

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.357.7:621.359.3

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

ГРНТИ 55.22.19+61.31.59

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК МЕДИ С РАЗВИТОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Муратова Е. Н.¹, Врублевский И. А.², Тучковский А. К.², Лушпа Н. В.², Ковалева О. А.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия)

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(Минск, Республика Беларусь)

Аннотация Представлены результаты исследований морфологии поверхности и состава покрытий из меди, полученных методом электроосаждения при высоких плотностях тока. Показано, что у медных осадков наблюдается пирамидальный рост кристаллов с образованием кристаллических агрегатов с четкими гранями. При этом кристаллы характеризовались однородной формой по всей площади поверхности образцов. Повышение плотности тока и, соответственно, перенапряжения приводит к увеличению количества зародышей кристаллов, что вызывает образование больших кристаллических агрегатов из-за слияния соседних кристаллов. Условия электроосаждения, при больших плотностях тока, позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм образования зародышей и рост кристаллов меди. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

Ключевые слова: электроосаждение, медные покрытия, перенапряжение, микрокристаллическая структура, морфология поверхности

Для цитирования: Муратова Е. Н., Врублевский И. А., Тучковский А. К., Лушпа Н. В., Ковалева О. А. Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 357-364. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

Research Article

PREPARATION OF COPPER FILMS WITH DEVELOPED SURFACE MORPHOLOGY AND MICROCRYSTALLINE STRUCTURE AT HIGH CURRENT DENSITIES

Muratova E. N.¹, Vrublevsky I. A.², Tuchkovsky A. K.², Lushpa N. V.², Kovaleva O.A.²

¹Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Saint Petersburg, Russia)

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Belarus)

Abstract The results of studies of surface morphology and composition of copper coatings obtained by electrodeposition at high current densities are presented. It is shown that the copper deposits have a pyramidal growth of crystals with the formation of crystalline aggregates with distinct edges. Thus, the crystals were characterized by a homogeneous form over the entire surface area of the samples. Increasing the current density and, accordingly, overvoltage leads to an increase of the number of crystal nuclei, that causes formation of large crystalline aggregates due to the fusion of neighboring crystals. Electrodeposition conditions at high current densities make it possible to control the values of electrochemical and diffusion factors as well as the mechanism of nucleation and growth of copper crystals. The results obtained indicate

that by varying the conditions of electrolysis, it is possible to obtain copper deposits with a specific microcrystalline structure.

Keywords: electrodeposition, copper coatings, overvoltage, microcrystalline structure, surface morphology

For citation: Muratova E. N., Vrublevsky I. A., Tuchkovsky A. K., Lushpa N. V., Kovaleva O.A. Preparation of copper films with developed surface morphology and microcrystalline structure at high current densities // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 357-364. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).357-364

Введение

Тонкие пленки, полученные методом электроосаждения, благодаря своим особым физическим, механическим и химическим свойствам, которые существенно отличаются от свойств в массивном состоянии, привлекают все большее внимание исследователей. В настоящее время такие пленки находят применение в качестве антикоррозионных покрытий и покрытий с высокой прочностью, в перспективных материалах для аккумуляторов, солнечных элементов, контактных материалов и бессвинцовых припоях [1-6]. Среди всех возможных методов получения, электроосаждение меди является самым простым и недорогим методом, который также нетоксичный и безвредный для окружающей среды. Медные покрытия можно наносить электроосаждением из ряда стандартных ванн (цианидные и нецианидные электролиты, такие как сульфатный, фосфатный или хлоридный электролит) и на различные проводящие подложки (сталь, медь, алюминий, и др.) [7]. В данной работе объектом исследования выбраны клеточные популяции печени белых лабораторных мышей, на фоне индуцированного ареста клеточного цикла и применения сенолитического препарата [11].

Результаты исследований, представленные в литературе, показывают, что активные центры в электроосажденных пленках могут различаться не только морфологией покрытий, но и равновесными формами кристаллов с гранями определенной плоскости, таких как, например, (100), (110) или (111) [3, 8]. Также установлено, что форма кристаллов в электроосажденных пленках может контролировать их электрохимические и трибологические свойства. Различные грани кристалла имеют разную поверхностную энергию, которая влияет на каталитические свойства, микрошероховатость и другие. Управляя структурой, формой кристаллов и поверхностной энергией электроосажденного медного покрытия можно улучшать механические свойства меди без изменения ее электрических свойств.

