

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0846- 05

金属铜电沉积过程中分形研究^①

陈书荣, 谢刚, 崔衡, 马文会
(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

[摘要] 以环形金属铜片作为阳极, 细铜丝作为阴极, 研究了在酸性电解液条件下金属铜电沉积过程中的二维枝晶生长现象, 测定了沉积时间—电流关系曲线, 对外加电压、电解液中硫酸铜浓度等对金属铜的电沉积产物形貌及其分维数的影响进行了观测、分析。研究发现, 沉积过程中, 电流随沉积时间的增加而变大, 沉积产物的分维数随电解液中硫酸铜的增加而变大, 随外加电压的变化而波动。

[关键词] 分形; 电沉积; 铜

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

金属电沉积或凝固过程中产生的枝状晶, 由于具有形式上的对称性和实质上难以理解的复杂性而一直吸引着科学工作者的广泛兴趣。然而这一非线性的生长问题用传统的欧氏几何来处理是十分困难的, 甚至于无法获得数值解^[1]。分形几何学的建立为这一研究提供了新的思路。自 20 世纪 80 年代以来, 已经有一些研究人员对不同金属枝晶的生长情况进行了研究^[2~5]。在前人的研究基础上, 我们就金属铜电沉积时的枝晶的二维生长情况进行了研究。

借助于分形几何的知识可以对枝晶的形貌与特征进行描述, 而使用分形维数还可以对枝晶进行定量地描述和表征。简单的说, 分形维数也就是分数维, 常常笼统地将取非整数值的维数统称为分形维数。例如, 直线是一维的; Cantor 集是在直线的基础上, 将其中间的 1/3 除去, 然后再将剩余两部分各自中间的 1/3 去掉, 依次下去, 直到所剩下的部分难以确定。此时所保留的部分很明显不再是直线, 却又不能算是点, 可以认为其维数是介于 0 到 1 之间的一个分数, 即所谓的分形维数。在实际情况下, 分形维数可以是分数, 也可能是小数或整数。测定分形维数的方法有很多种^[6], 可以通过改变观察尺度求维数; 也可以根据测度关系、相关函数、分布函数以及频谱维数等方法测定分维数。

1 实验

实验中所用为分析纯级硫酸和硫酸铜, 将硫酸

和硫酸铜按照 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中 CuSO_4 为 0.01, 0.25, 0.5 和 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配比混溶于蒸馏水中配制成不同硫酸铜浓度的电解液, 实验装置如图 1 所示。环绕培养皿边缘的环形金属铜片作为阳极, 培养皿中央上方悬挂的细铜丝作为阴极, 为了便于测量, 实验中使用滤纸作为载体进行铜的电沉积。具体的实验操作过程为: 在培养皿内反置一玻璃表面皿, 将用电解液润湿过的滤纸平铺在表面皿上, 从培养皿边缘加入电解液使滤纸边缘与电解液相接触, 这样即可以保持滤纸在电沉积过程中保持湿润, 又可以使阴极点电极和电沉积产物所处位置的电解液层尽量薄, 以实现电沉积产物的二维生长; 放入环形铜阳极, 让阴极尖端与润湿的滤纸相抵; 在阴阳两电极间作用一定的外加电压, 这样铜将很快在阴极附近沉积, 一段时间后, 金属铜就会生成具有一定分形形式的凝聚体。

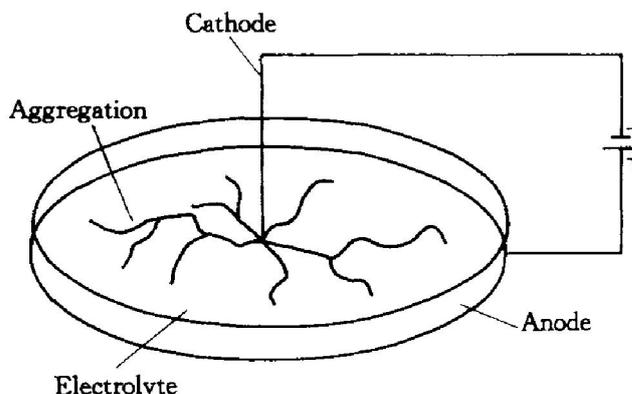


图 1 电沉积铜实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of copper electrodeposition

