

05;12

Морфологические особенности строения микрокристаллов серебра электролитического происхождения

© И.С. Ясников, И.И. Цыбускина

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия
e-mail: kart2001@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2008 г.)

Обсуждаются морфологические особенности строения кристаллов серебра, формирующихся в процессе электроосаждения при варьировании технологических параметров (типа электролита и подложки, плотности тока, времени осаждения), приводятся соответствующие экспериментальные данные.

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

Введение

Ранее, в процессе анализа экспериментальных данных по электроосаждению меди, нами 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 [1,2]. На основе предложенной модели варьированием условий электроосаждения и типа подложки были реализованы сценарии превращения островков роста меди в кристаллы и кристаллические образования различного габитуса и внутреннего строения [1]. Стоит особо отметить, что в рамках реализации этих сценариев нами были получены икосаэдрические малые медные частицы с полостью внутри и разработана технология вскрытия этой полости как с помощью химического травления поверхности этих частиц [3], так и с помощью повышения их температуры [4]. В дальнейшем это нашло свое практическое применение в реализации принципиально нового адсорбционного фильтра [5], что определило практическое значение проведенных исследований.

Помимо меди несомненно важным в ряду ГЦК-металлов является серебро также из-за его многочисленных практических приложений. В медицине серебро и его соединения используются в качестве лекарственных средств. Сплавы и соединения серебра идут на изготовление специальной лабораторной посуды, чувствительной и сверхчувствительной кино- и фотопленки, деталей различных приборов. Серебро служит катализатором в неорганическом и органическом синтезе. Серебряная вода с ничтожно малой концентрацией ионов Ag^+ (от $2 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{ion/l}$) применяется для обеззараживания питьевой воды, а в фармацевтической промышленности — для увеличения срока хранения некоторых лекарственных препаратов.

Получение микро- и наночастиц серебра, а также изделий из него методом электроосаждения обладает практически неограниченными возможностями варьирования свойств получаемых объектов. Общепринятой системы

классификации металлических структур электролитического происхождения до сих пор нет, несмотря на то что такие попытки время от времени предпринимались и каждый тип структур описывался индивидуально [6,7]. Именно поэтому задачей настоящей работы стало исследование особенностей строения кристаллов серебра, формирующихся при варьировании технологических параметров (типа подложки, плотности тока, времени осаждения), управляющих процессом электроосаждения.

Методика эксперимента

Для получения электроосажденных кристаллов серебра использовались два различных типа электролитов. Первый тип содержал 60 г/л хлористого серебра (AgCl) и 450 г/л иодистого калия (KI). Второй тип содержал 35 г/л азотнокислого серебра (AgNO_3), 150 г/л сернокислого аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и 25-процентный водный раствор аммиака (NH_4OH) по количеству, соответствующему общей кислотности раствора pH 9.8–10. Осаждение серебра проводилось при температуре электролита от 20 до 60°C в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 0.1\text{--}40 \text{ A/m}^2$. В качестве подложки использовалась либо полированная нержавеющая сталь (12X18H9T, 12X17), либо та же сталь с нанесенной на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов серебра использовалась сканирующая электронная микроскопия (LEO 1455 VP).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Электроосаждение серебра в гальваностатическом режиме из электролита на основе хлористого серебра (1-й тип) привело к следующим результатам.

При плотности тока $j < 0.5 \text{ A/m}^2$ независимо от наличия покрытия из нитрида титана на подложке из нержавеющей стали были получены частицы серебра полусфе-

