

В.Ф. Гологан*, Ж.И. Бобанова*, Э.В. Монайко**, В.А. Мазур***,
С.Х. Ивашку*, Е. Кирияк*

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕДИ

**Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, bobanova@phys.asm.md*

*** Технический университет Молдовы,
ул. Штефана чел Маре, 168, Кишинев, MD-2004, Республика Молдова*

**** Институт химии АН Молдовы,
ул. Академией, 3, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Природа и состояние поверхности катода, а также условия электролиза определяют начальное образование и распределение зародышей на поверхности, которые обуславливают последующий характер формирования осадка [1, 2]. На начальной стадии образования покрытия подложка оказывает ориентирующее влияние на его структуру. При осаждении покрытия образуются разнообразные кластеры, которые при дальнейшем росте становятся кристаллическими, нанокристаллическими или аморфными образованиями. Характер разрастания катодного осадка зависит от соотношения скоростей возникновения и роста центров кристаллизации, поэтому структура катода оказывает на него заметное влияние.

Если поверхность катода покрыта плотными оксидными пленками, обладающими мелкокристаллической структурой, то при нанесении меди возникает значительное количество центров кристаллизации. При осаждении на медную подложку число центров кристаллизации уменьшается и на поверхности формируются крупные кристаллы, питание которых обеспечивается как за счет поверхностной диффузии, так и за счет диффузии из глубины раствора.

Подложка оказывает влияние на кристаллизацию осадков и через соотношение активных и пассивных участков на ней, ее макро- и микрорельефа. Величина активной поверхности больше у полированных поверхностей, чем у грубообработанных, что оказывает существенное влияние на образование зародышей и их размещение на поверхности, так как диффузионный режим питания активных участков резко меняется в зависимости от рельефа поверхности электрода. Характер первоначально образующегося осадка под влиянием рельефа поверхности и ее степени активности сохраняется в процессе электролиза в течение 20–30 мин [2].

Более равномерная и упорядоченная структура покрытий была получена при осаждении меди на монокристаллические электроды [3, 4]. На поверхности медного катода расположение кристаллических зародышей было связано с кристаллическим индексом грани. Ориентирующее влияние граней куба проявлялось сильнее, чем грани октаэдра.

В случае значительной пассивации поверхности катода ориентирующее влияние характера грани на возникновение кристаллических зародышей незначительное. Зародыши возникали в местах структурных нарушений оксидной пленки, где ее толщина оказалась меньшей.

Наряду с подложкой существенное влияние на формирование осадков оказывают условия электролиза [3, 4]. Путем варьирования плотностью тока и типом подложки были получены кристаллы различного вида, различающиеся между собой внешней формой и размерами. Образование каждого из видов кристаллов тесно связано с отличающимся типом подложки и электрохимическими условиями.

Ранее показано, что параметры (индуктивность и емкость) индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ), подключаемого к источнику тока, оказывают существенное влияние на кинетику процесса, структуру и физико-механические свойства покрытий, в том числе и меди [5–7]. Поэтому в настоящей работе было уделено особое внимание изучению влияния ИЕУ на начальную стадию кристаллизации электролитических покрытий меди.

Методика исследований

Покрyтия меди осаждали на поверхность (110) монокристалла молибдена, полученного зонной плавкой в электронно-лучевой установке [8]. Поверхность образца предварительно обрабатывали по следующим методикам: 1 – полирование на вращающемся влажном фетровом диске с применением порошка окиси хрома с размерами фракций не более 2 мкм с последующим обезжириванием поверхности венской известью и активированием в 30% соляной кислоте в течение двух секунд; 2 – электрохимическое полирование с использованием сульфатного электролита (CuSO_4 – 112 г/л, H_2SO_4 – 159 г/л) при его температуре 20⁰С и плотности тока 0,2 кА/м² (при этих условиях полирования отсутствует пассивация поверхности); 3 – полирование вручную при помощи алмазной пасты с размерами фракций не более 2 мкм и последующим обезжириванием медицинским спиртом.