Целью работы являлось изучение влияния режимов электроосаждения при высокой плотности тока и перенапряжении на рост кристаллов и морфологию поверхности пленок электроосажденной меди.

Экспериментальная часть

В работе получение пленок меди с развитой морфологией поверхности базировалось на процессе гальванического осаждения меди. На медной фольге

толщиной 0,2 мм методом гальванического осаждения получали пленки меди толщиной 10 и 100 мкм. Для осаждения меди использовалась 3-х электродная ячейка, которая включала два анода и один катод. Плотность тока выбирали в диапазоне от 10 до 20 А·дм⁻². Состав электролита для осаждения меди: серная кислота – 150 г·л⁻¹, CuSO₄ – 50 г·л⁻¹. Для проведения процесса при высоких плотностях тока использовались неокисляемые (непассивируемые) аноды. Чтобы улучшить равномерность осаждения меди в электрохимической ванне использовалось механическое перемещение катода вдоль анода.

Для изучения морфологии электроосажденных покрытий меди применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ микроскоп MIRA). Определение химического состава проводилось с использованием EDX анализа (приставка EDX X-act рентгеноспектрального микроанализатора к СЭМ MIRA).

Экспериментальная часть

При осаждении покрытий из сульфатного электролита у медных осадков, полученных при плотностях тока 10 А/дм² наблюдался пирамидальный рост кристаллов с образованием кристаллических агрегатов с четкими гранями [1]. В этих режимах электроосаждения происходил рост размеров кристаллов. При этом сами кристаллы характеризовались однородной формой по всей площади поверхности, что указывает на упорядочение процесса их роста при образовании покрытия (рисунки 1 а, б).

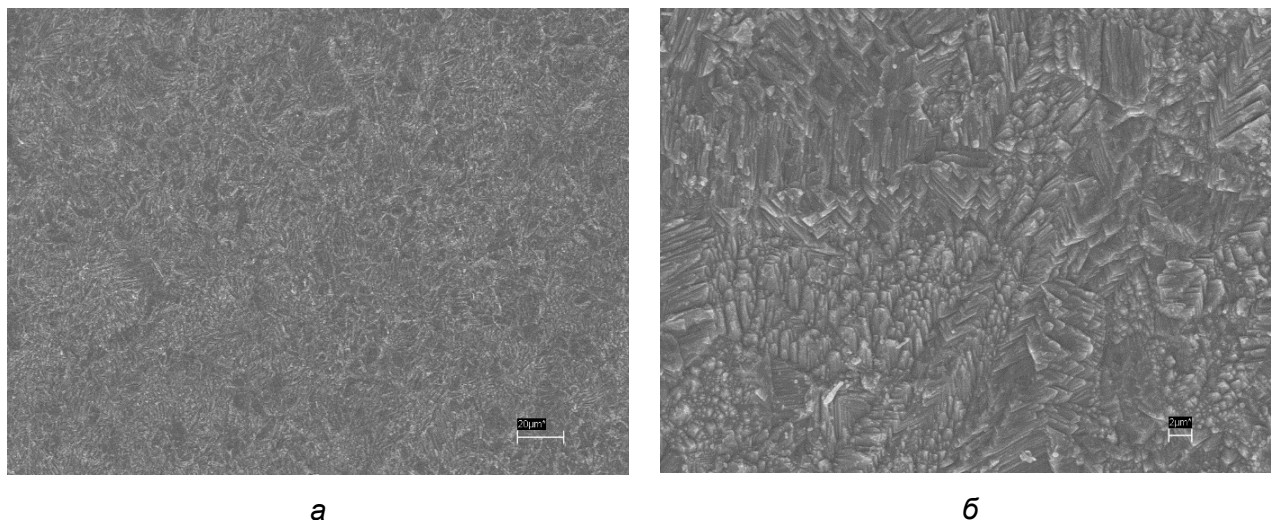


Рисунок 1. Морфология поверхности покрытий электроосажденной меди полученных при плотности тока 10 А /дм² для увеличения 1000 (а) и 5000 (б) крат

Поверхность медного осадка представляет собой ряд плоских кристаллических агрегатов идентичных размеров, что способствовало снижению шероховатости поверхности, повышению пластичности и прочности полученного покрытия (рисунок 1 б). Химический анализ состава полученных покрытий

проводился с помощью EDX анализа. Как можно видеть, на EDX спектре исследуемого образца присутствуют только линии, соответствующие меди (рисунок 2).

