

Петли дислокаций несоответствия в композитных наночастицах типа ядро—оболочка

© М.Ю. Гуткин^{1–3}, А.Л. Колесникова¹, С.А. Красницкий², А.Е. Романов^{3–5}

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁵ Тольяттинский государственный университет,
Тольятти, Россия

E-mail: m.y.gutkin@gmail.com, annakolesnikovaphysics@gmail.com, krasnitsky@inbox.ru, aer@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2013 г.)

Рассчитаны критические условия зарождения круговых призматических петель дислокаций несоответствия на межфазных границах в сферически-симметричных композитных наночастицах типа ядро—оболочка. Показано, что появление таких петель становится энергетически выгодным, если параметр несоответствия превышает некоторое критическое значение, которое определяется геометрией системы. Наиболее предпочтительным является положение петли в экваториальной плоскости наночастицы. При заданном радиусе наночастицы существует минимальное значение критического несоответствия, ниже которого зарождение дислокации энергетически невыгодно ни при каких соотношениях радиусов ядра и оболочки. При заданном несоответствии, превышающем минимальное критическое, имеются два критических значения приведенного радиуса ядра частицы, в интервале между которыми энергетически выгодно зарождение дислокационной петли. С увеличением несоответствия при заданном размере частицы этот интервал расширяется, при заданном несоответствии и уменьшении размера частицы сужается.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (постановление № 220), полученного ФГБОУ ВПО „Тольяттинский государственный университет“ (договор № 14.В25.31.0011).

1. Введение

В настоящее время большое внимание привлекают композитные наночастицы, состоящие из различных кристаллических фаз [1–11]. Такие композитные наноструктуры обладают уникальными электронными, оптическими и механическими свойствами, которые находят широкое применение в различных областях современной техники: оптоэлектронике [4], фотонике [5], спинтронике, фотовольтаике [6], в сенсорных устройствах [7], устройствах накопления и передачи информации [8], в катализе [9], медицине [10,11] и т.д. Известно, что стабильность свойств композитных наноструктур, например, пленочных гетероструктур, существенно зависит от присутствия в них дефектов и остаточных упругих деформаций и механических напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения материалов, составляющих композит (см., например, [12,13]). При определенных условиях напряженно-деформированное состояние композита изменяется, что приводит к релаксации запасенной в системе упругой энергии. В наночастицах типа ядро—оболочка, которые составляют заметную долю среди прочих видов композитных наночастиц,

релаксационные процессы осуществляются с помощью различных механизмов [14]. В частности, они могут протекать по пути образования дислокаций несоответствия на границе раздела материалов частицы (или различных кристаллических фаз материала частицы) так, как это происходит в плоских и цилиндрических композитных наноструктурах [12,15–17].

Большую часть получаемых и исследуемых сегодня композитных наночастиц типа ядро—оболочка можно рассматривать как сферически-симметричные наночастицы. Такая геометрия допускает построение непрерывных аналитических моделей релаксации напряжений. Впервые рассмотрение механизмов релаксации в сферических наночастицах было проведено в [14]. Некоторые из этих механизмов получили приближенное количественное описание в работах [13,18]. Было показано, что наиболее ожидаемым механизмом релаксации в частицах типа ядро—оболочка является образование на границе ядра и оболочки круговой призматической петли дислокации несоответствия. Возможным появлением подобных петель дислокаций несоответствия на границе ядра CdSe и оболочки CdS объяснялось резкое снижение оптических свойств наночастиц при достижении толщинной оболочки значения, отвечающего критической тол-

штине зарождения дислокаций несоответствия в плоских гетероструктурах [19].

В последнее время гипотеза об образовании дислокаций несоответствия в наночастицах типа ядро–оболочка получила прямое экспериментальное подтверждение. Наблюдалось зарождение дислокаций несоответствия в виде частичных дислокаций Шокли [20,21] и полных решеточных дислокаций [21], скользящих вдоль плоских участков межфазных границ типа $\{111\}$ в биметаллических ГЦК-наночастицах, состоящих из ограниченных ядер Au и оболочек Pd. Различные типы дислокаций несоответствия наблюдались также в наночастицах с ядром Au и оболочкой FePt₃, имеющих разную кристаллическую структуру [22]: полные дислокации несоответствия были обнаружены в декаэдрических наночастицах, частичные дислокации несоответствия Шокли — в икосаэдрических наночастицах, полные и расщепленные дислокации несоответствия — в наночастицах из монокристаллических ядер и оболочки.