Покрyтия осаждались в сульфатном электролите (CuSO_4 – 250 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л) при его температуре 20⁰С и плотности тока 0,2 кА/м² в следующей последовательности: вначале наносили покрyтие в течение 15 сек и после изучения морфологии эта поверхность снова покрывали еще в течение 30 сек, а затем на нее осаждали покрyтие в течение 30 мин. Все опыты проводились при осаждении меди на один и тот же образец для исключения влияния структуры монокристалла.

Источниками питания служили однофазный трансформатор мощностью 40 Вт и блок выпрямления, к которому подключалось индуктивно-емкостное устройство с индуктивностью $L = 10$ Гн и емкостью $C = 17600$ мкф [9]. Выбранные параметры L и C оказывают наибольшее воздействие на процесс осаждения меди [5]. С учетом диаметра образца для обеспечения заданной плотности тока сила тока устанавливалась равной 60 мА. Образец помещался в специальное приспособление, обеспечивающее осаждение меди только на выбранную поверхность монокристалла.

Морфология осадков изучалась при помощи сканирующего электронного микроскопа модели TESCAN.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что в зависимости от условий подготовки поверхности и электролиза на катоде формировались кристаллы меди, отличающиеся как по своим размерам, так и по конфигурации.

При осаждении меди без ИЕУ в течение 15 сек на поверхность, обработанную по 1-му методу, образовывались равномерно распределенные на подложке кристаллы дендритного типа [3, 4]. У них преобладали кристаллы круглой формы диаметром 15–20 мкм. В отдельных местах происходило их срастание без образования четких границ (рис. 1,а,б).

На полученных снимках видно, что кристалл растет из одного центра, в котором образовался зародыш, затем он разрастался в радиальном направлении в виде “лепестков”, тесно примыкающих друг к другу. На этом слое растут дендриты с размерами 0,15–0,5 мкм в поперечном сечении и длиной до 10 мкм.

Осаждение на эту же поверхность в последующие 30 сек привело к образованию сплошного слоя благодаря возникшим на свободных от покрyтия местах новым зародышам и их росту (рис. 1,в,г). В то же время происходит выравнивание поверхности покрyтия в результате заполнения впадин. На этой медной подложке образовывались преобладающие круглой формы с выраженным центром скопления микрокристаллов, большинство из которых были величиной 0,3–0,5 мкм. В отдельных местах происходило их срастание и образование более крупных частиц. Кроме того, наблюдался и рост дендритов длиной не более 6 мкм. Такое формирование покрyтия, возможно, происходило из-за существования согласованности или структурной связи с предыдущим слоем [3, 4].

Осаждение меди на эту поверхность в течение следующих 30 мин привело к образованию кристаллических агрегатов, отличавшихся по своим размерам, толщина осадка незначительная, так как имелись не покрyтые места и не сросшиеся границы между агрегатами (рис. 1,д,е).

Подключение ИЕУ оказало существенное влияние на формирование осадков. После осаждения меди в течение 15 сек на 25–30 % поверхности катода было сплошное покрyтие. На остальной части поверхности медь осаждалась в виде круглых пятен с выраженным центром и диаметрами 30–40 мкм, значительно отличавшихся от предыдущих как по толщине, так и по внешнему виду (рис. 2,а,б). Несмотря на то что дендритный рост кристаллов сохранялся, поверхностный слой состоял из множества “нитей” диаметром 0,2–0,3 мкм, от них росли новые разветвления – новые дендриты. Эта поверхность в отдельных местах покрывалась “пленкой”, что приводило к ее сглаживанию. На ней начинали расти микрокристаллы, которые, срастаясь, образовывали дендриты или более крупные частицы. Такой характер роста покрyтия в начальных условиях осаждения мог привести к тому, что в отдельных местах они обладали кристаллической и не кристаллической структурами [3, 4]. Сплошное покрyтие формировалось как из вышеописанных сросшихся дендритных кристаллов, так и из

отдельных частиц с размерами $\sim 0,5$ мкм, тесно прилегавших друг к другу, отличавшихся по своей конфигурации (рис. 2,в). При внимательном рассмотрении можно заметить участки с ориентированным расположением нескольких частиц, что предполагает образование кристаллов в результате самоорганизации кластеров [3].

