

05

Особенности образования отрицательных кристаллов при электроосаждении серебра

© И.С. Ясников

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

Поступило в Редакцию 12 апреля 2010 г.

Представлены экспериментальные результаты наблюдения конгломератов отрицательных кристаллов в микрокристаллах электроосажденного серебра. Сделаны оценки, определяющие взаимосвязь их размера и температуры в процессе эволюции. На основе полученных оценок обосновано, что островок роста в процессе своей эволюции при электрокристаллизации металлов должен проходить через высокотемпературное состояние.

Одним из направлений исследований, связанных с методами создания новых материалов, является разработка и осуществление на практике методики создания регулярной или квазирегулярной системы пустот в исходной матрице основного материала. Поры и пустоты достаточно большого размера при этом могут приобретать ограниченную форму, соответствующую внешней границе кристалла. Такие поры носят название отрицательных кристаллов. Например, вопросам классификации и экспериментальному изучению отрицательных кристаллов в карбиде кремния была посвящена работа [1].

Отмеченная проблема, связанная с управляемым получением и изучением свойств так называемых отрицательных кристаллов в различных материалах представляет несомненный научный и практический интерес. В этой связи в данной работе представлены экспериментальные результаты наблюдения конгломератов отрицательных кристаллов в микрокристаллах электроосажденного серебра и обсуждаются особенности их образования.

Для получения электроосажденных микрокристаллов серебра использовали электролит на основе азотнокислого серебра. Он содержал 35 г/л азотнокислого серебра AgNO_3 , 150 г/л серноокислого аммо-

ния $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 25-процентный водный раствор аммиака NH_4OH по количеству, соответствующему общей кислотности раствора pH 9.8–10.0. Для электроосаждения использовался разработанный в ИФХЭ РАН потенциостат Micro Compact PRO, управляемый компьютером с программным обеспечением IPC2000. Осаждение серебра проводили в потенциостатическом режиме при значениях перенапряжения на катоде $\eta = 80\text{--}200\text{ mV}$. В качестве подложки использовали механически полированную до класса от 9в до 10б по ГОСТ 2789-73 ($R_a = 0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$) нержавеющей сталь 12X18H9T с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию (LEO 1455 VP).

В процессе электронно-микроскопического анализа морфологии полученных микрокристаллов серебра было выявлено, что при определенном значении перенапряжения на катоде ($\eta = 140\text{ mV}$) на гранях микрокристаллов наблюдалось наличие многочисленных остроконечных пор (рис. 1, *a–c*) и при этом поры имели выход на поверхность в виде правильных шестиугольников. Поскольку правильный шестиугольник может быть получен сечением куба плоскостью, проходящей через середину главной диагонали и ей перпендикулярной, то это дает основание предполагать, что грань микрокристалла, на которой наблюдался выход пор, имеет кристаллографическую ориентацию (111), а внутренняя поверхность пор как грани фрагмента куба имеет кристаллографическую ориентацию (100) (рис. 1, *d*).

Поскольку процесс электрокристаллизации металлов протекает в далеких от термодинамического равновесия условиях, то структуры, формирующиеся при этом процессе, весьма неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, в том числе и неравновесные вакансии [2]. Диффузионный дрейф и последующее объединение вакансий может приводить к возникновению и росту пор и пустот в объеме микрокристалла, которые в процессе эволюции могут приобрести остроконечную форму отрицательных кристаллов. Приведенные факты позволяют сделать следующие оценки.

Наблюдаемые отрицательные кристаллы имеют кубическую сингонию. Если a — ребро куба, формирующего профиль отрицательного кристалла, то площадь его поверхности $s = 6a^2$. Поскольку внутренняя поверхность отрицательного кристалла представляет собой грани куба