Для оценки критических условий появления дислокаций несоответствия в наночастицах типа ядро–оболочка в настоящее время, как правило [3,19], используются выражения, полученные для плоских тонкопленочных гетероструктур [23–25]. Тонкую оболочку на ядре большого радиуса можно рассматривать как плоскопараллельную пленку, нанесенную на массивную плоскую подложку. В такой структуре дислокация несоответствия прямолинейна, и ее линия лежит в плоскости границы пленка–подложка. Обзоры теоретических моделей, позволяющих рассчитать критические условия появления дислокаций несоответствия в плоских тонкопленочных гетероструктурах, можно найти, например, в [12,23,24]. На практике используется простая формула, предложенная Мэтьюсом и Блэйкли [25] и связывающая критическую толщину пленки, при которой может образоваться дислокация несоответствия, с параметром несоответствия и упругими модулями пленки и подложки. В дальнейшем эту формулу уточняли, принимая, например, во внимание конечность размеров (толщину подложки или радиус волокна) тела, на котором находится пленка с решеточным несоответствием [26,27]). Критерий Мэтьюса–Блэйкли применим к сферическим гетерочастицам в тех случаях, когда величина решеточного несоответствия достаточно велика, так что зарождение первых дислокаций несоответствия происходит при толщинах оболочки, много меньших радиуса ядра наночастицы. В противном случае решения для плоских и сферических гетероструктур сильно отличаются друг от друга (см. оценки в [13,18]). Для частиц, состоящих из относительно малых ядер и толстых оболочек, влияние свободной поверхности на энергию дислокационной петли, находящейся на границе ядра, очень мало, и им можно пренебречь, получив в итоге приближенное критическое соотношение между параметрами системы [13,18]. В предельном случае бесконечно толстой оболочки система ядро–оболочка преобразуется в сферическое включение, внедренное в упругую среду. Зависимость от

параметра несоответствия критического радиуса включения, при котором становится энергетически выгодным формирование дислокационной петли на его границе, была получена в работе [28].

Целью настоящей работы является определение критических условий образования круговой призматической петли дислокации несоответствия в композитной наночастице типа ядро–оболочка.

В основу предлагаемого решения положено найденное нами ранее точное выражение для упругой энергии круговой призматической дислокационной петли в однородном упругом шаре [29]. Это позволило математически строго исследовать случай, когда петля дислокации несоответствия лежит в произвольной, смещенной относительно экватора плоскости наночастицы. В приближенных расчетах [13,18] предполагалось залегание петли в экваториальной плоскости.

2. Модель

Рассмотрим сферически-симметричную композитную наночастицу, состоящую из упругоизотропных ядра и оболочки с одинаковыми упругими модулями, но разными параметрами кристаллической решетки a_1 и a_2 (рис. 1). Несоответствие решеток определим параметром $f \approx 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$. Отметим, что применительно к наноструктурам точнее было бы оперировать

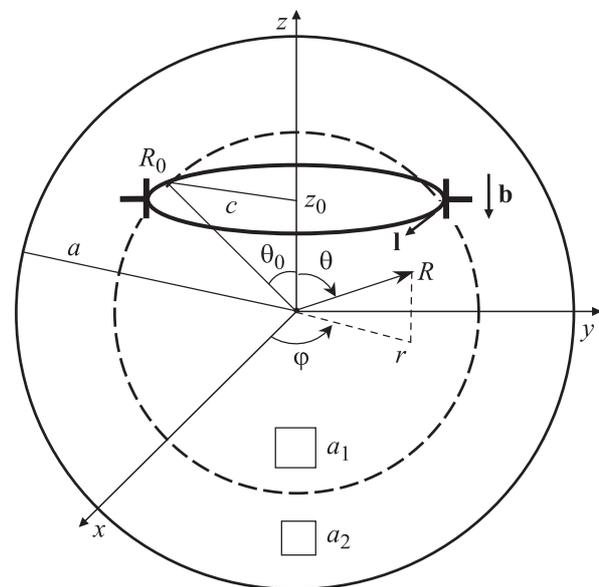


Рис. 1. Круговая призматическая петля дислокации несоответствия на межфазной границе в композитной наночастице типа ядро–оболочка. Изображена петля вычитания с вектором Бюргера \mathbf{b} и дислокационной линией I . Показаны сферическая (R, φ, θ) , цилиндрическая (r, φ, z) и декартова (x, y, z) системы координат. Геометрические параметры системы: радиус частицы a , радиус ядра частицы R_0 , радиус c и координата z_0 дислокационной петли. Параметры кристаллических решеток a_1 и a_2 удовлетворяют неравенству $a_1 > a_2$.

не параметром несоответствия f , а параметрами кристаллических решеток a_1 и a_2 . Наши оценки показывают, что в случае одинаковых упругих модулей материалов, составляющих наноструктуру, параметр f достаточно корректен для дальнейших расчетов. Внешний и внутренний радиусы оболочки равны a и R_0 соответственно. На рис. 1 представлены также сферическая (R, θ, φ) , цилиндрическая (r, φ, z) и декартова (x, y, z) системы координат.

В процессе когерентного роста оболочки в наночастице появляются деформации и напряжения несоответствия [14,13,18]. При некоторых значениях параметров системы f , a и R_0 межфазная граница может перейти в полукогерентное состояние, отвечающее образованию на ней дислокаций несоответствия. В силу сферической симметрии системы можно ожидать, в частности, при $f > 0$ образования вокруг ядра призматической петли вычитания, частично компенсирующей решеточное несоответствие.

Будем считать, что круговая призматическая дислокационная петля вычитания с вектором Бюргера $\mathbf{b} = -b\mathbf{e}_z$ и дислокационной линией $\mathbf{l} = -l\mathbf{e}_\varphi$ лежит в плоскости $z = z_0$ у границы между ядром и оболочкой (рис. 1). Другими словами, круговая призматическая петля вычитания обладает собственной дисторсией $\beta_{zz}^- = -bH(1 - \frac{z}{c})\delta(z - z_0)$, где $H(1 - \frac{z}{c})$ — функция Хевисайда, $\delta(z - z_0)$ — дельта-функция Дирака, c — радиус петли [30].