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50074019); 云南省自然科学基金资助项目(1999E0007Q)

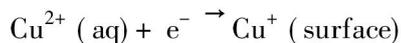
[收稿日期] 2001- 09- 11; [修订日期] 2001- 12- 18

[作者简介] 陈书荣(1973-), 男, 博士研究生。

2 结果及分析

2.1 电沉积过程分析

Hibbert 等^[7] 研究人员研究了金属铜在酸性溶液中的沉积问题, 认为铜电沉积过程的反应动力学服从如下顺序:



其中第一步为速度的限制环节。在实验中, 根据水合二价铜离子所具有的特征蓝色我们对在生长过程中二价铜离子浓度梯度进行了观察。观察发现原均匀分布的水合二价铜离子特征蓝色在电沉积开始后, 在沉积产物生长区域内部及其边缘一定范围内逐渐消失。而在酸性溶液中, 一价铜离子较少, 因此可以认为, 围绕生长区会产生一个大的二价铜离子浓度梯度, 二价铜离子传输到生长界面是扩散控制的。在铜的电沉积过程中, 由于氢的标准电位较铜负, 再加上其在铜电极上析出时的过电位使得氢的电极电位进一步降低, 因此在正常情况下, 阴极上不应会有氢析出。但是在实验中发现, 铜在阴极上沉积的同时, 伴随有析氢反应的进行。分析认为, 随着铜离子在阴极的不断析出, 由于扩散过程的限制使阴极附近的铜离子浓度不断减少, 此时铜的电极电位降低到接近氢的电极电位, 因此氢气和金属铜将以一定的比例同时析出。当在阴极金属铜的生长点处滴加少量硫酸时, 观察到通过装置的电流有明显加大, 这一现象也进一步证明了在这一过程中, 存在有阴极析出氢气现象的发生。

2.2 沉积过程电流与时间的关系

实验在恒定的电压下进行, 电压取值在 1~15 V 范围内, 实验过程发现通过装置的电流为时间的函数, 图 2 所示为外加电压恒定(15 V)时不同硫酸铜浓度下测定的电流—时间曲线; 图 3 所示为硫酸铜浓度不变($0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时, 不同外加电压作用下所测定的电流—时间关系曲线, 记录的时间间隔为 10 s。从图中可以看出, 随着电沉积时间的增加, 通过装置的电流不断增大, 且在高电压、高硫酸铜浓度的情况下电流增长较快, 这一结果与 Hibbert^[7] 和 Brady^[8] 对铜电沉积过程实验研究中所测定的结果相一致。分析认为, 电流随时间的增加而增大是由于随着沉积产物的生长, 环形铜阳极到沉积阴极的距离不断减小, 阳离子在沉积前所需移动的距离随之减小, 即体系的净电阻不断下降所致。电流—

