

电流密度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响 *

金 帅 潘庆松 卢 磊

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要 采用直流电解沉积技术, 制备出具有高密度择优取向的纳米孪晶结构块体 Cu 样品. 样品由微米级柱状晶粒构成, 晶粒内有高密度的平行于生长基面的共格孪晶界面. 研究发现, 电流密度对于纳米孪晶 Cu 的晶粒尺寸有明显影响, 但对其织构和孪晶片层厚度影响不大. 当电流密度从 10 mA/cm^2 增加到 30 mA/cm^2 , 纳米孪晶 Cu 的平均晶粒尺寸从 $10.1 \mu\text{m}$ 减小到 $4.2 \mu\text{m}$, 孪晶片层厚度为 $30\text{—}50 \text{ nm}$. 其原因是随电流密度的增加, 阴极的过电位增大, 从而使晶粒细化.

关键词 Cu, 直流电解沉积, 电流密度, 纳米孪晶, 晶粒尺寸

中图法分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)05-0635-06

MICROSTRUCTURE DEPENDENCE OF DIRECT-CURRENT ELECTRODEPOSITED BULK Cu WITH PREFERENTIALLY ORIENTED NANOTWINS ON THE CURRENT DENSITIES

JIN Shuai, PAN Qingsong, LU Lei

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LU Lei, professor, Tel: (024)23971939, E-mail: llu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50890171 and 51071153) and National Basic Research Program of China (No.2012CB932202)

Manuscript received 2013-01-10, in revised form 2013-03-03

ABSTRACT Bulk Cu with preferentially oriented nanoscale twins was synthesized by means of direct-current electrodeposition. The nanotwinned Cu sample is composed of columnar grains with high density nanoscale coherent twin boundaries, most of which are parallel to the growth plane. It was found that the current densities play an important role on the grain size of the nanotwinned Cu samples, however, a non-obvious effect was found on the twin lamellar thickness. With increasing the current densities from 10 mA/cm^2 to 30 mA/cm^2 , the average grain size of the bulk nanotwinned Cu samples was decreased from about $10.1 \mu\text{m}$ to $4.2 \mu\text{m}$. While the twin lamellar thickness was unchanged obviously and in the range of $30\text{—}50 \text{ nm}$. This is because that with the increase of current density, the overpotential of cathode increases and the grain refinement occurs.

KEY WORDS Cu, direct-current electrodeposition, current density, nanotwins, grain size

多晶体金属材料的晶粒细化至纳米尺度时可有效提高其强度, 但是材料的塑性和加工硬化能力却大幅度下降^[1-3]. 近年来, 纳米孪晶金属因其独特的力学及物理性能受到材料学界的普遍关注^[3-8]. 研究^[6-8]发现, 随

着孪晶片层的减小, 材料的强度得到普遍提高. 例如, 当孪晶片层厚度减小至 15 nm 时, Cu 的强度达到最大值, 约为 900 MPa ^[7]. 进一步减小孪晶片层厚度, 材料的强度会随孪晶片层厚度的减小而降低, 但塑性和加工硬化能力却呈单调增加趋势. 这与传统的细晶强化机制明显不同. 研究^[6]表明, 位错与孪晶界的交互作用对材料的力学性能起着至关重要的作用. 一方面, 位错可塞积于孪晶界上, 孪晶界能有效阻碍位错运动(强化材料), 当变形应力足够高时, 位错与孪晶界面发生反应并穿过孪晶界面. 另一方面, 对于 fcc 金属材料, 孪晶界面也是滑移面, 位错不但可在孪晶界面上运动, 同时共格孪晶界面在变形过程中可为位

* 国家自然科学基金项目 50890171 和 51071153, 以及国家重点基础研究发展计划项目 2012CB932202 资助
收到初稿日期: 2013-01-10, 收到修改稿日期: 2013-03-03
作者简介: 金 帅, 男, 1980 年生, 工程师
DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00017

错的存储提供空间,从而有效提高了材料的塑性和加工硬化能力^[5-9].进一步研究^[10]发现,除了孪晶片层之外,晶粒尺寸对材料的力学性能也有较大影响.在纳米孪晶片层厚度不变时,当晶粒尺寸从 460 nm 增加到 1500 nm 时,纳米孪晶 Cu 的强度没有明显变化,而其塑性和加工硬化能力却明显增加^[11].这是由于大晶粒有利于储存更多的位错并能有效抑制晶界的软化行为.

