

# Изменение морфологии микрокристаллов меди электролитического происхождения в процессе ингибирования эволюции низкоэнергетичных граней {111}

Ясников И.С.<sup>†</sup>, Павлова А.П.

<sup>†</sup>yasnikov@phystech.edu

Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская 14, 445667, Тольятти

В работе представлены экспериментальные факты, свидетельствующие о возможности управляемого формоизменения габитуса микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения меди. Избирательная эволюция граней микрокристалла с определенной кристаллографической ориентацией, осуществлялась целенаправленным изменением химического состава стандартного сернокислого электролита. В ходе выполнения экспериментов продемонстрирован канал релаксации упругой энергии, связанный с дефектом дисклинационного типа, а именно раскрытие сектора в микрокристаллах меди с пентагональной симметрией.

**Ключевые слова:** электроосаждение, медь, морфология, пентагональная симметрия, нитевидный пентагональный кристалл, икосаэдрическая малая частица, группа симметрии, дефект дисклинационного типа.

## The morphology change in the copper microcrystals by electrolytic origin during inhibition of the evolution of low-energy facets {111}

I.S. Yasnikov, A.P. Pavlova

Togliatti State University, Belorusskaya St. 14, 445667, Togliatti

Experimental evidence for the possibility of controllably transforming the habit of copper microcrystals formed by electro-deposition has been presented. Selective evolution of microcrystal facets with a specific crystallographic orientation has been performed by a premeditated change in the chemical composition of a standard sulfuric electrolyte. The experiments have demonstrated elastic energy relaxation channel associated with disclination type defect specifically an open sector in copper microcrystals with pentagonal symmetry.

**Keywords:** electrodeposition, copper, morphology, pentagonal symmetry, needle-like pentagonal crystal, icosahedral small particle, symmetry group, disclination type defect.

### 1. Введение

Методика создания новых функциональных материалов опирается на основную парадигму физического материаловедения, которая состоит в том, что свойства материала определяются в первую очередь его структурой. В частности, для микро- и нанокристаллов внешняя форма (габитус) является одной из существенных характеристик структуры. Именно поэтому реализация на практике методики управления габитусом микро- и нанокристаллов (например см. [1, 2]) является базисом для последующего получения новых материалов с заданными свойствами. Кроме того, в процессе решения данной прикладной задачи возникает ряд новых экспериментальных фактов, которые являются прямым или косвенным подтверждением элементов теории роста кристаллов и представляют несомненный интерес для исследователей.

Управление морфологией микрокристаллов электролитического происхождения можно осуществлять путем выбора химического состава электролита. Специфическое влияние отдельных компонентов электролита на конкуренцию эволюции отдельных граней микрокристалла в процессе его роста раскрывается, в частности, в работах [3, 4], где представлена методика, следуя которой предпринята попытка блокирования роста внешних граней икосаэдрической малой частицы (плотноупакованные плоскости типа {111} ГЦК-решётки) в процессе её эволюции при электроосаждении серебра. Согласно представленным аргументам это могло бы инициировать рост граней микрокристаллов с другой кристаллографической ориентацией. Однако данная задача оказалась нетривиальна, так как плоскости {111} имеют более низкую поверхностную энергию и поэтому более стабильны. В результате проведённых экспериментальных исследований показано, что основным препятствием к получению требуемых микрообъектов с изменённым га-

битусом являются большие пластические деформации, сопровождающие их формообразование [3, 4].

Тем не менее, эксперименты в данном направлении были продолжены и в качестве объекта исследования выбраны микрокристаллы меди электролитического происхождения. Данная работа обобщает результаты проведенных экспериментов [5, 6, 7] и подтверждает возможность осуществления на практике методики управления внешней формой микрокристаллов электролитического происхождения путём целенаправленного изменения химического состава электролита.

