

# Микрокристаллы с пентагональной симметрией, формирующиеся при электроосаждении серебра

Ясников И.С.

E-mail: kart2001@rambler.ru

Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская 14, 456667 Тольятти

## Microcrystals with pentagonal symmetry formed during electrodeposition of silver

Yasnikov I.S.

Togliatti State University, Belorusskaya St. 14, 456667 Togliatti

В работе обсуждаются морфологические особенности строения микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией, формирующихся в процессе электроосаждения при варьировании технологических параметров (плотность тока, перенапряжение на катоде, время осаждения) и приводятся соответствующие экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** электроосаждение, серебро, пентагональная симметрия, дефект дисклинационного типа.

The morphology of silver single crystals with pentagonal symmetry obtained by electrodeposition with varying parameters such as the current density, cathode overvoltage, and deposition time is discussed and respective experimental data are presented.

**Keywords:** electrodeposition, silver, pentagonal symmetry, disclination type defect.

### 1. Введение

Ранее, в процессе анализа экспериментальных данных по электроосаждению меди, в работе [1] была предложена модель, которая основывалась на предположении, что строение, размеры и форма ГЦК-кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающими в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов. Данная модель впоследствии получила три независимых экспериментальных подтверждения [2-4]. На основе предложенной модели варьированием условий электроосаждения и типом подложки были реализованы сценарии превращения островков роста меди в кристаллы и кристаллические образования различного габитуса и внутреннего строения [1], в том числе и в кристаллы с пентагональной симметрией. Многообразие форм роста и особенности строения пентагональных микрокристаллов меди были отражены в монографии [5]. Стоит отметить, что в рамках реализации различных сценариев роста при варьировании технологическими параметрами управляющими процессом электроосаждения были получены икосаэдрические малые медные частицы с полостью внутри; предложены две альтернативные теоретические модели, описываю-

щие механизм формирования этой полости [6, 7] и разработана методика вскрытия этой полости как с помощью химического травления поверхности этих частиц [8], так и с помощью повышения их температуры [9]. В дальнейшем, это нашло своё практическое применение в реализации принципиально нового адсорбционного фильтра [10], что определило практическое значение проведённых исследований.

Помимо меди, несомненно важным в ряду ГЦК-металлов является серебро также из-за его многочисленных практических приложений. В медицине серебро и его соединения используют в качестве лекарственных средств. Сплавы и соединения серебра идут на изготовление специальной лабораторной посуды, чувствительной и сверхчувствительной кино- и фотоплёнки, деталей различных приборов. Серебро служит катализатором в неорганическом и органическом синтезе. Серебряная вода с ничтожно малой концентрацией ионов  $Ag^+$  (от  $2 \times 10^{-11}$  г/ион/л) применяется для обеззараживания питьевой воды, а в фармацевтической промышленности - для увеличения срока хранения некоторых лекарственных препаратов. Именно поэтому исследование возможностей получения микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией методом электроосаждения представляет интерес, как для теории конденса-

рованного состояния, так и для решения практических вопросов по созданию новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Целью настоящей работы являлась демонстрация экспериментальных фактов связанных с морфологическими особенностями строения микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией, которые формировались при варьировании технологических параметров (плотность тока, перенапряжение на катоде, температура и кислотность электролита, время осаждения), управляющих процессом электроосаждения.

## 2. Экспериментальная методика

Для получения электроосаждённых микрокристаллов серебра использовали электролит, содержащий 35 г/л азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ , 150 г/л сернокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Величину pH доводили до 9,8...10,0 путем добавления 25-процентного водного раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Для электроосаждения использовался разработанный в ИФХЭ РАН потенциостат Micro Compact PRO, управляемый компьютером с программным обеспечением IPC2000. Осаждение серебра проводили при температуре электролита от 20 до 60°C как в гальваностатическом режиме при значениях плотности тока  $j = 0,1...40 \text{ А/м}^2$ , так и в потенциостатическом режиме при значениях перенапряжения на катоде  $\eta = 80...200 \text{ мВ}$ . В качестве подложки использовали механически полированную до класса от 9в до 10б по ГОСТ 2789-73 ( $Ra = 0,1...0,2 \text{ мкм}$ ) нержавеющей сталь 12Х18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных микрокристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию (LEO 1455 VP).

