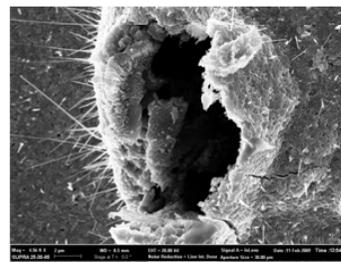
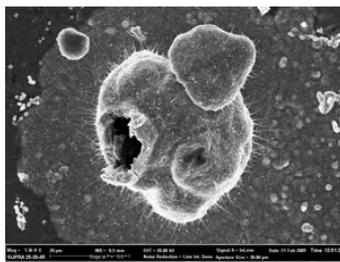


б)



в)

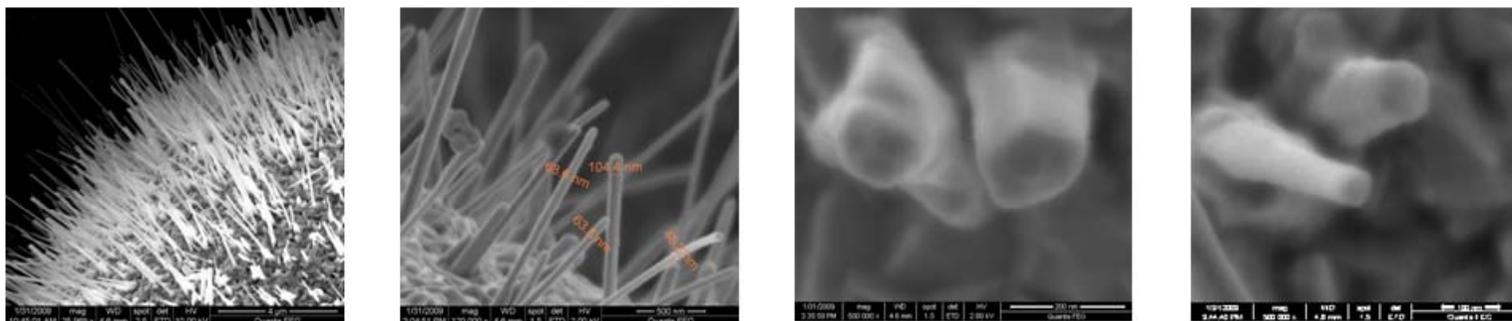
Отжиг пентагональных частиц и стержней при  $450^\circ\text{C}$  на воздухе



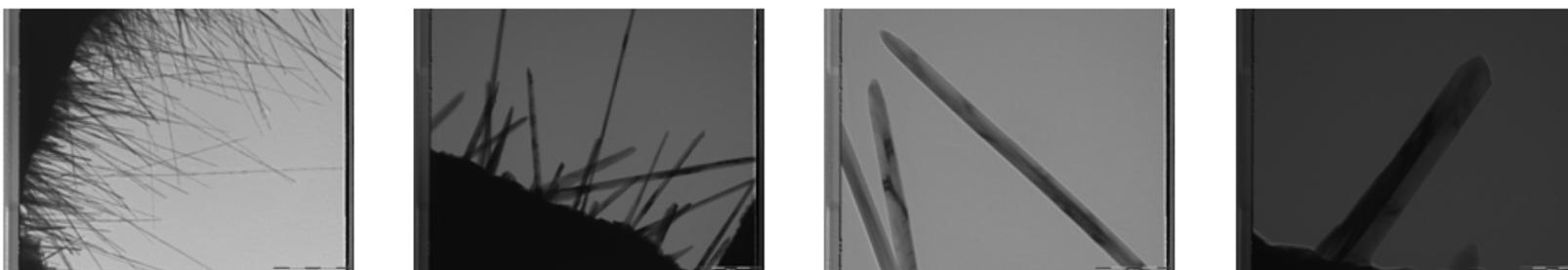
$$R_{\text{void}}(\tau) \sim \sqrt{\frac{D\omega\tau}{T}}$$

