

Релаксация остаточных напряжений в декаэдрических частицах путем образования центральной сферической поры

© 2021

Красницкий Станислав Андреевич^{*1,4}, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Колесникова Анна Львовна^{2,5}, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Гуткин Михаил Юрьевич^{2,6}, доктор физико-механических наук, главный научный сотрудник
Романов Алексей Евгеньевич^{3,7}, доктор физико-математических наук, профессор

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург (Россия)

²Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург (Россия)

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург (Россия)

*E-mail: krasnitsky@inbox.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4363-8242>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4116-4821>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0727-6352>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3738-408X>

Аннотация: Малые металлические частицы с объемно-центрированной кристаллической решеткой (ОЦК) часто принимают форму многогранников с осями симметрии пятого порядка, таких как икосаэдр, декаэдр и пятиугольная призма. Оси симметрии пятого порядка, запрещенные законами классической кристаллографии, вызывают в таких частицах неоднородные упругие напряжения и деформации. При некоторых условиях эти напряжения и деформации могут релаксировать за счет изменения структуры частицы, а именно образования частичных и полных дислокаций, слоев несоответствия, зарождения трещин и пор. В рамках квазиравновесного энергетического подхода предложена теоретическая модель, описывающая релаксацию неоднородных упругих напряжений и деформаций в декаэдрических частицах за счет формирования центральной сферической полости. Найдены явные аналитические выражения для энергий сплошных и полых декаэдрических частиц. Упругая энергия полых декаэдрической частицы определена как работа, затраченная на зарождение в упругой сферической оболочке положительной клиновидной дисклинации мощностью $\omega \approx 0,0163$ рад ($\approx 7^\circ 20'$) в поле ее собственных напряжений. Изменение поверхностной энергии за счет формирования поры определено с учетом влияния эффекта релаксации первой координационной сферы, окружающей вакансию, на изменение объема частицы. Определено изменение энергии декаэдрических частиц при образовании сферической поры, установлены оптимальные и критические параметры этого процесса. Показано, что существует некоторый критический радиус частицы, при достижении которого формирование центральной сферической поры становится энергетически выгодным. Кроме того, показано, что зародыш поры будет расти, пока не достигнет некоторого оптимального размера, соответствующего наибольшему изменению энергии системы. Численные расчеты согласуются с экспериментальными наблюдениями нестабильных пор в относительно малых серебряных и золотых декаэдрических частицах диаметром 30–40 нм и стабильных пор в относительно больших медных декаэдрических частицах диаметром ~ 1 мкм.

Ключевые слова: полые декаэдрические частицы; релаксация остаточных напряжений; формирование пор; сферическая пора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00617).

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Красницкий С.А., Колесникова А.Л., Гуткин М.Ю., Романов А.Е. Релаксация остаточных напряжений в декаэдрических частицах путем образования центральной сферической поры // Frontier Materials & Technologies. 2021. № 4. С. 27–38. DOI: 10.18323/2782-4039-2021-4-27-38.

ВВЕДЕНИЕ

В последние двадцать лет полые частицы вызывают повышенный интерес благодаря своей более высокой эффективности в сферах плазмоники [1], наносенсоров [2], накопления энергии [3], катализа [4] и медицины [5], чем у сплошных аналогов. К настоящему моменту опубликованы многочисленные экспериментальные обзоры [6–8], посвященные различным аспектам синтеза полых структур, а также влиянию полости на функциональные свойства этих структур. Однако вопрос о теоретическом описании механизмов развития полостей

в нано- и микрочастицах представлен в научной литературе в меньшей степени [9]. По всей видимости, это связано с математическими трудностями, возникающими при описании процессов зарождения и растворения пор. В частности, математические трудности могут быть преодолены только в случае сферической и цилиндрической формы пор.

Процессы эволюции пор определяются различными факторами, в том числе кристаллическим строением частиц [10], диффузионной подвижностью компонентов [11; 12], присутствием источников/стоков вакансий [13], поверхностным и объемным напряженным состоянием

[14]. Ряд теоретических работ посвящен зарождению пор в частицах за счет конкуренции эффектов Киркендалла и поверхностного натяжения в ходе фазовых превращений [15–17] и реакций оксидации [18–20]. Другие исследования фокусируются на стабильности пор в однофазных частицах: проблемах стягивания центрально [21–24] и эксцентрично расположенных [25] пор в монокристаллических частицах и эволюции пористой структуры в поликристаллических частицах [26; 27] за счет процессов объемной и поверхностной диффузии; проблемах формирования пор в пентагональных частицах [28], таких как пентагональные вискеры (ПВ) [29–31] и икосаэдрические частицы (ИЧ) [32–34], за счет релаксации остаточных напряжений.

Экспериментально установлено, что в случае пентагональных частиц остаточные упругие деформации и напряжения, определяемые пятикратным двойникованием, могут приводить к спонтанному формированию пор [35]. Этот процесс получил теоретическое описание для случая ПВ и ИЧ [28]. Отметим, что полости в пентагональных частицах могут быть получены и другими методами, в частности с помощью химического травления [36], применения поверхностно активных веществ [37], гальванического и Киркендаллового смещения компонентов [38; 39] или благодаря облучению электронным пучком [40–42].

Для теоретического описания процессов эволюции пор в частицах используется математический аппарат, основанный на применении дифференциальных уравнений диффузии [12; 16; 19], экстремального термодинамического принципа [17; 18; 22] и равновесного энергетического подхода [15; 28; 33], а также компьютерных моделированных методами Монте-Карло [16; 21] и молекулярной динамики [27; 28]. В частности, равновесный энергетический подход показал себя эффективным средством для определения критических условий формирования полости в ПВ и ИЧ в рамках линейной и градиентной теорий упругости. Кроме того, этот подход также использовался для анализа критических условий релаксации напряжений за счет: образования круговых призматических дислокационных петель в ПВ, ИЧ, декаэдрических частицах (ДЧ) [43; 44] и частицах типа «ядро-оболочка» с монокристаллической и декаэдрической структурой [45; 46]; зарождения трещин по двойниковым границам в ДЧ [47]; формирования поверхностных слоев несоответствия в ПВ и ИЧ [48]; роста цилиндрических дилатационных включений в ПВ [49]. Результаты теоретических исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными по наблюдению дислокаций в частицах типа «ядро-оболочка» и ДЧ соответственно [50–52].

Вышеперечисленные релаксационные модели рассматривают остаточные напряжения в пентагональных частицах в рамках дисклинационного описания [53; 54]. Например, согласно этому описанию, ДЧ с гранецентрированной кристаллической решеткой (ГЦК) могут быть представлены как пять тетраэдров с гранями типа {111}, сложенные вместе так, чтобы тетраэдры имели одно общее ребро. В результате получается пятикратно двойникованная частица, содержащая положительную клиновую дисклинацию мощностью $\omega \sim 7,28^\circ$, или 0,128 рад. В первом приближении в качестве упругой модели ДЧ можно рассмотреть упругую сферу, содержащую сим-

метрично расположенную положительную дисклинацию. Впервые упругие поля и энергии такой клиновой дисклинации в сфере были получены в [55]. Недавно авторы [56] обобщили это решение на случай клиновой дисклинации в толстостенной сферической оболочке.

Цель исследования – разработка теоретической модели релаксации остаточных напряжений в ДЧ, описывающей критические условия формирования в ней центральной сферической поры.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретическое исследование было проведено в рамках хорошо апробированного равновесного энергетического подхода, основанного на анализе изменения общей энергии ДЧ за счет формирования центральной сферической поры. Согласно этому подходу, формирование поры считается энергетически выгодным, если соответствующее изменение полной энергии ДЧ отрицательно. В рамках данного подхода изменение полной энергии ДЧ можно представить как изменение упругой и поверхностной энергии частицы при росте поры.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрим изначально сплошную ДЧ как упругую сферу радиуса a_0 с модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона ν , содержащую симметрично расположенную положительную клиновую дисклинацию с мощностью $\omega \approx 0,0163$ рад (рис. 1 а). В этом случае внутренняя область ДЧ испытывает всестороннее сжатие, а периферическая – тангенциальное растяжение за исключением малых областей сжатия, расположенных в местах выхода дисклинационной линии на сферическую поверхность [56]. Такое напряженно-деформированное состояние может приводить к зарождению вакансий на растянутой внешней поверхности ДЧ и их дальнейшей миграции во внутреннюю область сжатия с последующей коагуляцией в пору радиуса a_p (рис. 1 б). Кроме того, будем предполагать, что обратный поток атомов из центральной области ДЧ к наружной поверхности приводит к увеличению ее объема. Это увеличение объема может быть описано уравнением для радиусов:

$$a^3 = a_0^3 + \xi a_p^3, \quad (1)$$

где a – радиус частицы после релаксации;
 ξ – безразмерный параметр, отвечающий за релаксацию первой координационной сферы кристаллической решетки, окружающей вакансию, и меняющийся для большинства материалов в интервале от 0,5 до 0,8 [57].