## 2. Методика проведения эксперимента

Для получения электроосаждённых микрокристаллов меди использовался обычный сернокислый электролит меднения, без добавок, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  и 90 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осаждение меди проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j = 5 \text{ А/м}^2$  и температуре электролита  $\sim 20^\circ\text{C}$ . В качестве компонента электролита, который химически приводил бы к ингибированию роста граней  $\{111\}$  при электроосаждении малых частиц меди выбрали бромид калия  $\text{KBr}$ , причём в экспериментах его концентрация изменялась от 0 до 2,0 г/л. В качестве подложки использовали механически полированную ( $R_a = 0,1 \dots 0,2 \text{ мкм}$ ) нержавеющей сталь с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов меди использовали сканирующую электронную микроскопию (SIGMA ZEISS).

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В процессе проведения тестовой серии экспериментов при электроосаждении меди из стандартного сернокислого электролита с добавкой  $\text{KBr}$  в количестве 0,1 г/л отмечено, что у микрокристаллов меди в форме правильных многогранников некоторые грани приобрели ступенчатую морфологию (рис.1а-в). Однозначно утверждать какую изначально кристаллографическую ориентацию имела грань данного микрокристалла не представлялось возможным, поэтому нами был предложен вариант «микрокристалла-свидетеля» с известной кристаллографической ориентацией граней.

В первой серии экспериментов [5] при электроосаждении из стандартного сернокислого электролита меднения, без ингибирующих добавок наблюдалось многообразие морфологических форм микрокристаллов меди, в том числе и нитевидные пентагональные микрокристаллы с одной осью симметрии пятого порядка (рис.2а), которые и выбирались в качестве «микрокристаллов-свидетелей» для апробации методики принудительного формоизменения габитуса. Удобство данных объектов состоит в том, что боковые грани нитевидных пентагональных микрокристаллов имеют индексы Миллера  $\{100\}$ , в то время как грани пентагональной пирамиды на вершине такого микрокристалла – индексы  $\{111\}$ , т.е. обладают минимальной поверхностной энергией (рис.2а). В процессе введения  $\text{KBr}$  следовало бы ожидать формоизменения граней пентагональной пирамиды на вершине такого микрокристалла, в то время как формоизменения боковых граней происходить не должно, что и подтвердилось последующими экспериментами.

При увеличении концентрации вводимого в стандартный сернокислый электролит  $\text{KBr}$  в диапазоне 0...0,5 г/л, осаждение меди при одних и тех же значениях технологических параметров приводило к появлению «ступенчатой» структуры пентагональной пирамиды на вершине нитевидного микрокристалла, причём высота ступенек уменьшалась с увеличением концентрации бромида калия (рис.2б-г). Фактически рост грани  $\{111\}$  прекратился, а вместо неё инициировался рост граней типа  $\{100\}$  (отдельные ступеньки параллельны и перпендикулярны боковым граням  $\{100\}$  исходного пентагонального кристалла [5]).

Интересен также следующий выявленный экспериментальный факт. При минимальной концентрации  $\text{KBr}$  на вершинах нитевидных пентагональных кристаллов инициируется рост вторичных нитевидных пентагональных кристаллов, которые имеют общую ось дисклинации с исходным кристаллом (рис.2д-з). Формирование ступенчатой структуры пентагональной пирамиды на вершине нитевидного пентагонального кристалла при увеличении концентрации  $\text{KBr}$  в представленном контексте можно трактовать как увеличение числа самоподобных нитевидных пентагональных кристаллов. Вообще говоря, возникновение ступенчатой структуры вместо определённой кристаллографической ориентации приводит к тому, что каждая ступенька создает момент сил, который по совокупности всех ступенек стремится «спрямить» поверхность до изначальной кри-