Образование полости в пентагональной частице в процессе отжига

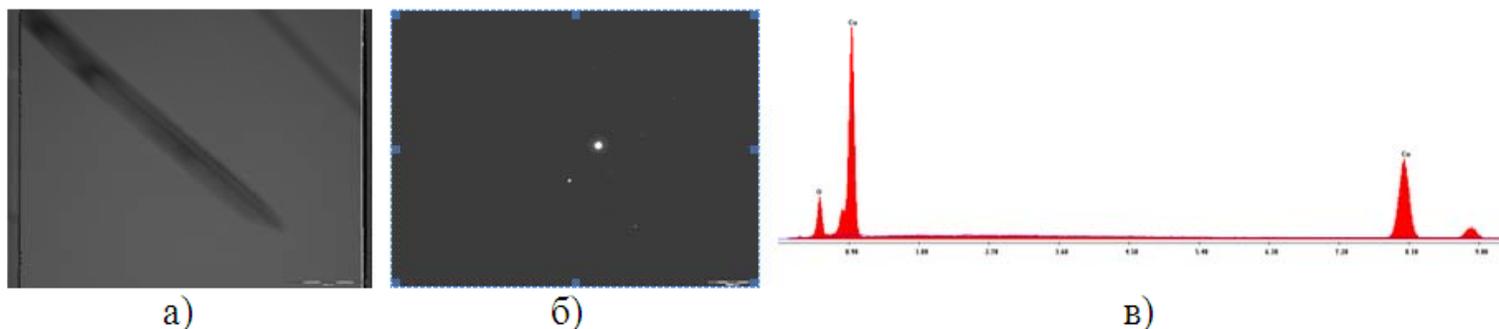
# Структура вискеро́в на поверхности медных ИМЧ



а) б) в) г)  
Морфология вискеро́в, образовавшихся на поверхности ИМЧ

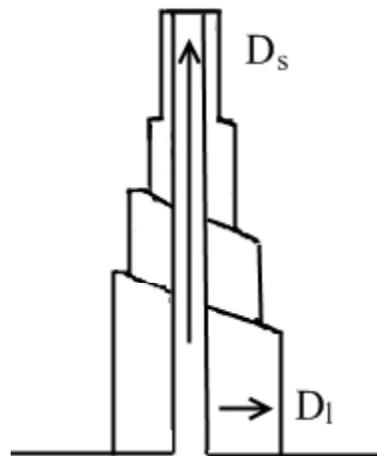
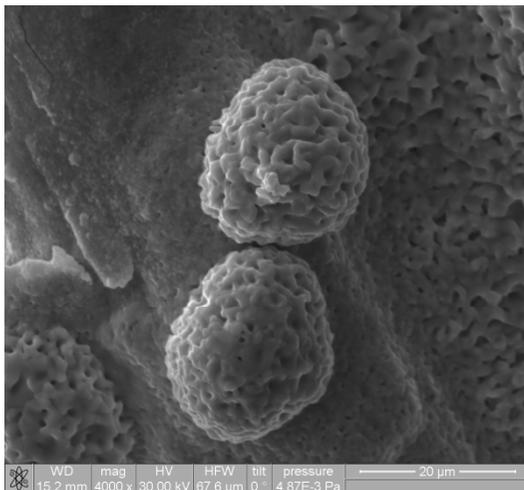
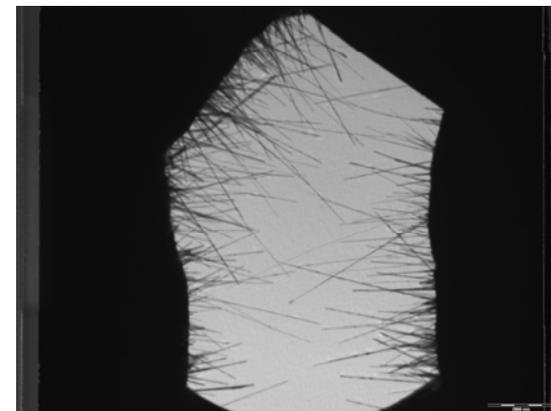
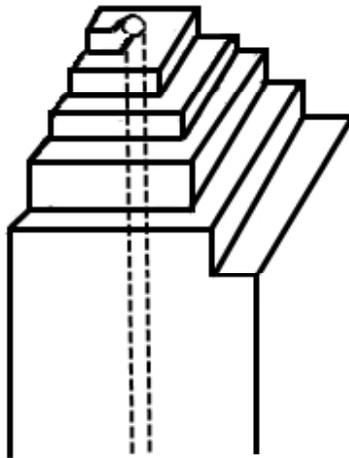
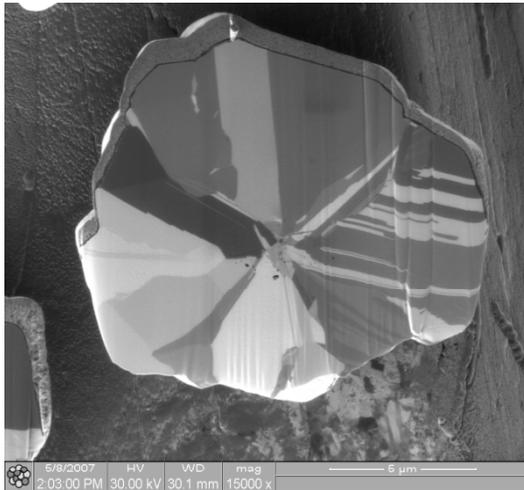


