ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА НИТЕВИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА

© 2017

К.К. Абдугаффарова, инженер НИО-5 Научно-исследовательского института прогрессивных технологий *М.В. Дорогов*, кандидат физико-математических наук,

доцент кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Э.Х. Айфантис, PhD,

заведующий отделом НИО-5 Научно-исследовательского института прогрессивных технологий Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: электроосаждение серебра; нитевидные микрокристаллы; морфология; пентагональная симметрия; несплошности структуры.

Аннотация: В последнее время большое внимание уделяется синтезу и изучению характеристик металлических нано- и микрочастиц (в том числе благородных), ввиду особых свойств, связанных с размерными эффектами таких частиц. В то же время доказано, что особые свойства проявляются не только в частицах нанодиапазона, но и в частицах с определенной формой или в материалах с высокой плотностью дефектной структуры. Так, к примеру, важной характеристикой каталитических частиц является наличие наибольшего количества граней (111) как наиболее каталитически активных. К перспективным задачам относится получение материалов с новыми и/или улучшенными физико-химическими свойствами, которые имеют широкую практическую значимость.

Ранее были получены одномерные металлические структуры с диаметром от нескольких нанометров до нескольких микрон с длиной, порой достигающей несколько миллиметров на металлических покрытиях. Статья посвящена анализу экспериментальных фактов, связанных с особенностями морфологии и роста нитевидных микрокристаллов (НМК) серебра, полученных методом электроосаждения. Электроосаждение осуществляли по двухэлектродной схеме. Исследование морфологии полученных микрокристаллов серебра проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии JEOL JCM6000.

Выявлен диапазон плотности тока, при котором получаются нитевидные микрокристаллы серебра. Показаны такие особенности роста серебряных НМК, как закругленные вершины в виде крючка, пентагональная огранка, отсутствие заостренных вершин, трещин и несплошности. Также на серебряных нитевидных микрокристаллах наблюдаются ступени роста. Указаны возможные области применения, например в микроскопии в качестве кантилеверов, зондов, щупов.

введение

Важным в ряду ГЦК-металлов является серебро. На сегодняшний день серебро – весьма многообещающий материал для изучения. Связано это с многочисленными возможностями его практического применения. К примеру, наночастицы оксида серебра Ag₂O – достаточно известный материал, который хорошо зарекомендовал себя в области каталитического окисления [1], в качестве топливных [2] и фотогальванических элементов [3].

Известно, что серебряные нанопроволоки обладают оптической прозрачностью, хорошей электропроводностью и механической гибкостью; эти характеристики наиболее благоприятны для многих современных устройств, таких как сенсорные панели, светоизлучающие диоды, жидкокристаллические дисплеи, солнечные элементы и пр. [4–6]. В нитевидных кристаллах отмечается высокий модуль упругости и прочности, высокая температура плавления; в отличие от поликристаллических волокон, не могут идти процессы рекристаллизации, обычно вызывающие резкое падение прочности при высоких температурах [7].

Ввиду своих особенных свойств, наиболее интересны частицы серебра малой формы. Их можно получить различными способами, такими как: термическое разложение технически чистого серебра в атмосфере инертного газа [8–10], синтез частиц из растворов [11– 13], использование золь-гель методов [14], с помощью лазерной десорбции/ионизации [15], методом электроосаждения [16–17] и др. Ранее были получены серебряные микро- и наночастицы с различной морфологией: одномерные структуры в виде вискеров толщиной несколько нанометров до нескольких микрон в длину [18], нанокристаллы с пентагональной симметрий в виде икосаэдров [19] и декаэдров [20], крестообразные [21], в виде идеальных кубов [21] и др. Однако для разработки эффективной технологии получения той или иной структуры необходимо понимание их механизмов роста. Наиболее популярными механизмами роста нитевидных кристаллов являются: дислокационный механизм, теории рекристаллизации, механизм внешних напряжений, механизм внутренних напряжений, дислокационный механизм, механизм пар – жидкость – кристалл.

Так как свойства и, следовательно, область применения сильно зависят от морфологии и размера частиц, то важной проблемой становится выявление закономерностей и технологических режимов получения частиц с заданной формой и структурой. Наиболее предпочтительным методом получения частиц является электроосаждение. Известно, что строение, форма и размер ГЦК-кристаллов определяются особенностью процессов тепло- и массообмена, протекающих в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов [22]. Процесс электроосаждения можно контролировать, варьируя ряд технологических параметров (плотность тока, перенапряжение на катоде, время осаждения и пр.), в результате получая частицы необходимой формы. К преимуществам процесса электроосаждения относится простота технологии, требующей низких денежных и временных затрат.

