

Формоизменение габитуса микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней

И. С. Ясников¹⁾, Д. А. Денисова

Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 23 января 2012 г.

В работе представлены экспериментальные доказательства возможности управляемого формоизменения габитуса микрокристаллов, формирующихся в процессе электроосаждения меди. Целенаправленное изменение химического состава стандартного сернокислого электролита приводило к преимущественной эволюции граней микрокристалла с альтернативной кристаллографической ориентацией. В процессе анализа экспериментальных результатов выявлено образование нитевидных пентагональных микрокристаллов с самоподобной структурой.

Одним из направлений исследований, связанных с методами создания новых материалов, является разработка и осуществление на практике методики управления внешней формой (габитусом) микро- и нанокристаллов (см., например, [1, 2]). Поскольку большинство подходов к решению указанной проблемы носит характер методов “проб и ошибок”, обнаружение новых экспериментальных фактов, характеризующихся повторяемостью и однозначно определенной методикой, обладает несомненной практической ценностью.

В работе [3] представлена методика, следуя которой была предпринята попытка блокирования роста внешних граней икосаэдрической малой частицы (плотнупакованные 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 качестве примера в таблице приведены значения поверхностной энергии различных граней кристаллов меди и серебра с заданными индексами Миллера).

Элемент	Поверхностная энергия грани кристалла с заданными индексами Миллера, мДж/м ²	
	$\{111\}$	$\{100\}$
Cu	926	1060
Ag	781	890

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. В качестве объекта исследования были выбраны микрокристаллы меди электролитического происхождения. 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 H_2SO_4 . Осаждение меди проводили в гальваностатическом режиме в течение времени $\tau \sim 2$ ч (при плотности тока $j = 5$ А/м² и температуре электролита ~ 20 °С). В качестве компоненты электролита, которая химически приводила бы к ингибированию роста граней $\{111\}$ при электроосаждении малых частиц меди, был выбран бромид калия (KBr). В экспериментах его концентрация изменялась от 0 до 0.5 г/л. В качестве подложки использовали механически полированную ($R_a = 0.1$ – 0.2 мкм) нержавеющей сталь с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов применяли сканирующую электронную микроскопию (SIGMA ZEISS).

При электроосаждении из стандартного сернокислого электролита меднения без ингибирующих добавок наблюдалось многообразие морфологических форм микрокристаллов меди. В том числе здесь присутствовали и нитевидные пентагональные микрокристаллы с одной осью симметрии пятого порядка

¹⁾ e-mail: kart2001@rambler.ru

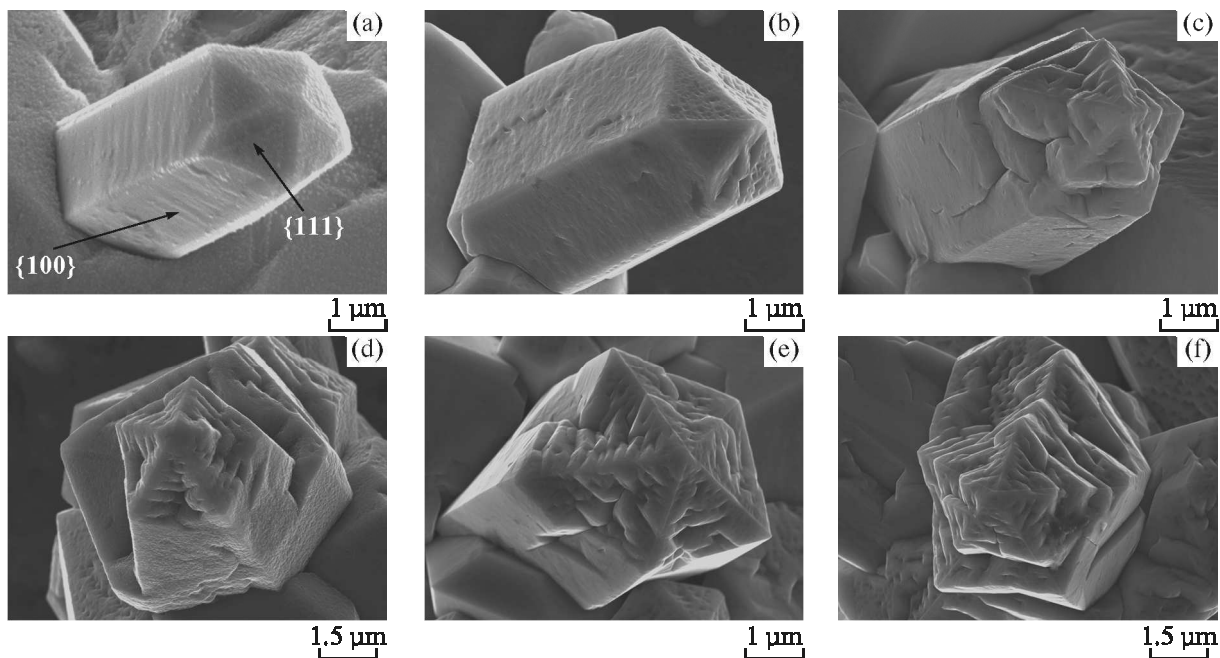


Рис. 1. – Морфология габитуса нитевидных пентагональных кристаллов с одной осью симметрии пятого порядка при концентрациях ингибитора КВг, введенного в стандартный сернокислый электролит меднения [г/л]: (а) – 0; (б) – 0.1; (с) – 0.3; (д) – 0.4; (е)–(ф) – 0.5

