

## Некоторые особенности эволюции микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней

© И.С. Ясников, Д.А. Денисова

Тольяттинский государственный университет,  
Тольятти, Россия

E-mail: kart2001@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2012 г.)

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 доказано существование малой частицы с морфологией икосододекаэдра как промежуточной стадии эволюции малой частицы от икосаэдра к додекаэдру, а также продемонстрированы некоторые каналы релаксации упругой энергии, связанные с ингибированием роста низкоэнергетичных граней в микрокристаллах меди электролитического происхождения.

### 1. Введение

Одним из направлений исследований, связанных с методами создания новых материалов, является разработка и осуществление на практике методики управления внешней формой (габитусом) микро- и нанокристаллов (например, см. обзоры [1,2]). При реализации методом „проб и ошибок“ различных подходов к решению указанной проблемы возникает ряд новых экспериментальных фактов, которые являются прямым или косвенным подтверждением элементов теории роста кристаллов и представляют несомненный интерес для исследователей. Более того, выявление экспериментальных фактов, характеризующихся повторяемостью в условиях ясно определенной методики, обладает несомненной практической ценностью.

В работе [3] была представлена методика, следуя которой была предпринята попытка блокирования роста внешних граней икосаэдрической малой частицы (плотноупакованные плоскости типа {111} ГЦК-решетки) в процессе ее эволюции при электроосаждении серебра. Согласно представленным аргументам это могло бы инициировать рост граней микрокристаллов с другой кристаллографической ориентацией. Однако данная задача оказалась нетривиальной, так как плоскости {111} имеют более низкую поверхностную энергию и поэтому более стабильны. В результате проведенных экспериментальных исследований было показано, что основным препятствием к получению требуемых микрообъектов с измененным габитусом являются большие пластические деформации, сопровождающие их формообразование. Тем не менее эксперименты в данном направлении были продолжены и в качестве объекта исследования были выбраны микрокристаллы меди электролитического происхождения. Результаты этих экспериментов представлены в настоящей работе.

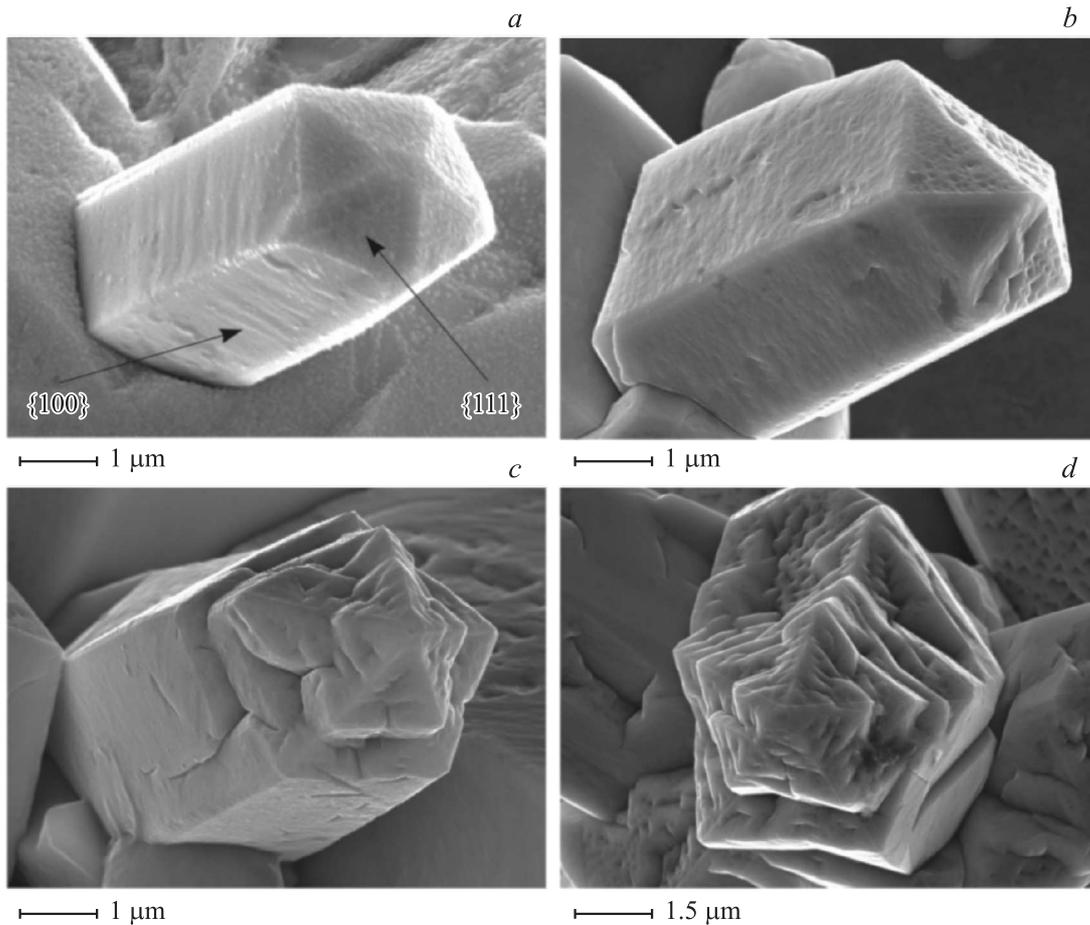
### 2. Методика проведения экспериментов