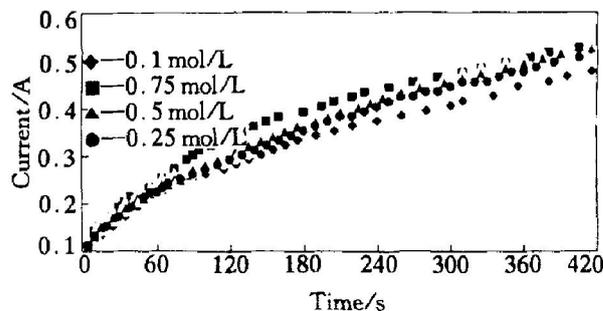


图 2 15 V 下不同硫酸铜浓度时电流—时间曲线

Fig. 2 Current vs time at 15 V and different electrolyte concentrations

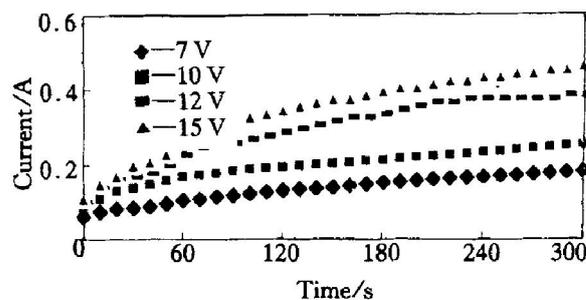


图 3 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜时不同电压的电流—时间曲线

Fig. 3 Current vs time at various potentials and $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$

时间曲线, 虽然不很光滑, 却较明显地表明了电流与时间的指数关系。

2.3 外加电压的影响

分形结构可以用如下方程表征: $M(r) \sim r^{D_f}$, 式中 $M(r)$ 为半径为 r 范围内团簇的量, D_f 就是所谓的分形数。根据法拉第定律, 用积分法可以将电流—时间曲线转换成电沉积量—时间曲线。然后取对数拟合直线, 求斜率即可得到分维数。这一方法只有在电流效率为 100% 时才是有效的。由上面的分析知道, 在金属铜发生电沉积的同时伴有氢气的析出, 因此使用这一方法测定分维数是不合适的。在我们的工作中, 根据密度相关函数用计算机对沉积产物的图形进行分析得到金属铜沉积物的分形维数。过程如下: 用扫描仪将沉积图象转换成图形文件存贮在计算机内, 再通过计算机将图象记录在数据存储器中, 每一像素在存储器中记录方式为, 如果金属沉积图象在像素上, 其密度记为 1, 否则密度记为 0。如果将空间随机分布的某量在坐标 x 处的密度记为 $\rho(x)$, 则密度相关函数 $C(r)$ 定义为

$$C(r) \equiv \langle \rho(x) \rho(x+r) \rangle$$

贮存在计算机图象存储器内的图形密度分布方式通过快速傅里叶变换方法进行二维傅里叶转变, 得到功率谱, 进行反向转化并对各方向求平均, 作测量距离和密度相关函数的对数关系曲线, 计算曲线直线部分的斜率 A , 进而得到分形维数 $D = 2 - A$ 。

图4所示为电解液中硫酸铜浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同外加电压下电沉积铜的5个生长图象。由图中可以看出, 随着应用电压的加大, 沉积产物由较为致密的生长形貌向多分枝的开放性生长转变。图5所示为电解液中硫酸铜浓度为 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不同外加电压时生成的铜沉积物的分维数变化曲线, 由图可知, 在实验测定的范围内, 分形维数随外加电压的改变呈现不规则的变动, 其波动范围在 1.62 到 1.78 之间变动。Chen 等^[9] 和 Matsushita 等^[10] 在其各自对金属锌电沉积产物的分形研究中, 均发现了沉积产物分维数随外加电压的变化出现波动的现象, 但是 Matsushita 等的研究结果认为, 金属锌电沉积产物分维数在随外加电压的变化过程中, 有一临界电压, 超过这一临界电压后, 沉积产物分维数随外加电压变化在局部范围内产生波动的同时, 分维数整体上随外加电压的增大而加

大。而对于金属铜沉积产物分维数与外加电压关系研究中, 在我们的实验范围内, 没有发现这一临界电压的存在。实验中分维数的波动表明了实验中有沉积支撑物条件下进行控制的困难, 同时由于电势的变化而引起的氢气析出速率和铜电沉积速率的变化, 都会对生成的沉积物的形貌产生影响, 从而导致沉积产物的分维数发生波动。