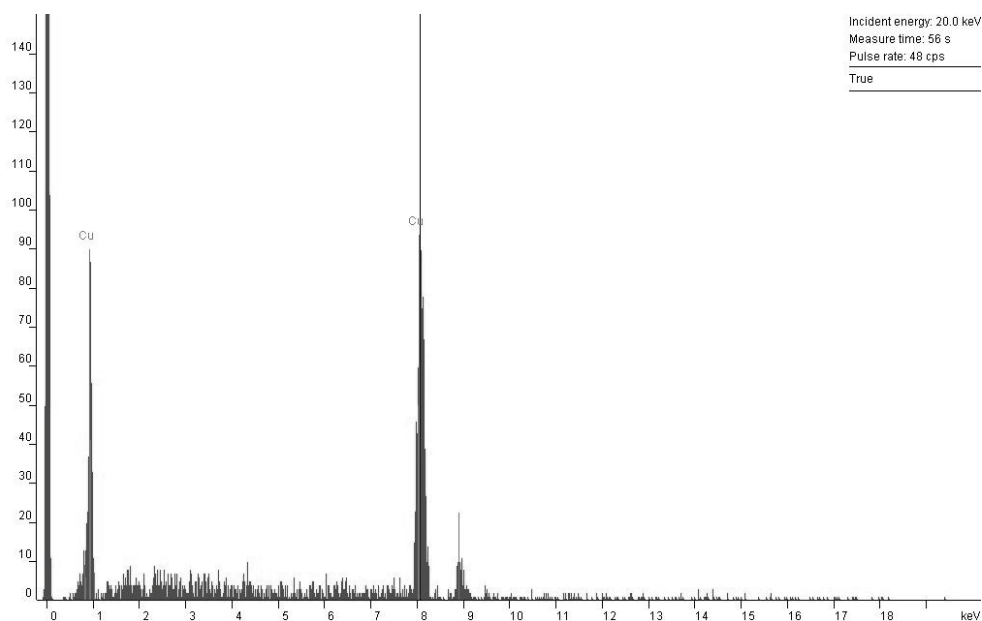
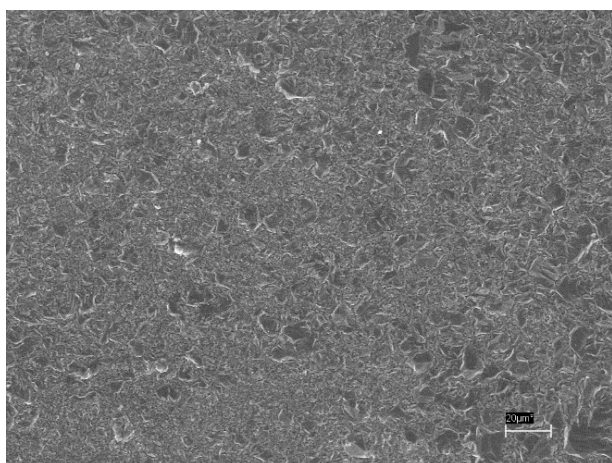
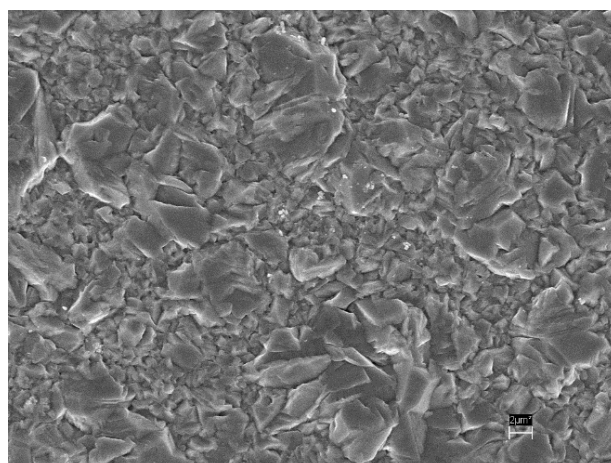


Рисунок 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа покрытия полученного при плотности тока 10 A/дм^2

В случае возрастания перенапряжения (повышение плотности тока) должно увеличиваться количество зародышей, приводящих к росту большого количества кристаллов. На микроснимках морфологии поверхности можно видеть, что в отдельных местах заметны большие агрегаты, которые могли образоваться в результате слияния соседних кристаллов (рисунки 3 а, б). Изучение этих покрытий показало, что они состояли из однородных равномерно распределенных кристаллов по поверхности электроосажденного покрытия меди (рисунок 3 б).