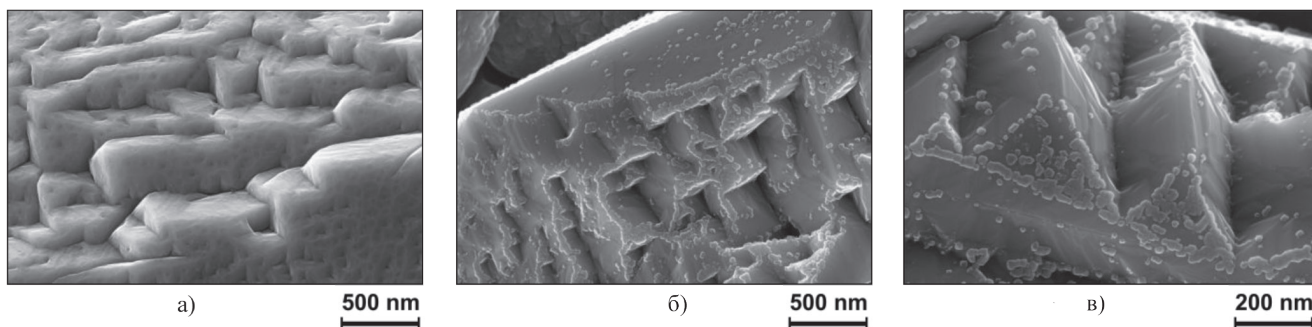


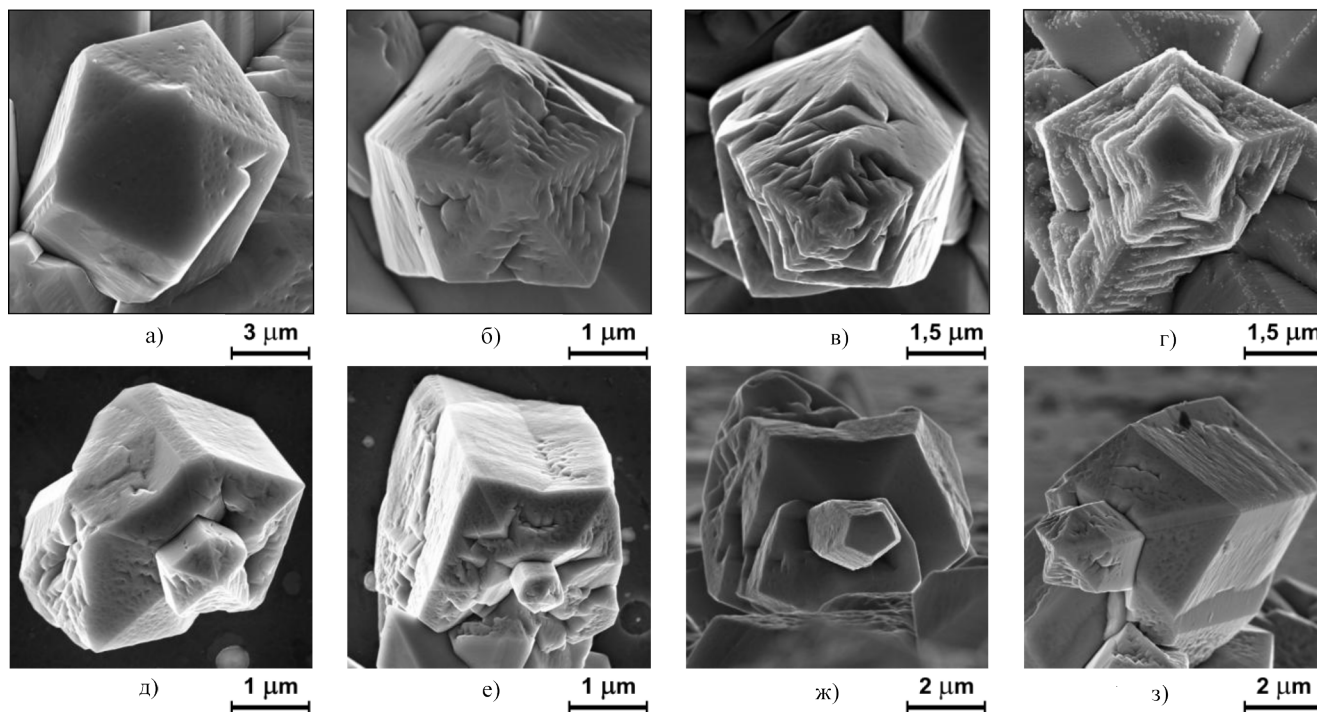
Рис. 1. Ступенчатая морфология микрокристаллов меди, полученных в процессе электроосаждения из стандартного сернокислого электролита с добавкой  $\text{KBr}$  в количестве 0,1 г/л (сканирующая электронная микроскопия).