Изменение объема (1) продемонстрировано на рис. 2 для зависимостей нормированного радиуса релаксированной ДЧ $\frac{a}{a_0}$ от нормированного радиуса поры $\frac{a_p}{a}$ при разных значениях параметра ξ . Как видно из рис. 2, в случае, когда рост полости не вызывает изменение наружного радиуса ДЧ ($\xi=0,0$), значение релаксированного радиуса ДЧ получается заниженным. Наоборот,

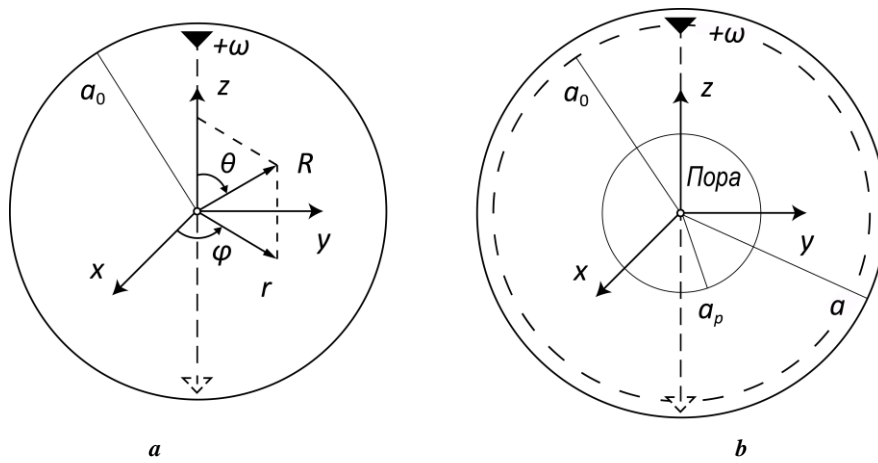


Рис. 1. Упругая модель ДЧ в изначально сплошном состоянии (а) и частично релаксированном состоянии с центральной сферической порой (б)
Fig. 1. The elastic model of a decahedral particle (DP) in the initially solid condition (a) and partially relaxed condition with the central spherical void (b)

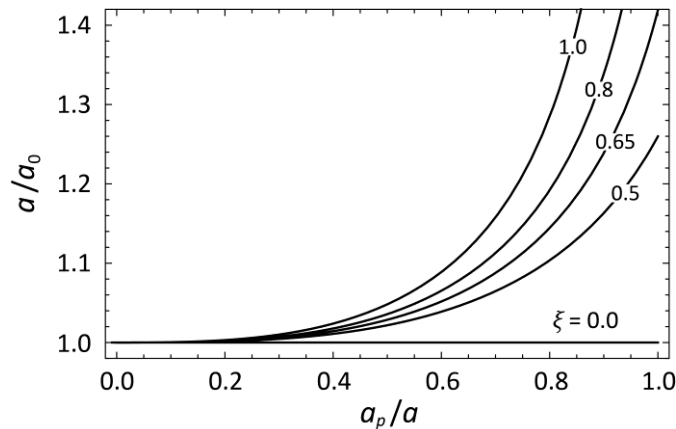


Рис. 2. Нормированный радиус ДЧ $\frac{a}{a_0}$ в зависимости от нормированного радиуса поры $\frac{a_p}{a}$ для разных значений параметра $\xi=0,0; 0,5; 0,65; 0,8; 1,0$
Fig. 2. Specified DP radius $\frac{a}{a_0}$ depending on the specified void radius $\frac{a_p}{a}$ for different parameter values $\xi=0,0; 0,5; 0,65; 0,8; 1,0$

в случае пренебрежения релаксационными эффектами кристаллической решетки ($\xi=1,0$) значение релаксированного радиуса получается завышенным. Кроме того, видно, что для относительно малых пор $\frac{a_p}{a} < 0,5$ можно пренебречь изменением наружного радиуса ДЧ ($\xi=0,0$), а для относительно больших следует использовать оценку $\xi \approx 0,5 \dots 0,8$.

Формирование поры в ДЧ сопровождается следующими процессами: увеличением доли свободной поверхности ДЧ, уменьшением доли двойниковых границ, релаксацией остаточных напряжений и радиальным смещением поверхностных атомов (поверхностное натяжение). В работе [30] показано, что вкладом двойниковых границ и поверхностным натяжением в полную энергию ДЧ можно пренебречь

по сравнению с вкладом остаточных напряжений и образования поверхности поры. Тогда изменение энергии ДЧ за счет образования поры может быть представлено в виде

$$\Delta E = \Delta E_{surf} + \Delta E_{strain}, \quad (2)$$

где ΔE_{surf} и ΔE_{strain} – изменения поверхностной и упругой энергии ДЧ соответственно.

Изменение поверхностной энергии известно и определяется по формуле

$$\Delta E_{surf} = 4\pi\gamma(a_p^2 + a^2 - a_0^2), \quad (3)$$

где γ – удельная поверхностная энергия.

Упругая энергия ДЧ определяется в рамках данного исследования как работа, затраченная на зарождение клиновой дисклинации в сферической оболочке в своем собственном поле напряжений:

$${}^{sh}E_{strain} = \frac{\omega}{2} \int_{a_p}^a \int_0^\pi R^2 {}^{sh}\sigma_{\varphi\varphi}^{\omega} \sin\theta dR d\theta, \quad (4)$$

где ${}^{sh}\sigma_{\varphi\varphi}^{\omega}$ – окружное напряжение клиновой дисклинации в сферической оболочке, определенное в [56]. В настоящей работе мы переписали окружное напряжение ${}^{sh}\sigma_{\varphi\varphi}^{\omega}$ [56] в более удобной для теоретических расчетов форме:

$$\begin{aligned} {}^{sh}\sigma_{\varphi\varphi}^{\omega} = & \frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} (1 + \ln(R/a \sin\theta)) + \\ & + 2G \sum_{m=0}^{+\infty} [(2m+1)(2m-2-2\nu-8m\nu)A_m R^{2m} + \\ & + 2mB_m R^{2m-2} + m(2m+3-2\nu-8m\nu)C_m R^{-2m-1} - \\ & - (2m+1)D_m R^{-2m-3}] P_{2m}(\cos\theta) + \\ & + 2G \sum_{m=0}^{+\infty} [(2m+5-4\nu)A_m R^{2m} + B_m R^{2m-2} - \\ & - (2m-4+4\nu)C_m R^{-2m-1} + D_m R^{-2m-3}] \cot\theta P_{2m}^1(\cos\theta) \end{aligned} \quad (5)$$

где $P_n(t)$ – полиномы Лежандра;
 $P_n^1(t)$ – присоединенные полиномы Лежандра, такие, что $P_n^1(t) = -\sqrt{1-t^2} P_n'(t)$, $t = \cos\theta$;
 A_m, B_m, C_m и D_m – коэффициенты разложения, которые определяются из системы уравнений, полученной из граничных условий на внутренней ($R=a_p$) и внешней ($R=a$) сферических поверхностях [56]:
 при $m=0$

$$\frac{\sigma_0(R)}{2G} - 2A_0(1+\nu) + D_0 R^{-3} \Big|_{R=a_p, a} = 0, \quad (6)$$

здесь коэффициент

$$\sigma_0 = -\frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} \frac{1+\nu}{9} \left(5 - 6 \ln \frac{2R}{a} \right); \quad (7)$$