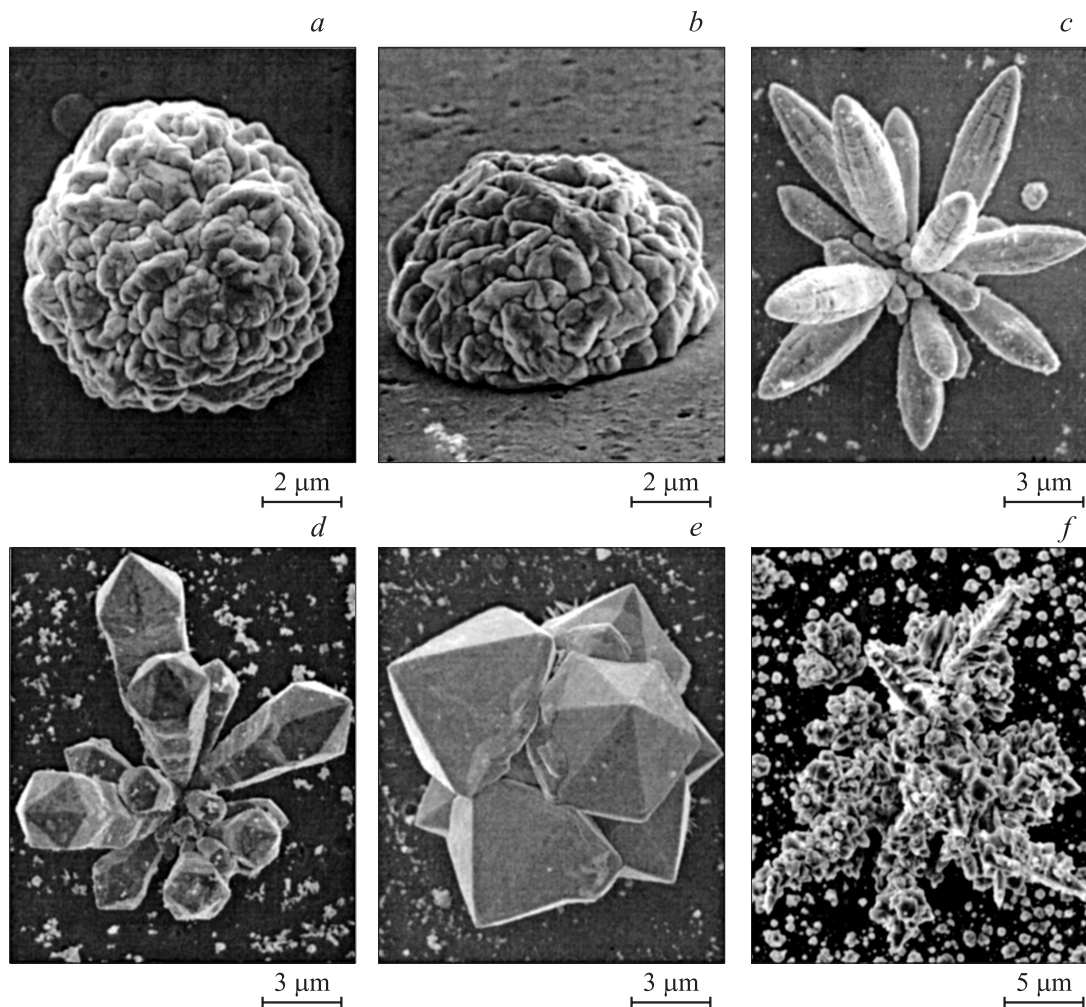


Рис. 1. Формы роста серебра при осаждении из электролита на основе AgCl (j — плотность тока, τ — время осаждения): a, b — $j = 0.5 \text{ A/m}^2$, $\tau = 1800 \text{ s}$; $c-e$ — $j = 20 \text{ A/m}^2$, $\tau = 120 \text{ s}$; f — $j = 30 \text{ A/m}^2$, $\tau = 120 \text{ s}$. Подложка: $a-c$ — полированная нержавеющая сталь; $d-f$ — то же с нанесенной на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана.

рического габитуса, не имеющие явной кристаллографической огранки, но тем не менее имеющие достаточно развитую поверхность (рис. 1, a, b). Доля поверхностных атомов, определяющая химическую активность данных частиц, несомненно больше, чем у гладких частиц того же размера, и поэтому данный морфологический тип в перспективе может иметь практическое приложение в качестве микро- и наноразмерных катализаторов, нанесенных на требуемую поверхность. Ограничение по размеру получаемых частиц определяется лишь временем электроосаждения.

При плотности тока $j \sim 0.5-20 \text{ A/m}^2$ морфология полученных объектов зависела от рода подложки. На подложке из нержавеющей стали наблюдался рост образований типа „ёж“ (рис. 1, c), состоящих из отдельных фрагментов-эллипсоидов, растущих из одного центра, причем каждый такой фрагмент не обладал явной кристаллографической огранкой (рис. 1, c). На подложке из нержавеющей стали с нанесенной на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитри-

да титана также наблюдался рост образований типа „ёж“ (рис. 1, d), но в этом случае каждый фрагмент имел явную кристаллографическую огранку и гексагональную симметрию относительно оси роста (рис. 1, d). Кроме того, наблюдались морфологические формы, связанные с вторичным ростом гексагональных пирамид на исходном микрокристалле (рис. 1, e).

Дальнейшее повышение плотности тока приводило к его неравномерному распределению по поверхности подложки и, как следствие, образованию дендритов (рис. 1, f).

Электроосаждение серебра в гальваностатическом режиме из электролита на основе азотнокислого серебра (2-й тип) привело к следующим результатам.

На подложке из нержавеющей стали при тех же технологических параметрах, что и в случае электролита на основе хлористого серебра, были получены структуры, подобные представленным на рис. 1, $a-c$.