сталлографической ориентации [8]. На наш взгляд, такое накопление упругой энергии обязательно будет приводить к её последующей релаксации с формоизменением габитуса исходного микрокристалла.

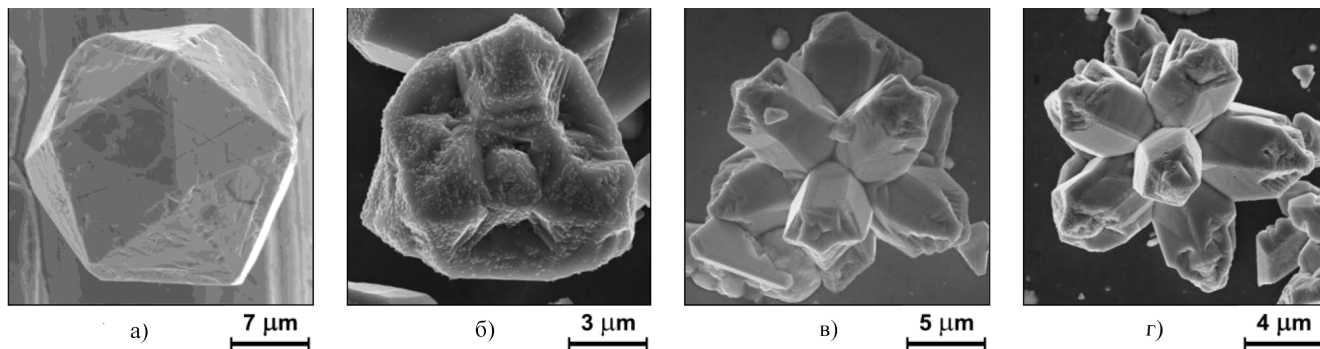
Вторая серия экспериментов проводилась в диапазоне высоких концентраций бромида калия от 1,0 до 2,0 г/л [6]. В качестве «микрокристалла-свидетеля» для демонстрации методики принудительного формоизменения габитуса выбирались икосаэдрические микрокристаллы меди. Внешние грани икосаэдрического микрокристалла меди являются плотноупакованными плоскостями типа  $\{111\}$  и имеют минимальную из всех возможных кристаллографических ориентаций поверхностную энергию. Ингибирование эволюции граней  $\{111\}$  при электроосаждении малых частиц меди привело к образованию весьма интересной морфологической формы. На рис.3а-г представлена эволюция морфологии икосаэдрических микрокристаллов меди при увеличе-

нии концентрации  $\text{KBr}$ , вводимого в стандартный сернокислый электролит. Как видно из рис.3а-г, введение в электролит добавки, ингибирующей рост низкоэнергетичных граней и осаждение меди при одних и тех же значениях технологических параметров приводит к росту на поверхности исходного икосаэдра нитевидных пентагональных кристаллов, причем вершина у них обладает ранее описанной «ступенчатой» структурой.