при $m \geq 1$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_m(R)}{2G} + A_m(2m+1)(4m^2 - 2m - 2 - \nu)R^{2m} + \\ + B_m 2m(m-1)R^{2m-2} - C_m 4m(2m^2 + 3m - \nu)R^{-2m-1} +, \quad (8a) \\ + D_m(m+1)(2m+2)R^{-2m-3} \Big|_{R=a_p, a} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\tau_m(R)}{2G} + A_m(4m^2 + 2m - 1 + 2\nu)R^{2m} + \\ + B_m(2m-1)R^{2m-2} - C_m(4m^2 - 2m + 2\nu)R^{-2m-1} +, \quad (8b) \\ + D_m(2m+2)R^{-2m-3} \Big|_{R=a_p, a} = 0 \end{aligned}$$

здесь коэффициенты

$$\sigma_{m=1} = -\frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} \left(\frac{1-5\nu}{3} + \frac{1-2\nu}{45} - \frac{2(1-2\nu)}{3} \ln \frac{2R}{a} \right), \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{m=2,3,\dots} = & -\frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} \frac{4m+1}{2m(2m+1)} \times \\ & \times \left(1 - \frac{(1-2\nu)(2m-1)(m+1)}{(m-1)(2m+3)} \right), \quad (9b) \end{aligned}$$

$$\tau_{m=1} = -\frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} \left(\frac{1-\nu}{3} + \frac{1-2\nu}{90} - \frac{1-2\nu}{3} \ln \frac{2R}{a} \right), \quad (9b)$$

$$\tau_{m=2,3,\dots} = -\frac{G\omega}{2\pi(1-\nu)} \frac{(1-2\nu)(4m+1)}{(m-1)2m(2m+1)(2m+3)}. \quad (9c)$$

Уравнения (5)–(9) получены в рамках процедуры, представленной в [61], с одним лишь отличием: вместо поля напряжений клиновой дисклинации в упругой среде использовалось экранированное поле напряжений клиновой дисклинации в упругом цилиндре.

Подставим уравнение (5) в (1) и после последующего интегрирования окончательно получим:

$$\begin{aligned} {}^{sh}E_{strain} = & \frac{G\omega^2}{18\pi(1-\nu)} \left[(3 \ln 2 - 1)(a^3 - a_p^3) - 3a_p^3 \ln \frac{a_p}{a} + \right. \\ & + (1+\nu) \left(\frac{5-6 \ln 2}{3} (a^3 - a_p^3) + 2a_p^3 \ln \frac{a_p}{a} - \right. \\ & \left. \left. - 3 \frac{a^3 a_p^3}{a^3 - a_p^3} \ln^2 \frac{a_p}{a} \right) \right] - 2G\omega \left[A_1 \frac{7-4\nu}{5} R^5 + \right. \\ & + B_1 \frac{R^3}{3} + 2C_1(1-2\nu) \ln R - D_1 \frac{1}{2R^2} + \\ & + \sum_{m=2}^{+\infty} \left(A_m(2m+5-4\nu) \frac{R^{2m+3}}{2m+3} + B_m \frac{R^{2m+1}}{2m+1} + \right. \\ & \left. + C_m(m-2+2\nu) \frac{R^{-2+2}}{m-1} - D_m \frac{R^{-2m}}{2m} \right) \Big]_{R=a_p}^{R=a} \quad (10) \end{aligned}$$

В предельном случае сплошной сферы ($a_p \rightarrow 0$) упругая энергия (10) принимает форму, совпадающую с результатами, представленными в работе [55]:

$$\begin{aligned} {}^{sp}E_{strain} = & \frac{G\omega^2 a^3}{2\pi(1-\nu)} \left\{ \frac{1}{6} - \frac{2\nu(1+3\nu)}{15(7+5\nu)} - \right. \\ & - \sum_{m=2}^{+\infty} [(1+4m)(32m^4 \nu^2 - 8m^3(\nu^2 - 7\nu + 1) - \\ & - 4m^2(1-\nu) + 2m(11\nu^2 - 7\nu - 9) - \\ & - (1+\nu)(5-4\nu))] \times [(m-1)2m(2m-1) \times \\ & \left. \times (3+8m+4m^2)^2 \times (1+\nu+2(1+\nu)m+4m^2)]^{-1} \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

На рис. 3 представлены зависимости отношения упругих энергий ${}^{sh}E_{el}$ и ${}^{sp}E_{el}$, определяемые формулами

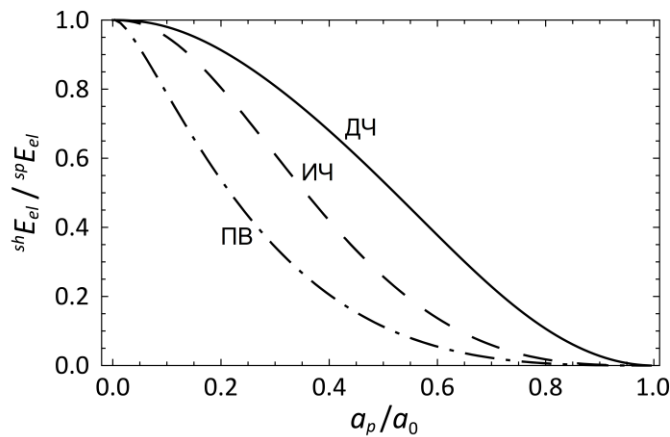


Рис. 3. Отношение упругих энергий полых структур к упругим энергиям сплошных структур в зависимости от отношения радиусов $\frac{a_p}{a}$ ($a_0 a$): ДЧ (сплошная линия), ИЧ (пунктирная линия) и ПВ (штрихпунктирная линия)

Fig. 3. The ratio of elastic energies of hollow structures to elastic energies of solid structures depending on the ratio of radii $\frac{a_p}{a}$ ($a_0 a$): DP (a solid line), IP (a dashed line), and PW (a dash-dotted line)

(10) и (11), от отношения радиусов поры и ДЧ для случая $\nu=0,35$. Кроме того, на рис. 3 показаны аналогичные кривые, полученные ранее для полых ПВ и полых ИЧ [28], упругие модели которых представляют собой цилиндрическую оболочку, содержащую клиновую дисклинацию, и сферическую оболочку, содержащую стереодисклинацию Маркса – Иоффе. Видно, что для всех пентагональных частиц (ДЧ, ПВ и ИЧ) упругая энергия уменьшается с увеличением радиуса поры. Более того, при заданном значении отношения радиусов поры и ДЧ отношение упругих энергий $\frac{shE_{strain}}{spE_{strain}}$ принимает наименьшее значение для ПВ, среднее – для ИЧ и наибольшее – для ДЧ. Например, при $\frac{a_p}{a} = 0,5$ отношения энергий будут: $\sim 0,1$ для ПВ, $\sim 0,25$ для ИЧ и $\sim 0,55$ для ДЧ. Таким образом, полые ДЧ запасают значительно больше упругой энергии по отношению к сплошным ДЧ, чем полые ПВ и ИЧ с такими же внутренним и внешним радиусами по отношению к сплошным ПВ и ИЧ.

Таким образом, изменение энергии ДЧ за счет формирования в ней центральной сферической полости может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta E = 4\pi\gamma(a_p^2 + a^2 - a_0^2) + shE_{strain} - spE_{strain}, \quad (12)$$

где последние два слагаемых определяются по формулам (10) и (11).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости изменения энергии ДЧ ΔE (12) от радиуса поры a_p для разных значений начального радиуса частицы a_0 представлены на рис. 4. На рис. 4 а показаны

нормированные кривые $\Delta E\left(\frac{a_p}{a}\right)$, приведенные в единицах Gb^2a для $\nu=0,35$ и $\gamma = \frac{Gb}{8}$ (здесь b – наименьшее расстояние между атомами в кристаллической решетке), а на рис. 4 б показаны кривые $\Delta E\left(\frac{a_p}{a}\right)$ для медных (Cu) ДЧ, приведенные в единицах МэВ для $\nu=0,38$, $G=42,8$ ГПа и $\gamma=1,829$ Дж/м². Будем считать, что формирование поры становится энергетически выгодным, если соответствующее изменение энергии будет отрицательным ($\Delta E < 0$). Из рис. 4 видно, что существует некоторый критический радиус $a_{0,cr}$ изначально сплошной частицы, такой, что в ДЧ с относительно малым радиусом $a_0 < a_{0,cr}$ формирование полости энергетически невыгодно ($\Delta E > 0$ при любых a_p). Напротив, в ДЧ с относительно большим радиусом $a_0 > a_{0,cr}$ формирование пор энергетически выгодно ($\Delta E < 0$ в некотором интервале a_p). Это означает, что поры в относительно малых ДЧ неустойчивы и стремятся стянуться, как это наблюдалось экспериментально в золотых (Au) и серебряных (Ag) ДЧ диаметром 30–40 нм, содержащих поры диаметром 3–8 нм [40–42]. Критическое значение радиуса ДЧ $a_{0,cr}$ может быть определено численно из системы уравнений $\Delta E = 0, \frac{\partial \Delta E}{\partial a_0} = 0, \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial a_0^2} > 0$. В нашем примере критический радиус ДЧ $a_{0,cr}$ достигает $\sim 1345b$ в нормированном случае (рис. 4 а) и $\sim 0,44$ мкм в случае медной ДЧ (рис. 4 б).