目前纳米孪晶材料的研究多集中在力学性能实验^[5-8,10-14]和变形机理的计算模拟上^[9].事实上,纳米孪晶材料的制备方法及其工艺是限制其发展的核心问题^[8,10].虽然孪晶结构在中低层错能的金属中普遍存在,但是如何制备孪晶片层在纳米量级的块体样品,以及如何实现纳米孪晶结构的可控生长实属不易.目前文献报道的纳米孪晶样品的制备技术大致可分为两类,一类是生长纳米孪晶,一类是变形纳米孪晶(DPD)^[15].其中,磁控溅射和电解沉积是制备生长纳米孪晶较常用的技术.Zhang等^[14,16,17]和Hodge等^[4]利用磁控溅射的方法制备了具有高密度纳米孪晶的Cu样品.但是由于磁控溅射的制备过程较复杂,制备的样品通常较薄,厚度在 20—100 μm ,且沉积速率慢.脉冲电解沉积技术制备的纳米孪晶样品厚度也在几十微米范围内^[5-7].近期研究^[11-13]发现,利用直流电解沉积技术也可获得纳米孪晶结构,其样品厚度可达百微米至几个毫米,且晶粒尺寸和孪晶片层分布范围较广.一般电解沉积过程重要的参数有电流密度、添加剂、溶液 pH 值和温度等参数.直流电解沉积工艺参数对于微观结构的影响比较大,所制得的样品晶粒尺寸可从几个微米至十几个微米,孪晶片层厚度从 38 nm 至 80 nm.

为了更好地理解块体纳米孪晶 Cu 制备的原理,本工作将在保证溶液浓度、pH 值和温度等电解参数不变的情况下,通过调节电流密度来制备不同微观结构的电解沉积纳米孪晶 Cu 样品.并根据 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)来研究微观结构随电流密度的变化,为块体纳米孪晶样品的可控制备提供实验数据及理论指导.

1 实验方法

实验选择直流电解沉积工艺制备具有高密度纳米孪晶的块体 Cu 样品.电镀溶液组成为酸性 CuSO_4 溶液,其中 Cu^{2+} 浓度约 80 g/L,溶液的 pH 值为 1.本研究中可溶性阳极是纯度为 99.995% 的高纯 Cu 板,阴极是高纯 Ti 板,阳极与阴极的面积比大于 10 : 1,阳极与阴极间距保持在 10 cm 左右.电解沉积过程是在恒电流模式下进行的.电解沉积的电流密度分别为 10, 15, 20, 25 和 30 mA/cm^2 .为了保证溶液中 Cu^{2+} 浓度的均匀性,在电解沉积的整个过程中对溶液进行机械搅拌.电解液的温度始终控制在 20 $^{\circ}\text{C}$.最终电解沉积纳米孪晶 Cu 样品的尺寸为 2 cm \times 4 cm,厚度约为 500 μm .

XRD 实验使用 Rigaku D/MAX 2400 X 射线衍射仪,实验采用 Cu 靶,衍射波长为 $\lambda_{\text{K}\alpha 1}=0.154056$ nm 和 $\lambda_{\text{K}\alpha 2}=0.154439$ nm,扫描步长 $2\theta=0.02^{\circ}$,扫描的角度范围为 40° — 140° .利用 FEI Nova NanoSEM 430 场发射扫描电子显微镜的背散射电子信号(SEM-BSE)分别对电解沉积样品的表面和纵截面的微观结构进行观察.根据纵截面形貌结果统计获得晶粒尺寸统计.由于单个晶粒形貌为纺锤状,所以本工作中晶粒尺寸的大小是指所测量柱状晶粒短轴方向的尺寸.每个样品测量超过 500 个晶粒,根据统计分布获得平均晶粒尺寸.