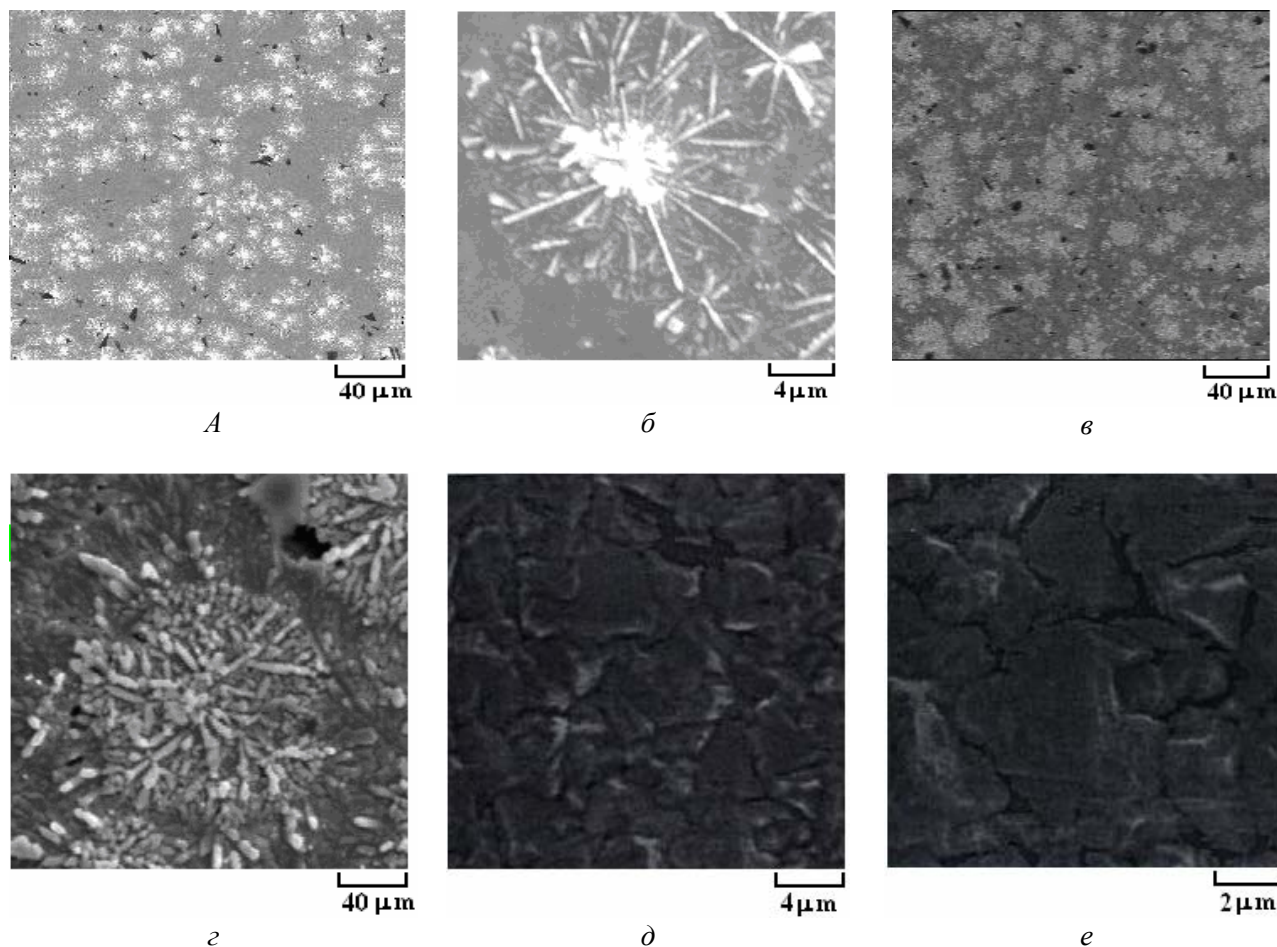


Рис. 1. Морфология осажденной меди на поверхность монокристалла после полирования с применением окиси хрома: а, б – после 15 сек; в, г – после 45 сек; д, е – после 30 мин

Увеличение времени осаждения на 30 сек, как и в опытах без ИЕУ, обеспечивало завершение формирования гладкого поверхностного слоя меди, на котором происходило осаждение мелких частиц в основном на участках круглой формы (рис. 2,з). На отдельных из них формировались мелкие частицы (0,2–0,4 мкм), не ориентированные вокруг явно выраженного центра (рис. 2,д), а на других отмечается хорошо обозначенный центр и радиально расположенные микрочастицы, которые уменьшались по своей величине от центра к периферии (рис. 2,е). Кроме того, установлен рост покрытия в виде дисков (большинство из них диаметром ~ 45 мкм), обладавших выраженным центром и радиальным расположением микрочастиц. В отдельных местах на поверхности имеются поры, но другие обладают высокой чистотой.

На свободной поверхности кристалла при повторном осаждении возникают новые центры кристаллизации и осаждения меди с повторением описанных выше форм кристаллизации, а в отдельных случаях наблюдается рост крупных узких «лепестков» (рис. 2,б). На эти формы роста покрытия, видимо, оказывает существенное влияние структура слоя осажденного металла непосредственно на поверхность монокристалла. В местах, где после осаждения в течение 15 сек формировались кристаллы из отдельных кластеров, выростали новые слои мелких частиц и их размеры незначительно увеличивались как в процессе их роста, так и в результате срастания (рис. 2,з).

При осаждении меди в течение 30 мин покрывалась вся поверхность образца. Более мелкокристаллическая структура формировалась в местах образца, где наблюдался дендритный рост покрытия (рис. 2,з). На остальных участках поверхности выростали кристаллы больших размеров и наблюдался их пирамидальный рост. Более крупные агрегаты образовывались срастанием более мелких кристаллов (рис. 2,и).