Следует отметить, что критический радиус ДЧ в случае зарождения круговых призматических дислокационных петель, определенный в работе [46], составляет $\sim 258b$, что, в свою очередь, значительно меньше,

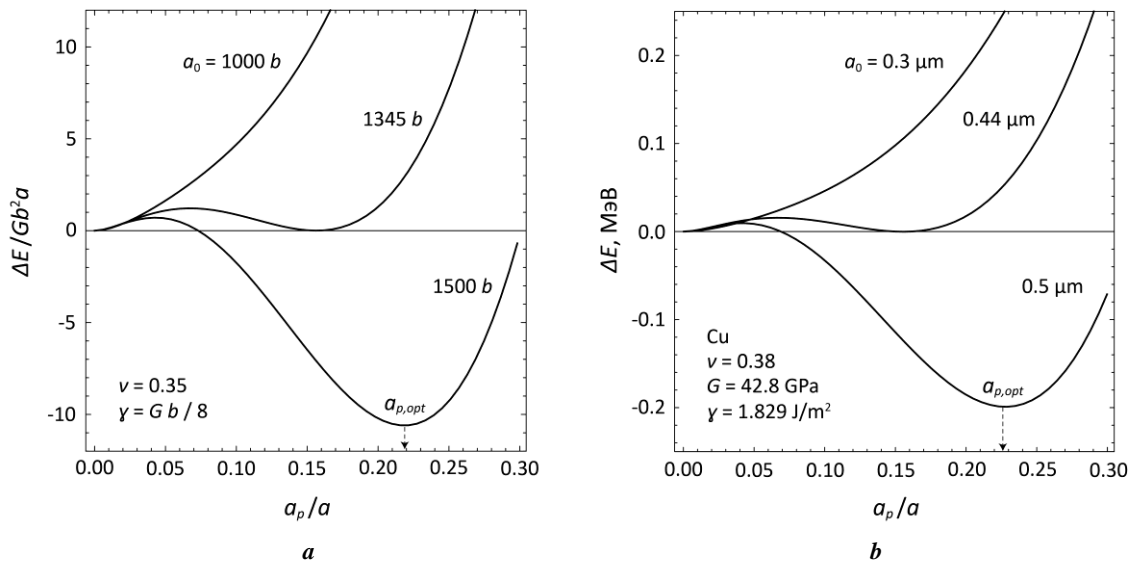


Рис. 4. Изменение энергии ДЧ за счет формирования поры в зависимости от отношения радиусов поры и частицы для разных значений начального радиуса a_0 . Изменение энергии представлено в единицах:

a – Gb^2a для идеализированного материала; **b** – МэВ для случая Cu

Fig. 4. Change in the DP energy due to the void formation depending on the ratio of the void and particle radiuses for different values of initial radius a_0 . Energy change is represented in units: **a** – Gb^2a is for an ideal material; **b** – MeV is for the Cu case

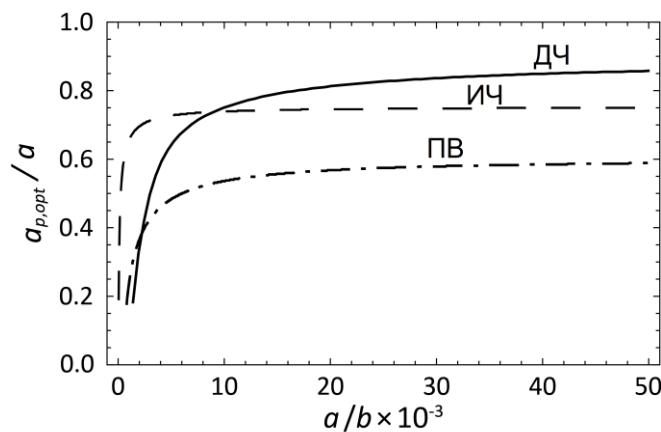


Рис. 5. Зависимости нормированного оптимального радиуса поры $\frac{a_{p,opt}}{a}$ от нормированного

начального радиуса $\frac{a}{b}$ пентагональных частиц:

ДЧ (сплошная линия), ИЧ (пунктирная линия) и ПВ (штрихпунктирная линия)

Fig. 5. Dependences of the specified optimal void radius $\frac{a_{p,opt}}{a}$ on the specified initial radius $\frac{a}{b}$ of pentagonal particles: DP (a solid line), IP (a dashed line), and PW (a dash-dotted line)

чем для случая формирования поры. Можно предположить, что перенасыщение вакансиями в центральной области растущей ДЧ сначала приводит к зарождению призматических дислокационных петель вакансионного типа, и только потом – к последующему формированию полости и, возможно, из дислокационных петель. В ДЧ с радиусом $a_0 > a_{0,cr}$ поры стремятся увеличиться в размерах, пока не достигнут некоторого оптимального радиуса $a_p = a_{p,opt}$, соответствующего минимуму функции

изменения энергии (рис. 4). Из рис. 4 видно, что, чем больше начальный радиус ДЧ a_0 , тем больше нормированный радиус поры $\frac{a_{p,opt}}{a}$. Кроме того, на рис. 5 показана зависимость нормированного оптимального радиуса поры $\frac{a_{p,opt}}{a}$ от начального радиуса пентагональных частиц: ДЧ, ИЧ и ПВ. Видно, что для всех