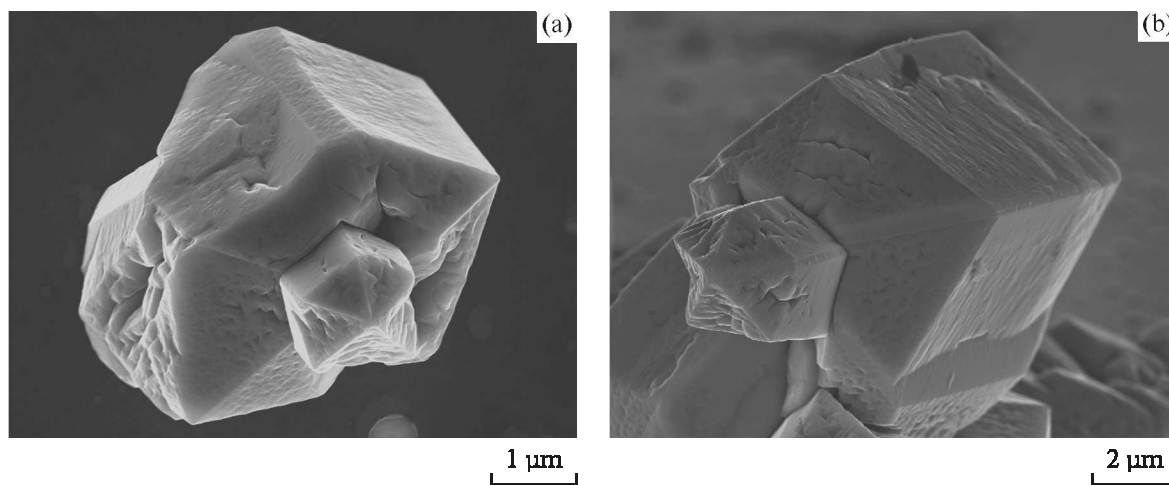


Рис. 2. – Рост самоподобных нитевидных пентагональных кристаллов при введении $C(\text{KBr}) = 0.1 \text{ г/л}$ в стандартный сернокислый электролит

(рис. 1а). Они 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 $\{100\}$, а грани пентагональной пирамиды на вершине такого микрокристалла - индексы $\{111\}$, т.е. они обладают минимальной поверхностной энергией (рис. 1а) [4]. При введении КВг следовало бы

ожидать формоизменения граней пентагональной пирамиды на вершине такого микрокристалла, в то время как формоизменения боковых граней происходить не должно.

На рис. 1б–ф представлена эволюция морфологии нитевидных пентагональных микрокристаллов меди при увеличении концентрации КВг, вводимого в стандартный сернокислый электролит. Как видно из рис. 1б–ф, введение в электролит добавки, инги-

бирующей рост низкоэнергетичных граней и осаждение меди, при одних и тех же значениях технологических параметров приводит к появлению ступенчатой структуры пентагональной пирамиды на вершине нитевидного микрокристалла. При этом высота ступенек уменьшается с увеличением концентрации бромида калия. Фактически рост грани $\{111\}$ прекращается, а вместо него инициируется рост граней типа $\{100\}$ (отдельные ступеньки параллельны и перпендикулярны боковым граням $\{100\}$ исходного пентагонального кристалла).

Интересен также следующий выявленный экспериментальный факт. При минимальной концентрации КВг на вершинах нитевидных пентагональных кристаллов инициируется рост вторичных нитевидных пентагональных кристаллов, которые имеют общую ось дисклинации с исходным кристаллом (рис. 2). Формирование ступенчатой структуры пентагональной пирамиды на вершине нитевидного пентагонального кристалла при увеличении кон-

центрации КВг в представленном контексте можно трактовать как увеличение числа самоподобных нитевидных пентагональных кристаллов. Возникновение представленных самоподобных структур в процессе эволюции микрокристаллов с пентагональной симметрией в литературе ранее не упоминалось.

Представленные экспериментальные результаты подтверждают возможность формоизменения габитуса микрокристаллов электролитического происхождения посредством управляемого изменения технологических параметров электроосаждения.

-
1. Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, and A.P. Alivisatos, *Journal of American Chemical Society* **128**, 12671 (2009).
 2. M. L. Personick, M. R. Langille, J. Zhang, and C. A. Mirkin, *NanoLetters*, **11**, 3394 (2011).
 3. И. С. Ясников, *Физика твердого тела* **53**, 1815 (2011).
 4. V. G. Gryaznov, J. Heidenreich, A. M. Kaprelov et al., *Crystal Research and Technology* **34**, 1091 (1999).