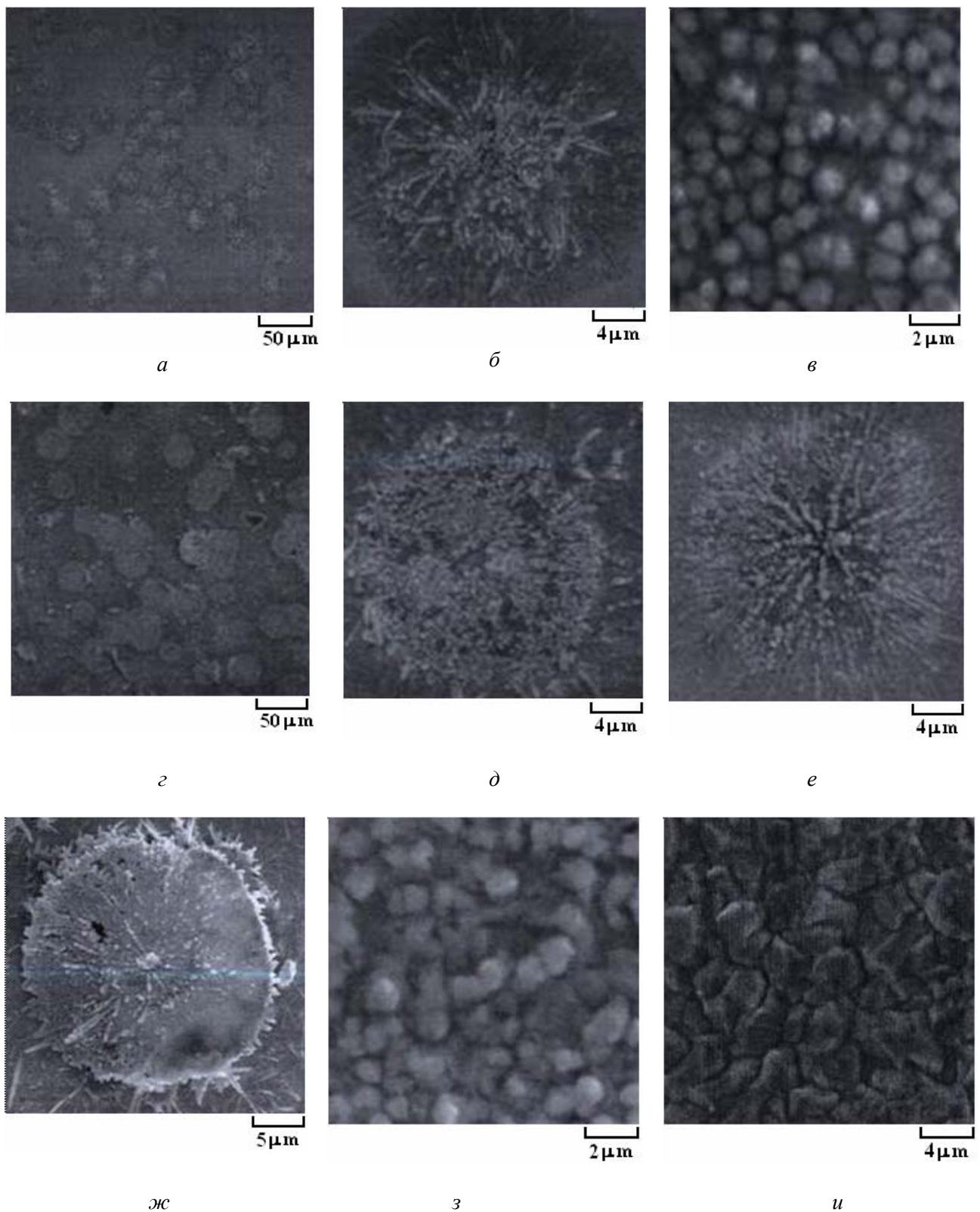


Рис. 2. Морфология осажденной меди с применением ИЕУ на поверхность монокристалла после полирования с применением окиси хрома: а, б, в – после 15 сек осаждения; г, д, е, ж, з – после 45 сек; и – после 30 мин

Изменение условий обработки поверхности (подготовка по 2-й методике) оказало определенное влияние на начальную стадию осаждения меди. Как и в предыдущем случае, при отсутствии ИЕУ на поверхность монокристалла в течение 15 сек наносилось ограниченное количество металла (рис. 3,а). Кроме того, наблюдалось неравномерное распределение кристаллов, а также они отличались по своей величине и конфигурации. У отдельных кристаллов кластеры располагались симметрично от-

носителю центра, количество «лепестков» могло изменяться от 6 до 14. В центральной части происходил рост новых кластеров, количество которых тоже отличалось.