Анализируя полученные экспериментальные данные мы пришли к выводу, что исходная икосаэдрическая малая частица с внешними гранями  $\{111\}$  в процессе своей эволюции фасетируется плоскостями  $\{100\}$  с образованием икосододекаэдра. Если исходная икосаэдрическая малая частица имела внешние грани  $\{111\}$ , то после фасетирования до морфологии икосододекаэдра, пятиугольные грани получившегося многогранника будут иметь индексы  $\{100\}$ , а треугольные - индексы  $\{111\}$ . При этом на пятиугольных гранях в процессе дальнейшей эволю-

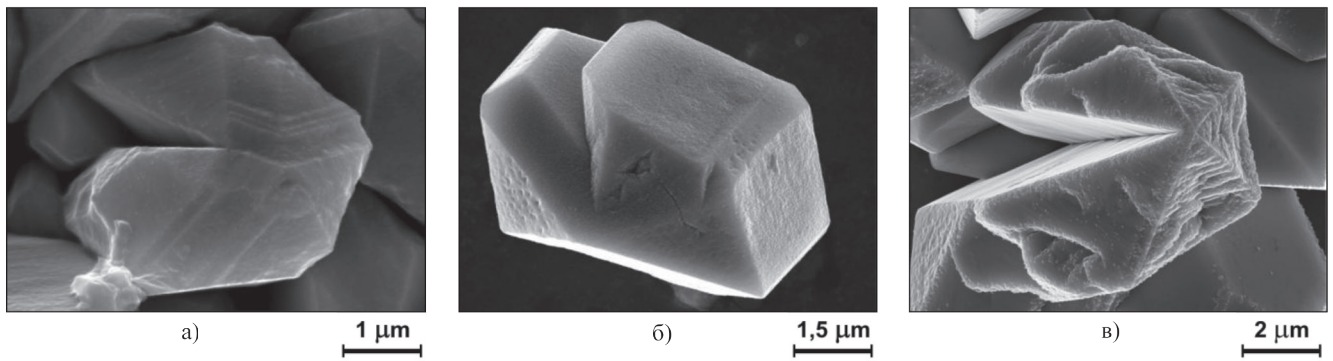


**Рис. 2.** Изменение морфологии габитуса нитевидных пентагональных микрокристаллов с одной осью симметрии пятого порядка при различных концентрациях  $C$  (г/л) ингибитора  $\text{KBr}$ , введённого в стандартный сернокислый электролит меднения: а)  $C = 0$  (исходный нитевидный пентагональный микрокристалл); б)  $C = 0,3$ ; в)  $C = 0,4$ ; г)  $C = 0,5$ ; д) – з) рост самоподобных нитевидных кристаллов при концентрации  $\text{KBr}$   $C = 0,1$  (сканирующая электронная микроскопия).



**Рис. 3.** Изменение морфологии габитуса икосаэдрических пентагональных микрокристаллов с шестью осями симметрии пятого порядка при различных концентрациях  $C$  (г/л) ингибитора  $\text{KBr}$ , введённого в стандартный сернокислый электролит меднения: а)  $C = 0$  (исходный икосаэдрический пентагональный микрокристалл); б)  $C = 1,0$ ; в)  $C = 1,6$ ; г)  $C = 2,0$ . (Сканирующая электронная микроскопия).





**Рис. 4.** Раскрытие сектора в пентагональных микрокристаллах меди при различных концентрациях  $C$  (г/л) ингибитора KBr, вводимого в стандартный сернокислый электролит: а)  $C = 1,0$ ; б)  $C = 1,6$ ; г)  $C = 2,0$ . (Сканирующая электронная микроскопия).

ции вырастают нитевидные пентагональные кристаллы с описанной ранее «ступенчатой» структурой вершины, причём наблюдаемые нитевидные пентагональные микрокристаллы будут касаться друг друга у своего основания в точке, а не ребрами, что полностью соответствует представленным экспериментальным данным (рис.3г) [6].

Образование икосододекаэдра можно рассматривать в данном контексте как один из способов релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа в исходной икосаэдрической малой частице, фасетирование которой до морфологии додекаэдра вместо икосододекаэдра привело бы к возникновению больших пластических деформаций, сопровождающих такое формоизменение [6].

