

УДК 53.086

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ГАБИТУСА ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

¹Ясников И.С., ¹Нагорнов Ю.С., ²Протасова И.Н., ³Ивашко Е.Е.,

⁴Орозалиев Э.Э., ⁵Дворядкин В.В., ⁶Титов А.В.

¹ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет»,
Тольятти, e-mail: kart2001@rambler.ru, rq-georg@rambler.ru;

²ГБОУ ВПО «Красноярский государственный медицинский университет

имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого», Красноярск, e-mail: iprotasova@rambler.ru;

³ФГБУН «Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра Российской академии наук», Петрозаводск, e-mail: ivashko@krc.karelia.ru;

⁴ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, e-mail: orozaliev.ee@mail.ru;

⁵ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический университет)», Новочеркасск, e-mail: thevd@mail.ru;

⁶ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», Тула, e-mail: titovav.semestr@gmail.com

В работе обсуждаются морфологические особенности строения микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией, формирующихся в процессе электроосаждения при варьировании технологических параметров. Образцы были получены при различном химическом составе электролита, перенапряжении на катоде и времени осаждения. В работе также обосновано использование метода сканирующей электронной микроскопии для исследования особенностей формоизменения габитуса пентагональных микрокристаллов серебра электролитического происхождения. Также обсуждаются некоторые аспекты морфологии, выявленные различными методами сканирующей электронной микроскопией. Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу гипотезы о том, что в процессе формирования грани, присущей додекаэдрической структуре, островок роста проходил через высокотемпературное состояние, которое спровоцировало перестройку атомной структуры. Представленные экспериментальные данные в случае электроосаждения в потенциостатическом режиме по зависимости выявляемых морфологических типов очень хорошо воспроизводятся, что позволяет однозначно определить методику их получения.

Ключевые слова: электронная сканирующая микроскопия, микрокристаллы электролитического происхождения, электроосаждение, серебро, пентагональная симметрия, дефект дисклинационного типа

INVESTIGATION OF HABITUS FORMING OF SILVER PENTAGONAL MICROCRYSTALS OF ELECTROLYTIC ORIGIN BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

¹Yasnikov I.S., ¹Nagornov Y.S., ²Protasova I.N., ³Ivashko E.E.,

⁴Orozaliev E.E., ⁵Dvoryadkin V.V., ⁶Titov A.V.

¹Togliatti State University, Togliatti, e-mail: kart2001@rambler.ru, rq-georg@rambler.ru;

²Krasnoyarsk State Medical University, Krasnoyarsk, e-mail: iprotasova@rambler.ru;

³Institute of Applied Mathematical Research of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, e-mail: ivashko@krc.karelia.ru;

⁴Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Saratov, e-mail: orozaliev.ee@mail.ru;

⁵South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, e-mail: thevd@mail.ru;

⁶Tula state pedagogical university of L.N. Tolstoy, Tula, e-mail: titovav.semestr@gmail.com

The paper discusses the morphological features of the structure of silver microcrystals with pentagonal symmetry formed during electrodeposition at a variation technological parameters. Samples were obtained with different chemical composition of the electrolyte, the overpotential at the cathode and deposition time. We also substantiated using the method of scanning electron microscopy for studies of the habitus of forming pentagonal silver microcrystals of electrolytic origin. We also discuss some aspects of morphology, identified by various methods of scanning electron microscopy. The experimental data support the hypothesis that the island passed through the high-temperature growth condition which has provoked the restructuring of the atomic structure in the process of forming the face inherent dodecahedral structure. The experimental data presented in the case of electrodeposition in potentiostatic mode depending on the detected morphological types are very well reproduced, which allows to determine how they are made.

Keywords: scanning electron microscopy, microcrystals of electrolytic origin, plating, silver, pentagonal symmetry, defect of disclination type

Серебро является весьма многообещающим объектом для изучения из-за его многочисленных практических приложений.

В частности, в медицине серебро и его соединения используют в качестве лекарственных средств. Сплавы и соединения серебра

идут на изготовление специальной лабораторной посуды, чувствительной и сверхчувствительной кино- и фотоплёнки, деталей различных приборов. Серебро служит катализатором в неорганическом и органическом синтезе. Серебряная вода с ничтожно малой концентрацией ионов Ag^+ применяется для обеззараживания питьевой воды, а в фармацевтической промышленности – для увеличения срока хранения некоторых лекарственных препаратов.