采用 JEOL 2010 透射电子显微镜对样品截面的微观结构进行观察.加速电压为 200 kV.由于该样品的孪晶面基本平行于沉积面,因此必须观察其截面结构才可获得孪晶结构的信息.电镜样品制备方法如下:(1)利用电火花线切割切下宽度为 500 μm 的截面样品;(2)机械研磨至 40 μm 左右,冲出半圆形电镜样品之后,然后用 AB 胶将它粘在内孔直径为 0.5 mm 的标准 $\varphi 3$ 铜环上;(3)在 MTP-1 型电解双喷仪上减薄直至穿孔.利用截线法测量相邻孪晶界间距作为孪晶片层厚度.每个样品随机选择视场内测量超过 1000 个片层,根据统计分布获得平均孪晶片层厚度.

2 实验结果

不同电流密度下电解沉积的纳米孪晶 Cu 的 XRD 谱如图 1 所示.可以清楚地看出电解沉积态样品只有单一的 Cu 相,并没有其它衍射峰存在.不同电流密度孪晶 Cu 样品均存在明显的 {111} 织构,这明显不同于脉冲电解沉积法制备的纳米孪晶 Cu 样品的 {110} 织构^[5-8].不同电流密度下电解沉积态样品的衍射峰并没有明显的变化,这说明电流密度没有显著改变直流电解沉积纳米孪晶 Cu 的织构强度及其分布.

不同电流密度下电解沉积态纳米孪晶 Cu 样品的表

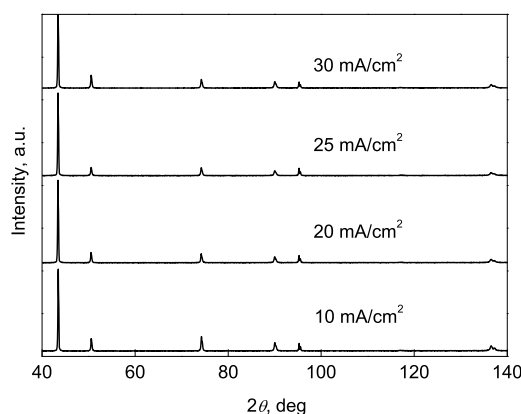


图 1 不同电流密度下直流电解沉积的柱状纳米孪晶 Cu 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of columnar grained nanotwinned bulk Cu samples synthesized by direct-current electrodeposition with different current densities

面 SEM 形貌如图 2 所示. 表面形貌显示, 样品是由等轴晶粒构成, 晶粒尺寸均在微米级别, 晶粒之间被清晰的晶界分开. 部分晶粒内部可看到一些相互平行的大量平直界面, 这是由于部分孪晶界在生长的过程中倾斜于生长面生长造成的. 随着电流密度的增加, 晶粒的尺寸逐渐减小, 但晶粒形状没有改变, 仍然为等轴状晶粒.

图 3 所示为不同电流密度下电解沉积态纳米孪晶 Cu 样品纵截面的 SEM 像. 观察发现, 这些晶粒大多是沿沉积方向生长的柱状晶, 并且晶粒尺寸明显比表面的晶粒尺寸要大很多. 这主要是由于表面的 SEM 结构主要是在观察了靠近 Ti 基板的一侧样品的结构, 由于受基体外延生长的影响, 表面上观察到的晶粒相对比较小. 表面观察到的晶粒尺寸除了受电流密度的影响还受到沉积基体晶粒尺寸的影响. 为了尽可能减小基体外延生长的影响, 纵截面形貌主要取自样品距表面约 250 μm 处, 并认为该处晶粒尺寸大小主要受沉积电流密度的影响. 观察发现柱状晶粒内具有高密度的平行孪晶界, 这些孪晶界把柱状晶粒分割成基本平行于沉积面的基体/孪晶片层. 随着沉积电流密度的增加, 柱状晶粒的晶粒尺寸明显减小. 同时柱状晶粒的长度也明显减小, 并伴随少量短小柱状晶粒的出现.