2.4 硫酸铜浓度的影响

由前面的分析可以知道, 在电沉积过程中, 金属铜和氢气共同析出, 同时由于电流-时间关系分析可知, 在电解液中硫酸浓度不变的情况下, 硫酸铜浓度的提高将加剧电流随时间升高的速度, 根据图2也可看出, 在同样外加电压时, 硫酸铜浓度高, 其初始电流也大, 这些现象都表明了实验条件下电沉积铜时, 二价铜离子的扩散是电沉积过程的控制环节。图6所示为在相同的外加电压时(7V), 使用不同硫酸铜浓度电解液进行实验时所得到的沉积铜产物的形貌。从图中可以看出, 随着硫酸铜浓度的增加, 沉积产物形貌由较细分枝组成的开放型向由粗大分枝组成的致密型转变, 计算其分形维数分别

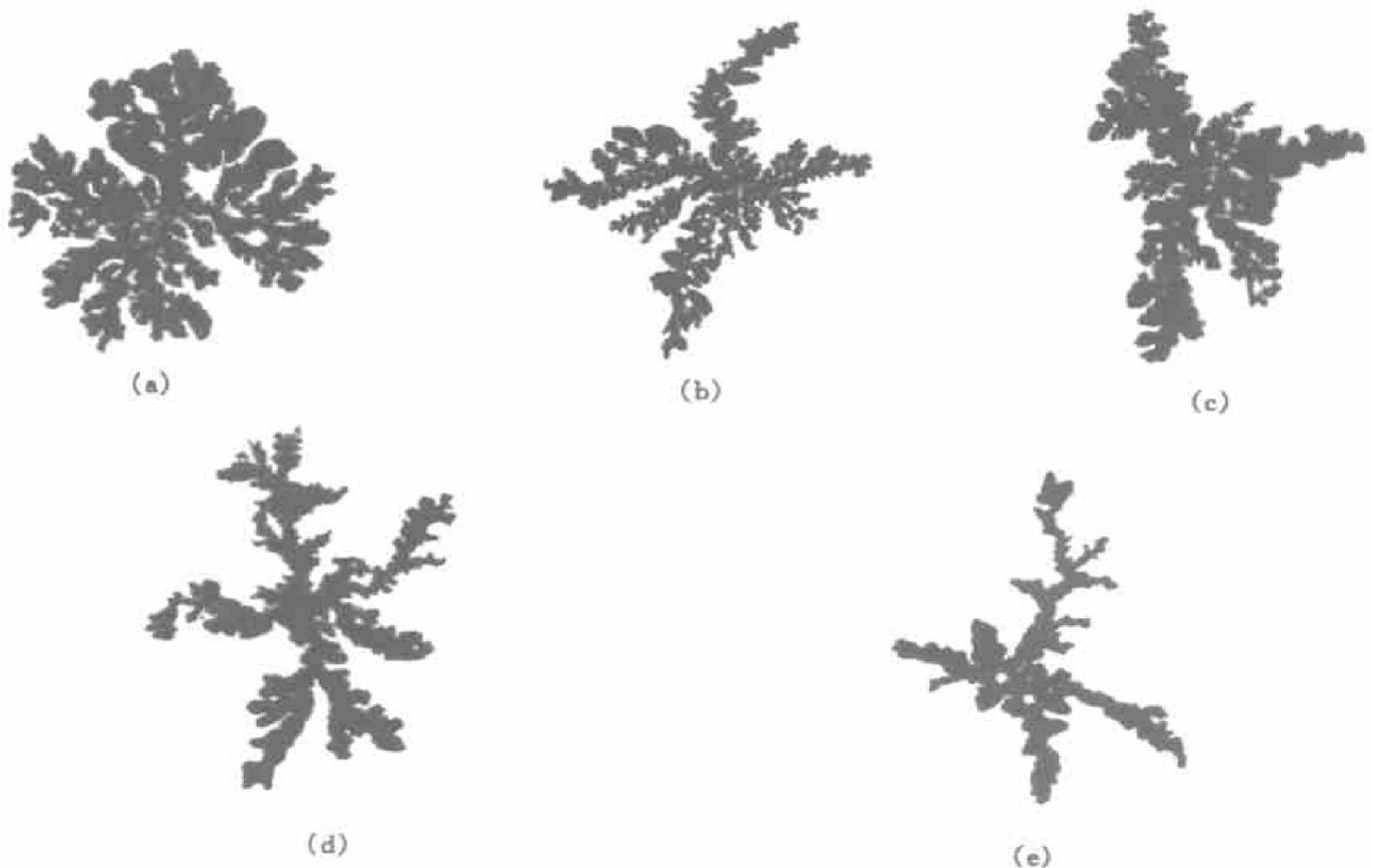


图4 硫酸铜浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不同外加电压下的电沉积铜的生长形貌

Fig. 4 Morphologies of copper electrodeposited from $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ solution under various applied voltages