Одним из существенных факторов, определяющих структурное состояние и свойства малых частиц в области наноразмеров, является возникновение в них осей симметрии пятого порядка, запрещённых классическими законами кристаллографии. В настоящее время пентагональная симметрия обнаружена практически у всех малых частиц ГЦК-металлов, при различных видах кристаллизации. Кристаллы с пентагональной симметрией обладают специфическими свойствами: в них нарушен дальний порядок; имеется высокая концентрация двойниковых границ раздела; запрещено трансляционное скольжение дислокаций; четко выражена текстура и соответственно анизотропия свойств. Ожидается, что такие микрокристаллы в силу специфических особенностей их строения будут обладать уникальными свойствами, поэтому их изучение сейчас весьма актуально для развития теории конденсированного состояния и для решения практических вопросов по созданию новых функциональных материалов.

Целью настоящей работы являлась демонстрация методических особенностей применения метода сканирующей электронной микроскопии, а также экспериментальных фактов, связанных с морфологическими особенностями строения микрокристаллов серебра с пентагональной симметрией, которые формировались при варьировании технологических параметров (химический состав электролита, перенапряжение на катоде, время осаждения), управляющих процессом электроосаждения.

Материалы и методы исследования

В первой серии экспериментов для получения электроосаждённых микрокристаллов серебра использовали электролит, содержащий 35 г/л азотно-кислого серебра AgNO_3 , 150 г/л сернокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Величину pH доводили до 9,8...10,0 путем добавления 25-процентного водного раствора аммиака NH_4OH .

Во второй серии экспериментов в качестве компонента электролита, который химически приводил бы к ингибированию роста низкоэнергетичных граней и, как следствие, к формоизменению габитуса пентагональных микрокристаллов при их электроосаждении, был выбран бромид аммония NH_4Br из расчёта 0,2 г/л.

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 $\eta = 80...200$ мВ. В качестве подложки использовали механически полированную до класса от 9в до 10б по ГОСТ 2789–73 ($R_a = 0,1...0,2$ мкм) нержавеющей сталь 12Х18Н9Т с нанесённым на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных микрокристаллов серебра использовали сканирующую электронную микроскопию.

Результаты исследования и их обсуждение

Выбор потенциостатического режима электроосаждения обусловлен тем, что в случае электроосаждения в гальваностатическом режиме поддержание постоянной плотности тока затруднительно из-за изменения суммарной площади поверхности растущих кристаллов в процессе их эволюции. Именно поэтому предпочтительнее использовать потенциостатические условия электроосаждения, обеспечивающие постоянство скорости роста в основной период кристаллизации и, как следствие, обладающие воспроизводимостью экспериментальных результатов.

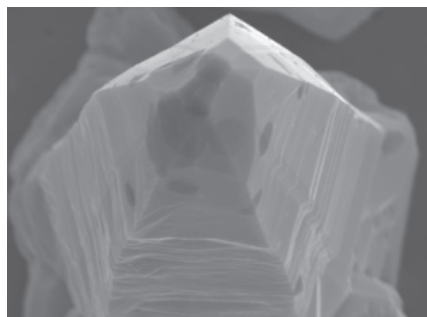
В частности, классические эксперименты Н. Пангарова по импульсному осаждению серебра из нитратного раствора на платиновую подложку [4] показали, что при перенапряжениях 100 мВ и выше в осадках появлялись кристаллы, имеющие пятёрную симметрию. В наших экспериментах при электроосаждении серебра пентагональные кристаллы, содержащие дефекты дисклинационного типа, были получены при значениях перенапряжения на катоде $\eta \sim 100...140$ мВ в первой серии экспериментов.

Так, при $\eta = 100$ мВ были выявлены пентагональные микрокристаллы, которые выросли по слоевому механизму (рисунок а). Послойный рост таких кристаллов осуществлялся движением фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла. При этом имел место как макроскопический рост в направлении, перпендикулярном к подложке, и микроскопический рост в тангенциальном направлении.