рассматриваемых типов пентагональных частиц зависимости оптимального радиуса сначала резко возрастают (для ДЧ при a_0 в интервале от $\sim 1345b$ и до $\sim 4 \times 10^3 b$, т. е. от $\sim 0,44$ до ~ 1 мкм для Cu) и затем выходят на некоторый постоянный уровень (для ДЧ при $a_0 > 4 \times 10^3 b$, т. е. > 1 мкм для Cu): $\sim 0,9a$ для ДЧ, $\sim 0,75a$ для ИЧ и $\sim 0,6a$ для ПВ. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями полых ДЧ и ИЧ меди с радиусами $a > 0,5$ мкм с тонкими оболочками толщиной $\sim 0,1$ мкм [35] и полых ПВ с радиусами 450 мкм и 750 мкм, содержащих полости радиуса 60 и 400 мкм соответственно [28].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Применен квазиравновесный энергетический подход для описания процесса релаксации остаточных напряжений в ДЧ за счет зарождения центральной сферической поры. Согласно этому подходу, определили полное изменение энергии ДЧ между начальным сплошным и конечным полым состояниями, предполагая, что вклад энергии двойниковых границ и поверхностного натяжения значительно меньше, чем вклад упругой энергии и энергии поверхности. Результаты теоретического исследования сопоставлены с экспериментальными данными по наблюдению полостей в декаэдрических частицах. Показано, что в относительно больших ДЧ частицах ($a_0 \gg 1$ мкм) нормированный оптимальный радиус поры $\frac{a_{p,opt}}{a}$ не зависит от размера частицы и составляет примерно 0,9. Это означает, что большие сплошные пентагональные частицы могут сбрасывать упругую энергию за счет превращения в тонкие многократно двойникованные оболочки, как это наблюдалось экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Genç A., Patarroyo J., Sancho-Parramon J., Bastús N.G., Puentes V., Arbiol, J. Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics: synthesis, local plasmonic properties and applications // *Nanophotonics*. 2016. Vol. 6. № 1. P. 193–213. DOI: [10.1515/nanoph-2016-0124](https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0124).
- Wang X.Z., Liu F.J., Chen X.Y., Lu G.X., Song X.J., Tian J., Cui H.Z., Zhang G.S., Gao K.D. SnO₂ core-shell hollow microspheres co-modification with Au and NiO nanoparticles for acetone gas sensing // *Powder Technology*. 2020. Vol. 364. P. 159–166. DOI: [10.1016/j.powtec.2020.02.006](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.006).
- Zhu C.Y., Wang H.W., Guan C. Recent progress on hollow array architectures and their applications in electrochemical energy storage // *Nanoscale Horizons*. 2020. Vol. 5. № 8. P. 1188–1199. DOI: [10.1039/D0NH00332H](https://doi.org/10.1039/D0NH00332H).
- Asset T., Chattot R., Fontana M., Mercier-Guyon B., Job N., Dubau L., Maillard F. A Review on Recent Developments and Prospects for the Oxygen Reduction Reaction on Hollow Pt-alloy Nanoparticles // *ChemPhysChem*. 2018. Vol. 19. № 13. P. 1552–1567. DOI: [10.1002/cphc.201800153](https://doi.org/10.1002/cphc.201800153).
- Yasun E., Gandhi S., Choudhury S., Mohammadinejad R., Benyettou F., Gozubenli N., Arami H. Hollow Micro and Nanostructures for Therapeutic and Imaging Applications // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2020. Vol. 60. Article number 102094. DOI: [10.1016/j.jddst.2020.102094](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102094).
- Anderson B.D., Tracy J.B. Nanoparticle conversion chemistry: Kirkendall effect, galvanic exchange, and anion exchange // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. № 21. P. 12195–12216 DOI: [10.1039/C4NR02025A](https://doi.org/10.1039/C4NR02025A).
- Yu L., Yu X.Y., Lou X.W. The Design and Synthesis of Hollow Micro-/Nanostructures: Present and Future Trends // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. № 38. Article number 1800939. DOI: [10.1002/adma.201800939](https://doi.org/10.1002/adma.201800939).
- Zhu M.Y., Tang J.J., Wei W.J., Li S.J. Recent progress in the syntheses and applications of multishelled hollow nanostructures // *Materials Chemistry Frontiers*. 2020. Vol. 4. № 4. P. 1105–1149. DOI: [10.1039/C9QM00700H](https://doi.org/10.1039/C9QM00700H).
- Belova I.V., Evteev A.V., Levchenko E.V., Murch G.E. The synthesis, stability and shrinkage of hollow nanoparticles: an overview // *Journal of Nano Research*. 2009. Vol. 7. P. 19–26. DOI: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.19](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.19).
- Yang Z.J., Yang N.L., Pileni M.P. Nano Kirkendall effect related to nanocrystallinity of metal nanocrystals: influence of the outward and inward atomic diffusion on the final nanoparticle structure // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. № 39. P. 22249–22260. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b06000](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06000).
- Glodán G., Cserhádi C., Beszedá I., Beke D.L. Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97. № 11. Article number 113109. DOI: [10.1063/1.3490675](https://doi.org/10.1063/1.3490675).
- Yu H.C., Yeon D.H., Li X., Thornton K. Continuum simulations of the formation of Kirkendall-effect-induced hollow cylinders in a binary substitutional alloy // *Acta materialia*. 2009. Vol. 57. № 18. P. 5348–5360. DOI: [10.1016/j.actamat.2009.07.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.033).
- Puente A.E.P.Y., Erdeniz D., Fife J.L., Dunand D.C. In situ X-ray tomographic microscopy of Kirkendall pore formation and evolution during homogenization of pack-aluminized Ni–Cr wires // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 103. P. 534–546. DOI: [10.1016/j.actamat.2015.10.013](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.013).
- Vara M., Wang X., Howe J., Chi M.F., Xia Y.N. Understanding the Stability of Pt-Based Nanocages under Thermal Stress Using In Situ Electron Microscopy // *ChemNanoMat*. 2018. Vol. 4. № 1. P. 112–117 DOI: [10.1002/cnma.201700298](https://doi.org/10.1002/cnma.201700298).
- Zhdanov V.P., Kasemo B. On the feasibility of strain-induced formation of hollows during hydriding or oxidation of metal nanoparticles // *Nano letters*. 2009. Vol. 9. № 5. P. 2172–2176. DOI: [10.1021/nl9008293](https://doi.org/10.1021/nl9008293).
- Evteev A.V., Levchenko E.V., Belova I.V., Murch G.E. Formation of a hollow binary alloy nanosphere: a kinetic Monte Carlo study // *Journal of Nano Research*. 2009. Vol. 7. P. 11–17. DOI: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.11](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.11).
- Svoboda J., Fischer F.D., Vollath D. Modeling of formation of binary-phase hollow nanospheres from metallic solid nanospheres // *Acta materialia*. 2009. Vol. 57. № 6. P. 1912–1919. DOI: [10.1016/j.actamat.2008.12.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.12.038).

18. Fischer F.D., Svoboda J. Modelling of Reaction of Metallic Nanospheres with Gas // *Solid State Phenomena*. 2011. Vol. 172-174. P. 1028–1037. DOI: [10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1028](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1028).
19. Levitas V.I., Attariani H. Mechanochemical continuum modeling of nanovoid nucleation and growth in reacting nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116. № 1. P. 54–62. DOI: [10.1021/jp2055365](https://doi.org/10.1021/jp2055365).
20. Klinger L., Kraft O., Rabkin E. A model of Kirkendall hollowing of core-shell nanowires and nanoparticles controlled by short-circuit diffusion // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 83. P. 180–186. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.09.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.050).
21. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N., Gösele U. Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles // *Philosophical Magazine*. 2005. Vol. 85. № 36. P. 4445–4464. DOI: [10.1080/14786430500311741](https://doi.org/10.1080/14786430500311741).
22. Fischer F.D., Svoboda J. High temperature instability of hollow nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2008. Vol. 10. № 2. P. 255–261. DOI: [10.1007/s11051-007-9242-6](https://doi.org/10.1007/s11051-007-9242-6).
23. Evteev A.V., Levchenko E.V., Belova I.V., Murch G.E. Shrinking kinetics by vacancy diffusion of a pure element hollow nanosphere // *Philosophical Magazine*. 2007. Vol. 87. № 25. P. 3787–3796. DOI: [10.1080/14786430601103005](https://doi.org/10.1080/14786430601103005).
24. Yanovsky V.V., Kopp M.I., Ratner M.A. Evolution of vacancy pores in bounded particles // *Functional materials*. 2019. Vol. 26. № 1. P. 131–151. DOI: [10.15407/fm26.01.131](https://doi.org/10.15407/fm26.01.131).
25. Klinger L., Murch G.E., Belova I.V., Rabkin E. Pores shrinkage and growth in polycrystalline hollow nanoparticles and nanotubes // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 180. P. 93–96. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2020.01.029](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.029).
26. Valencia F.J., Ramírez M., Varas A., Rogan J. Understanding the Stability of Hollow Nanoparticles with Polycrystalline Shells // *Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124. № 18. P. 10143–10149. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c00258](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00258).
27. Valencia F.J., Ramírez M., Varas A., Rogan J., Kiwi M. Thermal Stability of Hollow Porous Gold Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2020. Vol. 60. № 12. P. 6204–6210. DOI: [10.1021/acs.jcim.0c00785](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00785).
28. Romanov A.E., Polonsky I.A., Gryaznov V.G., Nepijko S.A., Junghanns T., Vitrykhovski N.I. Voids and channels in pentagonal crystals // *Journal of crystal growth*. 1993. Vol. 129. № 3-4. P. 691–698. DOI: [10.1016/0022-0248\(93\)90505-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90505-Q).
29. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 8. С. 1352–1357.
30. Власов Н.М., Драгунов Ю.Г. Фазовые превращения в пентагональных нанокристаллах // *Журнал технической физики*. 2013. Т. 83. № 2. С. 70–73.
31. Власов Н.М., Зазноба В.А. Кинетика миграции (осаждения) продуктов деления и примесей внедрения на стоки с разной сингулярностью // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 3. С. 504–507.
32. Ясников И.С. Механизм формирования полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. № 7. С. 1167–1171.
33. Ясников И.С., Викарчук А.А. Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33. № 19. С. 24–31.
34. Tsagrakis I., Yasnikov I.S., Aifantis E.C. Gradient elasticity for disclinated micro crystals // *Mechanics Research Communications*. 2018. Vol. 93. P. 159–162. DOI: [10.1016/j.mechrescom.2017.11.007](https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2017.11.007).
35. Ясников И.С., Викарчук А.А. К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2006. Т. 83. № 1-2. С. 46–49.
36. Wang X., Figueroa-Cosme L., Yang X., Luo M., Liu J., Xie Z.X., Xia Y.N. Pt-based icosahedral nanocages: using a combination of {111} facets, twin defects, and ultrathin walls to greatly enhance their activity toward oxygen reduction // *Nano letters*. 2016. Vol. 16. № 2. P. 1467–1471. DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b05140](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05140).
37. Han L., Long P., Bai J.F., Che S.N. Spontaneous formation and characterization of silica mesoporous crystal spheres with reverse multiply twinned polyhedral hollows // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133. № 16. P. 6106–6109. DOI: [10.1021/ja110443a](https://doi.org/10.1021/ja110443a).
38. Hou P.F., Cui P.L., Liu H., Li J.L., Yang J. Nanoscale noble metals with a hollow interior formed through inside-out diffusion of silver in solid-state core-shell nanoparticles // *Nano Research*. 2015. Vol. 8. № 2. P. 512–522. DOI: [10.1007/s12274-014-0663-0](https://doi.org/10.1007/s12274-014-0663-0).
39. Huang H.W., Zhang L., Lv T., Ruditskiy A., Liu J.Y., Ye Z.Z., Xia Y.N. Five-Fold Twinned Pd Nanorods and Their Use as Templates for the Synthesis of Bimetallic or Hollow Nanostructures // *ChemNanoMat*. 2015. Vol. 1. № 4. P. 246–252. DOI: [10.1002/cnma.201500042](https://doi.org/10.1002/cnma.201500042).
40. Tehuacanero-Cuapa S., Palomino-Merino R., Reyes-Gasga J. CBED electron beam drilling and closing of holes in decahedral silver nanoparticles // *Radiation Physics and Chemistry*. 2013. Vol. 87. P. 59–63. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2013.02.023](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.023).
41. Tehuacanero-Cuapa S., Reyes-Gasga J., Brès E.F., Palomino-Merino R., García-García R. Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the convergent beam electron diffraction electron beam // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014. Vol. 169. № 10. P. 838–844. DOI: [10.1080/10420150.2014.958747](https://doi.org/10.1080/10420150.2014.958747).
42. Tehuacanero-Cuapa S., Reyes-Gasga J., Rodríguez-Gómez A., Bahena D., Hernández-Calderón I., García-García R. The low-loss EELS spectra from radiation damaged gold nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 120. № 16. Article number 164302. DOI: [10.1063/1.4965862](https://doi.org/10.1063/1.4965862).
43. Колесникова А.Л., Романов А.Е. О релаксации напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33. № 20. С. 73–79.
44. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Krasnitckii S.A., Dorogin L.M., Serebryakova V.S., Vikarchuk A.A., Romanov A.E. Stress relaxation in icosahedral small particles via generation of circular prismatic dislocation