Для получения электроосажденных микрокристаллов меди использовался обычный сернокислый электролит меднения без добавок, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 90 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осаждение меди проводили в гальваностатическом режиме в течение времени  $\tau \sim 2$  h при плотности тока  $j = 5 \text{ A/m}^2$  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, был выбран бромид калия KBr, причем в экспериментах его концентрация изменялась от 0 до 2.0 г/л. В качестве подложки использовали механически полированную ( $R_a = 0.1 \dots 0.2 \mu\text{m}$ ) нержавеющей сталь с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию (SIGMA ZEISS).

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты первых экспериментов по управляемому формоизменению габитуса микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения меди, были кратко представлены в работе [4].

В первой серии экспериментов при электроосаждении из стандартного сернокислого электролита меднения без ингибирующих добавок наблюдалось многообразие морфологических форм микрокристаллов меди, в том числе и нитевидные пентагональные микрокристаллы



**Рис. 1.** Морфология габитуса нитевидных пентагональных микрокристаллов с одной осью симметрии пятого порядка при различных концентрациях  $C$  ингибитора  $\text{KBr}$ , введенного в стандартный серноокислый электролит меди: *a)*  $C = 0$ ; *b)*  $0.1 \text{ g/l}$ ; *c)*  $0.3 \text{ g/l}$ ; *d)*  $0.5 \text{ g/l}$ .

с одной осью симметрии пятого порядка (рис. 1, *a*), которые и были выбраны в качестве „тестового объекта“ 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. 1, *a*) [4]. 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.

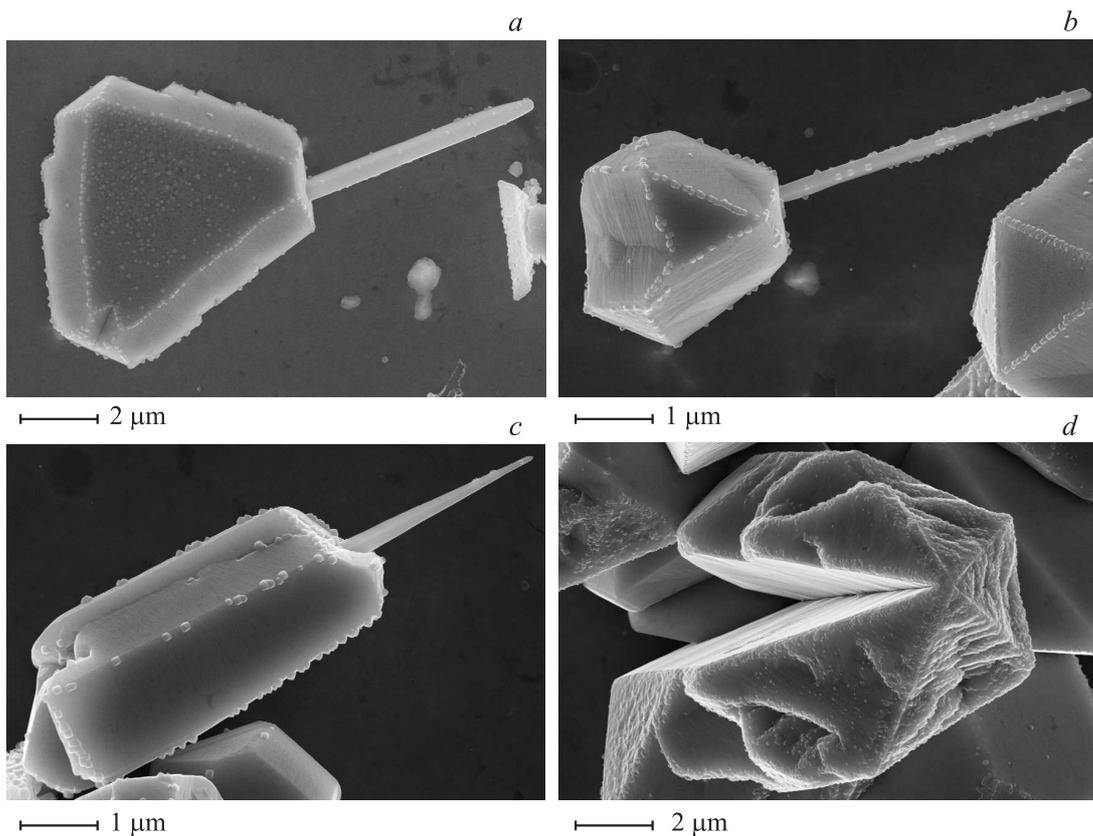
В работе [4] было показано, что при увеличении концентрации вводимого в стандартный серноокислый электролит  $\text{KBr}$  в диапазоне  $0 \dots 0.5 \text{ g/l}$ , осаждение меди при одних и тех же значениях технологических параметров приводило к появлению „ступенчатой“ структуры пентагональной пирамиды на вершине нитевидного микрокристалла, причем высота ступенек уменьшалась с увеличением концентрации бромид калия (рис. 1, *b-d*). Фактически рост грани  $\{111\}$  прекратился, а вместо нее инициировался рост граней типа  $\{100\}$  (отдельные