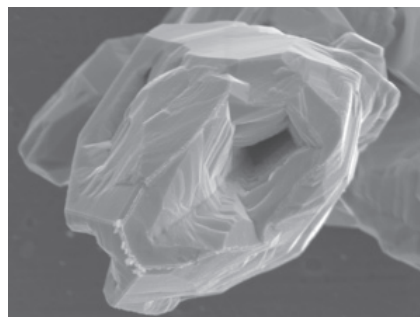
При $\eta = 110$ мВ были выявлены пентагональные микрокристаллы с полостью внутри (рисунок б). Термодинамическая необходимость образования полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения в процессе их эволюции была обоснована в работе [5], а механизм образования полости представлен в работе [3]. Согласно модели [3] нитевидный пентагональный кристалл представляет собой изотропный линейно-упругий цилиндр радиусом с соосной положительной клиновой дисклинацией мощностью $\omega = 7^\circ 20'$. Эта дисклинация вызывает в ци-

линдре осевые напряжения, которые оказываются сжимающими около оси цилиндра и растягивающими вблизи его поверхности. Такой характер внутренних напряжений делает энергетически выгодным зарождение в цилиндре и выброс наружу призматических

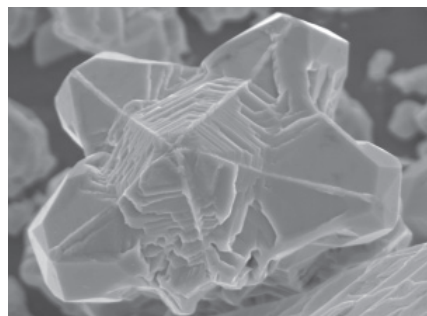
дислокационных петель вычитания с образованием на торце цилиндра выемки [3]. При более низких перенапряжениях на катоде указанные механические напряжения являются более низкими, вследствие чего полость не возникает.