(a) -1 V; (b) -3 V; (c) -8 V; (d) -12 V; (e) -15 V

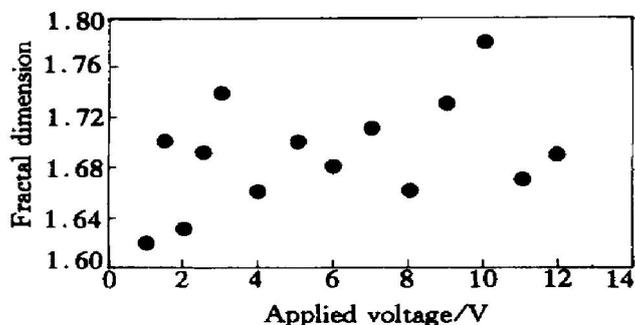


图 5 硫酸铜浓度为 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时外加电压与电沉积铜分形维数曲线

Fig. 5 Fractal dimension vs applied voltage for copper electrodeposition from $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$

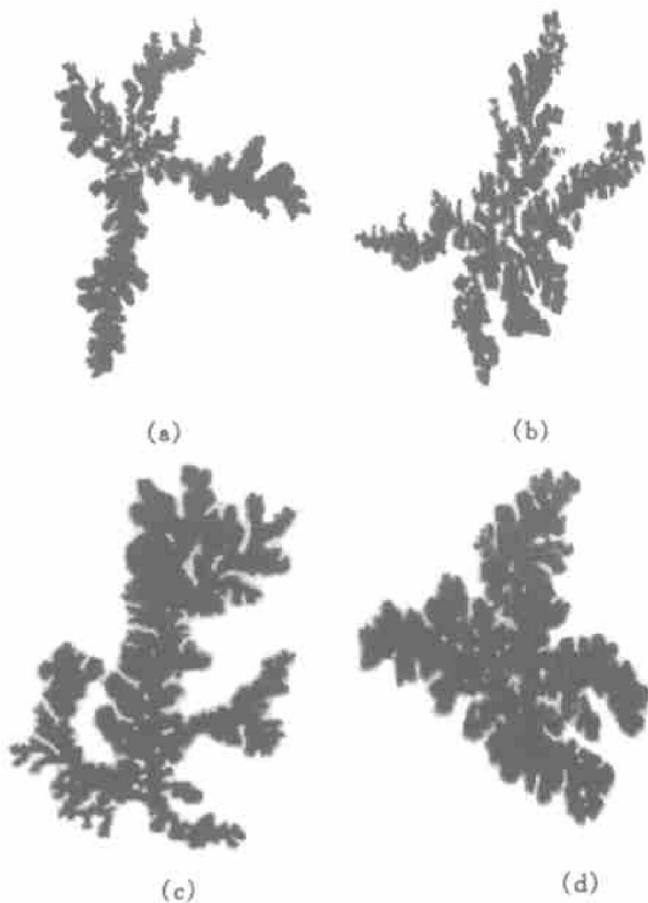


图 6 相同外加电压(7 V)下不同硫酸铜浓度时金属铜电沉积产物的形貌图

Fig. 6 Morphologies of copper electrodeposited from various CuSO_4 concentration under 7 V applied voltage

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
(c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