- loops // *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 105. P. 10–13. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.04.015](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.015).
45. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Krasnitckii S.A., Romanov A.E., Shalkovskii A.G. Misfit dislocation loops in hollow core–shell nanoparticles // *Scripta Materialia*. 2014. Vol. 83. № 1–4. P. 1–4. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2014.03.005](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.005).
 46. Krauchanka M.Y., Krasnitckii S.A., Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Circular loops of misfit dislocations in decahedral core-shell nanoparticles // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 167. P. 81–85. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.03.031](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.031).
 47. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Aifantis E.C., Romanov A.E. Fracture of hollow multiply-twinned particles under chemical etching // *European Journal of Mechanics A-Solids*. 2018. Vol. 68. P. 133–139. DOI: [10.1016/j.euromechsol.2017.11.004](https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2017.11.004).
 48. Dorogin L.M., Vlassov S., Kolesnikova A.L., Kink I., Löhmus R., Romanov A.E. Crystal mismatched layers in pentagonal nanorods and nanoparticles // *Physica status solidi B-basic solid state physics*. 2010. Vol. 247. № 2. P. 288–298. DOI: [10.1002/pssb.200945385](https://doi.org/10.1002/pssb.200945385).
 49. Gutkin M.Yu., Panpurin S.N. Spontaneous formation and equilibrium distribution of cylindrical quantum dots in atomically inhomogeneous pentagonal nanowires // *Journal of macromolecular science part B-physics*. 2013. Vol. 52. № 12. P. 1756–1769. DOI: [10.1080/00222348.2013.808929](https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808929).
 50. Ding Y., Sun X.L., Wang Z.L., Sun S.H. Misfit dislocations in multimetallic core-shelled nanoparticles // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100. № 11. Article number 111603. DOI: [10.1063/1.3695332](https://doi.org/10.1063/1.3695332).
 51. Bhattarai N., Casillas G., Ponce A., Jose-Yacamán M. Strain-release mechanisms in bimetallic core–shell nanoparticles as revealed by Cs-corrected STEM // *Surface science*. 2013. Vol. 609. P. 161–166. DOI: [10.1016/j.susc.2012.12.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.12.001).
 52. Khanal S., Casillas G., Bhattarai N., Velázquez-Salazar J.J., Santiago U., Ponce A., Mejia-Rosales S., José-Yacamán M. CuS₂-Passivated Au-Core, Au₃Cu-shell nanoparticles analyzed by atomistic-resolution Cs-corrected STEM // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. № 29. P. 9231–9239. DOI: [10.1021/la401598e](https://doi.org/10.1021/la401598e).
 53. De Wit R. Partial disclinations // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1972. Vol. 5. P. 529–534. DOI: [10.1088/0022-3719/5/5/004](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/5/004).
 54. Romanov A.E., Kolesnikova A.L. Application of disclination concept to solid structures // *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. № 6. P. 740–769. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2009.03.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.03.002).
 55. Polonsky I.A., Romanov A.E., Gryaznov V.G., Kaprellov A.M. Disclination in an elastic sphere // *Philosophical magazine A-physics of condensed matter structure defects and mechanical properties*. 1991. Vol. 64. № 2. P. 281–287. DOI: [10.1080/01418619108221185](https://doi.org/10.1080/01418619108221185).
 56. Kolesnikova A.L., Gutkin M.Yu., Proskura A.V., Morozov N.F., Romanov A.E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces // *International Journal of Solids and Structures*. 2016. Vol. 99. P. 82–96. DOI: [10.1016/j.ijsolstr.2016.06.029](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.06.029).
 57. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.