为了更好地观察电流密度对柱状晶晶粒尺寸的影响, 根据 SEM 观察结果进行统计, 如图 4 所示. 可见, 电流密度为 10, 20, 25 和 30 mA/cm^2 时样品的平均晶粒尺寸是 10.1, 9.7, 5.6 和 4.2 μm . 很明显, 随着电流密度的增加, 电解沉积样品的平均晶粒尺寸逐渐减小. 与高速率磁控溅射沉积制备的纳米孪晶 Cu^[1,4,14,18,19], Ag 和不锈钢^[1,16] 相比, 直流电解沉积制备柱状纳米孪晶结构具有相似的微观结构, 但晶粒尺寸明显大于磁控溅射沉积样品的亚微米晶粒尺寸.

图 5 所示为不同电流密度时电解沉积态柱状纳米孪晶 Cu 的 TEM 照片和孪晶片层统计分布图. 截面 TEM 观察表明, 电解沉积态孪晶界为 (111) 共格孪晶界, 孪晶内和孪晶界上都非常干净, 缺陷密度较低. 大多数孪晶界法线都指向生长方向, 样品具有很强的 {111} 面外织构, 这与 XRD 分析一致. 大量 TEM 观察显示样品中大多数晶粒内孪晶片层厚度分布较宽, 在 10—180 nm 之间. 电流密度为 15 和 30 mA/cm^2 时的电解沉积柱状纳米孪晶 Cu 的平均孪晶片层厚度分别是 52 和 31 nm. 由此可见, 随电流密度增加, 孪晶片层尺寸仅有少许减小.

综上微观结构表征结果, 可见电解沉积 Cu 是由含有均匀分布的择优取向分布纳米孪晶的柱状晶粒所构成. 样

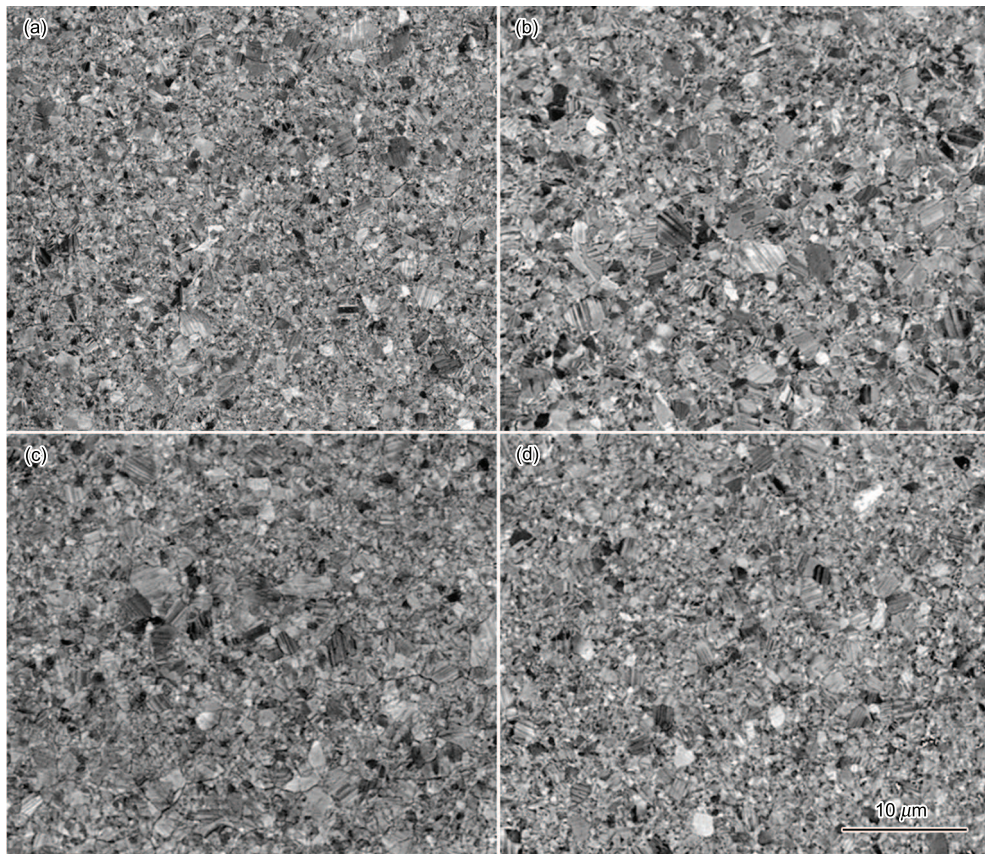


图 2 不同电流密度下直流电解沉积的柱状纳米孪晶 Cu 的表面 SEM 像

Fig.2 SEM images of surface of the as-deposited columnar nanotwinned Cu samples under current densities of 10 mA/cm^2 (a), 20 mA/cm^2 (b), 25 mA/cm^2 (c) and 30 mA/cm^2 (d)