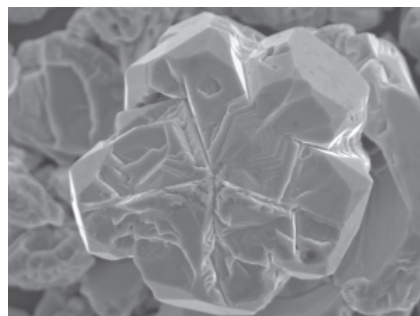
а



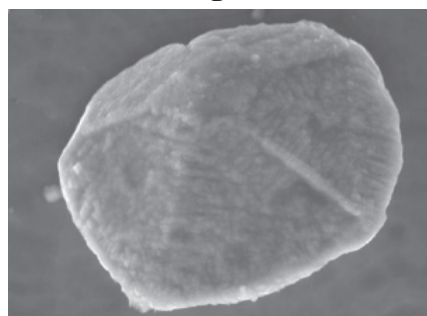
б



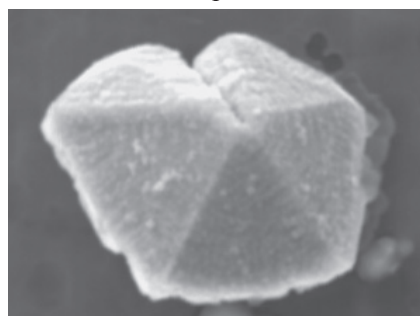
в



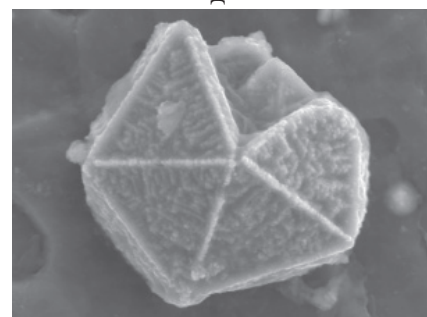
г



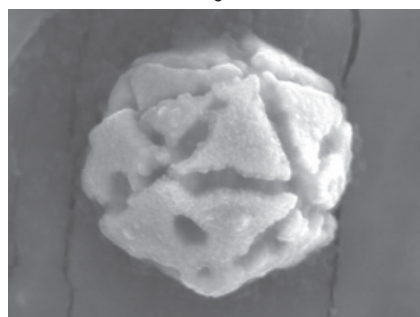
д



е

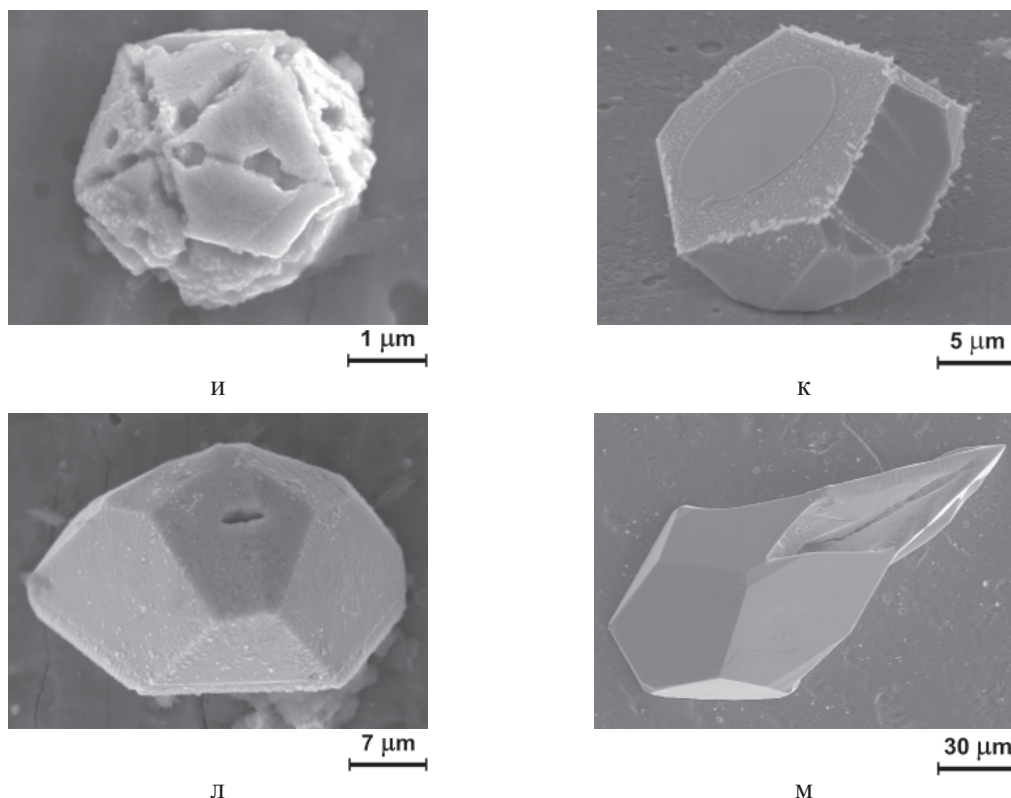


ж



з

Микросталлы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при электроосаждении серебра в потенциостатическом режиме при различных технологических режимах осаждения (начало)



Микрорекристаллы с пентагональной симметрией, сформировавшиеся при электроосаждении серебра в потенциостатическом режиме при различных технологических режимах осаждения (окончание)

При $\eta = 120$ мВ наблюдалось образование пентагональных «звёзд» (рисунок в-г), причем у данных объектов выявлено изменение габитуса вследствие активного роста по слоевому механизму в местах максимальной концентрации упругих напряжений, а именно вблизи дефекта дисклинационного типа (оси симметрии пятого порядка) (см. рисунок в) и вблизи двойниковой границы (см. рисунок г).

При $\eta = 140$ мВ были выявлены пентагональные микрорекристаллы декаэдрического (рисунок д, е, ж) и икосаэдрического габитуса (рисунок з, и). При этом наряду с микрорекристаллами почти правильного декаэдрического габитуса (см. рисунок д) наблюдались микрорекристаллы, у которых либо отсутствовал стык отдельных секторов по двойниковой границе (см. рисунок е), либо отсутствовал один из пяти секторов, составляющих пентагональный микрорекристалл (см. рисунок ж). Полученные модификации декаэдрического габитуса можно трактовать как результат релаксации полей упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа.

На ребрах икосаэдрических микрорекристаллов (местах выхода двойниковых границ на поверхность) наблюдались многочисленные поры (рисунок з, и). Поскольку процесс электрокристаллизации металлов протекает

в далёких от термодинамического равновесия условиях, то структуры, формирующиеся при этом процессе, весьма неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях. В процессе электрокристаллизации вблизи поверхности растущего кристалла рождаются неравновесные вакансии. Их концентрация была ранее оценена (см. например [4]) и оказалась порядка 10^{-4} , т.е. концентрация неравновесных вакансий стремится к максимально возможному значению в металлах при температуре, близкой к температуре плавления. Именно поэтому наблюдаемые в икосаэдрических микрорекристаллах серебра поры связаны, вероятно, с образованием и последующей коалесценцией неравновесных вакансий, которые образовывались в процессе электрокристаллизации.

Для исследования формоизменения габитуса пентагональных микрорекристаллов серебра при изменении технологических параметров электроосаждения, в частности химического состава электролита, в качестве компонента электролита, который химически приводил бы к формоизменению габитуса пентагональных микрорекристаллов при их электроосаждении, был выбран бромид аммония (см. методику эксперимента).