ступеньки параллельны и перпендикулярны боковым граням  $\{100\}$  исходного пентагонального кристалла.

Экспериментальная демонстрация появления ступенчатой структуры кристалла в условиях неравновесного роста при электрокристаллизации из раствора электролита подтверждает ряд теоретических предпосылок, изложенных ранее в научной литературе. В частности, в работе [5] рассматривался вопрос возможности существования „гофрированной“ (или ступенчатой) структуры поверхности кристалла, анализировался вопрос о ее устойчивости и была доказана принципиальная возможность устойчивого характера данной структуры. В работе [6] было рассмотрено взаимодействие ступенек на поверхности кристалла и было показано, что ступеньки одинакового знака могут только отталкиваться по закону

$$U(x) = \frac{2(1-v^2)}{\pi E x^2} \left[ f^2 + (\beta a)^2 \right], \quad (1)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $v$  — коэффициент Пуассона,  $x$  — расстояние между ступеньками,  $\beta$  — коэффициент



**Рис. 2.** Наблюдаемые в экспериментах каналы релаксации упругой энергии в микрокристаллах меди: *a)–c)* выброс вторичных нитевидных микрокристаллов; *d)* образование открытого сектора вместо двойниковой границы в малой частице с группой симметрии  $D_{5h}$ .

поверхностного натяжения материала,  $a$  — межатомное расстояние,  $f$  — коэффициент, характеризующий распределение сил от линейного дефекта типа „ступенька“ [6]. При этом еще в работе [7] отмечалось, что отталкивание ступенек является неоспоримым фактом, в противном случае они бы просто слились друг с другом. В этой же работе не исключается возможность того, что в двумерном случае всякая грань ( $1n$ ) может оказаться метастабильной и распадется на две грани (01) и (10) с образованием ступеньки.