На подложке из нержавеющей стали с нанесенной на нее покрытием из нитрида титана были получены

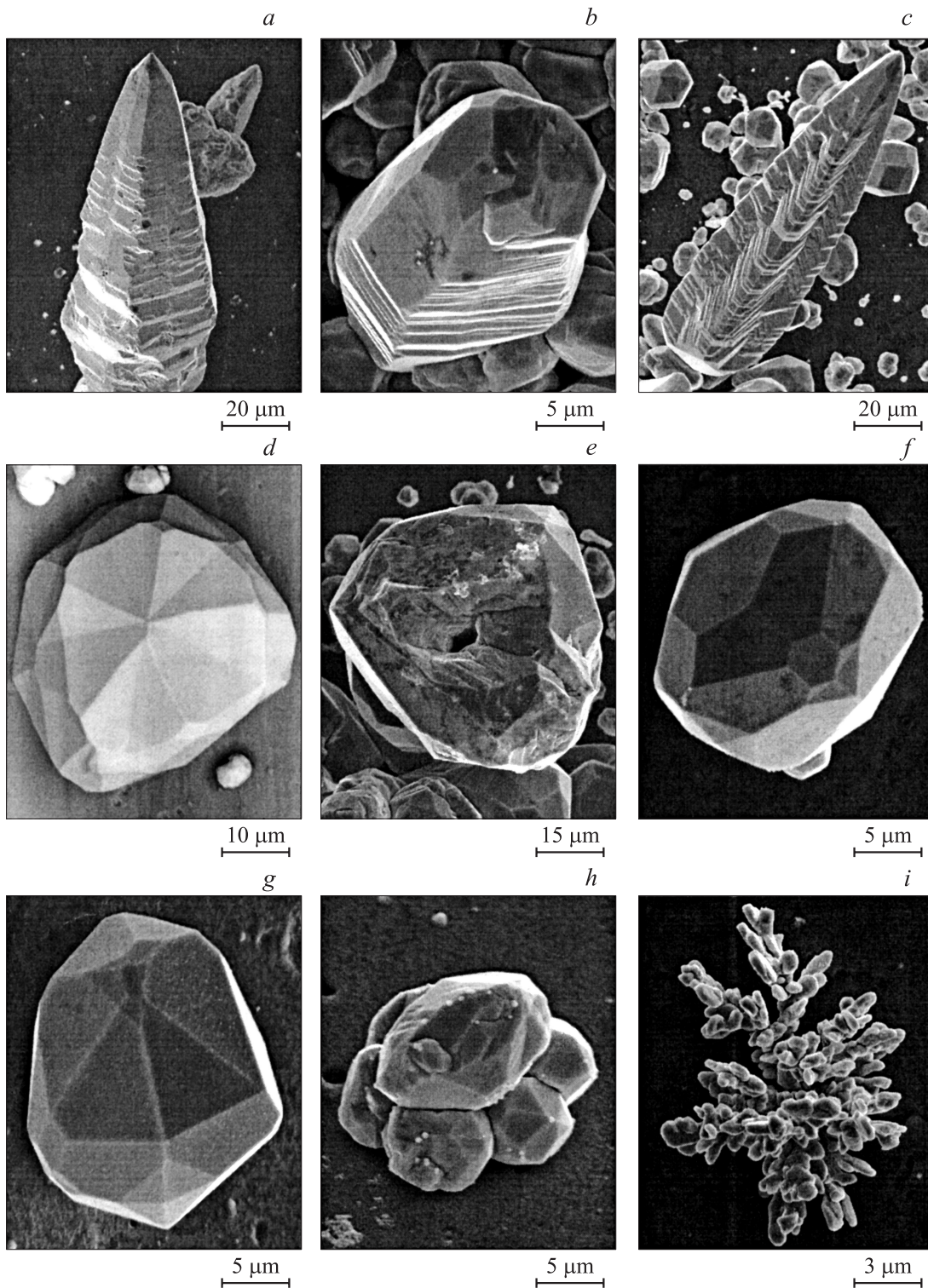


Рис. 2. Формы роста серебра при осаждении из электролита на основе AgNO_3 : $a - j = 10 \text{ A/m}^2, \tau = 7200 \text{ s}$; $b-e - j = 20 \text{ A/m}^2, \tau = 3600 \text{ s}$; $f-h - j = 40 \text{ A/m}^2, \tau = 1800 \text{ s}$; $i - j = 45 \text{ A/m}^2, \tau = 900 \text{ s}$. Подложка: полированная нержавеющая сталь с нанесенной на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана.

структуры, морфология которых определялась плотностью тока электроосаждения (рис. 2).

