

УДК 621.793:537.6

В.И.Курмашев, С.П.Грицай, канд-ты техн. наук,
М.С.Гурский, В.Е.Селицкий (МРТИ)

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Процессы электрокристаллизации металлов из водных растворов характеризуются рядом принципиальных особенностей, отличающих их от процессов кристаллизации из газовой среды или расплава. Наличие электрических зарядов на частицах, поступающих к поверхности катода, и сильного электрического поля двойного слоя (напряженностью около $10^7 + 10^9$ В/м) создает особые условия при вхождении этих частиц в кристаллическую решетку [1]. Особенности процесса электрокристаллизации связаны также с присутствием на поверхности катода адсорбированных слоев, содержащих анионы и катионы компонентов раствора электролита, молекулы воды, поверхностно-активные вещества. Адсорбированные слои обычно уменьшают поверхностную энергию электрода. Они также могут изменять поверхностную подвижность ионов или атомов осадка и тем самым воздействовать на механизм электроосаждения и характер роста кристалла. Диффузионные, кристаллизационные процессы играют важную роль в формировании той или иной кристаллической структуры. В обычных условиях электролиза электрокристаллизация

протекает при относительно низкой температуре, диффузия в растворе электролита происходит медленно и можно ожидать, что в данном случае скорость электрокристаллизации будет определяться скоростью доставки восстанавливаемых ионов из объема раствора электролита к поверхности электрода.

Кинетика роста, структура, а также свойства покрытий зависят в зависимости от условий проведения процесса электроосаждения. Ранее было показано [2, 3], что при электроосаждении цинка в магнитном поле могут быть значительно улучшены характеристики как электролитов, так и свойства пленок.

В настоящей работе представлены результаты исследований по влиянию магнитного поля на кинетику и процесс электрокристаллизации меди из сернокислых электролитов. При этом изучались катодно-анодные поляризационные кривые, определялся механизм разряда по уравнениям диффузионной кинетики и замедленного разряда, а также рассчитывались энергетические соотношения при зародышеобразовании в начальный момент формирования осадка по анализу функции $\eta = f(t)$.

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала $1,7 \cdot 10^{-3}$ В за 1 с с автоматической записью их на двухкоординатном планшетном самописце ПДП-4. Катодом служили пластины ситалла с напыленной термическим испарением медью толщиной 0,2 мкм. Площадь катода составляла 0,5 см². Катод жестко закреплялся в ячейке размером 80 x 80 x 60 мм, что позволяло точно фиксировать его положение по отношению к носику капилляра Луггина-Габера. Для исключения омической составляющей носик капилляра электрода сравнения плотно прижимался к поверхности рабочего электрода (электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод). Значения электродных потенциалов пересчитывались на водородную шкалу.

Для получения энергетических соотношений при электрокристаллизации меди в магнитном поле был использован гальваностатический режим потенциостата.

В работе применялся сернокислый электролит меднения следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200; H_2SO_4 - 50; NaCl - 0,04; pH - 3,0.

Исследования по влиянию магнитного поля на процесс электрокристаллизации меди проводили в диапазоне плотностей катодного тока (50-1250) А/м² при различной ориентации векторов электрического и магнитного полей, оптимальном значении напряженности магнитного поля $H = 120 \cdot 10^3$ А/м, которое было установлено ранее [2].

Анодно-катодные поляризационные кривые представлены на

рис. 1, а, преобразованные поляризационные кривые в координатах смешанной кинетики $\varphi - \lg j$ - на рис. 1, б.

Как видно из рис. 1, б, линейная зависимость между потенциалом и логарифмом поляризующего тока при осаждении меди без магнитного поля сохраняется только до $J_K = 200 - 250 \text{ A/m}^2$.