为 1.63, 1.65, 1.69 和 1.73, 即随着电解液中硫酸铜浓度的增加, 电沉积产物的分维数也随之加大。

分析认为, 团簇分形结构产生的原因是由于快速生长的部分屏蔽了其它部分, 使得后面的粒子较难接触到被屏蔽的部分, 从而产生较多的分枝和明显的分形。电解液中二价铜离子浓度的增加加速了铜离子在阴极的析出, 随着沉积速度的加快, 减弱了屏蔽效应的影响, 增加了粒子到达团簇内部的几率, 使得随着硫酸铜浓度增加, 沉积产物的分维数变大; 生成得沉积产物的分枝亦随硫酸铜浓度的增加而变得粗大。

3 结论

1) 电积铜的电流随电沉积时间的增加而不断增大, 且在高电压、高硫酸铜浓度的情况下电流增长较快, 电流与时间呈现较明显的指数关系。

2) 电势的变化而引起的不同的氢气析出速率和铜沉积速率都会对生成的沉积物的形貌产生影响, 从而导致沉积产物的分维数发生波动, 在实验测定的范围内, 分形维数随外加电压的改变呈现不规则的变动。

3) 沉积产物的分维数随电解液中硫酸铜浓度的变化而不同, 电解液中硫酸铜浓度的提高, 将会导致电沉积产物的分维数的加大。

[REFERENCES]

- [1] Sawada Y, Dougherty A, Gollub J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits [J]. Physical Review Letters, 1986, 56(12): 1260- 1263.
- [2] WANG Mu, MING Na-ben. Replacement of the natural wolbachia symbiont of drosophilae simians with mosquito counterpart [J]. Rhys Rev E, 1993, 48: 3825.
- [3] Balazs L. Fractal growth of silicon-rich domains during annealing of aluminum thin films deposited on silica [J]. Phys Rev E, 1996, 54(1): 599- 604.
- [4] 黄成德, 张 昊. 金属电沉积过程中分形研究 [J]. 化学研究与应用, 1997, 9(1): 1- 6.
HUANG Cheng-de, ZHANG Hao. Fractal study on metal electrodeposition process [J]. Chemical Research and Application, 1997, 9(1): 1- 6.
- [5] 张 奎, 刘国钧, 徐 骏, 等. 电磁搅拌法连铸半固态铝合金及其凝固组织分析 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 47- 50.
ZHANG Kui, LIU Guo-jun, XU Jun, et al. Semi-solid Al-7% Si alloy prepared by electromagnetic stirring-continuous casting technology and its solidification mi-

- crostructures [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 47–50.
- [6] 陶东平. 流固反应动力学的分形模拟 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2000. 8.
- TAO Dong-pin. Mixing fractal models of reaction kinetics of fluids in porous media [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2000. 8.
- [7] Hibbert D B, Melrose J R. Copper electrodeposits in paper support [J]. Phys Rev A, 1988, 38(2): 1036–1048.
- [8] Brady R M, Ball R C. Fractal growth of copper electrodeposits [J]. Nature, 1984, 309(5): 225–229.
- [9] Chen C P, Jorne J. Fractal analysis of zinc electrodeposition [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(7): 2047–2051.
- [10] Matsushita M, Sano M. Fractal structures of zinc metal grown by electrodeposition [J]. Physical Review Letters, 1984, 53: 286–289.

Fractal study on copper electrodeposition

CHEN Shu-rong, XIE Gang, CUI Heng, MA Wen-hui

(School of Materials and Metallurgy, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

[Abstract] Using copper ring as anode and copper wire as cathode, the two-dimensional dendritic growth about copper electrodeposits from an acid solution by fractal geometry is studied to get the current–time graphs. The fractal dimension and macroscopic morphology on various experimental conditions are also analyzed. The results show that current increases from beginning to end of growth, and the fractal dimension of the two-dimensional copper deposits increases with the concentration of CuSO_4 , but fluctuates with the variety of applied voltage.

[Key words] fractal; copper; electrodeposition

(编辑 朱忠国)