При плотности тока $j \sim 10-20 \text{ A/m}^2$ наблюдались микрокристаллы, выросшие по слоевому механизму,

причем при плотности тока $j \sim 10 \text{ A/m}^2$ они имели четкую огранку в вершине роста (рис. 2, a), а при повышении плотности тока до $j \sim 20 \text{ A/m}^2$ на вершине таких кристаллов идентифицировалась морфология, свя-

занная с винтообразным наслоением вещества на грань роста (рис. 2, *b*). Вероятно, такое наслоение может быть связано с ростом кристалла на винтовой дислокации.

Кроме указанных слоевых структур повышение плотности тока до $j \sim 20 \text{ A/m}^2$ приводило к формированию кристаллических структур (рис. 2, *c*), в явном виде содержащих пространственно упорядоченные системы плоскостей скольжения $\{111\}$.

Вопрос о методиках получения пентагональных кристаллов серебра электролитическим методом до сих пор остается дискуссионным. В работе [8] были представлены результаты экспериментов по электроосаждению серебра в потенциостатическом режиме импульсным методом из раствора азотнокислого серебра. Было показано, что при высоких перенапряжениях порядка 100 мВ и выше в осадке появлялись кристаллы, имеющие пяттерную симметрию.

В работе [9] при исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии тонкой структуры поликристаллических слоев электролитического серебра, полученных в гальваностатическом режиме из раствора того же химического состава, отмечалось, что при исследованных условиях ($j \sim 40 \text{ A/m}^2$) пяттерники не наблюдались.

Пентагональные кристаллы серебра (рис. 2, *d*), содержащие дефект дисклинационного типа, были получены нами при плотности тока, близкой к $j \sim 20 \text{ A/m}^2$. Здесь 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 [10]. О наличии дефектов дисклинационного типа, приводящих к пентагональной симметрии в кристаллических образованиях серебра может свидетельствовать также наличие полостей в малых частях, выявленное при заданных технологических условиях (рис. 2, *e*).

При плотности тока $j \sim 40 \text{ A/m}^2$ основными объектами, получаемыми в процессе электроосаждения, являются микрокристаллы, содержащие выделенную плоскость двойникования (рис. 2, *f, g*). По гипотезе Керна [11], например, такие кристаллы могут возникать в процессе электрокристаллизации в случае, если на некоторой стадии роста кристалла образуется дефект на определенной грани последнего, в результате чего образовавшийся на дефекте зародыш оказывается в двойниковом положении относительно первоначального кристаллического индивида. В работе [11] из общих соображений делается вывод, что частота двойникования при электрокристаллизации является возрастающей функцией управляющих параметров (например, плотность тока при гальваностатическом режиме кристаллизации) и указывается на существование критического значения, характеризующего начало появления двойников. В рамках данной работы

показано, что первые двойниковые границы появляются при плотности тока $j \sim 20 \text{ A/m}^2$ (они являются элементом структуры пентагональных кристаллов), а при плотности тока $j \sim 40 \text{ A/m}^2$ наблюдается массовый рост микрокристаллов, содержащих плоскость двойникования.

Если на некоторой стадии эволюции микрокристалла возникает не один, а несколько зародышей в двойниковом положении, то сочетание их эволюции на „материнском“ микрокристалле может приводить к образованию экзотических структур типа „луноход“ (рис. 2, *h*).

Дальнейшее повышение плотности тока приводило к образованию дендритов (рис. 2, *i*).

Таким образом, варьируя условия электроосаждения, тип электролита и подложки нам удалось получить микрокристаллы серебра различной морфологии и содержащие различные дефекты кристаллического строения, в том числе дефекты дисклинационного типа. Работы по изучению влияния морфологии и дефектной структуры полученных кристаллических объектов на их свойства продолжаются в настоящее время.

Работа выполнена при поддержке регионального гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 08-02-99034-р_офи.

Список литературы

- [1] Викарчук А.А., Ясников И.С. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 3. С. 536.
- [2] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 19. С. 1.
- [3] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. № 1. С. 46.
- [4] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 9. С. 699.
- [5] Ясников И.С., Викарчук А.А., Денисова Д.А., Грызунова Н.Н., Цыбускина И.И. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 81.
- [6] Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
- [7] Викарчук А.А. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 7. С. 974.
- [8] Пангаров Н.А. Рост кристаллов. М.: Наука, 1974. Т. 10. С. 71-94.
- [9] Мамонтов Е.А., Курбатова Л.А., Толстоногова С.Б. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 11. С. 1762.
- [10] Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E., Polonskii I.A. // Phys. Status Solidi b. 1991. Vol. 167. P. 441.
- [11] Kern R. // Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristallogr. 1961. Vol. 84. P. 291.