а) б) в) г)  
Просвечивающая электронная микроскопия вискеро́в



а) б) в)  
Электроннограмма (б) от отдельного вискера (а)  
и его рентгеноспектральный микроанализ (в)

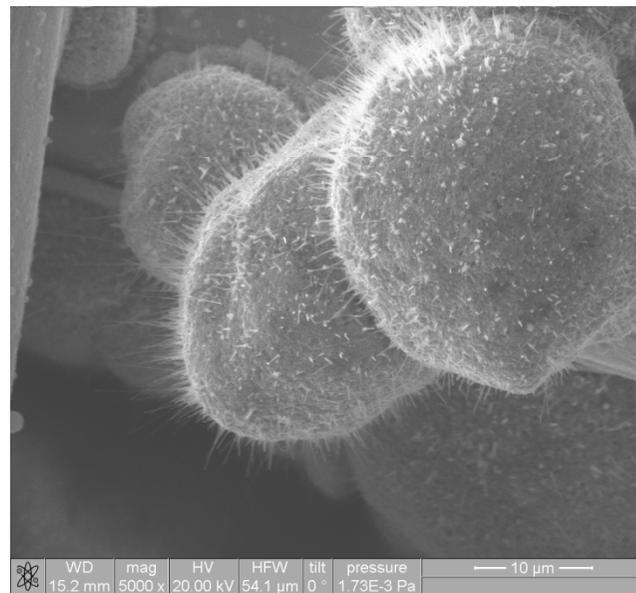
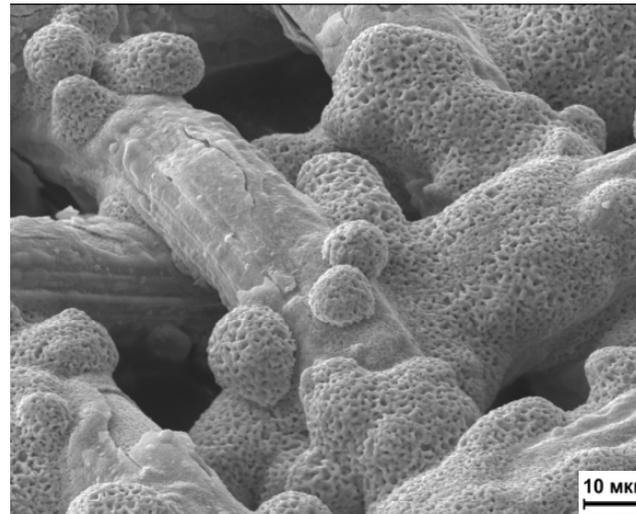
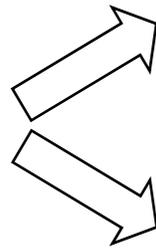
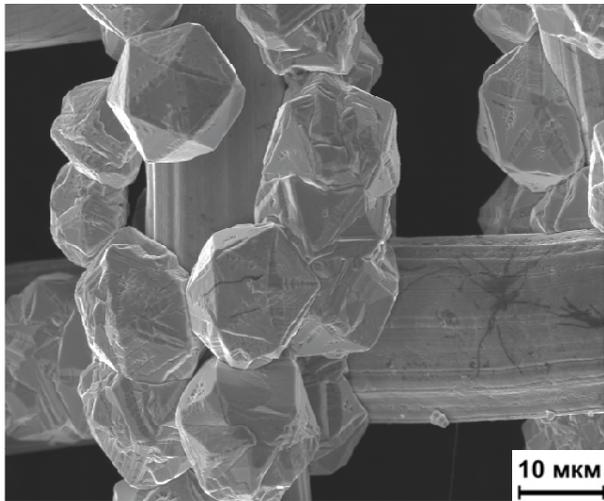
# Механизм образования вискеров на поверхности медных ИМЧ