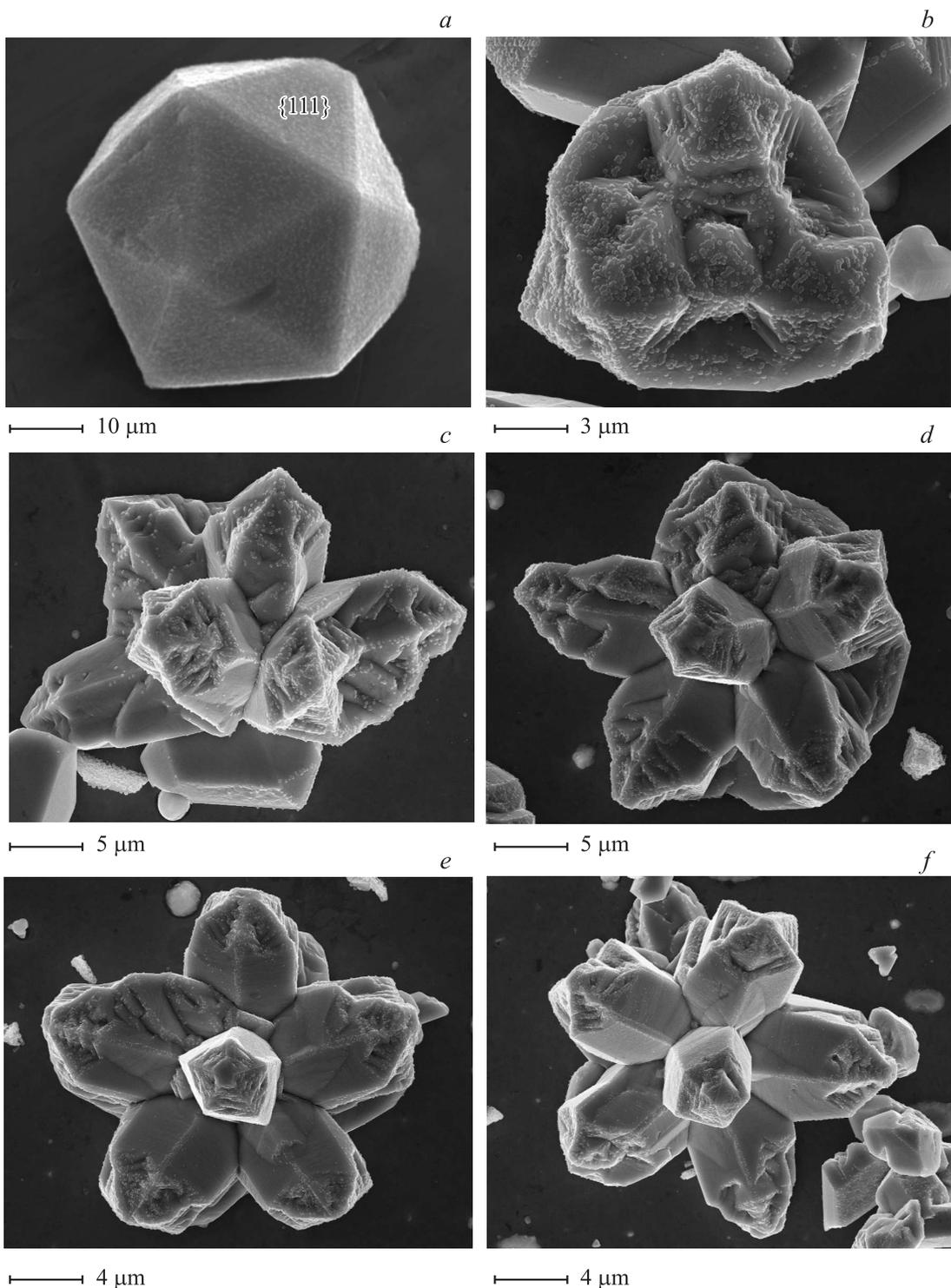
Возникновение ступенчатой структуры вместо определенной кристаллографической ориентации приводит к тому, что каждая ступенька создает момент сил, который по совокупности всех ступенек стремится спрямить поверхность до изначальной кристаллографической ориентации [5]. На наш взгляд, такое накопление упругой энергии приводит к ее последующей релаксации с формоизменением габитуса исходного микрокристалла, которую мы наблюдали экспериментально.

В частности, на исходных микрокристаллах наблюдался выброс нитевидных микрокристаллов, причем стоит отметить, что данный выброс происходил на кристаллах как не содержащих (рис. 2, *a, b*), так и содержащих (рис. 2, *c*) дефекты дисклинационного типа. Ранее выброс вторичных нитевидных микрокристаллов наблюдался в местах выхода оси дисклинации на поверхность ис-

ходных пентагональных нитевидных микрокристаллов, и это связывалось с релаксацией полей упругих напряжений дефекта дисклинационного типа [8]. Случаев выброса нитевидных микрокристаллов с поверхности микрокристаллов, не содержащих дефектов дисклинационного типа, ранее не наблюдалось, и механизм такого явления находится в стадии изучения.