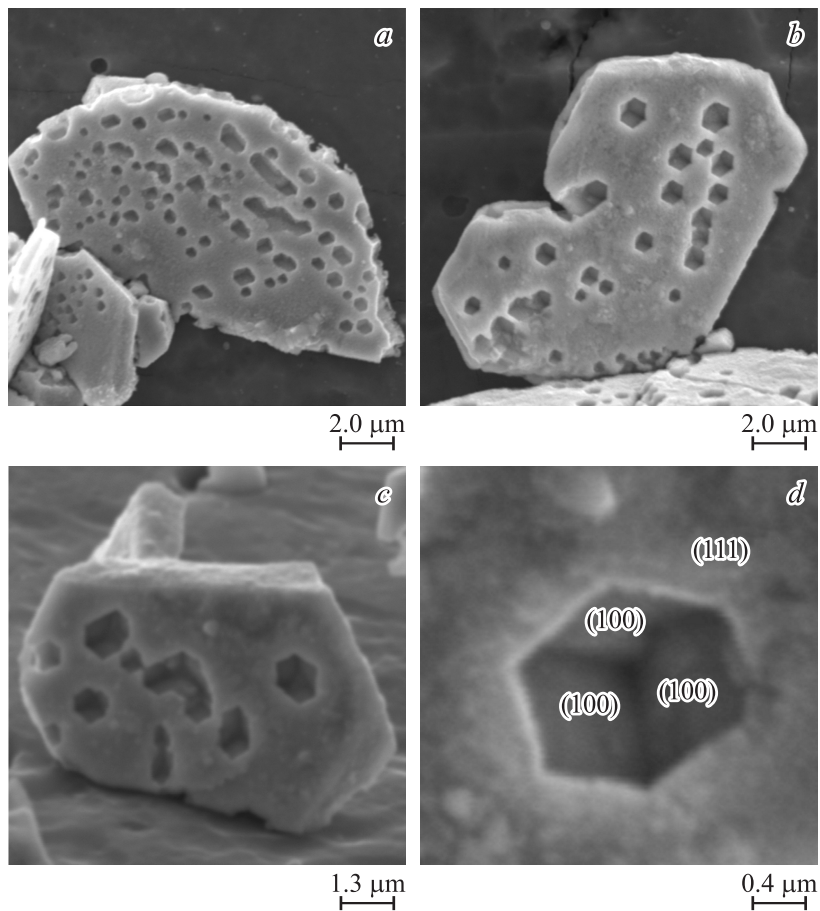


Рис. 1. Микрокристаллы серебра электролитического происхождения, содержащие в своей структуре отрицательные кристаллы (*a–c*), и шестиугольный профиль выхода отрицательного кристалла на поверхность исходного микрокристалла серебра (*d*).

с кристаллографической ориентацией (100), то энергия, необходимая для образования такого кристалла, равна $w = 6a^2\gamma_{100}$, где γ_{100} — удельная поверхностная энергия грани (100). Если в объеме исходного

микрокристалла образовалось ξ отрицательных кристаллов, то их полная энергия определяется выражением:

$$W_S = \xi w = 6\xi\gamma_{100}a^2. \quad (1)$$

Если V — объем микрокристалла, δ — параметр решетки, то объем элементарной кристаллической ячейки равен $\Omega = \delta^3$ и соответственно их количество в исходном микрокристалле будет равно $\alpha = V/\Omega = V/\delta^3$. Поскольку серебро имеет гранцентрированную кубическую решетку, то его элементарная ячейка является четырехкратно примитивной. Поэтому общее количество атомов в исходном микрокристалле будет равно

$$N_a = \frac{4V}{\delta^3}. \quad (2)$$

Поскольку доля вакансий от общего количества атомов определяется выражением

$$\Delta = \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где ε_a — энергия активации вакансии ($\varepsilon_a \sim 1$ eV, [3]), $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J · K⁻¹ — постоянная Больцмана, T — температура, то количество вакансий в исходном микрокристалле

$$N_{vac} = N_a \Delta = \frac{4V}{\delta^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right). \quad (4)$$

Соответственно их энергия определяется следующим выражением:

$$W_{vac} = kT \frac{4V}{\delta^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right). \quad (5)$$

В рамках представляемой модели предполагается, что образование отрицательных кристаллов в исходном микрокристалле произошло за счет объединения вакансий в результате их диффузионного дрейфа. При этом свободная энергия образующихся отрицательных кристаллов W_S оказывается меньше, чем суммарная свободная энергия объединяющихся вакансий W_{vac} , и убыль этой свободной энергии как раз и является движущей силой процесса. Поэтому $W_S \leq W_{vac}$ и с учетом (1) и (5) можем записать

$$6\xi\gamma_{100}a^2 \leq 4kT \frac{V}{\delta^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right). \quad (6)$$

Дать точную оценку убыли энергии в этих условиях очень сложно, как и учесть, что часть вакансий может просто выходить на внешнюю поверхность кристалла и не участвовать в образовании отрицательных кристаллов. Тем не менее для оценки наблюдаемого размера отрицательных кристаллов a можно использовать следующую формулу, полученную из выражения (6):

$$a \approx \sqrt{\frac{2VkT}{3\xi\gamma_{100}\delta^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{2kT}\right). \quad (7)$$