В ходе выполнения экспериментов нами был продемонстрирован наиболее эффектный канал релаксации упругой энергии, связанный с дефектом дисклинационного типа, а именно раскрытие сектора в пентагональных микрокристаллах меди. Гипотеза о том, что релаксация внутренних полей упругих напряжений в микрокристаллах с пентагональной симметрией может осуществляться путём «открытия» некоего сектора, который в процессе дальнейшего роста может «закраться» из-за диффузионных процессов, была впервые предложена в работах [9, 10], а теоретически обоснована в [11].

На рис.4а-в представлены электронно-микроскопические изображения, свидетельствующие о возможности раскрытия сектора в пентагональных микрокристаллах меди при различной концентрации KBr, вводимого в стандартный сернокислый электролит при одних и тех же значениях технологических параметров осаждения. Как видно из рис.4, угол раствора сектора при максимальной концентрации KBr (2,0 г/л) составил порядка  $30^\circ$  (рис.4в). Стоит отметить при этом, что количество наблюдаемых пентагональных микрокристаллов составляло примерно 10 % от общего количества кристаллитов в электролитическом осадке и раскрытие сектора наблюдалось примерно у 20 % микрокристаллов с пентагональной симметрией [7].

#### 4. Выводы

К настоящему времени удалось показать, что избирательная эволюция граней микрокристаллов меди с определенной кристаллографической ориентацией возможна, в частности, путем целенаправленного изменения

химического состава стандартного сернокислого электролита. Это свидетельствует о возможности управляемого формоизменения габитуса микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения меди. Тем не менее, такое «вмешательство» в процесс эволюции микрокристаллов электролитического происхождения провоцирует накопление упругой энергии, которое обязательно будет приводить к её последующей релаксации с формоизменением габитуса исходного микрокристалла. Именно по этой причине, в ходе выполнения экспериментов был выявлен канал релаксации упругой энергии, связанный с дефектом дисклинационного типа, а именно раскрытие сектора в микрокристаллах с пентагональной симметрией.

Поскольку свойства получаемых микрокристаллов электролитического происхождения определяются их структурой и, в частности, габитусом, то, изменяя структуру данных объектов путем ингибирования эволюции низкоэнергетичных граней, можно получить новые микрокристаллы со специфическими свойствами. Эксперименты в данном направлении продолжаются в настоящее время.

#### Литература

1. Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, A. P. Alivisatos. *Journal of American Chemical Society*. **128**, 12671 (2009).
2. I.S. Yasnikov. *Letters on Materials*. **1**, 51 (2011). (in Russian)
3. I.S. Yasnikov. *Fiz. Tverd. Tela*. **53**, 1815 (2011) [*Phys. Solid State*. **53**, 1917 (2011).]
4. I.S. Yasnikov, D.A. Denisova, M.N. Turkov, P.E. Prokhorov. *Letters on Materials*. **1**, 133 (2011). (in Russian).
5. I.S. Yasnikov, D.A. Denisova. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **95**, 270 (2012). [*JETP Lett.* **95**, 246 (2012).]
6. I.S. Yasnikov, D.A. Denisova. *Fiz. Tverd. Tela*. **55**, 585 (2013). [*Phys. Solid State*. **55**, 642 (2013).]
7. I.S. Yasnikov. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **97**, 592 (2013). [*JETP Lett.* **97**, 513 (2013).]
8. V.I. Marchenko. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **81**, 1141 (1981). [*Sov. Phys. JETP*. **81**, 605 (1981).]
9. T. Komoda. *Japanese Journal of Applied Physics*. **7**, 27 (1968).
10. M. Gillet. *Surface Science*. **67**, 139 (1977).
11. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. *Phys. Stat. Solidi (b)*. **167**, 441 (1991).