Варьируя остальные технологические параметры и контролируя морфологию роста на различных временных интервалах, были отмечены следующие «нехарактерные» особенности морфологии получающихся малых частиц и микрокристаллов серебра:

а) при значении перенапряжения на катоде $\eta = 80$ мВ наблюдалось формирование микрокристаллов, имеющих отдельные грани в виде правильных пятиугольников (рисунки к). Стоит отметить, что морфология наблюдаемых граней не совсем однородна. Центр представляет собой гладкую «капельную» поверхность, а периферия – грубокристаллическую структуру. Это может свидетельствовать в пользу гипотезы о том, что в процессе формирования грани, присущей додекаэдрической структуре, островок роста проходил через высокотемпературное состояние [2], которое спровоцировало перестройку атомной структуры.

б) при значениях перенапряжений на катоде $\eta = 100 \dots 120$ мВ наблюдалось формирование додекаэдров искажённого габитуса (рисунки л). При этом на поверхности пятиугольной грани отчетливо идентифицировалась трещина, которая, по-видимому, сформировалась при релаксации напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа в исходной икосаэдрической структуре при её перестройке в додекаэдрическую структуру.

в) при значении перенапряжения на катоде $\eta = 140$ мВ наблюдалось формирование части почти правильной додекаэдрической структуры, однако, замкнутый додекаэдр не сформировался, а наблюдался разрыв исходного и выброс вторичного кристалла в виде «уса» сложной морфологии, также обусловленный релаксацией полей упругих напряжений в силу невозможности полной перестройки икосаэдрической структуры и связанного с ней дефекта дисклинационного типа (рисунки м).

Заключение

Таким образом, варьируя технологические параметры электроосаждения, удалось получить пентагональные микрокристаллы серебра с различной морфологией. Представленные экспериментальные данные в случае электроосаждения в потенциостатическом режиме по зависимости выявляемых морфологических типов очень хорошо воспроизводятся, и, следовательно, позволяют однозначно определить методику их получения. Сканирующая электрон-

ная микроскопия в рассмотренном ряду экспериментов является незаменимым инструментом при анализе морфологических форм и их особенностей, возникающих при варьировании технологических параметров процесса электроосаждения.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ 14.B37.21.2046)

Список литературы

1. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. – СПб.: Изд-во «Политехника», 2004. – 216 с.
2. Викарчук А.А., Ясников И.С. Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, Вып. 3. – С. 536–539.
3. Колесникова А.Л., Романов А.Е. О релаксации напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах // Письма в Журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, Вып. 20. – С. 73–79.
4. Пангаров Н.А. Ориентация кристаллитов при электроосаждении металлов // Рост кристаллов: материалы сборника. – М.: Наука, 1974. – Т. 10. – С. 71–97.
5. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т. 48, Вып. 8. – С. 1352–1357.

References

1. Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Yasnikov I.S. Defekty i struktury, formiruyushchiesya pri elektrokristallizatsii GTsK-metallov // Izdatel'stvo Politekhnik. Sankt-Peterburg, 2004. 216 p.
2. Vikarchuk A.A., Yasnikov I.S. Osobennosti masso- i teploobmena v mikro- i nanochastitsakh, formiruyushchikhsya pri elektrokristallizatsii medi // Fizika tverdogo tela. 2006. T. 48, Vyp. 3. pp. 536–539.
3. Kolesnikova A.L., Romanov A.E. O relaksatsii napryazheniy v pentagonal'nykh nitevidnykh kristallakh // Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 2007. T. 33, Vyp. 20. pp. 73–79.
4. Pangarov N.A. Orientatsiya kristallitov pri elektroosazhdenii metallov // Materialy sbornika «Rost kristallov», T. 10. Moskva: Nauka, 1974. pp. 71–97.
5. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Evolyutsiya obrazovaniya i rosta polosti v pentagonal'nykh kristallakh elektroliticheskogo proiskhozhdeniya // Fizika tverdogo tela. 2006. T. 48, Vyp. 8. pp. 1352–1357.

Рецензенты:

Воленко А.П., д.ф.-м.н., доцент кафедры «Общая и теоретическая физика», ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти;

Мерсон Д.Л., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой «Нанотехнологии, материаловедение и механика», ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти.

Работа поступила в редакцию 15.01.2013.