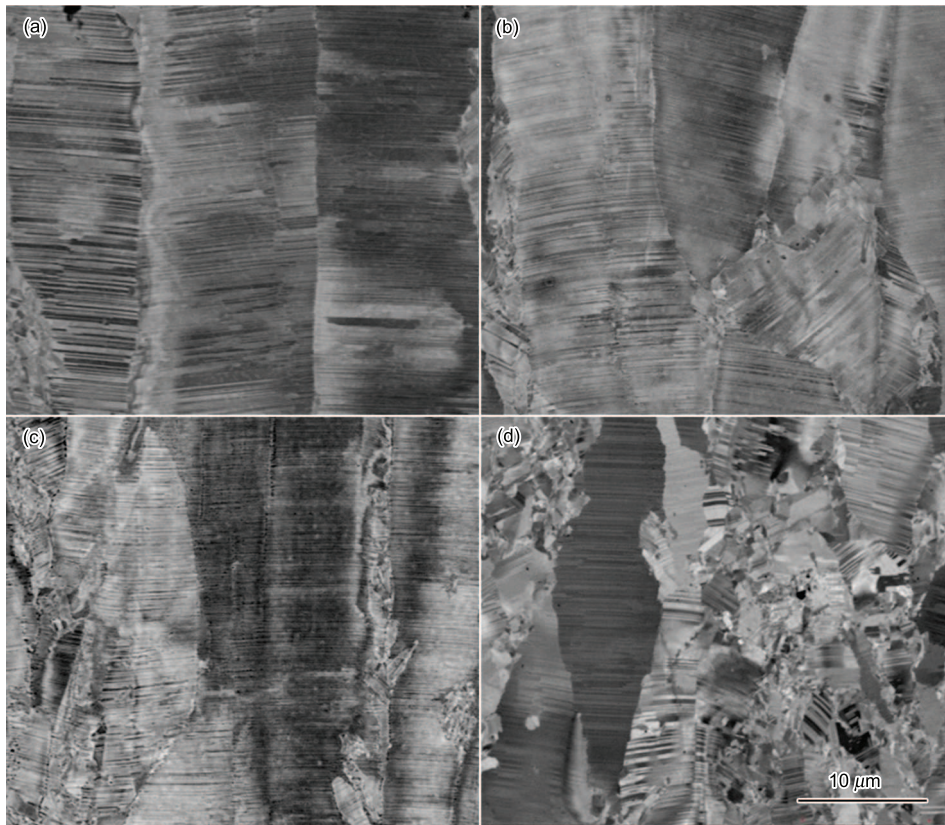


图 3 不同电流密度时柱状纳米孪晶 Cu 的截面 SEM 像

Fig.3 Cross-sectional SEM images of the as-deposited columnar nanotwinned Cu samples under current densities of 10 mA/cm² (a), 20 mA/cm² (b), 25 mA/cm² (c) and 30 mA/cm² (d)