Кроме того, в экспериментах наблюдался один из самых эффектных каналов релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа в пентагональных малых частицах, демонстрирующий их дисклинационную природу: образование открытого сектора вместо двойниковой границы в малых частицах с группой симметрии  $D_{5h}$  (рис. 2, *d*). Теоретически возможность существования данного канала релаксации была описана в работе [9], а продемонстрирована экспериментально в работе [10].

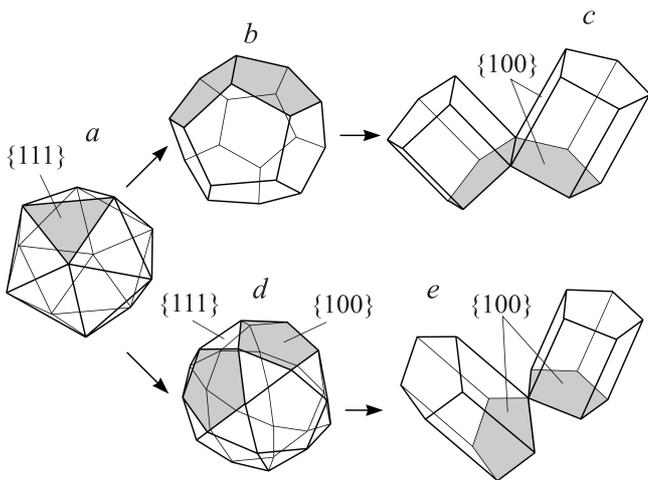
Вторая серия экспериментов проводилась в диапазоне высоких концентраций бромида калия от 1.0 до 2.0 г/л. В качестве „тестового объекта“ для демонстрации методики принудительного формоизменения габитуса были выбраны икосаэдрические микрокристаллы меди. Икосаэдр, как известно, имеет 12 вершин, 30 ребер, 20 граней и 6 осей симметрии пятого порядка, проходящих через вершины. Внешние грани икосаэдрического микрокристалла меди являются плотноупакованными плоскостя-



**Рис. 3.** Формоизменение габитуса икосаэдрических пентагональных микрокристаллов с шестью осями симметрии пятого порядка при различных концентрациях ингибитора  $KBr$ , введенного в стандартный сернокислый электролит меди: *a*) исходный икосаэдрический микрокристалл; *b*)  $C = 1.0$  g/l; *c*) 1.2 g/l; *d*) 1.6 g/l; *e*), *f*) 2.0 g/l.

ми типа  $\{111\}$  и имеют минимальную из всех возможных кристаллографических ориентаций поверхностную энергию [11]. Ингибирование эволюции граней  $\{111\}$  при электроосаждении малых частиц меди привело к образованию весьма интересной морфологической формы.

На рис. 3, *a-f* представлена эволюция морфологии икосаэдрических микрокристаллов меди при увеличении концентрации  $KBr$ , вводимого в стандартный сернокислый электролит. Как видно из рис. 3, *a-f*, введение в электролит добавки, ингибирующей рост низкоэнерге-



**Рис. 4.** Предполагаемые пути эволюции икосаэдрической малой частицы через додекаэдрическую (путь  $a \rightarrow b \rightarrow c$ ) или икосододекаэдрическую (путь  $a \rightarrow d \rightarrow e$ ) малую частицу как промежуточную.

тичных граней, и осаждение меди при тех же значениях технологических параметров приводит к росту на поверхности исходного икосаэдра нитевидных пентагональных кристаллов, причем вершина у них обладает ранее описанной ступенчатой структурой.

Поскольку основание нитевидного пентагонального кристалла является правильным пятиугольником, вполне естественно предположить, что при заданных условиях электроосаждения морфология медного микрокристалла преобразовалась путем фасетирования икосаэдра (рис. 4, *a*) в додекаэдр (рис. 4, *b*), а уже на отдельных гранях додекаэдра, имеющих форму правильных пятиугольников, начался рост нитевидных пентагональных кристаллов (рис. 4, *c*) по слоевому механизму [12].

Однако против гипотезы формирования додекаэдрической структуры как промежуточной в процессе эволюции икосаэдрической малой частицы выступают следующие доводы:

а) Наблюдаемые нитевидные пентагональные микрокристаллы должны у своего основания касаться ребрами (рис. 4, *c*), которые являются ребрами исходного додекаэдра. Как видно из рис. 3, *d-f*, отдельные нитевидные пентагональные микрокристаллы касаются друг друга у своего основания в точке, а не вдоль линии ребра.