Цель работы – выявление влияния параметров электроосаждения на морфологию микрокристаллов серебра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Электроосаждение проводили на потенциостате Elins типа ПИ-50-Рго с использованием специального программного обеспечения. Для осаждения серебра использовали гальваностатический (плотность тока j=2-50 A/m²) и потенциостатический (перенапряжение $\eta=40-100$ мВ) режимы по двухэлектродной схеме. В качестве подложки была выбрана механически полированная нержавеющая сталь 12X18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана, размерами 10×8 мм. Анод выполнен в форме пластины $20 \times 5 \times 40$ мм из серебра марки Ср99.9. Электролит содержал 35 г/л азотнокислого серебра AgNO₃, 150 г/л сернокислого аммония (NH₄)₂SO₄. Реактивы использовали марки ч. д. а.

Исследование особенностей морфологии полученных микрокристаллов серебра проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе [16] по осаждению серебра из раствора азотнокислого серебряного электролита на подложку из нержавеющей стали показано, что при плотностях тока $j=10-20 \text{ A/m}^2$ происходит образование нитевидных микрокристаллов, выросших по слоевому механизму. Исходя из этих данных, нами был выбран гальваностатический режим электроосаждения и исследован диапазон токов $j=2-44 \text{ A/m}^2$ с шагом 2 A/m².

На рис. 1 показаны серебряные покрытия и нитевидные микрокристаллы, полученные при электроосаждении в гальваностатическом режиме. При плотности тока в диапазоне 2-8 A/m² со временем осаждения от 2 до 4 ч образование нитевидных структур не было обнаружено, в то же время вся поверхность подложки покрывается плотной пленкой ГЦК-кристаллов (рис. 1 а).

При плотности тока j=10 А/м² и времени осаждения 2 ч большая часть подложки зарастает кристаллами с образованием сплошного покрытия, однако в отдельных участках наблюдаются «выбросы» в виде нитевидных кристаллов толщиной не более 80 мкм и длиной несколько сотен мкм (рис. 1 б).



Рис. 1. Серебряные покрытия и нитевидные микрокристаллы, полученные при электроосаждении в гальваностатическом режиме: $a - j=2 A/M^2 u t=3,5 u;$ $\delta - j=10 A/M^2 u t=2 u; s - j=20 A/M^2 u t=4 u; r - j=24 A/M^2 u t=3 u; d - j=26 A/M^2 u t=3 u;$ $e, w - j=40 A/M^2 u t=1,5 u; 3 - j=38 A/M^2 u t=1,5 u; u - j=36 A/M^2 u t=1,5 u$

С повышением плотности тока до *j*=20–26 А/м² количество «выбросов» в виде нитевидных кристаллов в образце повышается (рис. 1 в, 1 г, 1 д) и наблюдается пентагональная огранка.

При дальнейшем повышении плотности тока до j=32-42 А/м² происходит образование «леса» нитевидных кристаллов (рис. 1 е, 1 ж, 1 з, 1 и). Длина некоторых кристаллов достигает 1,5 мм при средней толщине 100 мкм.

Общим для всех нитевидных микрокристаллов является наличие заостренной вершины и ступеней роста, что свидетельствует об осевом (спиральном) или слоевом механизме роста.

К особенностям некоторых кристаллов можно отнести: отверстия/полости (рис. 2 а, 2 б), трещины и несплошности вдоль кристалла (рис. 2 в, 2 г), отсутствие заостренного конца (рис. 2 д), закругления кончика в виде крючка (рис. 2 е, 2 ж), пентагональную огранку (рис. 2 з, 2 и).

При плотностях тока выше j=44 A/м² и времени осаждения более 1 ч в процессе электроосаждения про-

исходило отслоение кристаллов от подложки в электролит с последующим выпадением в осадок.