REFERENCES

1. Genç A., Patarroyo J., Sancho-Parramon J., Bastús N.G., Puentes V., Arbiol, J. Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics: synthesis, local plasmonic properties and applications. *Nanophotonics*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 193–213. DOI: [10.1515/nanoph-2016-0124](https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0124).
2. Wang X.Z., Liu F.J., Chen X.Y., Lu G.X., Song X.J., Tian J., Cui H.Z., Zhang G.S., Gao K.D. SnO₂ core-shell hollow microspheres co-modification with Au and NiO nanoparticles for acetone gas sensing. *Powder Technology*, 2020, vol. 364, pp. 159–166. DOI: [10.1016/j.powtec.2020.02.006](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.006).
3. Zhu C.Y., Wang H.W., Guan C. Recent progress on hollow array architectures and their applications in electrochemical energy storage. *Nanoscale Horizons*, 2020, vol. 5, no. 8, pp. 1188–1199. DOI: [10.1039/D0NH00332H](https://doi.org/10.1039/D0NH00332H).
4. Asset T., Chattot R., Fontana M., Mercier-Guyon B., Job N., Dubau L., Maillard F. A Review on Recent Developments and Prospects for the Oxygen Reduction Reaction on Hollow Pt-alloy Nanoparticles. *ChemPhysChem*, 2018, vol. 19, no. 13, pp. 1552–1567. DOI: [10.1002/cphc.201800153](https://doi.org/10.1002/cphc.201800153).
5. Yasun E., Gandhi S., Choudhury S., Mohammadinejad R., Benyettou F., Gozubenli N., Arami H. Hollow Micro and Nanostructures for Therapeutic and Imaging Applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, vol. 60, article number 102094. DOI: [10.1016/j.jddst.2020.102094](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102094).
6. Anderson B.D., Tracy J.B. Nanoparticle conversion chemistry: Kirkendall effect, galvanic exchange, and anion exchange. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 12195–12216 DOI: [10.1039/C4NR02025A](https://doi.org/10.1039/C4NR02025A).
7. Yu L., Yu X.Y., Lou X.W. The Design and Synthesis of Hollow Micro-/Nanostructures: Present and Future Trends. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, no. 38, article number 1800939. DOI: [10.1002/adma.201800939](https://doi.org/10.1002/adma.201800939).
8. Zhu M.Y., Tang J.J., Wei W.J., Li S.J. Recent progress in the syntheses and applications of multishelled hollow nanostructures. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, vol. 4, no. 4, pp. 1105–1149. DOI: [10.1039/C9QM00700H](https://doi.org/10.1039/C9QM00700H).
9. Belova I.V., Evteev A.V., Levchenko E.V., Murch G.E. The synthesis, stability and shrinkage of hollow nanoparticles: an overview. *Journal of Nano Research*, 2009, vol. 7, pp. 19–26. DOI: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.19](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.19).
10. Yang Z.J., Yang N.L., Pileni M.P. Nano Kirkendall effect related to nanocrystallinity of metal nanocrystals: influence of the outward and inward atomic diffusion on the final nanoparticle structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 39, pp. 22249–22260. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b06000](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06000).
11. Glodán G., Cserhádi C., Beszedá I., Beke D.L. Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, no. 11, article number 113109. DOI: [10.1063/1.3490675](https://doi.org/10.1063/1.3490675).

12. Yu H.C., Yeon D.H., Li X., Thornton K. Continuum simulations of the formation of Kirkendall-effect-induced hollow cylinders in a binary substitutional alloy. *Acta materialia*, 2009, vol. 57, no. 18, pp. 5348–5360. DOI: [10.1016/j.actamat.2009.07.033](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.033).
13. Puente A.E.P.Y., Erdeniz D., Fife J.L., Dunand D.C. In situ X-ray tomographic microscopy of Kirkendall pore formation and evolution during homogenization of pack-aluminized Ni–Cr wires. *Acta Materialia*, 2016, vol. 103, pp. 534–546. DOI: [10.1016/j.actamat.2015.10.013](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.013).
14. Vara M., Wang X., Howe J., Chi M.F., Xia Y.N. Understanding the Stability of Pt-Based Nanocages under Thermal Stress Using In Situ Electron Microscopy. *ChemNanoMat*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 112–117. DOI: [10.1002/cnma.201700298](https://doi.org/10.1002/cnma.201700298).
15. Zhdanov V.P., Kasemo B. On the feasibility of strain-induced formation of hollows during hydriding or oxidation of metal nanoparticles. *Nano letters*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 2172–2176. DOI: [10.1021/nl9008293](https://doi.org/10.1021/nl9008293).
16. Evteev A.V., Levchenko E.V., Belova I.V., Murch G.E. Formation of a hollow binary alloy nanosphere: a kinetic Monte Carlo study. *Journal of Nano Research*, 2009, vol. 7, pp. 11–17. DOI: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.11](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.7.11).
17. Svoboda J., Fischer F.D., Vollath D. Modeling of formation of binary-phase hollow nanospheres from metallic solid nanospheres. *Acta materialia*, 2009, vol. 57, no. 6, pp. 1912–1919. DOI: [10.1016/j.actamat.2008.12.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.12.038).
18. Fischer F.D., Svoboda J. Modelling of Reaction of Metallic Nanospheres with Gas. *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 172–174, pp. 1028–1037. DOI: [10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1028](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1028).
19. Levitas V.I., Attariani H. Mechanochemical continuum modeling of nanovoid nucleation and growth in reacting nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 1, pp. 54–62. DOI: [10.1021/jp2055365](https://doi.org/10.1021/jp2055365).
20. Klinger L., Kraft O., Rabkin E. A model of Kirkendall hollowing of core–shell nanowires and nanoparticles controlled by short-circuit diffusion. *Acta Materialia*, 2015, vol. 83, pp. 180–186. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.09.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.050).
21. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N., Gösele U. Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles. *Philosophical Magazine*, 2005, vol. 85, no. 36, pp. 4445–4464. DOI: [10.1080/14786430500311741](https://doi.org/10.1080/14786430500311741).
22. Fischer F.D., Svoboda J. High temperature instability of hollow nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 255–261. DOI: [10.1007/s11051-007-9242-6](https://doi.org/10.1007/s11051-007-9242-6).
23. Evteev A.V., Levchenko E.V., Belova I.V., Murch G.E. Shrinking kinetics by vacancy diffusion of a pure element hollow nanosphere. *Philosophical Magazine*, 2007, vol. 87, no. 25, pp. 3787–3796. DOI: [10.1080/14786430601103005](https://doi.org/10.1080/14786430601103005).
24. Yanovsky V.V., Kopp M.I., Ratner M.A. Evolution of vacancy pores in bounded particles. *Functional materials*, 2019, vol. 26, no. 1, pp. 131–151. DOI: [10.15407/fm26.01.131](https://doi.org/10.15407/fm26.01.131).
25. Klinger L., Murch G. E., Belova I.V., Rabkin E. Pores shrinkage and growth in polycrystalline hollow nanoparticles and nanotubes. *Scripta Materialia*, 2020, vol. 180, pp. 93–96. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2020.01.029](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.029).
26. Valencia F.J., Ramírez M., Varas A., Rogan J. Understanding the Stability of Hollow Nanoparticles with Polycrystalline Shells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 18, pp. 10143–10149. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c00258](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00258).
27. Valencia F.J., Ramírez M., Varas A., Rogan J., Kiwi M. Thermal Stability of Hollow Porous Gold Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2020, vol. 60, no. 12, pp. 6204–6210. DOI: [10.1021/acs.jcim.0c00785](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00785).
28. Romanov A.E., Polonsky I.A., Gryaznov V.G., Nepijko S.A., Junghanns T., Vitrykhovski N.I. Voids and channels in pentagonal crystals. *Journal of crystal growth*, 1993, vol. 129, no. 3–4, pp. 691–698. DOI: [10.1016/0022-0248\(93\)90505-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90505-Q).
29. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Evolution of the formation and growth of a cavity in pentagonal crystals of electrolytic origin. *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, no. 8, pp. 1433–1438.
30. Vlasov N.M., Dragunov Y.G. Phase transformations in pentagonal nanocrystals. *Technical Physics*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 218–222.
31. Vlasov N.M., Zaznoba V.A. Kinetics of migration (deposition) of fission products and interstitial impurities to sinks with different singularities. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 3, pp. 518–521.
32. Yasnikov I.S. Mechanism of the formation of cavities in icosahedral metallic small particles of electrolytic origin. *Physics of the Solid State*, 2007, vol. 49, no. 7, pp. 1224–1228.
33. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. The formation of cavities in icosahedral small particles formed in the process of metal electrocrystallization. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2007, vol. 33, no. 19, pp. 24–31.
34. Tsagrakis I., Yasnikov I.S., Aifantis E.C. Gradient elasticity for disclinated micro crystals. *Mechanics Research Communications*, 2018, vol. 93, pp. 159–162. DOI: [10.1016/j.mechrescom.2017.11.007](https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2017.11.007).
35. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Concerning the existence of cavities in icosahedral small metal particles of electrolytic nature. *Pisma v Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki*, 2006, vol. 83, no. 1–2, pp. 46–49.
36. Wang X., Figueroa-Cosme L., Yang X., Luo M., Liu J., Xie Z.X., Xia Y.N. Pt-based icosahedral nanocages: using a combination of {111} facets, twin defects, and ultrathin walls to greatly enhance their activity toward oxygen reduction. *Nano letters*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 1467–1471. DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b05140](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05140).
37. Han L., Long P., Bai J.F., Che S.N. Spontaneous formation and characterization of silica mesoporous crystal spheres with reverse multiply twinned polyhedral hollows. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no. 16, pp. 6106–6109. DOI: [10.1021/ja110443a](https://doi.org/10.1021/ja110443a).
38. Hou P.F., Cui P.L., Liu H., Li J.L., Yang J. Nanoscale noble metals with a hollow interior formed through inside-out diffusion of silver in solid-state core-shell nanoparticles. *Nano Research*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 512–522. DOI: [10.1007/s12274-014-0663-0](https://doi.org/10.1007/s12274-014-0663-0).