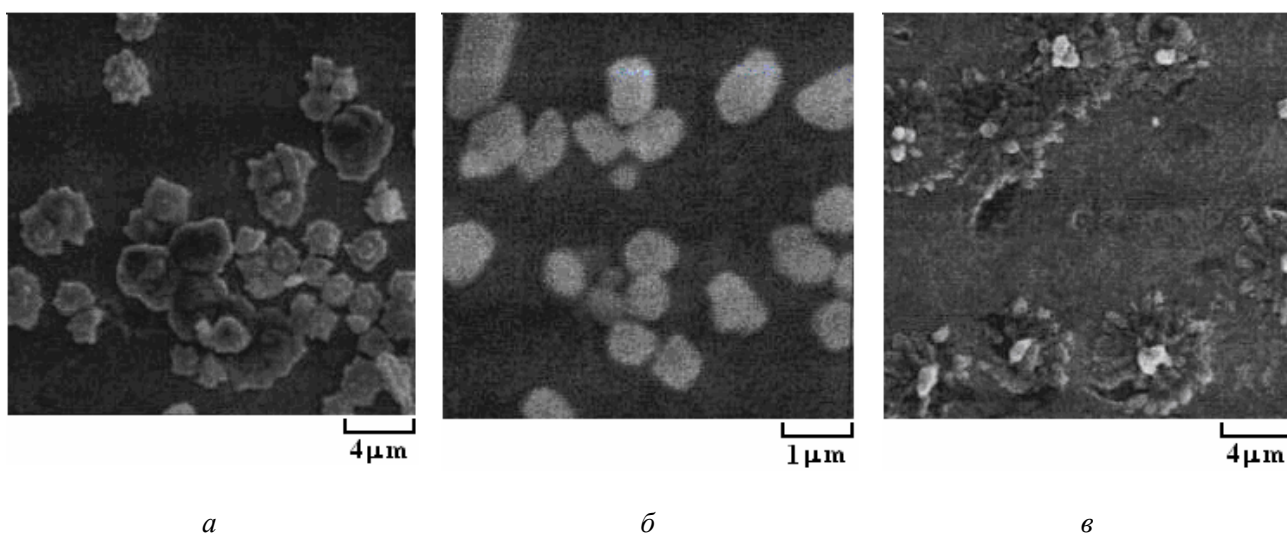


Рис. 3. Морфология осажденной меди на поверхность монокристалла после электрохимического полирования: а, б, в – после 15 сек осаждения

Значительно больших размеров были кристаллы, которые состояли из отличавшихся по количеству кластеров, объединенных в пространстве [3, 4]. Формирование на поверхности подложки различных по величине и конфигурации кристаллов, видимо, связано с тем, что зародыши возникают в разное время осаждения и уже вначале они отличаются между собой (рис. 3,б). На периферии катода были обнаружены кристаллы, которые по своей конфигурации отличались от предыдущих (рис. 3,в).

Подключение ИЕУ оказало заметное влияние на процесс осаждения меди. Часть катода была покрыта сплошным слоем, который состоял в основном из кристаллов, у которых кластеры группировались вокруг центра и, срастаясь, формировали сплошное покрытие (рис. 4,а). Кроме того, такие кластеры могут объединяться не только на плоскости, но и в пространстве. Однако в обоих случаях они незначительно отличались по своим размерам, что обеспечивало образование однородной структуры. Как и в предыдущем случае, на отдельном участке монокристалла был установлен рост дендритных кристаллов, диаметр которых оказался меньше, чем у предыдущих (рис. 4,б). Кроме того, на поверхности катода был замечен рост пленок, которые, видимо, не обладали кристаллической структурой. Увеличение времени осаждения привело к присоединению новых кластеров и росту множества мелких частиц на их поверхности (рис. 4,з). Несмотря на то что произошло разрастание предыдущих кристаллов, поверхность катода не была полностью покрыта. На отдельном участке обнаружен рост кристаллов в виде «ежей» [3, 4] с большим количеством «лепестков» (рис. 4,д). Такое формирование покрытия на катоде вызвало в дальнейшем (после 30 мин осаждения) неравномерный рост осадка (рис. 4,е).

Полирование монокристалла алмазной пастой (по 3-й методике) также привело к изменению кристаллизации меди в начальный период осаждения (рис. 5). При отсутствии ИЕУ наблюдался дендритный рост кристаллов с формой, близкой к кругу, диаметром до 10 мкм, с «лепестками», прилегающими друг к другу (рис. 5,а), и ростом мелких частиц в центре. На поверхности подложки кристаллы были распределены неравномерно, в отдельных случаях они находились на значительном расстоянии друг от друга.