В гальваностатическом режиме при росте частиц на подложке увеличивается площадь поверхности, из-за чего локальная плотность тока изменяется, а значит, изменяется локальная скорость массопереноса. В потенциостатическом же режиме при увеличении поверхностной площади происходит изменение тока, но локальная плотность тока остается постоянной, как и скорость роста. Естественно, кинетика роста в гальваностатическом и потенциостатическом режимах разная. Однако подобные структуры нами были получены и в потенциостатическом режиме (рис. 3), причем диапазон, при котором растут такие кристаллы, довольно узкий: η=55-75 мВ и t=2-3 ч. Экспериментально показано, что максимальное количество нитевидных кристаллов, полученных в потенциостатическом режиме, оказалось примерно таким, как в гальваностатическом режиме с плотностью тока до 10 A/м², т. е. значительно меньше, чем при плотности тока в районе *j*=35-40 А/м². При этом значительно большая часть кристаллов отчетливо имеет пентагональную симметрию.



Рис. 2. Особенности в нитевидных микрокристаллах, сформировавшихся при электроосаждении серебра в гальваностатическом режиме: $a, \ 6-j=36 \ A/m^2 \ u \ t=1,5 \ y; \ 6-\partial - j=32 \ A/m^2 \ u \ t=3 \ y;$ $e-\varkappa - j=26 \ A/m^2 \ u \ t=3 \ y; \ 3-j=38 \ A/m^2 \ u \ t=1,5 \ y; \ u - j=42 \ A/m^2 \ u \ t=1 \ y$



Рис. 3. Особенности в нитевидных микрокристаллах, сформировавшихся при электроосаждении серебра в потенциостатическом режиме: η=60 мВ и t=2 ч

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

По результатам исследования можно рекомендовать следующий режим получения серебряных нитевидных микрокристаллов на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытия из нитрида титана: электроосаждение в гальваностатическом режиме с плотностью тока j=36-40 A/m² и временем осаждения t=1,5 ч.

К особенностям серебряных нитевидных микрокристаллов можно отнести: отверстия, трещины и несплошности вдоль кристалла, отсутствие заостренного конца, закругления кончика в виде крючка, пентагональную огранку.

Предполагаемый механизм роста серебряных нитевидных микрокристаллов – осевой (спиральный) или слоевой, на что указывают наблюдаемые ступени роста.

Полученные структуры могут являться затравкой для создания материалов с экстремально высокой плотностью дефектной структуры, которая будет задавать уникальные свойства в микро- и наномасштабе, а также могут послужить для выращивания уже готовых изделий в виде щупов, игл, кантилеверов, крючков и пр.

С физической точки зрения подобные материалы являются интересными объектами для исследования их поведения в температурных полях и при механических нагружениях. Наличие высокоэнергетических дефектов: дисклинаций, оборванных границ, множества двойников – приводит к изменению свойств материалов, что является актуальной темой в механохимии и становится предметом дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», договор № 14.Z50.31.0039.

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang W., Zhao Q, Dong J., Li J. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting // International journal of hydrogen energy. 2011. Vol. 36. № 13. P. 7374–7380.
- Sanli E., Uysal B.Z., Aksu M.L. The oxidation of NaBH₄ on electrochemically treated silver electrodes //

International journal of hydrogen energy. 2008. Vol. 33. № 8. P. 2097–2104.

- 3. Ida Y., Watase S., Shinagawa T., Watanabe M., Chigane M., Inaba M., Tasaka A., Izaki M. Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver (I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid // Chemistry of Materials. 2008. Vol. 20. № 4. P. 1254–1256.
- Langley D., Giusti G., Mayousse C., Celle C., Bellet D., Simonat J.P. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. № 45. P. 452001.
- Sannicolo T., Lagrange M., Cabos A., Celle C., Simonato J.-P., Bellet D. Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review // Small. 2016. Vol. 12. № 44. P. 6052–6075.
- Liu C.-H., Yu X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6. № 1. P. X1–8.
- Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 60. № 1. P. 208–237.
- Reinhard D., Hall B.D., Ugarte R. Structures of free ultrafine silver particles, studied by electron diffraction: observation of large icosahedra // Atoms, molecules and clusters. 1993. № 26. P. 76–78.
- Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra // Physical review B: condensed matter and materials physics. 2001. Vol. 63. № 15. P. 1554081–1554810.
- 10. Grocholl L., Wang J., Gillan E.G. Synthesis of submicron silver and silver sulfide particles via solvothermal silver azide decomposition // Materials research bulletin. 2003. Vol. 38. № 2. P. 213–220.
- Zhang Q., Lee J.Y., Xie J. Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation // ACS NANO. 2009. Vol. 3. № 1. P. 139–148.
- Baletto F., Ferrando R. Island adsorption and adatom diffusion on 3D non-crystalline silver nanoclusters // Elsevier Science Publishing Company. 2001. Vol. 490. № 3. P. 361–375.
- Tsuji M., Kumagae H., Hikino S., Yoon S.H., Ogino M., Matsuo R., Kim T. Stepwise growth of decahedral and icosahedral silver nanocrystals in DMF // Crystal growth and design. 2010. Vol. 10. № 1. P. 296–301.