Для определения критических условий зарождения петли найдем изменение полной энергии системы ΔW , вызванное ее появлением:

$$\Delta W = W_{el} + W_c + W_{int}, \quad (1)$$

где W_{el} — упругая энергия круговой призматической дислокационной петли в наночастице, W_c — энергия дислокационного ядра этой петли, W_{int} — энергия взаимодействия дислокационной петли с упругим полем несоответствия.

Упругая энергия соосной круговой призматической петли внедрения или вычитания в шаре W_{el} может быть записана в следующем виде [29]:

$$W_{el} = {}^\infty W_{el} - \{\pm\} \pi b \int_0^c i\sigma_{zz}^{\{\pm\}}|_{z=z_0} r dr, \quad (2)$$

где ${}^\infty W_{el}$ — упругая энергия призматической дислокационной петли в бесконечной упругой среде, $i\sigma_{zz}^{\pm}$ — zz -компонента дополнительного поля напряжений петли, обусловленного наличием свободной сферической поверхности шара; знак „плюс“ в фигурных скобках относится к петле внедрения, знак „минус“ — к петле вычитания.

Энергия ${}^\infty W_{el}$ в формуле (2) имеет вид [31,32]

$${}^\infty W_{el} = \frac{\pi G b^2 c}{2(1-\nu)} J(1, 1; 0)|_{r=c-r_c; z=z_0}. \quad (3)$$

Здесь G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона,

$$J(m, n; p) = \int_0^\infty J_m(\kappa) J_n(\kappa r/c) \exp(-\kappa|z|/c) \kappa^p d\kappa$$

— интеграл Лифшица–Ханкеля [33], $J_m(\kappa)$ и $J_n(\kappa r/c)$ — функции Бесселя, r_c — радиус ядра дислокационной петли.

В приближении, когда радиус дислокационного ядра r_c много меньше радиуса петли c , выражение (3) хорошо аппроксимируется формулой [31,32]

$${}^\infty W_{el} \approx \frac{G b^2 c}{2(1-\nu)} \ln\left(\frac{8c}{r_c} - 2\right) \approx \frac{G b^2 c}{2(1-\nu)} \ln \frac{1.08c}{r_c}. \quad (4)$$

Второе слагаемое в правой части выражения (2), отвечающее за взаимодействие петли со свободной поверхностью шара, рассчитывается численно на основании аналитического выражения для компоненты напряжений $i\sigma_{zz}^{\{\pm\}}$ [29].

Возникающее в шаре поле дополнительных напряжений призматической дислокационной петли в сферической системе координат (R, θ, φ) имеет вид [29]

$$i\sigma_{RR}^{\{\pm\}} = 2G \sum_{k=0}^\infty [A'_k(k+1)(k^2 - k - 2 - 2\nu)R^k + B'_k k(k-1)R^{k-2}] P_k(\cos \theta), \quad (5a)$$

$$i\sigma_{R\theta}^{\{\pm\}} = 2G \sum_{k=1}^\infty [A'_k(k^2 + 2k - 1 + 2\nu)R^k + B'_k(k-1)R^{k-2}] \frac{dP_k(\cos \theta)}{d\theta}, \quad (5b)$$

$$i\sigma_{\theta\theta}^{\{\pm\}} = 2G \sum_{k=0}^\infty \left\{ - [A'_k(k^2 + 4k + 2 + 2\nu) \times (k+1)R^k + B'_k k^2 R^{k-2}] P_k(\cos \theta) - [A'_k(k+5-4\nu)R^k + B'_k R^{k-2}] \frac{dP_k(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta \right\}, \quad (5c)$$

$$i\sigma_{\varphi\varphi}^{\{\pm\}} = 2G \sum_{k=0}^\infty \left\{ [A'_k(k+1) \times (k-2-2\nu-4k\nu)R^k + B'_k k R^{k-2}] P_k(\cos \theta) + [A'_k(k+5-4\nu)R^k + B'_k R^{k-2}] \frac{dP_k(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta \right\}, \quad (5d)$$

где

$$A'_0 = \frac{D_0}{(1+\nu)a^3}, \quad A'_1 = \frac{3D_1}{2(1+\nu)a^5},$$

$$A'_k = \frac{(2+k)[D_k + 2D_k k + a^2 C_k(1-2k)k]}{2(1+k+k^2+\nu+2k\nu)a^{2k+3}},$$

$$k = 2, 3, \dots,$$

$$\begin{aligned}
 & B'_0 = 0, \quad B'_1 = 0, \\
 & -D_k(k^2 - 1)(k + 2)(2k + 3) + \\
 & + a^2 C_k(2k + 1)[4 + (k^2 - 1)k(k + 2) - 4\nu^2], \\
 B'_k = & \frac{2(k - 1)(1 + k + k^2 + \nu + 2k\nu)a^{2k+1}}{k = 2, 3, \dots,} \\
 & C_0 = 0, C_1 = 0, \\
 C_k = & \{\pm\} \frac{-b \sin \theta_0 R_0^k}{4(1 - \nu)k(2k - 1)} P_{k-1}^1(\cos \theta_0), \\
 & k = 2, 3, \dots, \\
 D_k = & \{\pm\} \frac{b \sin \theta_0 R_0^{k+2}}{4(1 - \nu)(k + 1)(k + 2)} \\
 & \times \left[-\frac{1 - 2\nu - (k + 1)(k + 3)}{2k + 3} P_{k+1}^1(\cos \theta_0) \right. \\
 & \left. - (k + 2) \cos \theta_0 P_k^1(\cos \theta_0) \right], \quad k = 0, 1, 2, \dots,
 \end{aligned}$$