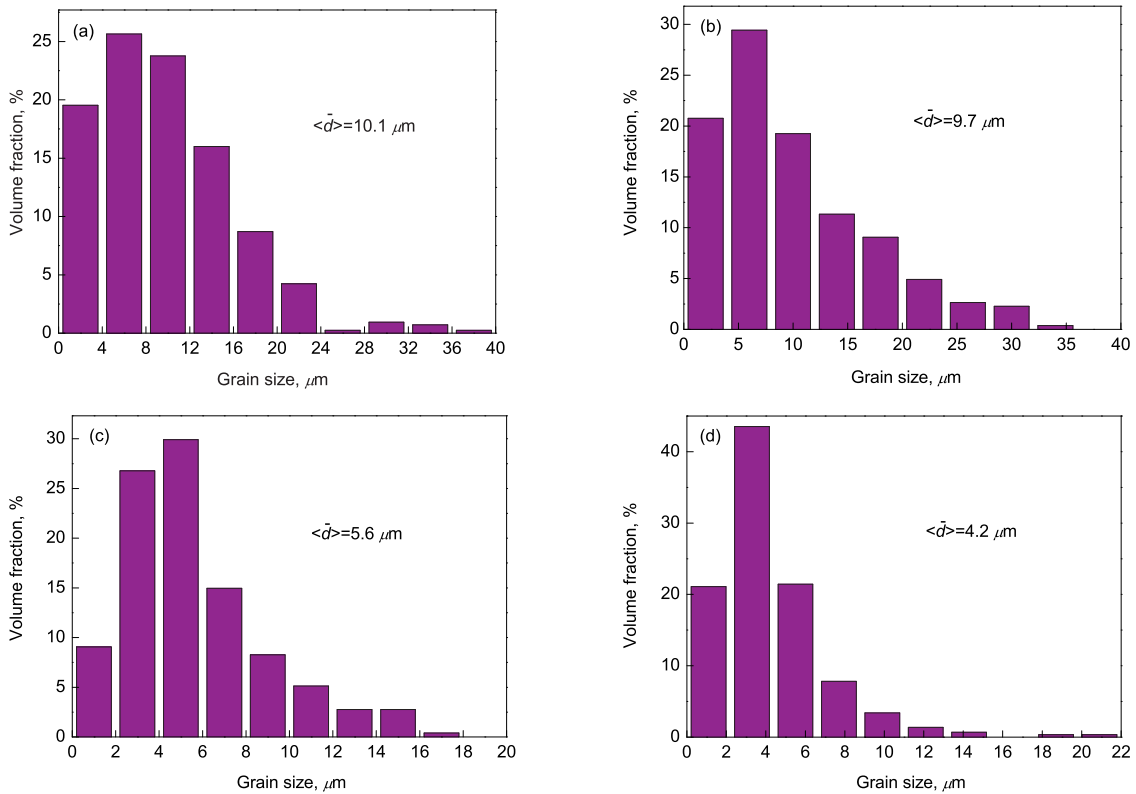


图 4 不同电流密度下柱状纳米孪晶 Cu 的晶粒尺寸统计分布图

Fig.4 Grain size distributions of the as-deposited columnar nanotwinned Cu samples under current densities of 10 mA/cm² (a), 20 mA/cm² (b), 25 mA/cm² (c) and 30 mA/cm² (d)