- 14. Бутенко А.Н., Семченко Г.Д., Русинов А.И., Рябков Ю.И. Золь-гель процесс при разработке алюмосиликатного носителя серебряного катализатора // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 1-2. С. 23–30.
- 15. Rashidzadeh H., Guo B. Generation of large gas-phase silver cluster ions by laser desorption/ionization of silver-containing salts // Chemical physics letters. 1999. Vol. 310. № 5-6. P. 466–470.
- 16. Ясников И.С., Цыбускина И.И. Морфологические особенности строения микрокристаллов серебра электролитического происхождения // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 11. С. 130–133.
- 17. Викарчук А.А. Нанообъекты, наноматериалы и микроизделия из них, полученные методом электроосаждения металла // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2009. № 1. С. 7–15.
- Umalas M., Vlassov S., Polyakov B., Dorogin L.M., Saar R., Kink I., Lõhmus R., Lõhmus A., Romanov A.E. Electron beam induced growth of silver nanowhiskers // Journal of Crystal Growth. 2015. Vol. 410. P. 63–68.
- 19. Silly F., Castell M.R. Growth of Ag icosahedral nanocrystals on a SrTiO₃(001) support // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. № 21. P. 1–3.
- 20. Lan Y.K., Su C.H., Sun W.H., Su A.C. Nucleation of decahedral Ag nanocrystals // RSC Advances. 2014. Vol. 4. № 4. P. 13768–13773.
- 21. Mettel G., Siddhanta S., Narayana C., Kulkarni G.U. Nanocrystalline Ag microflowers as a versatile SERS Platform // RSC Advances. 2014. Vol. 6. № 13. P. 7480– 7488.
- 22. Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Тольятти: ТГУ, 2006. 206 с.

REFERENCES

- Wang W., Zhao Q, Dong J., Li J. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting. *International journal of hydrogen energy*, 2011, vol. 36, no. 13, pp. 7374–7380.
- Sanli E., Uysal B.Z., Aksu M.L. The oxidation of NaBH₄ on electrochemically treated silver electrodes. *International journal of hydrogen energy*, 2008, vol. 33, no. 8, pp. 2097–2104.
- Ida Y., Watase S., Shinagawa T., Watanabe M., Chigane M., Inaba M., Tasaka A., Izaki M. Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver (I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, no. 4, pp. 1254–1256.
- Langley D., Giusti G., Mayousse C., Celle C., Bellet D., Simonat J.P. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 45, p. 452001.
- Sannicolo T., Lagrange M., Cabos A., Celle C., Simonato J.-P., Bellet D. Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review. *Small*, 2016, vol. 12, no. 44, pp. 6052–6075.
- Liu C.-H., Yu X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. X1–8.
- 7. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: synthesis, charac-

terization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 60, no. 1, pp. 208–237.