39. Huang H.W., Zhang L., Lv T., Ruditskiy A., Liu J.Y., Ye Z.Z., Xia Y.N. Five-Fold Twinned Pd Nanorods and Their Use as Templates for the Synthesis of Bimetallic or Hollow Nanostructures. *ChemNanoMat*, 2015, vol. 1, no. 4, pp. 246–252. DOI: [10.1002/cnma.201500042](https://doi.org/10.1002/cnma.201500042).
40. Tehuacanero-Cuapa S., Palomino-Merino R., Reyes-Gasga J. CBED electron beam drilling and closing of holes in decahedral silver nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, vol. 87, pp. 59–63. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2013.02.023](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.023).
41. Tehuacanero-Cuapa S., Reyes-Gasga J., Brès E.F., Palomino-Merino R., García-García R. Holes drilling in gold and silver decahedral nanoparticles by the convergent beam electron diffraction electron beam. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2014, vol. 169, no. 10, pp. 838–844. DOI: [10.1080/10420150.2014.958747](https://doi.org/10.1080/10420150.2014.958747).
42. Tehuacanero-Cuapa S., Reyes-Gasga J., Rodríguez-Gómez A., Bahena D., Hernández-Calderón I., García-García R. The low-loss EELS spectra from radiation damaged gold nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, no. 16, article number 164302. DOI: [10.1063/1.4965862](https://doi.org/10.1063/1.4965862).
43. Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Stress relaxation in pentagonal whiskers. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2007, vol. 33, no. 20, pp. 73–79.
44. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Krasnitckii S.A., Dorogin L.M., Serebryakova V.S., Vikarchuk A.A., Romanov A.E. Stress relaxation in icosahedral small particles via generation of circular prismatic dislocation loops. *Scripta Materialia*, 2015, vol. 105, pp. 10–13. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.04.015](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.015).
45. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Krasnitckii S.A., Romanov A.E., Shalkovskii A.G. Misfit dislocation loops in hollow core-shell nanoparticles. *Scripta Materialia*, 2014, vol. 83, no. 1-4, pp. 1–4. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2014.03.005](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.005).
46. Krauchanka M.Y., Krasnitckii S.A., Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Circular loops of misfit dislocations in decahedral core-shell nanoparticles. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 167, pp. 81–85. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.03.031](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.031).
47. Gutkin M.Y., Kolesnikova A.L., Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Aifantis E.C., Romanov A.E. Fracture of hollow multiply-twinned particles under chemical etching. *European Journal of Mechanics A-Solids*, 2018, vol. 68, pp. 133–139. DOI: [10.1016/j.euromechsol.2017.11.004](https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2017.11.004).
48. Dorogin L.M., Vlassov S., Kolesnikova A.L., Kink I., Löhmus R., Romanov A.E. Crystal mismatched layers in pentagonal nanorods and nanoparticles. *Physica status solidi B-basic solid state physics*, 2010, vol. 247, no. 2, pp. 288–298. DOI: [10.1002/pssb.200945385](https://doi.org/10.1002/pssb.200945385).
49. Gutkin M.Yu., Panpurin S.N. Spontaneous formation and equilibrium distribution of cylindrical quantum dots in atomically inhomogeneous pentagonal nanowires. *Journal of macromolecular science part B-physics*, 2013, vol. 52, no. 12, pp. 1756–1769. DOI: [10.1080/00222348.2013.808929](https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808929).
50. Ding Y., Sun X.L., Wang Z.L., Sun S.H. Misfit dislocations in multimetallic core-shelled nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 11, article number 111603. DOI: [10.1063/1.3695332](https://doi.org/10.1063/1.3695332).
51. Bhattarai N., Casillas G., Ponce A., Jose-Yacamán M. Strain-release mechanisms in bimetallic core-shell nanoparticles as revealed by Cs-corrected STEM. *Surface science*, 2013, vol. 609, pp. 161–166. DOI: [10.1016/j.susc.2012.12.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.12.001).
52. Khanal S., Casillas G., Bhattarai N., Velázquez-Salazar J.J., Santiago U., Ponce A., Mejía-Rosales S., José-Yacamán M. CuS₂-Passivated Au-Core, Au₃Cu-shell nanoparticles analyzed by atomistic-resolution Cs-corrected STEM. *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 29, pp. 9231–9239. DOI: [10.1021/la401598e](https://doi.org/10.1021/la401598e).
53. De Wit R. Partial disclinations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972, vol. 5, pp. 529–534. DOI: [10.1088/0022-3719/5/5/004](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/5/004).
54. Romanov A.E., Kolesnikova A.L. Application of disclination concept to solid structures. *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, no. 6, pp. 740–769. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2009.03.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.03.002).
55. Polonsky I.A., Romanov A.E., Gryaznov V.G., Kaprellov A.M. Disclination in an elastic sphere. *Philosophical magazine A-physics of condensed matter structure defects and mechanical properties*, 1991, vol. 64, no. 2, pp. 281–287. DOI: [10.1080/01418619108221185](https://doi.org/10.1080/01418619108221185).
56. Kolesnikova A.L., Gutkin M.Yu., Proskura A.V., Morozov N.F., Romanov A.E. Elastic fields of straight wedge disclinations axially piercing bodies with spherical free surfaces. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, vol. 99, pp. 82–96. DOI: [10.1016/j.ijsolstr.2016.06.029](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.06.029).
57. Khirt Dzh., Lote I. *Teoriya dislokatsiy* [Dislocation theory]. Moscow, Atomizdat Publ., 1972. 599 p.

Residual stress relaxation in decahedral particles through the formation of a central spherical void

© 2021

Stanislav A. Krasnitsky*^{1,4}, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher
Anna L. Kolesnikova^{2,5}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), leading researcher
Mikhail Yu. Gutkin^{2,6}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), chief researcher
Aleksey E. Romanov^{3,7}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg (Russia)

²Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg (Russia)

³ITMO University, St. Petersburg (Russia)

*E-mail: krasnitsky@inbox.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4363-8242>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4116-4821>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0727-6352>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3738-408X>

Abstract: Small metal particles with a body-centered crystal lattice (BCC) often take the form of polyhedrons with fifth-order symmetry axes such as the icosahedron, decahedron, and pentagonal prism. The quintic symmetry axes, forbidden by the traditional crystallography laws, cause inhomogeneous elastic stress and strain in these particles. Under certain conditions, these stress and strain could relax through the change in the particle structure: the formation of partial and perfect dislocations, misfit layers, and the nucleation of cracks and voids. Within the quasi-equilibrium energy approach, the authors proposed a theoretical model of residual stress relaxation in decahedral particles due to the formation of a central spherical void. The explicit analytical expressions for energies of solid and hollow decahedral particles are found. The elastic energy of a hollow decahedral particle is defined as the work spent on the nucleation of a positive wedge disclination with the power $\omega \approx 0.0163$ rad ($\approx 7^\circ 20'$) in the elastic spherical shell under its own stress field. The authors determined the change in the surface energy due to the formation of a void considering the influence of the relaxation effect of the first coordination sphere surrounding the vacancy on the particle volume change. The energy change of decahedral particles during the formation of a spherical void is calculated and the optimal and critical parameters of this process are determined. The study shows that there some critical radius of a particle, if reached the formation of the central spherical void becomes energetically favorable. Moreover, the study shows that a pore germ will grow until it reaches a certain optimal size corresponding to the greatest change in the system energy. The numerical calculations correspond with experimental observations of unstable voids in the rather small silver and gold decahedral particles with the diameter of 30–40 nm and stable voids in relatively large copper decahedral particles with the diameter of ~ 1 μm .

Keywords: hollow decahedral particles; residual stress relaxation; void formation; spherical void.

Acknowledgments: The work was financially supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 19-19-00617).

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Krasnitsky S.A., Kolesnikova A.L., Gutkin M.Yu., Romanov A.E. Residual stress relaxation in decahedral particles through the formation of a central spherical void. *Frontier Materials & Technologies*, 2021, no. 4, pp. 27–38. DOI: 10.18323/2782-4039-2021-4-27-38.