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В работе [11], при исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии тонкой структуры поликристаллических слоёв электролитического серебра, полученных в гальваностатическом режиме из раствора того же химического состава, отмечалось, что при исследованных условиях ( $j \sim 40 \text{ А/м}^2$ ) пятерники не наблюдались. Другие значения плотности тока в работе [11] не обсуждались.

В наших экспериментах при электроосаждении серебра в гальваностатическом режиме (плотность тока  $j = \text{const}$ ) пентагональные кристаллы, содержащие дефекты дисклинационного типа, были получены при плотности тока близкой к  $j \sim 20 \text{ А/м}^2$  (рис. 1 а), при других значениях плотности тока микрокристаллы с пентагональной симметрией не наблюдались.

Стоит отметить, что в морфологии выявленных пентагональных кристаллов наблюдается расщепление узла, где сходятся пять двойниковых границ. Это свидетельствует о том, что при данных размерах пентагонального кристалла для сохранения пентагональной симметрии реализуется один из возможных каналов релаксации

упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа [12, 13].

В случае электроосаждения в гальваностатическом режиме поддержание постоянной плотности тока затруднительно из-за изменения суммарной площади поверхности растущих кристаллов в процессе их эволюции. Именно поэтому предпочтительнее использовать потенциостатические условия электроосаждения, обеспечивающие постоянство скорости роста в основной период кристаллизации и, как следствие, обладающие воспроизводимостью экспериментальных результатов.

В частности, классические эксперименты Н. Пангарова по импульсному осаждению серебра из нитратного раствора на платиновую подложку [14] показали, что при перенапряжениях 100 мВ и выше в осадках появлялись кристаллы, имеющие пятерную симметрию.

В наших экспериментах при электроосаждении серебра в потенциостатическом режиме пентагональные кристаллы, содержащие дефект дисклинационного типа, были получены при значениях перенапряжения на катоде  $\eta \sim 100...140 \text{ мВ}$ .

Так, при  $\eta = 100 \text{ мВ}$  были выявлены пентагональные микрокристаллы, которые выросли по слоевому механизму (рис. 1 б, в). Послойный рост таких кристаллов осуществлялся движением фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла. При этом имел место как макроскопический рост в направлении перпендикулярном к подложке и микроскопический рост в тангенциальном направлении.

При  $\eta = 110 \text{ мВ}$  были выявлены пентагональные микрокристаллы с полостью внутри (рис. 1 г). Термодинамическая необходимость образования полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения в процессе их эволюции была обоснована в работе [15], а механизм образования полости представлен в работе [16]. Согласно модели [16], нитевидный пентагональный кристалл представляет собой изотропный линейно-упругий цилиндр радиусом с осевой положительной клиновидной дисклинацией мощностью  $\omega = 7^\circ 20'$ . Эта дисклинация вызывает в цилиндре осевые напряжения, которые оказываются сжимающими около оси цилиндра и растягивающими вблизи его поверхности. Такой характер внутренних напряжений делает энергетически выгодным зарождение в цилиндре и выброс наружу призматических дислокационных петель вычитания с образованием на торце цилиндра выемки [16]. При более низких перенапряжениях на катоде указанные механические напряжения являются более низкими, вследствие чего полость не возникает.