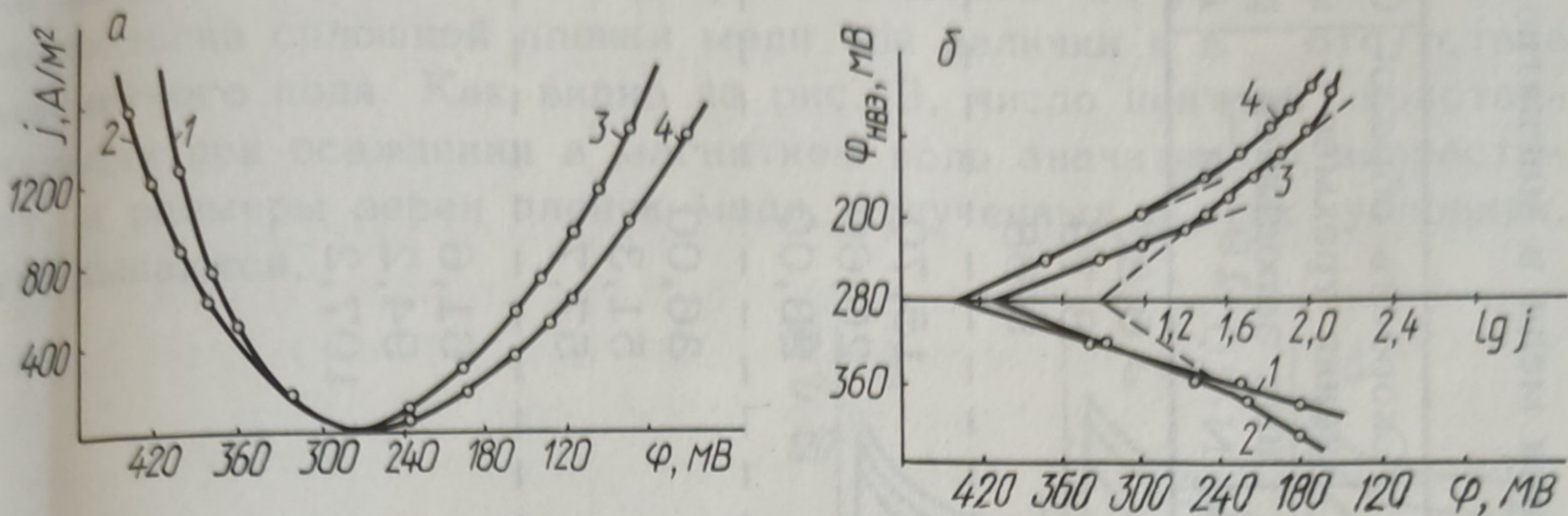


Рис. 1. Катодно-анодные поляризационные кривые (а) и их тафельские участки (б) при электроосаждении меди: 1,2 -- анодные, 3,4 -- катодные; 2,4 - $H = 0$; 1,3 - $H \parallel E$, $H = 120 \cdot 10^3 \text{ A/m}$.

При осаждении в магнитном поле этот предел расширяется до $J_K = (1,0 - 1,2) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$. Предельные значения плотностей тока как для анодного, так и для катодного процессов увеличиваются в 1,4 - 1,6 раза по сравнению с электролизом без наложения магнитного поля и составляют $J_{K\text{пр}} = 2,0 \cdot 10^3$ и $J_{A\text{пр}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$.

Анализ поляризационных кривых позволяет сделать вывод о том, что при осаждении меди в магнитном поле можно интенсифицировать процесс нанесения пленок в 2 - 5 раз за счет увеличения диапазона рабочих плотностей тока.

Проведенный анализ поляризационных кривых с учетом предельных токов для анодного и катодного процессов показал соответствие процесса электроосаждения в магнитном поле теории замедленного разряда [1]. Это позволило использовать уравнение Тафеля для определения механизма разряда ионов. Установлено, что при электроосаждении меди в магнитном поле при плотностях тока до $300 - 400 \text{ A/m}^2$ механизм разряда ионов происходит в одну стадию, как и без поля: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$. При плотностях тока более 400 A/m^2 разряд ионов меди идет в две стадии с замедленной стадией присоединения первого электрона по схеме: $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ (медл.); $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}^0$.

Для исследований начальной стадии роста кристаллов меди в магнитном поле использованы поляризационные кривые $\eta = f(t)$ (рис. 2). По методике [4] проведены расчеты энергетических параметров при электрокристаллизации меди (табл. 1).

Табл. 1. Энергетические соотношения при электрокристаллизации меди в магнитном поле,
 $H = 120 \cdot 10^3 \text{ А/м}$

Плотность тока, А/м^2	Ориентация вектора магнитного поля	Перенапряжение η , В	Энергия зародения E_3 , В	Эффективная межфазная поверхностная энергия, Н/м	Работа зародшеобразования $A \cdot 10^{20}$, Дж	Скорость образования трехмерных зародышей $N \cdot 10^{-19}$, м^{-2}	Объем трехмерного зародыша V_3^* $\cdot 10^{30}$, м^{-3}
50	$H = 0$	0,112	0,3566	0,2827	4,07	6,85	80,64
	$H \perp E$	0,113	0,3181	0,2627	3,24	8,79	62,79
	$H \parallel E$	0,116	0,3108	0,2589	2,88	9,68	57,04
100	$H = 0$	0,117	0,3566	0,2827	3,74	15,70	70,54
	$H \perp E$	0,119	0,3181	0,2627	2,90	20,60	53,63
	$H \parallel E$	0,122	0,3108	0,2589	2,53	23,00	47,61
200	$H = 0$	0,123	0,3566	0,2827	3,40	36,00	60,66
	$H \perp E$	0,128	0,3181	0,2627	2,53	51,3	43,10
	$H \parallel E$	0,131	0,3108	0,2589	2,16	57,7	38,33
300	$H = 0$	0,128	0,3566	0,2827	3,19	61,6	53,84
	$H \perp E$	0,137	0,3181	0,2627	2,28	94,2	35,17
	$H \parallel E$	0,141	0,3108	0,2589	1,191	107,2	30,91