б) Боковые грани нитевидных пентагональных кристаллов имеют индексы Миллера  $\{100\}$ , а они в рассматриваемом случае перпендикулярны граням исходного додекаэдра. Поэтому грани додекаэдра должны иметь ту же кристаллографическую ориентацию  $\{100\}$ . Элементарный анализ показывает, что у додекаэдрической малой частицы внешние грани не могут иметь такую кристаллографическую ориентацию (см., например, [3]).

Исходя из вышесказанного можно заключить, что гипотеза появления додекаэдра как промежуточной в процессе эволюции икосаэдрической малой частицы структуры несостоятельна.

Анализируя экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что исходная икосаэдрическая малая частица с внешними гранями  $\{111\}$  в процессе своей эволюции фасетируется плоскостям  $\{100\}$  с образованием икосододекаэдра (рис. 4, *d*). Икосододекаэдр — полуправильный многогранник с группой симметрии  $I_h$ , состоящий из 32 граней (12 правильных пятиугольников и 20 правильных треугольников) и относящийся к группе архимедовых тел [13]. 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 эволюции вырастают нитевидные пентагональные кристаллы с описанной ранее „ступенчатой“ структурой вершины, причем наблюдаемые нитевидные пентагональные микрокристаллы будут касаться друг друга у своего основания в точке, а не ребрами, что полностью соответствует представленным экспериментальным данным.

Существование малой частицы с морфологией икосододекаэдра как промежуточной стадии эволюции малой частицы в процессе электрокристаллизации ранее в литературе не упоминалось. 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 [3].

## 4. Выводы

К настоящему времени удалось показать, что при электроосаждении меди и серебра основным препятствием к получению правильной морфологической формы малой металлической частицы додекаэдрического габитуса являются большие поля внутренних напряжений, возникающие при эволюции такой частицы в процессе роста. Тем не менее полученные результаты не отрицают возможность получения додекаэдрической структуры как промежуточной в процессе эволюции икосаэдрической малой частицы при фасетировании ее исходного габитуса. Представленная в настоящей работе экспериментальная демонстрация возникновения малой металлической частицы с габитусом икосододекаэдра как одной из стадий эволюции икосаэдрической малой частицы подтверждает эту гипотезу. Кроме того, получение экспериментальными методами ступенчатой структуры низкоэнергетичных граней исходного микрокристалла свидетельствует о возможности формирования высокоэнергетичных вицинальных граней с иррациональными индексами Миллера.

Малые квазикристаллические частицы, имеющие додекаэдрический габитус и состоящие из атомов двух или более сортов, обладают уникальными свойствами,

такими как, например, сочетание повышенной твердости и низкого коэффициента трения с термической стабильностью. Это, несомненно, делает их перспективными функциональными материалами. Поскольку свойства указанных объектов определяется их структурой и, в частности, додекаэдрическим габитусом, то следует ожидать проявления уникальных свойств у однокомпонентных малых металлических частиц электролитического происхождения с габитусом, близким к додекаэдрическому. Эксперименты в данном направлении продолжаются в настоящее время.

## Список литературы

- [1] Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12671 (2009).
- [2] M.L. Personick, M.R. Langille, J. Zhang, C.A. Mirkin. *Nano Lett.* **11**, 3394 (2011).
- [3] И.С. Ясников. *ФТТ* **53**, 1815 (2011).
- [4] И.С. Ясников, Д.А. Денисова. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 270 (2012).
- [5] В.И. Марченко. *ЖЭТФ* **81**, 1141 (1981).
- [6] В.И. Марченко, А.Я. Паршин. *ЖЭТФ* **79**, 257 (1980).
- [7] Л.Д. Ландау. *Собрание трудов. Физматлит, М. (2008). Т. 2. С. 106–111.*
- [8] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. *МиТОМ*, **3(621)**, 13 (2007).
- [9] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. *Phys. Status Solidi B*, **167**, 441 (1991).
- [10] И.С. Ясников. *ЖТФ* **77**, 5, 133 (2007).
- [11] V.G. Gryaznov, J. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov. *J. Urban. Cryst. Res. Technol.* **34**, 1091 (1999).
- [12] И.С. Ясников, Ю.Д. Гамбург, П.Э. Прохоров. *Электрохимия*, **46**, 556 (2010).
- [13] Многоугольники и многогранники. *Энциклопедия элементарной математики / Под ред. П.С. Александрова, А.И. Маркушевича и А.Я. Хинчина. Физматлит. М.(1963). Т. 4. С. 437.*