а



б

Рисунок 3. Морфология поверхности покрытий электроосажденной меди полученных при плотности тока 20 A/дм^2 для увеличения 1000 (а) и 5000 (б) крат

Как показано в литературе, при электроосаждении меди при низких перенапряжениях, энергетически предпочтительным является образование двухмерного или трехмерного зародыша с некристаллической структурой [9, 10]. Такие небольшие частицы обладают большей устойчивостью, чем обычные кристаллические зародыши, и энергетически выгодной для них является сферическая форма. Развитие процессов зарождения и роста, сопровождающееся изменением потенциала катода во времени, которое приводит к образованию на активных центрах устойчивых зародышей и их росту за счет накопившихся адатомов и присоединения к растущим кластерам разрядившихся атомов металла. Изменение концентрации адатомов ведет к изменению перенапряжения, величина которого определяет процесс образования новых зародышей [9].

Очевидно, что условия электроосаждения при больших плотностях тока позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм зарождения и образования кристаллов меди, и, следовательно, морфологию роста электроосажденных покрытий. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

На поверхности осадка меди образовывались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями кристаллов (рисунок 1 б). Морфологические элементы таких покрытий состояли из отдельных микрокристаллов меди. Образование таких покрытий, вероятно, связано с переходом к стационарному характеру электрохимического процесса, что обеспечивает синхронизацию отдельных стадий при осаждении меди.

Известно, что скорость роста зародышей зерен прямо пропорциональна перенапряжению и плотности тока (потоку атомов при осаждении). Как результат, морфология поверхности растущей пленки может варьироваться от плоского непрерывного роста при малых плотностях тока до роста в виде террасы при высоких плотностях тока. Анализ микроснимков показывает наличие двойных террас из микрокристаллов меди на поверхности электроосажденных пленок. Двойные границы образуются в нормальных зернах из-за напряжения растяжения и выдавливания близлежащих зерен. Такие зерна в дальнейшем раскрываются в определенной плоскости кристалла, как на верхней, так и на боковой поверхности вследствие своей низкой поверхностной энергии. В дальнейшем эти зерна будут вести себя как матрица зерен в последующем процессе роста террасы. Большой поток из-за диффузии атомов приводит к одновременному росту нескольких двойных террас.

Заключение

Показано, что условия электроосаждения при больших плотностях тока позволяют контролировать значения электрохимических и диффузионных факторов, а также механизм зарождения и образования кристаллов меди, и, следовательно, морфологию роста электроосажденных покрытий.

На поверхности осадка меди образовывались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями кристаллов. Образование таких покрытий, вероятно, связано с переходом к стационарному характеру электрохимического процесса, что обеспечивает синхронизацию отдельных стадий при осаждении меди. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет варьирования условий электролиза возможно получение осадков меди, обладающих специфической микрокристаллической структурой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что путем выбора оптимального состава электролита и режимов электроосаждения можно получать покрытия с новыми свойствами, что значительно расширяет область применения гальванических покрытий из меди, а также позволяет разрабатывать и применять более эффективные технологические процессы их электроосаждения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>.

Список литературы

1. Martins J. I., Nunes M. C. On the kinetics of copper electroless plating with hypophosphite reductant // *Surface Engineering*. 2016. 32(5). 363-371. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000066
2. Sharma A., Bhattacharya S., Das S., Das K. A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure Tin coatings // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014. 45(10). 4610-4622. DOI: 10.1007/s11661-014-2389-8
3. Mallik M., Mitra A., Sengupta S., Das K., Ghish P. N., Das S. Effect of current density on the nucleation and growth of crystal facets during pulse electrodeposition of Sn–Cu lead-free solder // *Crystal Growth and Design*. 2014. 14(12). 6542-6549. DOI: 10.1021/cg501440a
4. Zhao X., Lu C., Tieu A., Pei L., Zhang L., Cheng K., Huang M. Strengthening mechanisms and dislocation processes in textured nanotwinned copper // *Materials Science and Engineering A*. 2016. 676. 474-486. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.127
5. Standish T., Chen J., Jacklin R., Jakupi P., Pamamurthy S., Zagidulin D., Keech P. G., Shoesmith D. W. Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions // *Electrochimica Acta*. 2016. 211. 331-342. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.135
6. Augustin A., Huilgol P., Udupa K. R., Bhat U. Effect of current density during electrodeposition on microstructure and hardness of textured Cu coating in the application of

antimicrobial Al touch surface // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. 63. 352-360. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.013