Как видно из рис. 2 и табл. 1. при электрокристаллизации меди в магнитном поле снижается энергия зародышеобразования, увеличивается скорость образования зародышей и уменьшается их объем.

На рис. 3, а представлена фотография поверхности подложки на начальной стадии электрокристаллизации, на рис. 3, б, в – морфологии сплошной пленки меди при наличии и в отсутствие магнитного поля. Как видно из рис. 3, число центров кристаллизации при осаждении в магнитном поле значительно возрастает, а размеры зерен пленок меди, полученных в этих условиях, уменьшаются.

Рис. 2. Зависимость перенапряжения на катоде во времени при осаждении меди в магнитном поле $H = 120 \cdot 10^3$ А/м: а – $H = 0$, б – $H \parallel E$, в – $H \perp E$; J_K : 1 – 100 А/м², 2 – 200, 3 – 300 А/м².

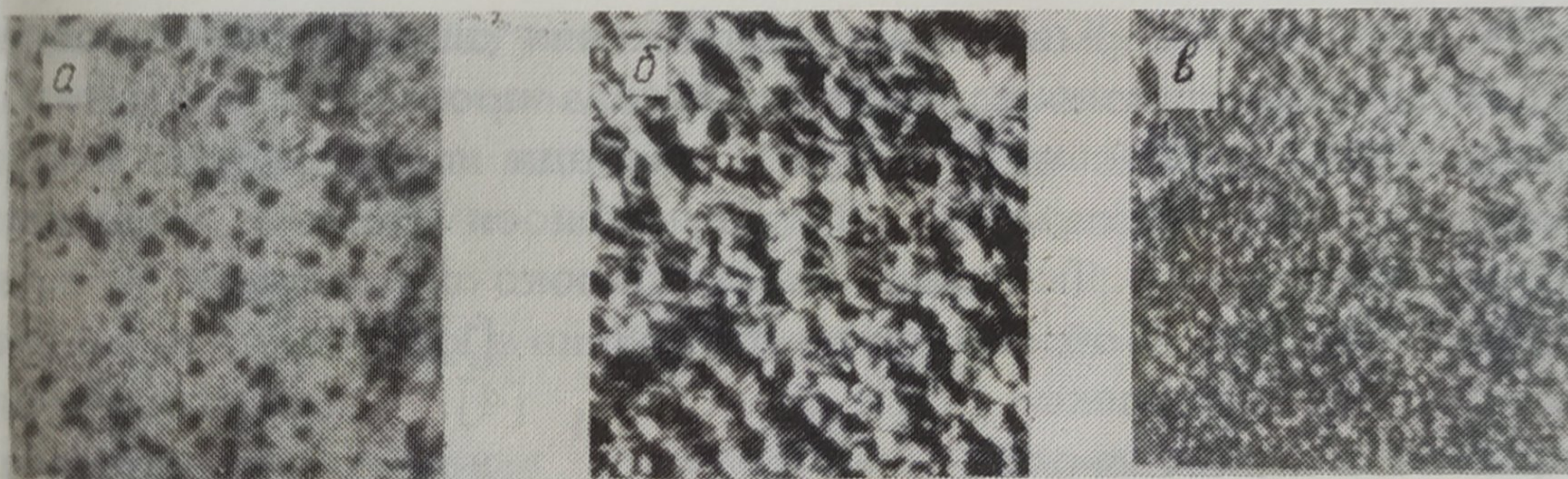
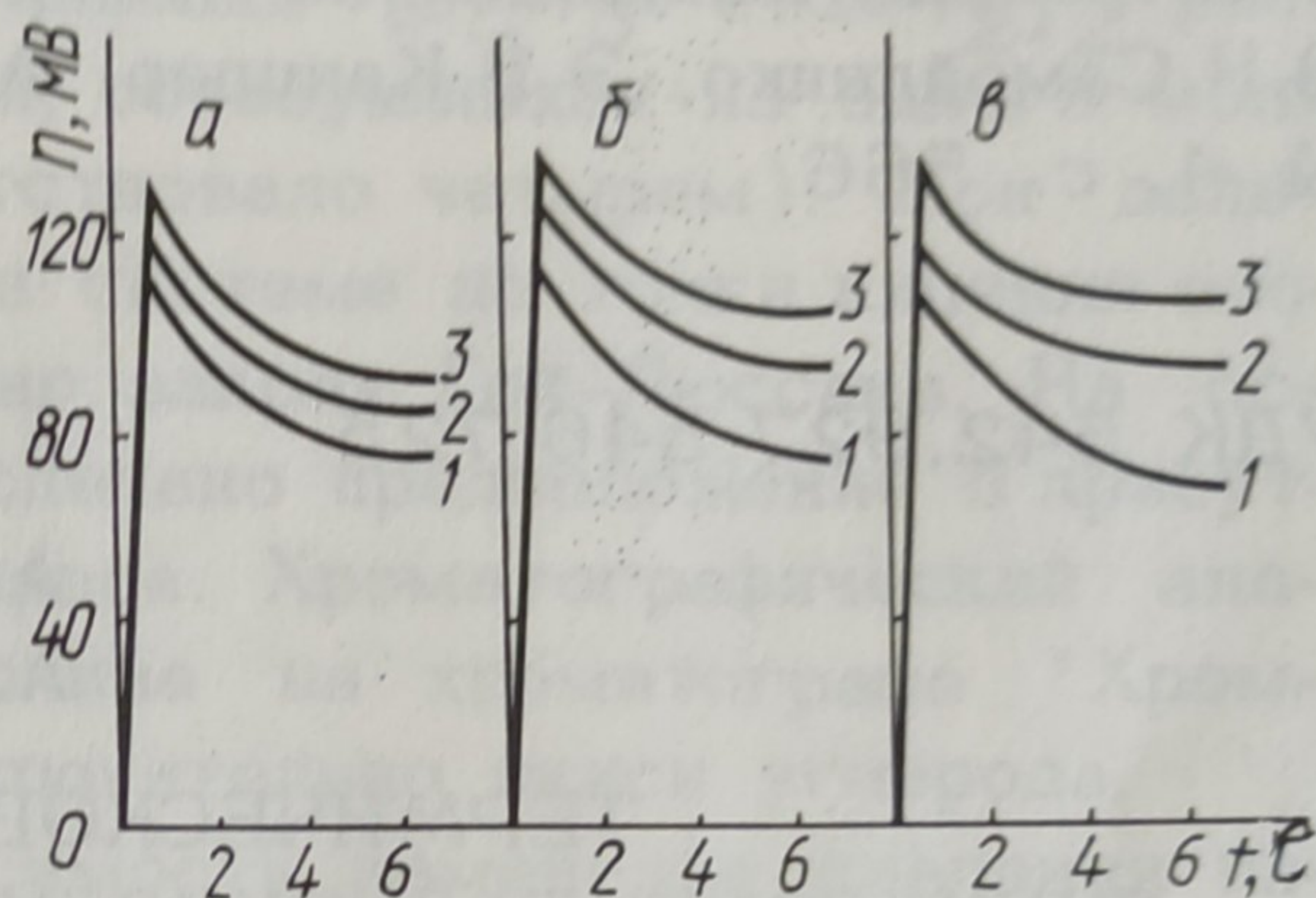


Рис. 3. Образование центров кристаллизации (а – время электролиза 1 с) и морфологии (б, в – время электролиза 10 мин) пленок меди, осажденных в магнитном поле при $H = 120 \cdot 10^3$ А/м, $J_K = 300$ А/м²; $\times 450$; а, б – $H = 0$; в – $H \perp E$.

Таким образом, магнитное поле оказывает существенное влияние на основные стадии процесса электроосаждения: подвода ионов к электроду, разряда и кристаллизации. При этом увеличиваются значения предельных токов, изменяется механизм разряда ионов, облегчаются условия кристаллизации на катоде.

Все вышесказанное позволяет рекомендовать данный метод для использования в промышленности, так как его применение дает возможность значительно расширить диапазон рабочих токов и получить плотные, мелкокристаллические осадки высокого качества.

Л и т е р а т у р а

1. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. - Л., 1974. - 567 с.
2. Грицай С.П., Жинович Н.И., Смекалова В.В. Кроющая способность цинкового электролита при воздействии магнитного поля. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 3, с. 99.
3. Грицай С.П., Курмашев В.И., Гурский М.С. Коррозионная стойкость изделий с цинковыми покрытиями, осажденными в магнитном поле. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1981, № 16, с. 29.
4. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В.М.Рудой, В.Н.Самойленко, Э.В.Канцлер, А.И.Левин. - Электрохимия, 1975, № 4, с. 566.