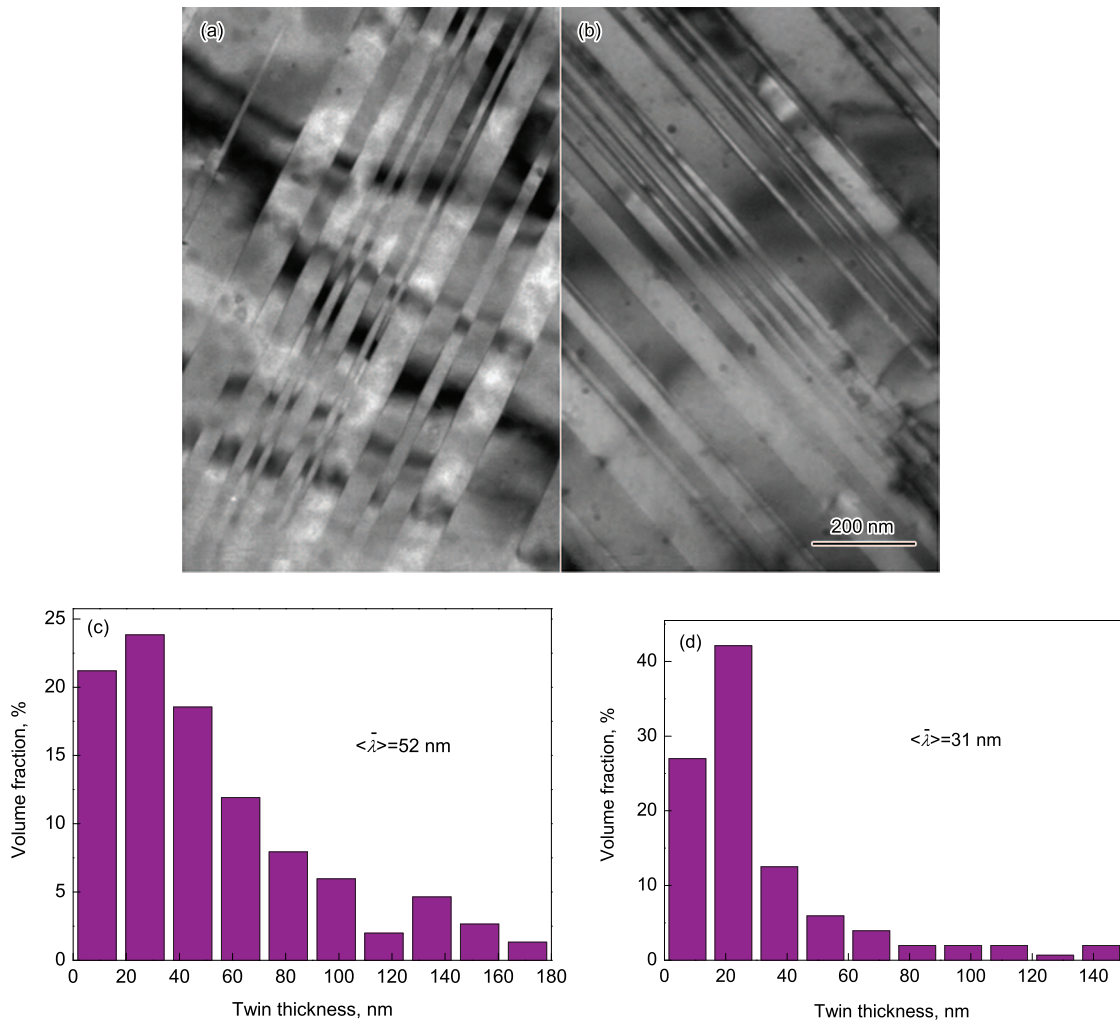


图 5 电流密度分别为 15 和 30 mA/cm² 时的电解沉积柱状纳米孪晶 Cu 的 TEM 像和孪晶片层统计分布图
 Fig.5 TEM cross-section observations (a, b) and the twin thickness distributions (c, d) of the as-deposited columnar nanotwinned Cu samples under current densities of 15 mA/cm² (a, c) and 30 mA/cm² (b, d)

品具有明显的 {111} 面外织构。电流密度的改变并没有明显改变电解沉积样品的织构及平均孪晶片层，但平均晶粒尺寸发生较明显的变化。随着电流密度的增加，电解沉积纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸呈逐渐减小趋势。

3 分析讨论

金属电解沉积，是通过电解池阴极上金属离子的还原反应和电结晶在固体表面生成金属镀层的过程^[20]。通常由液相传质、前置转化、电荷传递和电结晶 4 个步骤组成。电解沉积金属的微观结构取决于电结晶步骤的晶核形成和晶粒长大过程，而形核过程的驱动力来自于阴极过电位。阴极过电位高，则形核半径越小，形核几率增大。当电解沉积过程中晶核的生成速率大于晶核的长大速率时，有助于获得晶粒尺寸细小的样品。提高电流密度是增加阴极极化常用的方法。随电流密度的增加，阴极表面 Cu²⁺ 浓度与溶液本体 Cu²⁺ 浓度差增大，浓差极化增大，阴极过电位升高。这与目前实验观察到的较高电流密度下电解沉

