

05

## **Об одном экспериментальном доказательстве эволюции микрористаллов электролитического происхождения через высокотемпературное состояние**

© И.С. Ясников

Тольяттинский государственный университет  
E-mail: kart2001@rambler.ru

*В окончательной редакции 17 апреля 2009 г.*

Представлены результаты исследования внутренней поверхности полостей в микрористаллах серебра электролитического происхождения. С помощью сканирующей электронной микроскопии выявлена дендритная морфология внутренней поверхности полостей. Данный факт является еще одним экспериментальным доказательством в пользу модели, согласно которой островок роста в процессе электрокристаллизации проходит через высокотемпературное состояние.

PACS: 61.72.-y, 68.37.Hk, 68.70.+w, 81.15.Pq, 82.45.Yz

Ранее в процессе анализа экспериментальных данных по электроосаждению металлов нами была предложена модель, которая основывается на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития микрористаллов электролитического происхождения определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающих в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов [1].

Проведенный по результатам, полученным в работе [1], анализ, в частности, показал, что при любом режиме электроосаждения температура в растущем островке в определенном диапазоне размеров островка резко возрастает и может достигать температуры плавления. При этом после достижения максимального значения температура в островке резко падает до температуры подложки уже при удвоенном значении размера островка от момента начала роста температуры. В работе [1]

отмечалось, что максимального значения температуры в островке роста можно достичь, варьируя условия теплообмена, в частности, путем увеличения локальной плотности тока или уменьшением теплопроводности подложки.

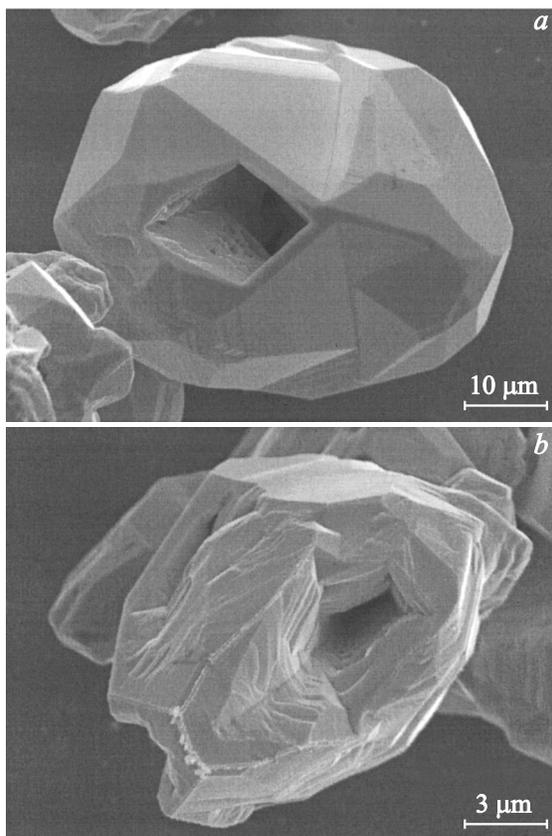
Экспериментальное доказательство наличия локального повышения и последующего падения температуры в процессе эволюции островка роста было представлено в работе [2], где продемонстрированное формоизменение габитуса малых частиц с пентагональной симметрий, полученных в процессе электроосаждения меди, определялось условиями теплообмена с подложкой. Однако данное доказательство носило косвенный характер и в этом смысле наличие еще одного независимого экспериментального доказательства позволило бы более обоснованно говорить об указанном поведении температуры.

Приведенные далее экспериментальные факты были получены в процессе изучения морфологии микрокристаллов серебра, полученных методом электроосаждения.

Для получения электроосажденных микрокристаллов серебра использовали электролит на основе азотнокислого серебра. Он содержал 35 г/л азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ , 150 г/л сернокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 25-процентный водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  по количеству, соответствующему общей кислотности раствора pH 9.8–10.0. Осаждение серебра проводили в потенциостатическом режиме при значениях перенапряжения на катоде  $\eta = 80\text{--}200\text{ мВ}$ . В качестве подложки использовали полированную нержавеющую сталь 12Х18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию.

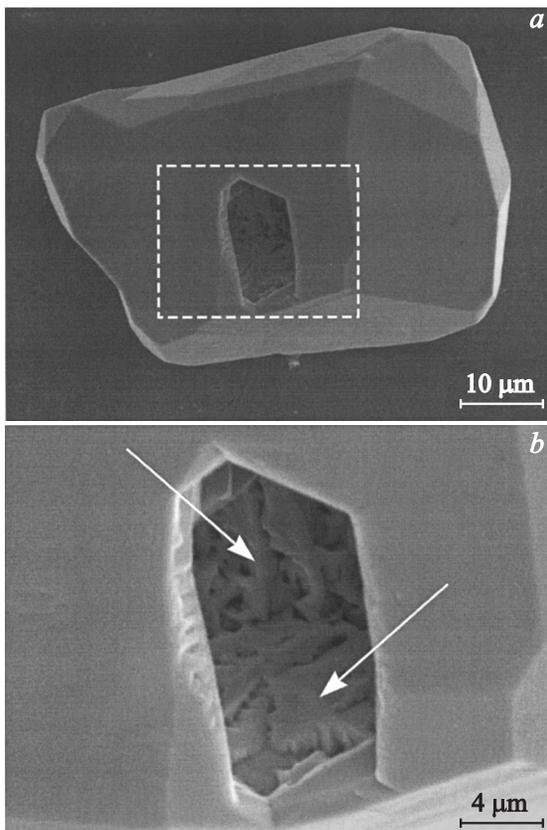
В процессе электронно-микроскопического анализа полученных микрокристаллов серебра было выявлено, что среди многообразия морфологических форм возможно образование микрокристаллов с полостью внутри (рис. 1) в форме как многогранников (микрокристаллы правильной формы, рис. 1, *a*), так и кристаллов, содержащих дефект дислинационного типа (пентагональные микрокристаллы, рис. 1, *b*).