$P_k(t), P_k^1(t)$ — соответственно полиномы Лежандра и присоединенные полиномы Лежандра,

$$P_n^1(t) = (-1)(1 - t^2)^{\frac{1}{2}} \frac{dP_n(t)}{dt},$$

$$t = \cos \theta \quad \text{или} \quad t = \cos \theta_0, \quad P_{-1}^1(t) = P_0^1(t) = 0.$$

Связь этих компонент с $z z$ -компонентой поля напряжений определяется формулой

$$\sigma_{zz} = \sigma_{RR} \cos^2 \theta + \sigma_{\theta\theta} \sin^2 \theta - \sigma_{R\theta} \sin 2\theta. \quad (6)$$

Анализ упругой энергии W_{el} , проведенный в работе [29], показывает, что упругая энергия достигает максимума для дислокационной петли, залегающей в экваториальной плоскости и имеющей радиус $c \approx 0.8a$. Для экваториальной петли влияние свободной поверхности на ее энергию становится существенным, когда радиус петли c превышает $\sim 0.4a$. При $c \leq 0.4a$ энергия взаимодействия петли со свободной поверхностью не превышает 9% от упругой энергии W_{el} и снижается по мере уменьшения отношения c/a [29]. Это справедливо для частиц с достаточно большим по сравнению с величиной вектора Бюргерса дислокации внешним радиусом a .

Энергию дислокационного ядра можно оценить по формуле [34]

$$W_c \approx \frac{Gcb^2Z}{2(1 - \nu)}, \quad (7)$$

где $Z = \ln \alpha$. Параметр α может меняться в интервале от 1 до 4 при условии $r_c = b$ [34]. В дальнейших расчетах полагаем, что $Z = 1$.

Энергия W_{int} представляет собой работу поля напряжений несоответствия σ_{ij}^f по зарождению дислокационной петли

$$W_{int} = - \int_0^{2\pi} \int_0^c (-b) \sigma_{zz}^f |_{z=z_0} r dr d\varphi. \quad (8)$$

В случае одинаковых упругих модулей ядра и оболочки поле напряжений несоответствия σ_{ij}^f имеет вид (см., например, [35])

$$\sigma_{RR}^{f(1)} = \sigma_{\theta\theta}^{f(1)} = \sigma_{\varphi\varphi}^{f(1)} = -\frac{4G(1 + \nu)f}{3(1 - \nu)} \left(1 - \frac{R_0^3}{a^3} \right), \quad (9a)$$

$$\sigma_{RR}^{f(2)} = \frac{4G(1 + \nu)f}{3(1 - \nu)} \left(\frac{R_0^3}{a^3} - \frac{R_0^3}{R^3} \right), \quad (9b)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{f(2)} = \sigma_{\varphi\varphi}^{f(2)} = \frac{2G(1 + \nu)f}{3(1 - \nu)} \left(2 \frac{R_0^3}{a^3} + \frac{R_0^3}{R^3} \right), \quad (9c)$$

где верхние индексы (1) и (2) относятся соответственно к ядру и оболочке.

В том случае, если дислокационная петля расположена непосредственно на межфазной границе, с учетом равенства $\sigma_{zz}^{f(1)} = \sigma_{RR}^{f(1)}$ (см. (6)) получаем

$$W_{int} = -\frac{4\pi}{3} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} Gbc^2 f \left(1 - \frac{R_0^3}{a^3} \right). \quad (10)$$

Заметим, что, поскольку ядро наночастицы находится в состоянии однородного гидростатического напряжения (в нашем случае, при $f > 0$, это однородное сжатие), формула (10) остается справедливой при любом положении петли z_0 , если только z_0 не становится больше радиуса ядра наночастицы R_0 .

3. Результаты

Для того чтобы образование дислокационной петли было энергетически выгодно, должно выполняться неравенство $\Delta W < 0$. Тогда критические условия зарождения петли можно определить, подставляя выражения для слагаемых изменения энергии (2), (4)–(7) и (10) в уравнение

$$\Delta W = 0. \quad (11)$$

Поскольку параметр несоответствия f входит в уравнение (11) линейно, он легко выражается через другие параметры системы и определяет критическое несоответствие f_{cr} , такое, что зарождение петли дислокации несоответствия энергетически выгодно при $f > f_{cr}$. Это критическое несоответствие имеет вид

$$\begin{aligned}
 f_{cr} = & \frac{3}{8\pi(1 + \nu)} \frac{a^3 b}{(a^3 - R_0^3)c} \\
 & \times \left[\ln \frac{1.08\alpha c}{b} - \frac{2\pi(1 - \nu)}{Gbc} \int_0^c (-i \sigma_{zz}^-) |_{z=z_0} r dr \right]. \quad (12)
 \end{aligned}$$

На рис. 2, a показана зависимость критического несоответствия f_{cr} от положения петли z_0 при $\nu = 0.3$ и разных значениях отношения R_0/a . Сплошные кривые построены для наночастиц радиусом $a = 50b$, штриховые — для наночастиц радиусом $a = 200b$. Каждая из этих кривых делит фазовое пространство $(z_0/R_0, f_{cr})$