积态样品具有较小的晶粒尺寸相符合。

阴极过电位的提高有助于细化晶粒可解释电流密度对晶粒尺寸的影响，但是在改变电流密度的时候，并未发现沉积样品的孪晶片层厚度有明显的改变。从热力学角度考虑，共格孪晶界较普通大角晶界能量更低，所以孪晶形成有利于降低总体界面能量。并且孪晶往往在晶界或三叉晶界处形核，并通过孪生诱导晶粒取向转变而降低整体晶界的能量^[21]。因此，尽管引入大量孪晶界，系统的总界面能亦可能因孪生的发生而降低。另一方面，Xu 等^[22,23]通过计算机模拟和原位应力测量结果表明，脉冲电解沉积过程的应力积累和松弛亦可能促进孪晶生长，即在脉冲电流接通时，电解沉积过程中大量晶核合并将使镀层产生镀层拉应力，并累计弹性应变能；而在脉冲电流关闭的时间间隔内，累计的拉应力将促使镀层以再结晶方式产生孪生，造成应力松弛和降低系统能量。对于直流电解沉积，尽管电流密度较脉冲电解沉积低很多，但由于持续电流的作用，

其累积的应力仍然较高, 这就不难解释直流电解沉积仍然可产生较高密度的孪晶. 目前为止, 阴极极化的增加对孪晶形核及生长机制的影响依然不甚清楚, 为了更好地可调节晶粒尺寸和孪晶片层厚度, 其它电解沉积参数对于纳米孪晶 Cu 微观结构的影响将有待进一步研究.

4 结论

利用直流电解沉积技术在 CuSO_4 溶液中制备出纳米孪晶 Cu 块体样品. 样品由沿沉积方向生长的微米级柱状晶粒构成, 晶粒内含有高密度孪晶界, 并且大部分孪晶界平行于沉积面, 具有 $\{111\}$ 面外织构. 研究发现增加电流密度可有效减小纳米孪晶 Cu 的晶粒尺寸; 但电流密度对于孪晶 Cu 样品的 $\{111\}$ 面外织构特征及孪晶片层尺寸没有明显的影响.

参考文献

- [1] Koch C C, Morris D G, Lu K, Inoue A. *MRS Bull*, 1999; 24: 54
- [2] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. *Prog Mater Sci*, 2006; 51: 427
- [3] Dao M, Lu L, Asaro R J, De Hosson J T M, Ma E. *Acta Mater*, 2007; 55: 4041
- [4] Hodge A M, Wang Y M, Barbee T W. *Mater Sci Eng*, 2006; A429: 272
- [5] Lu K, Lu L, Suresh S. *Science*, 2009; 324: 349
- [6] Lu L, Shen Y F, Chen X H, Qian L H, Lu K. *Science*, 2004; 304: 422
- [7] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K. *Science*, 2009; 323: 607
- [8] Lu L, You Z S, Lu K. *Scr Mater*, 2012; 66: 837
- [9] Li X Y, Wei Y J, Lu L, Lu K, Gao H J. *Nature*, 2010; 464: 877
- [10] You Z S, Lu L, Lu K. *Acta Mater*, 2011; 59: 6927
- [11] Chen X H, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 2011; 64: 311
- [12] Pan Q S, Lu Q H, Lu L. *Acta Mater*, 2013; 61: 1383
- [13] You Z S, Li X Y, Lu Q H, Gao H, Lu L. *Acta Mater*, 2013; 61: 217
- [14] Zhang X, Wang H, Chen X H, Lu L, Lu K, Hoagland R G, Misra A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 173116
- [15] Li Y S, Tao N R, Lu K. *Acta Mater*, 2008; 56: 230
- [16] Zhang X, Misra A, Wang H, Shen T D. *Acta Mater*, 2004; 52: 995
- [17] Zhang X, Anderoglu O, Misra A, Wang H. *Appl Phys Lett*, 2007; 90: 153101
- [18] Dahlgren S D. *J Vac Sci Technol*, 1974; 11: 832
- [19] Dahlgren S D, Nicholson W L, Merz M D, Bollmann W, Devlin J F, Wang R. *Thin Solid Films*, 1977; 40: 345
- [20] Li D. *Principles of Electrochemistry*. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1999: 419 (李 获. 电化学原理. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999: 419)
- [21] Fullman R L, Fisher J C. *Appl Phys Lett*, 1951; 22: 1350
- [22] Xu D, Kwan W L, Chen K, Zhang X, Ozolins V, Tu K N. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 254105
- [23] Xu D, Sriram V, Ozolins V, Yang J M, Tu K N, Stafford G R, Beauchamp C. *Appl Phys Lett*, 2009; 105: 023521

(责任编辑: 毕淑娟)