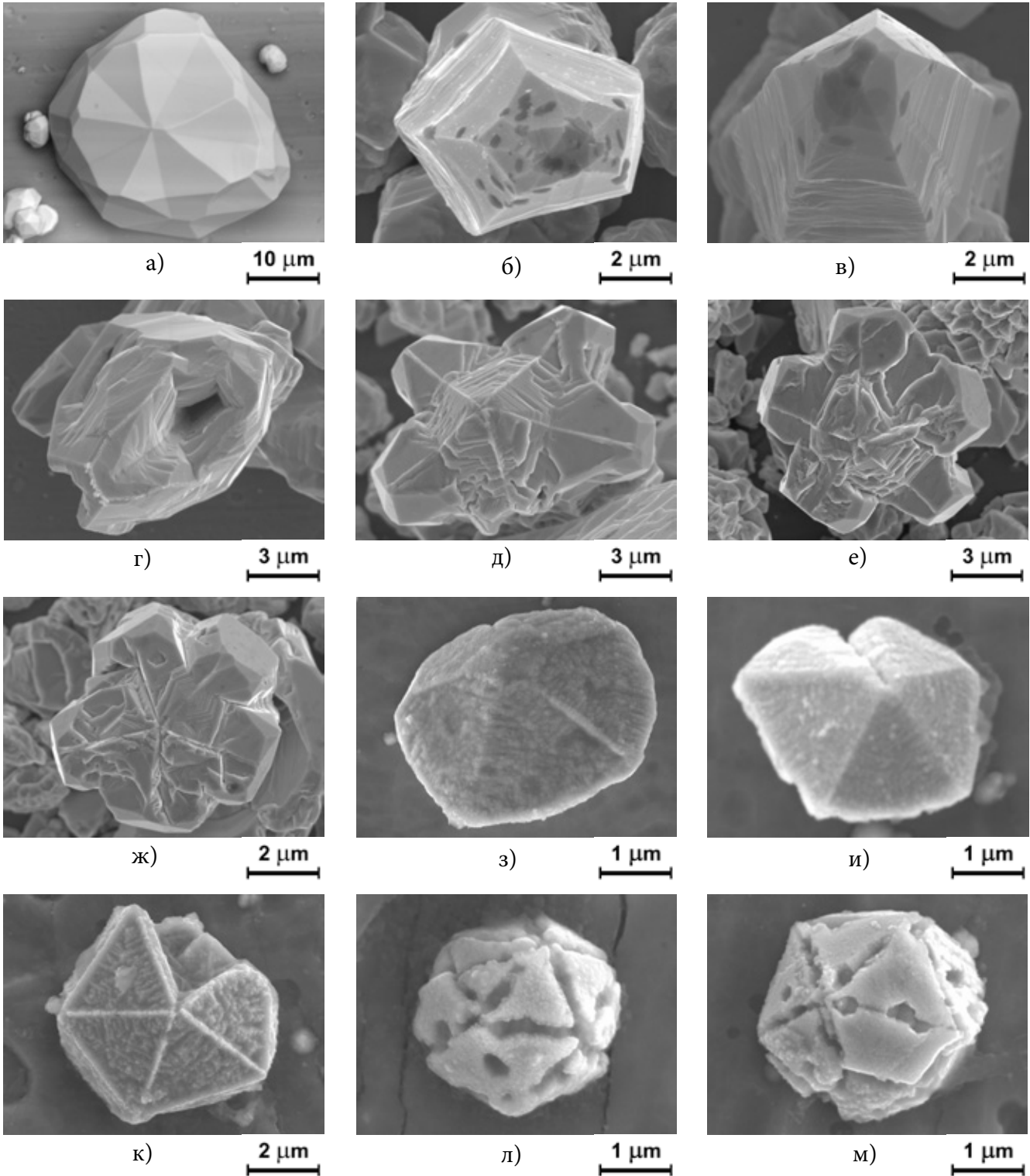
При  $\eta = 120 \text{ мВ}$  наблюдалось образование пентагональных «звёзд» (рис. 1 д–ж), причем у данных объектов выявлено изменение габитуса вследствие активного роста по слоевому механизму в местах максимальной концентрации упругих напряжений, а именно вблизи дефекта дисклинационного типа (оси симметрии пятого порядка) (рис. 1 д, е) и вблизи двойниковой границы (рис. 1 ж). Стоит также отметить, что в проведённых ранее экспериментах по электроосаждению меди указанная морфология не была выявлена и наблюдается впер-

При  $\eta = 140$  мВ были выявлены пентагональные микрокристаллы декаэдрического (рис. 1 з-к) и икосаэдрического габитуса (рис. 1 л-м).

При этом наряду с микрокристаллами почти правильного декаэдрического габитуса (рис. 1 з) наблюдались микрокристаллы у которых либо отсутствовал стык отдельных секторов по двойниковой границе (рис. 1 и), либо отсутствовал один из пяти секторов, состав-

ляющих пентагональный микрокристалл (рис. 1 к). Полученные модификации декаэдрического габитуса можно трактовать как результат релаксации полей упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа.