По результатам проведенных экспериментов было получено, что средний линейный размер получаемых микрокристаллов серебра составил $\sim 20 \mu\text{m}$, соответственно объем одного микрокристалла оценивается как $V \sim 8 \cdot 10^{-15} \text{m}^3$ и при этом в единичном микрокристалле серебра наблюдалось $\xi \sim 10-50$ отрицательных кристаллов. Для серебра удельная поверхностная энергия грани (100) составляет $\gamma_{100} = 890 \text{mJ/m}^2$, постоянная решетки $\delta = 0.409 \text{nm}$, температура плавления серебра $T_m = 1233 \text{K}$ [4].

Выражение (7) задает в неявном виде зависимость необходимой температуры микрокристалла, при достижении которой в процессе эволюции возможно образование отрицательных кристаллов со средним размером a (поры меньшего размера должны либо участвовать в процессе коалесценции, либо исчезать — „залечиваться“).

Для выбранных экспериментальных данных выражение (7) было решено численно. Зависимость $T(a)$ представлена на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что для получения отрицательных кристаллов наблюдаемого размера ($a \approx 0.6-1.0 \mu\text{m}$) островок роста должен был проходить через высокотемпературное состояние в указанном на рис. 2 интервале температур ($T \approx 900-1000 \text{K}$). Эволюция через высокотемпературное состояние активировала диффузионный дрейф вакансий и привела к образованию отрицательных кристаллов в исходном микрокристалле электроосажденного серебра. При этом следует отметить, что полученные оценки приближенны и не учитывают ряда деталей процесса образования отрицательных кристаллов.

Предложенная интерпретация образования отрицательных кристаллов в электроосажденном серебре может считаться еще одним (третьим) подтверждением модели, представленной ранее в работе [5], согласно которой островок роста в процессе своей эволюции при

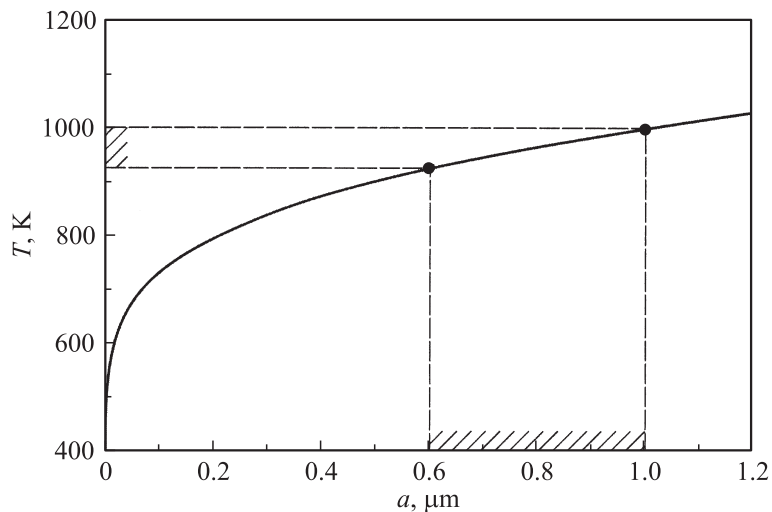


Рис. 2. Зависимость температуры, которая должна достигаться в островке роста в процессе электроосаждения, от размера отрицательных кристаллов, формирующихся в нем (штриховыми линиями обозначен диапазон наблюдаемых в процессе эксперимента размеров отрицательных кристаллов и соответствующий ему диапазон температур, который должен достигаться в островке роста в процессе его эволюции).

электрокристаллизации металлов проходит через высокотемпературное состояние. Первые два экспериментальных доказательства были представлены ранее в работах [6,7].

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (регистрационный номер 2.1.1/1271) и гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (МД-902.2010.8).

Список литературы

- [1] Карачинов В.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 4. С. 60.
- [2] Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.

- [3] *Физическое* металловедение. В. 3. Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. 484 с. (*Physical Metallurgy* / Ed. by R.W. Cahn. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1965).
- [4] *Физические* величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [5] *Викарчук А.А., Ясников И.С.* // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 536.
- [6] *Ясников И.С., Викарчук А.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 19. С. 1.
- [7] *Ясников И.С.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 23. С. 55.