на две области: под кривой, где образование петли дислокации несоответствия энергетически невыгодно, и над кривой, где оно выгодно. Видно, что при любых значениях R_0/a наименьшее критическое несоот-

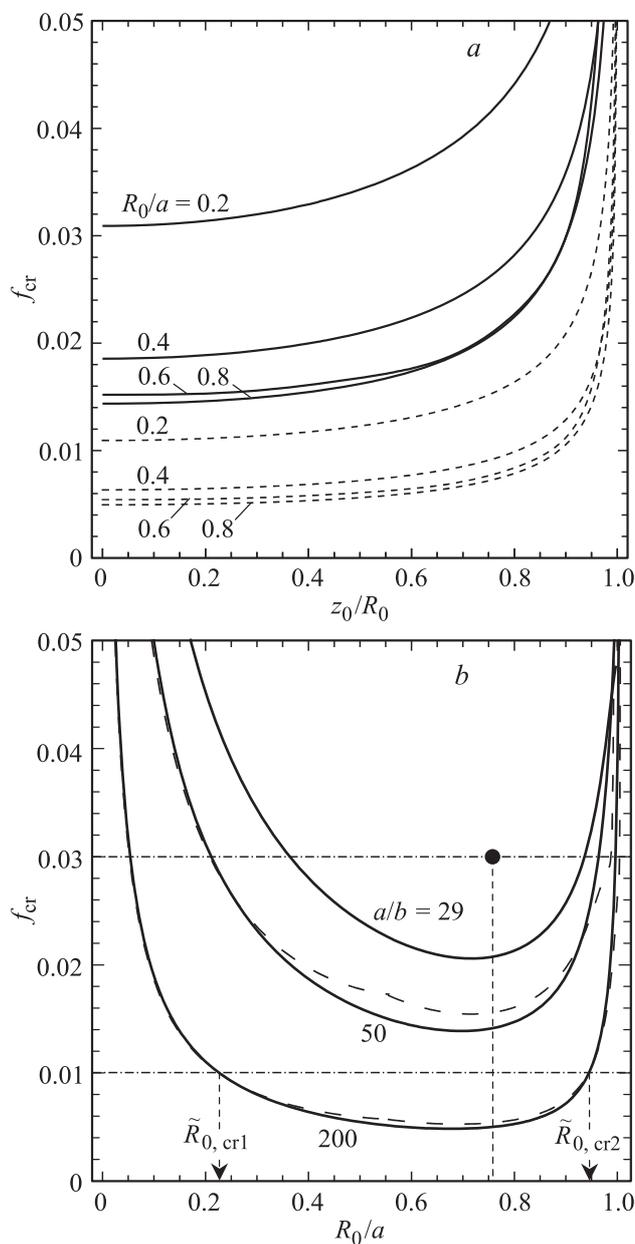


Рис. 2. Зависимость критического несоответствия f_{cr} от геометрических параметров системы: a — от приведенного положения петли z_0/R_0 относительно экваториальной плоскости при внешнем радиусе наночастицы $a = 50b$ (сплошные кривые) и $a = 200b$ (штриховые кривые) и различных значениях приведенного радиуса ядра R_0/a ; b — от приведенного радиуса ядра R_0/a при различных значениях радиуса наночастицы a (сплошные кривые соответствуют точному решению, штриховые — приближенному решению [13,18]). Точка с координатами (0.75, 0.03) соответствует экспериментальному наблюдению полной дислокации несоответствия в наночастице Au–FePt₃ радиусом $a = 29b$ [22] и попадает в интервал значений R_0/a , допустимых для зарождения петель.

ветствие отвечает положению петли в экваториальной плоскости наночастицы ($z_0 = 0$), несмотря на то что при этом петля обладает наибольшей упругой энергией. Это означает, что в сферических наночастицах типа ядро–оболочка следует ожидать появления первых призматических петель дислокаций несоответствия в экваториальных сечениях наночастиц.

Отметим, что анализ условий образования дислокационной петли на сферическом включении в бесконечной среде показывает, что первая дислокация будет образовываться также на экваторе включения [28]. Для включения связь между f_{cr} , c и R_0 получается при условии бесконечного удаления внешнего радиуса частицы $a \rightarrow \infty$ в (12) и имеет вид

$$f_{cr} = \frac{3b}{8\pi(1+\nu)c} \ln \frac{1.08ac}{b}. \quad (13)$$

В формулу (13) не входит размер включения, поэтому петля радиусом c образуется в любом месте на границе включения при $c \leq R_0$. Отсюда минимальный пороговый радиус включения $R_0 = c$, и петля лежит в экваториальной плоскости включения. Тогда формула (13) преобразуется к виду [28]

$$f_{cr} = \frac{3b}{8\pi(1+\nu)R_0} \ln \frac{1.08aR_0}{b}. \quad (14)$$

Вывод об экваториальном расположении дислокационной петли в частицах типа ядро–оболочка хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями дислокаций несоответствия в декаэдрических, икосаэдрических и монокристаллических наночастицах, состоящих из ядер Au и оболочек FePt₃ [22]. В случае ядер, близких по форме к кубу [20,21] или октаэдру [20], это не выполняется, по-видимому вследствие концентрации напряжений несоответствия на ребрах ядра. Вопрос об оптимальном положении дислокаций несоответствия в таких наночастицах требует дополнительного изучения.