Ячейка сетчатого каркаса  
фильтра с сорбирующим слоем  
из вискеров, образовавшихся  
после термообработки

ИМЧ и механизмы роста вискеров на их поверхности

# Применение ИМЧ



ИМЧ

после отжига

# ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Предложен механизм образования НПК. С помощью электрохимических методов и термодинамического расчета показано, что рост НПК начинается с кластеров, содержащих 7 атомов (декаэдров). В процессе роста кластера превращаются в удлиненные островки роста, которые эволюционируют в НПК.
- Исследование структуры НПК показало, что они состоят из 5 тетраэдрических секторов с ГЦК структурой, разделенных двойниковыми границами типа  $\Sigma 3(111)$  с углами разориентации близкими к 70 градусам. В центре НПК находится 7°-я частичная дисклинация.
- Экспериментально показано, что НПК превращается в микротрубку в процессе электролитического роста и термической обработки. При этом в процессе термической обработки в условиях вакуума работают одновременно три механизма: непосредственное испарение поверхностных атомов с торца стержня в вакуум, диффузия вакансий под действием поля дисклинации с периферийных областей в центр НПК, образование и излучение вдоль оси дисклинации дислокационных петель вычитания.
- Описан механизм образования и роста вискеро́в на поверхности ИМЧ в процессе термической обработки. При этом считается, что цилиндрические вискеро́в растут на дислокациях, а усы имеющие пентагональную огранку – на дисклинации. Транспорт материала к активным местам роста осуществляется по нескольким механизмам одновременно: непосредственное встраивание из атмосферы, вследствие движения атомов в направлении, противоположном потоку вакансий, образующих внутренние полости и поверхностной диффузии.
- Предложены способы получения из НПК готовых изделий таких как: полый микропровод, композиционная микроволока, кантилевер, фильтровальный элемент, катализатор.

# Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Нитевидные пентагональные кристаллы растут с декаэдрического кластера.
- В центре НПК находится дисклинация.
- Варьируя режимы электроосаждения металла из НПК можно вырастить микротрубку или игольчатый кристалл.
- НПК превращается в микротрубку не только в процессе электролитического роста, но и при термической обработке.
- Рост вискеро́в на поверхности икосаэдрических малых частиц в процессе термообработки обеспечивается несколькими механизмами одновременно: непосредственное встраивание; диффузия атомов и вакансий по каналам и поверхности.