Внутренняя поверхность полостей полученных микрокристаллов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP. Для того чтобы получить контрастное изображение внутренней поверхности полости, необходимо было увеличить выход



**Рис. 1.** Микрокристаллы с полостью внутри, сформировавшиеся при электроосаждении серебра: *a* — кристалл в форме многогранника; *b* — кристалл, содержащий дефект дисклинационного типа.

вторичных электронов с поверхности полости по отношению к детектору электронного микроскопа. Для этого предметный столик, на котором была зафиксирована подложка с микрокристаллами серебра, был ориентирован под некоторым углом к падающему электронному пучку, причем угол подбирался экспериментально. Достаточный контраст изображения был получен при угле наклона столика по



**Рис. 2.** Дендритная морфология внутренней поверхности полости, выявленная с помощью сканирующего электронного микроскопа в микрокристалле серебра электролитического происхождения: *a* — электронно-микроскопическое изображение микрокристалла серебра с полостью внутри, квадратом на рисунке обозначена область, представленная на рис. 2, *b*; *b* — дендриты в полости микрокристалла серебра (обозначены стрелками).

отношению к горизонтальному положению  $\sim 8-10^\circ$ . После получения достаточного контраста изображения было выявлено, что внутренняя поверхность полостей имеет явно выраженную дендритную морфологию (рис. 2).

Образование дендритов в процессе электроосаждения возможно при ускоренной кристаллизации в сильно неравновесных условиях [3,4]. При этом могут реализовываться два механизма:

дендриты образуются при избытке „строительного материала“, т.е. адатомов, встраивающихся в кристаллическую решетку;

дендриты образуются при нагреве микрокристалла вплоть до температуры плавления и его последующем быстром охлаждении, т.е. в условиях ускоренной кристаллизации.

Рассмотрим возможность этих механизмов более подробно.

1. Кристалл с полостью внутри представляет собой аналог „клетки Фарадея“ или электростатической защиты [5]. Внутри полого металлического объекта электрическое поле отсутствует (теорема Фарадея), поэтому доставка адатомов внутрь полости невозможна, а тем более реализация их избыточного количества. Именно поэтому образование дендритов в полости микрокристалла серебра по первому механизму невозможно.

2. Известно, что нагрев металла до температуры плавления и затем быстрое охлаждение (закачивание) может приводить к фиксации аморфного состояния. Однако способность чистых металлов к аморфизации определяется высокой скоростью охлаждения. Так, для чистого никеля эта скорость составляет  $\sim 10^{10}$  K/s [6].

Оценки, проведенные ранее по анализу уравнений, описывающих температурную эволюцию островка роста в рамках модели [1], показывают, что время пребывания островка роста в высокотемпературном состоянии составляет  $10^{-3} - 10^{-1}$  s [7] и при изменении температуры в процессе охлаждения из высокотемпературного состояния  $\sim 10^3$  K скорость охлаждения составит  $\sim 10^4 - 10^6$  K/s. Такой скорости явно недостаточно для фиксации аморфного состояния в чистых металлах.

Тем не менее при таких скоростях охлаждения кристаллизация носит сильно неравновесный характер, результатом которой может быть образование дендритов [4]. Например, в некоторых сплавах (бинарные системы Fe–V) формирование фрактальных структур (дендритов) было экспериментально отмечено и подтверждено методом компьютерного моделирования при скоростях охлаждения около  $10^6$  K/s [8].

Таким образом, дендриты в полости микрокристаллов электролитического происхождения образуются в результате локального повышения и последующего падения температуры в процессе эволюции островков роста. Электронно-микроскопические изображения (рис. 2) являются

еще одним подтверждением модели, представленной ранее в работе [1], согласно которой образование кристаллов правильной формы и пентагональных кристаллов возможно только при прохождении островка роста в процессе его эволюции через высокотемпературное состояние.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (регистрационный номер 2.1.1/1271).

## Список литературы

- [1] *Викарчук А.А., Ясников И.С.* // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 536.
- [2] *Ясников И.С., Викарчук А.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 33. В. 19. С. 24.
- [3] *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
- [4] *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 160 с. (*Winegard W.C.* An Introduction to the Solidification of Metals. London: The Institute of Metals, 1964).
- [5] *Сивухин Д.В.* Общий курс физики Т. III. Электричество. М.: Физматлит, 2002. С. 50–56.
- [6] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [7] *Ясников И.С.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 7. С. 1167.
- [8] *Тарабаев Л.П., Есин В.О.* // Металлы. 2007. № 6. С. 40.