На рис. 2, b показаны зависимости f_{cr} от отношения R_0/a (приведенного радиуса ядра) для петли, залегающей в экваториальной плоскости. Сплошные кривые построены с помощью точного решения (12), штриховые — по приближенным решениям, полученным в [13,18] для тонкой оболочки на массивном ядре ($R_0/a \rightarrow 1$) и для массивной оболочки на малом ядре ($R_0/a \ll 1$). Видно, что точное решение (12) практически совпадает с приближенным решением при больших размерах наночастицы и заметно отличается от него при малых, когда приближенное решение несколько завышает критическое несоответствие f_{cr} . При заданном несоответствии f , которое на диаграмме ($R_0/a, f_{cr}$) изображается горизонтальной прямой, точки пересечения $f = f_{cr}$ определяют критические значения приведенного радиуса ядра $\tilde{R}_0 = R_0/a$: $\tilde{R}_{0,cr1}$ и $\tilde{R}_{0,cr2}$, такие, что зарождение петли дислокации несоответствия возможно только в интервале $\tilde{R}_{0,cr1} < \tilde{R}_0 < \tilde{R}_{0,cr2}$ и невозможно ни при слишком малом ядре ($\tilde{R}_0 < \tilde{R}_{0,cr1}$),

ни при слишком тонкой оболочке ($\tilde{R}_0 > \tilde{R}_{0,cr2}$). Например, при $f_{cr} = 0.01$ и $a = 200b$ критические значения приведенного радиуса ядра составляют $\tilde{R}_{0,cr1} \approx 0.225$ и $\tilde{R}_{0,cr2} \approx 0.935$ (рис. 2, *b*). В абсолютных единицах имеем $R_{0,cr1} \approx 45b$ и $R_{0,cr2} \approx 187b$. Из кривых $f_{cr}(R_0/a)$ при $a = \text{const}$ также следует, что для данного размера частицы существует минимальное критическое несоответствие $(f_{cr})_{\min}$. При условии $f < (f_{cr})_{\min}$ в частице радиуса a зарождение дислокации энергетически невыгодно ни при каких размерных соотношениях ядра и оболочки. Для кривой с $a = 200b$ минимальный критический параметр $(f_{cr})_{\min} \approx 0.005$, для кривой с $a = 50b$ — $(f_{cr})_{\min} \approx 0.014$.

Аналогичные по виду диаграммы $(R_0/a, f_{cr})$ были получены и для цилиндрических нанопроволок типа ядро–оболочка [36].

В предельном случае очень толстой оболочки из уравнения (14) следует аналитическое выражение для критического радиуса сферического включения R_{cr}^I как функции заданного параметра несоответствия f

$$R_{cr}^I = \frac{-3b}{8\pi(1+\nu)f} W\left(\frac{-8\pi(1+\nu)f}{3 \cdot 1.08\alpha}\right), \quad (15)$$

где $W(\dots)$ — функция Ламберта [37,38]. В интервале величин $0 < f \leq f_{\max} = \frac{3 \cdot 1.08\alpha}{8\pi(1+\nu)e}$ эта W -функция имеет одно или два значения, при $f_{\max} < f$ она не определена. Например, для выбранных параметров дислокации $\alpha = e$ и среды $\nu = 0.3$ максимальное значение параметра несоответствия составляет $f_{\max} \approx 0.0992$. При этом критический радиус включения $R_{cr}^I(f_{\max}) \approx 0.9b$, что выходит за рамки применения линейной теории упругости. Для параметра несоответствия $f = 0.01$ имеется два критических радиуса $R_{cr1}^I \approx 0.35b$ и $R_{cr2}^I \approx 44.8b$. В рамках выбранного способа расчета энергии системы физически реализуемым можно считать радиус R_{cr2}^I . Для включений радиуса $R > R_{cr2}^I$ при заданном параметре f образование петли дислокации несоответствия становится энергетически выгодным (см. левую часть кривых на рис. 2, *b*). Значение $R_{cr2}^I \approx 44.8b$ хорошо согласуется с критическим радиусом $R_{0,cr1} \approx 45b$, рассчитанным для частицы радиуса $a = 200b$ (рис. 2, *b*).

В другом предельном случае тонкой пленки на ядре большого радиуса следует ожидать совпадения точных расчетов, сделанных в работе, с аналогичными результатами, полученными для плоских тонкопленочных гетероструктур. Формула для критической толщины пленки h_{cr}^F в плоской пленочной гетероструктуре имеет вид [12,37]

$$h_{cr}^F = \frac{-b}{8\pi(1+\nu)f} W\left(\frac{-8\pi(1+\nu)f}{2\alpha}\right). \quad (16)$$

Максимальное значение параметра несоответствия, выше которого критическая толщина пленки не опре-

