

АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ДЕНДРИТОВ МЕДИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А. А. Плясункова¹, Е. В. Шматок², И. А. Врублевский²

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Представлены результаты анализа основных закономерностей формирования пленочных дендритных структур меди методом электрокристаллизации. Показано, что дендритный рост обусловлен совместным действием диффузионных ограничений, приводящих к неустойчивости плоского фронта роста и ускоренному осаждению на выступах, и кристаллографической анизотропии, направляющей рост ветвей вдоль осей $\langle 110 \rangle$. Данные анализа свидетельствуют, что характерный угол ветвления $\varphi = (55 \pm 6)^\circ$. Полученные результаты важны для управляемого синтеза медных наноструктур с развитой поверхностью для применения в электрохимических устройствах хранения энергии.

Ключевые слова: дендриты меди, электрокристаллизация, морфология, дендритный рост, угол ветвления.

ANALYSIS OF THE REGULARITIES OF THE FORMATION OF COPPER FILM DENDRITES BY THE ELECTROCRYSTALLIZATION METHOD

A. A. Pliasunkova¹, Y. V. Shmatok², I. A. Vrublevsky²

¹Belarusian State University, Minsk

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

This work presents an analysis of the formation mechanisms of thin-film copper dendrites obtained by electrocrystallization. It is shown that dendritic growth is caused by the combined action of diffusion limitations, leading to the instability of the flat growth front and accelerated deposition on protrusions, and crystallographic anisotropy, which directs branch growth along the $\langle 110 \rangle$ axes. The characteristic branching angle of $\varphi = (55 \pm 6)^\circ$ was measured. The obtained results are important for the targeted synthesis of copper nanostructures with a developed surface for application in electrochemical energy storage devices.

Keywords: copper dendrites, electrocrystallization, morphology, dendritic growth, branching angle.

Современные материаловедение и нанотехнологии демонстрируют устойчивый интерес к наноструктурам различной морфологии, поскольку их функциональные свойства в значительной степени определяются именно геометрией и развитостью поверхности [1]. Среди многообразия структур микро- и наноразмеров особое место занимают дендритные структуры, характеризующиеся большой удельной поверхностью и иерархическим строением. В частности, пленочные дендриты меди представляют собой перспективный материал для применения в суперконденсаторах, батареях благодаря сочетанию высокой электропроводности меди и развитой поверхности дендритов, обеспечивающей эффективный перенос заряда и большое число активных центров.

Пленки меди с дендритной структурой формируются в процессе электрокристаллизации при электрохимическом осаждении. Целью данной работы является анализ основных закономерностей роста и морфологии пленочных дендритов меди,

формируемых методом электрокристаллизации.

Дендриты меди представляют собой классическую иерархическую фракталоподобную структуру. Она состоит из первичного ствола, который является главной осью роста. От этого ствола под определенными углами ответвляются ветви первого порядка, которые, в свою очередь, служат основой для ветвей последующих порядков.

Одной из основных причин дендритного роста считается неоднородное осаждение ионов Cu^{2+} на поверхности растущего кристалла. Ионы преимущественно осаждаются на участках с повышенной энергией поверхности, таких как ребра, вершины и дефекты, что приводит к ускоренному росту этих зон по сравнению с плоскими гранями.

В условиях электролиза на формирование структуры дендритов также оказывает влияние особенности массопереноса. На начальной стадии, вблизи центров нуклеации на катоде, формируется зона, обедненная ионами Cu^{2+} . По мере роста зародышей, на выступах происходит усиление электрического поля и, как следствие, более интенсивный подвод ионов. Это приводит к «прорыву» зоны диффузионного обеднения именно на этих выступах, что обеспечивает их активный рост.

Важной морфологической особенностью, подтверждающей кристаллографическую обусловленность роста, является угол между основным стволом и боковыми ветвями. Экспериментально установлено, что этот угол является практически постоянным и составляет, согласно измерениям, $\varphi = (55 \pm 6)^\circ$ (рис. 1). Подобные результаты были получены в [2]. Данное значение следует из кристаллографии ГЦК-решетки меди и указывает на то, что как основной ствол, так и все ветви различного порядка растут в идентичных кристаллографических направлениях $\langle 110 \rangle$. Аналогичные результаты были получены в [3]. Результаты анализа этих данных показывают, что вся сложная архитектура дендрита формируется в строго выделенных направлениях, а его пространственная конфигурация (рост вверх и в стороны) является следствием конкурентного роста множества таких ориентированных ветвей в условиях диффузионных ограничений и градиентов концентрации.

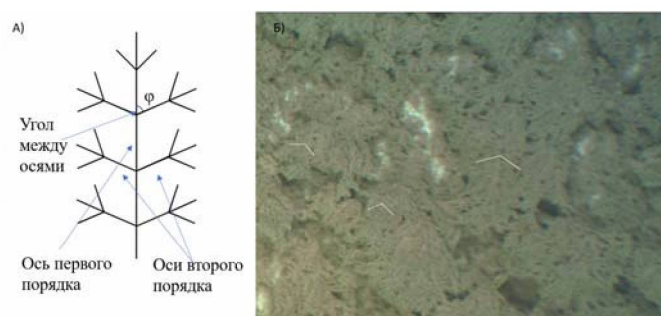


Рис. 1. Дендрит:
а – схематичное изображение дендрита;
б – оптическое фото дендритов

В работе проведен анализ основных закономерностей формирования пленочных дендритов меди методом электрокристаллизации при их электрохимическом осаждении. Показано, что основной причиной дендритного роста является эффект, сочетающий предпочтительный рост в направлениях $\langle 110 \rangle$ и диффузионные ограничения, приводящие к неустойчивости плоского фронта роста и «прорыву» зоны обеднения на выступах. Результаты анализа свидетельствуют, что иерархическая

морфология дендритов, характеризующаяся постоянным углом ветвления $\sim 60^\circ$, что является прямым следствием их кристаллической структуры.

Л и т е р а т у р а

1. H. Shen, F. Wang, Y. Ding and J. Yang. Electrodeposition Process for the Fabrication of Copper Dendrites Film with Stable Superhydrophobicity.
2. P. Wanga, D. Zhanga, R. Qiu. Extreme wettability due to dendritic copper nanostructure via electrodeposition.
3. J. Xue, W. Liang, X. Liu, Q. Shenb and B. Xu. Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu₂O crystals.