На ребрах икосаэдрических микрокристаллов (местах выхода двойниковых границ на поверхность) наблюдались многочисленные поры (рис. 1 л, м). Посколь-



**Рис. 1** Микрокристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при электроосаждении серебра в гальваностатическом (а) и потенциостатическом (б-м) режимах ( $j$  - плотность тока;  $\eta$  - перенапряжение на катоде;  $\tau$  - время осаждения): а)  $j = 20$  А/м<sup>2</sup>,  $\tau = 1$  час; б) - в)  $\eta = 100$  мВ,  $\tau = 1$  час; г)  $\eta = 110$  мВ,  $\tau = 1$  час; д) - ж)  $\eta = 120$  мВ,  $\tau = 40$  мин; з) - м)  $\eta = 140$  мВ,  $\tau = 20$  мин.

ку процесс электрокристаллизации металлов протекает в далёких от термодинамического равновесия условиях, то структуры, формирующиеся при этом процессе, весьма неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях. В процессе электрокристаллизации вблизи поверхности растущего кристалла рождаются неравновесные вакансии. Их концентрация была ранее оценена [5] и оказалась порядка  $10^{-4}$ , т.е. концентрация неравновесных вакансий стремится к максимально возможному значению в металлах при температуре близкой к температуре плавления. Именно поэтому, наблюдаемые в икосаэдрических микрокристаллах серебра поры (рис. 1 л, м) связаны, вероятно, с образованием и последующей коалесценцией неравновесных вакансий, которые образовывались в процессе электрокристаллизации.

### 5. Заключение

Таким образом, варьируя технологические параметры электроосаждения, удалось получить пентагональные микрокристаллы серебра с различной морфологией. Представленные экспериментальные данные в случае электроосаждения в потенциостатическом режиме по зависимости выявляемых морфологических типов очень хорошо воспроизводятся, и, следовательно, позволяют однозначно определить методику их получения. Некоторые из полученных морфологических типов обладают перспективой практического применения. Эксперименты по изучению морфологических типов микрокристаллов с пентагональной симметрией, формирующихся при электроосаждении серебра, продолжаются в настоящее время.

*Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (регистрационный номер 2.1.1/10154) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-902.2010.8).*

### Литература

1. A.A. Vikarchuk and I.S. Yasnikov, Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) 48, 536 (2006) [Phys. Solid State 48, 577 (2006)].
2. I.S. Yasnikov and A.A. Vikarchuk, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 32 (19), 1 (2006) [Tech. Phys. Lett. 32, 825 (2006)].
3. I.S. Yasnikov, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 35 (23), 55 (2009) [Tech. Phys. Lett. 35, 1097 (2009)].
4. I.S. Yasnikov, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 36 (18), 75 (2010) [Tech. Phys. Lett. 36, 865 (2010)].
5. A.A. Vikarchuk, A.P. Volenko, I.S. Yasnikov, Defects and Structures Forming upon Electrical Crystallization of FCC Metals (Politekhnik, St. Petersburg, 2004). (in Russian)
6. I.S. Yasnikov, Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) 49, 1167 (2007) [Phys. Solid State 49, 1224 (2007)].
7. I.S. Yasnikov and A.A. Vikarchuk, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 33 (19), 24 (2007) [Tech. Phys. Lett. 33, 817 (2007)].
8. I.S. Yasnikov and A.A. Vikarchuk, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 83, 46 (2006) [JETP Lett. 83, 42 (2006)].
9. I.S. Yasnikov and A.A. Vikarchuk, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 86, 699 (2007) [JETP Lett. 86, 612 (2007)].
10. I.S. Yasnikov, A.A. Vikarchuk, D.A. Denisova, et al., Zh. Tekh. Fiz. 77 (10), 81 (2007) [Tech. Phys. 52, 1328 (2007)].
11. E.A. Mamontov, L.A. Kurbatova, S.B. Tolstonogova, Elektrokimiya 16, 1762 (1980) [in Russian].
12. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii, Phys. Status Solidi B 167, 441 (1991).
13. I.S. Yasnikov, Zh. Tekh. Fiz. 77 (5), 133 (2007) [Tech. Phys. 52, 666 (2007)].
14. N.A. Pangarov, in Crystal Growth (Nauka, Moscow, 1974), Vol. 10, pp. 71–94. [in Russian].
15. I.S. Yasnikov, A.A. Vikarchuk, Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) 48, 1352 (2006) [Phys. Solid State 48, 1433 (2006)].
16. A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 33 (20), 73 (2007) [Tech. Phys. Lett. 33, 886 (2007)].