7. Lai C. S., Hu X. X., Yau S., Dow W.-P., Lee Y.-L. Electrodeposition of copper on an Au(111) electrode modified with mercaptoacetic acid in sulfuric acid // Electrochimica Acta. 2016. 203. 272-280. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.055

8. Stankic S., Cortes-Huerto R., Crivat N., Dtmaille D., Goniakowski J., Jupille J. Equilibrium shapes of supported silver clusters // Nanoscale. 2013. 5(6). 2448-2453. DOI: 10.1039/c3nr33896g

9. Vikarchyk A. A., Volenko A. P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure // Physics of the Solid State. 2005. 47(2). 352-356. DOI: 10.1134/1.1866418

10. Vikarchyk A. A., Volenko A. P., Volenko Y. D., Skidantnko V. I. Initial stage in Three-dimensional nucleation of pentagonal crystals // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. 41(9). 996-1000. DOI: 10.1007/s11175-005-0168-y

References

1. Martins J. I., Nunes M. C. On the kinetics of copper electroless plating with hypophosphite reductant // Surface Engineering. 2016. 32(5). 363-371. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000066

2. Sharma A., Bhattacharya S., Das S., Das K. A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure Tin coatings // Metallurgical and Materials Transactions A. 2014. 45(10). 4610-4622. DOI: 10.1007/s11661-014-2389-8

3. Mallik M., Mitra A., Sengupta S., Das K., Ghish P. N., Das S. Effect of current density on the nucleation and growth of crystal facets during pulse electrodeposition of Sn-Cu lead-free solder // Crystal Growth and Design. 2014. 14(12). 6542-6549. DOI: 10.1021/cg501440a

4. Zhao X., Lu C., Tieu A., Pei L., Zhang L., Cheng K., Huang M. Strengthening mechanisms and dislocation processes in textured nanotwinned copper // Materials Science and Engineering A. 2016. 676. 474-486. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.127

5. Standish T., Chen J., Jacklin R., Jakupi P., Pamamurthy S., Zagidulin D., Keech P. G., Shoesmith D. W. Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions // Electrochimica Acta. 2016. 211. 331-342. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.135

6. Augustin A., Huilgol P., Udupa K. R., Bhat U. Effect of current density during electrodeposition on microstructure and hardness of textured Cu coating in the application of antimicrobial Al touch surface // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2016. 63. 352-360. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.013

7. Lai C. S., Hu X. X., Yau S., Dow W.-P., Lee Y.-L. Electrodeposition of copper on an Au(111) electrode modified with mercaptoacetic acid in sulfuric acid // Electrochimica Acta. 2016. 203. 272-280. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.055

8. Stankic S., Cortes-Huerto R., Crivat N., Dtmaille D., Goniakowski J., Jupille J. Equilibrium shapes of supported silver clusters // Nanoscale. 2013. 5(6). 2448-2453. DOI: 10.1039/c3nr33896g

9. Vikarchyk A. A., Volenko A. P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure // Physics of the Solid State. 2005. 47(2). 352-356. DOI: 10.1134/1.1866418

10. Vikarchyk A. A., Volenko A. P., Volenko Y. D., Skidantnko V. I. Initial stage in Three-dimensional nucleation of pentagonal crystals // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. 41(9). 996-1000. DOI: 10.1007/s11175-005-0168-y

Информация об авторах

Муратова Екатерина Николаевна – кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Россия), ORCID: 0000-0002-4181-6669, SokolovaEkNik@yandex.ru

Врублевский Игорь Альфонсович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0000-0002-6796-8994, vrublevsky@bsuir.edu.by

Тучковский Александр Константинович – старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0009-0001-1432-6998, enmuratova@etu.ru

Лушпа Никита Васильевич – научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0000-0002-8224-1697, lushpa@bsuir.by

Ковалева Ольга Андреевна – аспирант, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь), ORCID: 0009-0003-3248-007X, kovalovaolgaa@gmail.com