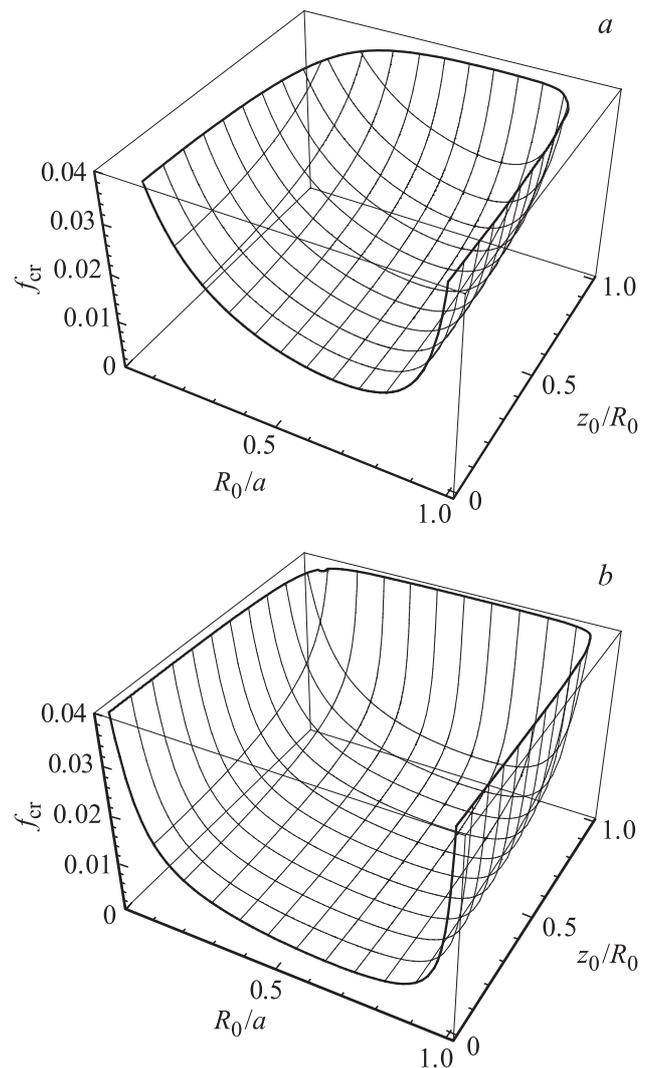


Рис. 3. Поверхность критического несоответствия $f_{cr}(R_0/a, z_0/R_0)$ для значений радиуса наночастицы $a = 50b$ (*a*) и $a = 200b$ (*b*).

делена, составляет $f_{\max} = \frac{2\alpha}{8\pi(1+\nu)e}$. При выбранных параметрах $\alpha = e$ и $\nu = 0.3$ имеем $f_{\max} \approx 0.061$. Для $f = 0.01$ формула (16) дает две критические толщины пленки: $h_{cr1}^F \approx 0.2b$ и $h_{cr2}^F \approx 13b$. Величина $h_{cr2}^F \approx 13b$ хорошо согласуется с критической толщиной оболочки $(a - R_{0,cr2})$ частицы радиуса $a = 200b$ при $R_{0,cr2} \approx 187b$ (рис. 2, *b*): $a - R_{0,cr2} \approx 13b$.

В работе [22] наблюдались полные дислокации несоответствия в наночастицах с ядром Au размером ~ 6 nm и оболочкой FePt₃ толщиной ~ 1 nm. В таком случае приведенный радиус ядра $R_0/a \approx 0.75$. Принимая для материалов ядра и оболочки соответственно следующие параметры решетки: $a_1 = 0.408$ nm и $a_2 = 0.396$ nm [39], получаем параметр несоответствия $f \approx 0.03$ и внешний радиус $a = 29b$. На рис. 2, *b* отмечена точка (0.75, 0.03), попадающая в предсказанный интервал между

критическими значениями приведенного радиуса ядра, в котором зарождение петли энергетически выгодно для наночастицы с радиусом $a = 29b$, что свидетельствует о согласии теории с экспериментальными данными [22].

Наиболее полное представление об области пространства параметров наночастицы, в которой зарождение петли дислокации несоответствия оказывается энергетически выгодным, дают трехмерные диаграммы $(R_0/a, z_0/R_0, f_{cr})$, показанные на рис. 3. Появление на межфазной границе $R = R_0$ петли с координатами $(r = c, z = z_0)$ выгодно в том случае, если значения параметров системы $R_0/a, z_0/R_0$ и f попадают внутрь поверхности $f_{cr}(R_0/a, z_0/R_0)$. Из рис. 3 видно, что по мере смещения дислокационной петли из экваториальной плоскости (с ростом отношения z_0/R_0) происходит сужение области пространства, допустимой для зарождения петли: растет f_{cr} и сужается интервал между критическими значениями приведенного радиуса ядра наночастицы $\tilde{R}_{0,cr1}$ и $\tilde{R}_{0,cr2}$. Это еще одно подтверждение того, что наиболее вероятным положением петли является экваториальная плоскость наночастицы.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе рассчитано изменение полной энергии упруго-однородной наночастицы типа ядро–оболочка при образовании на границе ядра и оболочки круговой призматической петли дислокации несоответствия. Показано, что появление такой петли становится энергетически выгодным, если параметр несоответствия превышает некоторое критическое значение, которое определяется геометрическими характеристиками системы. При этом наиболее предпочтительно положение дислокационной петли в экваториальной плоскости наночастицы. Для каждого фиксированного размера наночастицы существует минимальный критический параметр несоответствия, ниже которого зарождение дислокации энергетически невыгодно ни при каких соотношениях радиусов ядра и оболочки. Для заданного несоответствия, большего минимального критического, существует два критических значения приведенного радиуса ядра наночастицы, в интервале между которыми энергетически выгодно зарождение петли. С увеличением несоответствия (при заданном размере наночастицы) и размера наночастицы (при заданной величине несоответствия) этот интервал расширяется. Полученные точные результаты хорошо согласуются с результатами приближенных расчетов, если радиус наночастицы достаточно велик. Если же он становится меньше 60–80 nm, то точные значения критического несоответствия становятся заметно ниже приближенных, т. е. предсказывают меньшую устойчивость системы к зарождению петли дислокации несоответствия.