- 8. Reinhard D., Hall B.D., Ugarte R. Structures of free ultrafine silver particles, studied by electron diffraction: observation of large icosahedra. *Atoms, molecules and clusters*, 1993, no. 26, pp. 76–78.
- Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra. *Physical review B: condensed matter and materials physics*, 2001, vol. 63, no. 15, pp. 1554081–1554810.
- 10. Grocholl L., Wang J., Gillan E.G. Synthesis of submicron silver and silver sulfide particles via solvothermal silver azide decomposition. *Materials research bulletin*, 2003, vol. 38, no. 2, pp. 213–220.
- 11. Zhang Q., Lee J.Y., Xie J. Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation. *ACS NANO*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 139–148.
- Baletto F., Ferrando R. Island adsorption and adatom diffusion on 3D non-crystalline silver nanoclusters. *Elsevier Science Publishing Company*, 2001, vol. 490, no. 3, pp. 361–375.
- Tsuji M., Kumagae H., Hikino S., Yoon S.H., Ogino M., Matsuo R., Kim T. Stepwise growth of decahedral and icosahedral silver nanocrystals in DMF. *Crystal growth* and design, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 296–301.
- Butenko A.N., Semchenko G.D., Rusinov A.I., Ryabkov Yu.I. Zol-gel process at development of silicaalumina transmitter of silver catalyst. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2011, no. 1-2, pp. 23–30.
- Rashidzadeh H., Guo B. Generation of large gas-phase silver cluster ions by laser desorption/ionization of silver-containing salts. *Chemical physics letters*, 1999, vol. 310, no. 5-6, pp. 466–470.
- Yasnikov I.S., Tsybuskina I.I. Morphology of silver single crystals obtained by electrodeposition. *Technical Physics. The Russian journal of applied physics*, 2008, vol. 53, no. 11, pp. 1515–1518.
- 17. Vikarchuk A.A. Nanoobjects, nanomaterials and microproducts based on them, made by the method of electrodeposition of a metal. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 1, pp. 7–15.
- Umalas M., Vlassov S., Polyakov B., Dorogin L.M., Saar R., Kink I., Lõhmus R., Lõhmus A., Romanov A.E. Electron beam induced growth of silver nanowhiskers. *Journal of Crystal Growth*, 2015, vol. 410, pp. 63–68.
- 19. Silly F., Castell M.R. Growth of Ag icosahedral nanocrystals on a SrTiO₃(001) support. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, no. 21, pp. 1–3.
- Lan Y.K., Su C.H., Sun W.H., Su A.C. Nucleation of decahedral Ag nanocrystals. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, no. 4, pp. 13768–13773.
- Mettel G., Siddhanta S., Narayana C., Kulkarni G.U. Nanocrystalline Ag microflowers as a versatile SERS Platform. *RSC Advances*, 2014, vol. 6, no. 13, pp. 7480–7488.
- 22. Vikarchuk A.A., Yasnikov I.S. *Strukturoobrazovanie* v nanochastitsakh i mikrokristallakh s pentagonalnoy simmetriey, formiruyushchikhsya pri elektrokristallizatsii metallov [Structurization in nanoparticles and microcrystals with pentagonal symmetry formed during electrocrystallization metals]. Togliatti, TGU Publ., 2006. 206 p.

FEATURES OF FORMATION AND GROWTH OF THE NEDLE-LIKE MICROSCRYSTALS IN THE SILVER ELECTRODEPOSITION PROCESS

K.K. Abdugaffarova, engineer of Research Department NIO-5, Research Institute of Progressive Technologies *M.V. Dorogov*, PhD (Physics and Mathematics),

associate professor of Chair "Nanotechnologies, materials science and mechanics"

E.C. Aifantis, PhD, Head of Research Department NIO-5, Research Institute of Progressive Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: silver electrodeposition; needle-like; morphology; pentagonal symmetry; structure discontinuity.

Abstract: Recently, much attention is paid to the synthesis and the study of characteristics of metal nano- and microparticles (including noble ones) since they have specific properties associated with the size effect of such particles. At the same time, it is proved that the specific properties are manifested both in the nanoscale particles and in the particles of a definite form or in the materials with the high density of the defect structure. For instance, an important characteristic of catalytic particles is the existence of the maximal number of planes (111) as the most catalytically active. The producing of the materials with new and/or improved physical-and-chemical properties having wide practical significance is the longterm objective. Formerly, one-dimensional metallic structures with the diameter from several nanometers to several microns, the length of which achieved several millimeters were obtained on the metallic coatings. This paper covers the analysis of the experimental facts associated with the features of the morphology and the growth of silver needle-like microcrystals produced using the electrodeposition method. The electrodeposition was carried out according to the two-electrode scheme. The morphology of the produced silver microcrystals was studied by the scanning electron microscopy JEOL JCM6000. The authors determined the range of electric current density at which the silver needle-like microcrystals are produced and specified such features of silver needle-like microcrystals growth as the round tips in the form of a hook, pentagonal facet, the absence of sharp tips, cracks, and discontinuities. Moreover, on the silver needle-like microcrystals, the growth steps are observed. The authors specified possible areas of application, for example, in microscopy, as the cantilevers and probes.