Список литературы

- [1] Y.W. Cao, U. Banin. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).
- [2] W. Schartl. *Nanoscale* **2**, 6, 829 (2010).
- [3] C. De Mello Donega. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1512 (2011).
- [4] D.V. Talapin, Jong-Soo Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko. *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
- [5] L. Zhang, W.F. Dong, H.B. Sun. *Nanoscale* **5**, 17, 7664 (2013).
- [6] M.D. Brown, M.M. Lee, H.J. Snaith, T. Suteewong, U. Wiesner, R.S.S. Kumar, V. D’Innocenzo, A. Petrozza. *Nano Lett.* **11**, 438 (2011).
- [7] S. Deng, K.C. Pingali, D.A. Rockstraw. *IEEE Sensors J.* **8**, 730 (2008).
- [8] S. Wei, Q. Wang, J. Zhu, L. Sun, H. Lin, Z. Guo. *Nanoscale* **3**, 4474 (2011).
- [9] X. Teng, D. Black, N.J. Watkins, Y. Gao, H. Yang. *Nano Lett.* **3**, 261 (2003).
- [10] K. Wang, W. Tan, X. He. 27th Ann. Int. Conf. of the IEEE Engineering in medicine and biology society (IEEE-EMBS-2005). Shanghai (2005). P. 717.
- [11] T. Mitsudome, K. Kaneda. *ChemCatChem.* **5**, 1681 (2013).
- [12] L.B. Freund, S. Suresh. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University Press, Cambridge (2003). 750 p.
- [13] М.Ю. Гуткин. Прочность и пластичность нанокомпозитов. Изд-во Политехн. ун-та, СПб. (2011). 165 с.
- [14] L.I. Trusov, M.Yu. Tanakov, V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov. *J. Cryst. Growth* **114**, 133 (1991).
- [15] V. Vitek, G. Gutekunst, J. Mayer, M. Rühle. *Phil. Mag. A* **71**, 6, 1219 (1995).
- [16] R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, P. Von Huth, H. Shtrikman. *Crystal Growth Design* **11**, 3858 (2011).
- [17] K.L. Kavanagh, I. Saveliev, M. Blumin, G. Swadener, H.E. Ruda. *J. Appl. Phys.* **111**, 044 301 (2012).
- [18] M.Yu. Gutkin. *Int. J. Eng. Sci.* **61**, 59 (2012).
- [19] X. Chen, Y. Lou, A.C. Samia, C. Burda. *Nano Lett.* **3**, 799 (2003).
- [20] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, Z.L. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12 480 (2010).
- [21] N. Bhattarai, G. Casillas, A. Ponce, M. Jose-Yacamán. *Surf. Sci.* **609**, 161 (2013).
- [22] Y. Ding, X. Sun, Z.L. Wang, S. Sun. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111 603 (2012).
- [23] J.W. Matthews. In: *Dislocations in Solids. V. 2* / Ed. F.R.N. Nabarro. North-Holland, Amsterdam (1979). P. 461.
- [24] R. Bean, D.J. Dunstan, P.J. Goodhew. *Adv. Phys.* **45**, 87 (1996).
- [25] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [26] M.Yu. Gutkin, A.E. Romanov. *Phys. Status Solidi A* **129**, 117 (1992).
- [27] K.E. Aifantis, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. *Phil. Mag.* **87**, 4731 (2007).
- [28] A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. *Phil. Mag. Lett.* **84**, 8, 501 (2004).
- [29] A.L. Kolesnikova, M.Yu. Gutkin, S.A. Krasnitckii, A.E. Romanov. *Int. J. Solids Struct.* **50**, 1839 (2013).
- [30] T. Mura. In: *Advances in materials research. V. 3* / Ed. H. Herman. Interscience Publ., N.Y. (1968). P. 1.
- [31] J. Dundurs, N.J. Salamon. *Phys. Status Solidi B* **50**, 125 (1972).

- [32] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. Круговые дислокационно-дисклинационные петли и их применение к решению граничных задач теории дефектов. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР № 1019. Л. (1986). 62 с.
- [33] G. Eason, B. Noble, I.N. Sneddon. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **247**, 529 (1955).
- [34] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 600 с.
- [35] L.M. Dorogin, S. Vlassov, A.L. Kolesnikova, I. Kink, R. Löhmus, A.E. Romanov. *Phys. Status Solidi B* **247**, 2, 288 (2010).
- [36] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5391 (2000).
- [37] A. Braun, K.M. Briggs, P. Boni. *J. Cryst. Growth* **241**, 231 (2002).
- [38] R.M. Corless, G.H. Gonnet, D.E.G. Hare, D.J. Jeffrey, D.E. Knuth. *Adv. Computat. Math.* **5**, 329 (1996).
- [39] C. Wang, D. van der Vliet, K.L. More, N.J. Zaluzec, S. Peng, S. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson, A.P. Paulikas, G. Karapetrov, D. Strmcnik, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic. *Nano Lett.* **11**, 919 (2011).