Подключение ИЕУ не изменило такой характер роста кристаллов. Некоторое отличие наблюдалось в центральной части образца, где новые «лепестки» росли наподобие «ежей». В этом случае значительно увеличилось количество осажденной меди и на части подложки образовалось сплошное покрытие. Кроме того, в отдельных местах подложки наблюдался рост кристаллов типа «ежей» с прилегающими разнонаправленными симметрично расположенными кластерами (рис. 5,б).

Выполненные исследования показали, что на процесс кристаллизации меди оказывают влияние как условия осаждения, так и технология подготовки поверхности подложки перед нанесением покрытия.

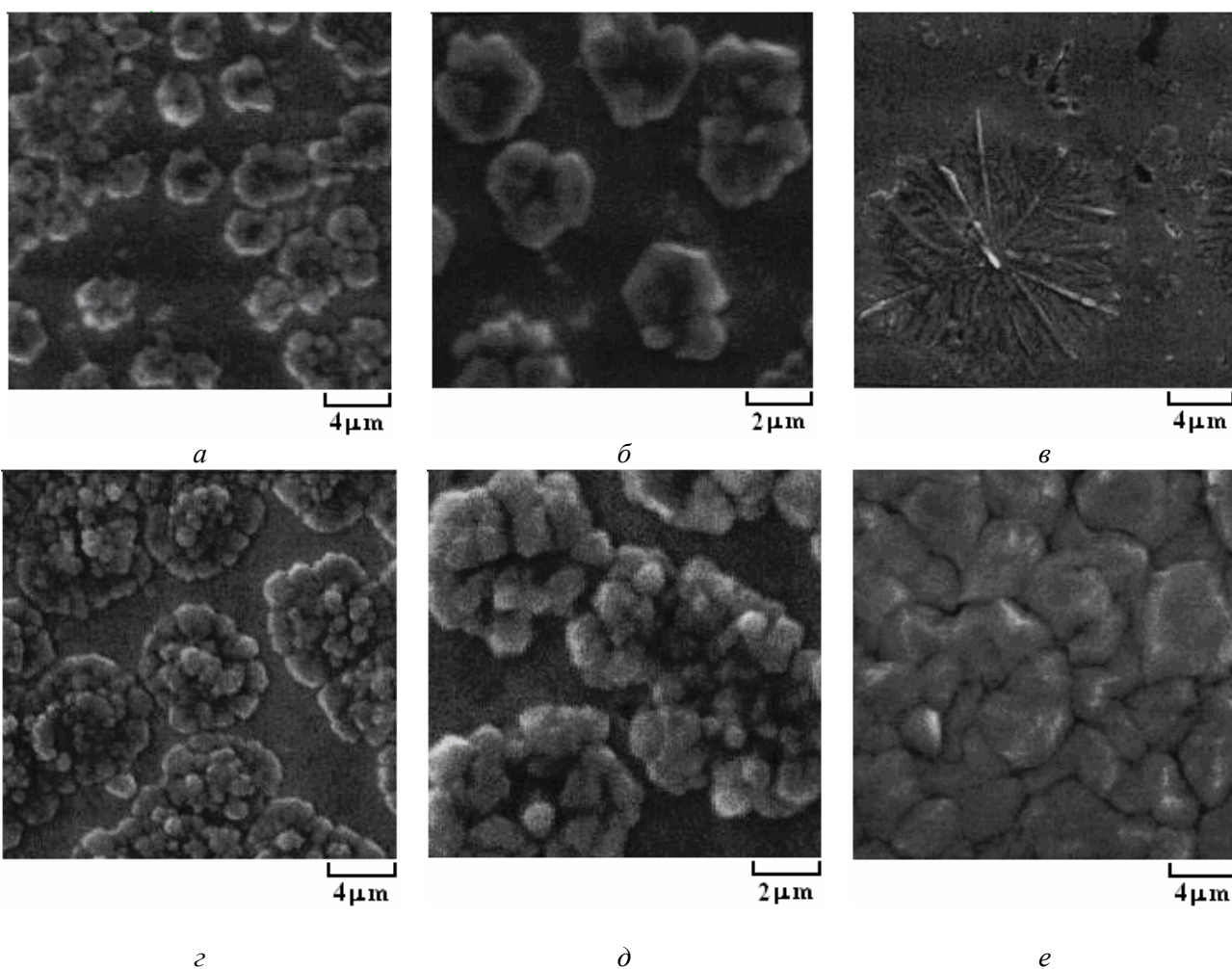


Рис. 4. Морфология осажденной меди с применением ИЕУ на поверхность монокристалла после электрохимического полирования: а, б, в – после 15 сек осаждения; г, д – после 45 сек; е – после 30 мин

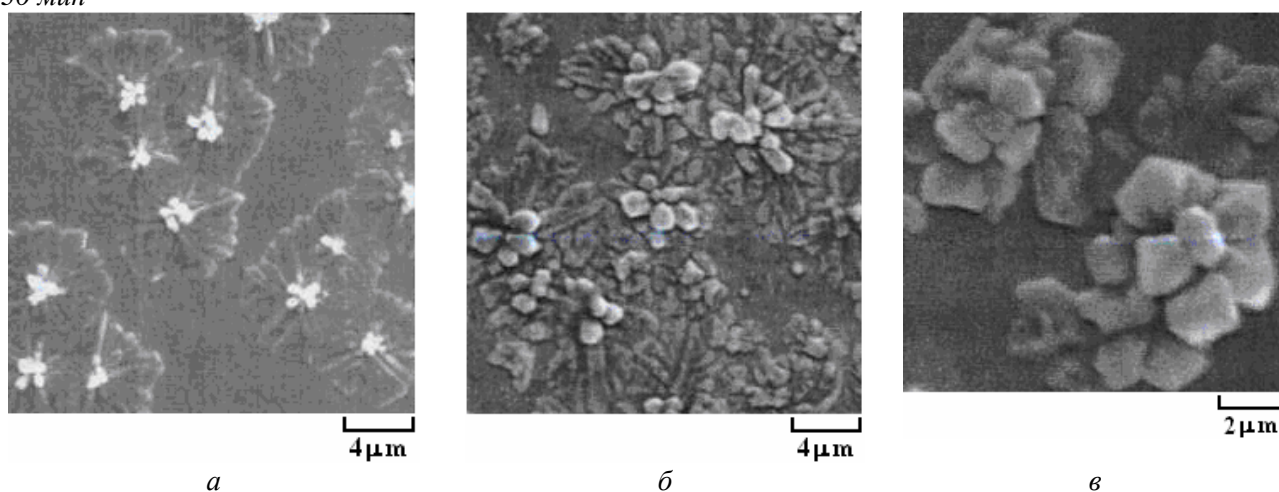


Рис. 5. Морфология осажденной меди на поверхность монокристалла после полирования алмазной пастой: а – после 15 сек осаждения; б, в – после 15 сек осаждения с ИЕУ

Разнообразный вид кристаллов, полученных на начальной стадии осаждения, свидетельствует о возможности их формирования из двумерных и трехмерных зародышей и микрокристаллов, имеющих декаэдрическую и икосаэдрическую формы [3, 4]. Большинство кристаллов формировалось из одного центра кристаллизации, имеющих одну ось симметрии. У части из них происходит латеральное равномерное разрастание “лепестков” от центра, с сохранением круглой формы, у остальных – кристалл формируется присоединением к центральной части новых кластеров или в форме “ежей”.

Для этих видов кристаллов характерно наличие двойниковых субграниц раздела и наследственной причины, способствующей их самоорганизации в процессе роста [3, 4]. Некоторое отличие в начальном формировании кристаллов при различной подготовке поверхности подложки, видимо, вызвано изменением ее субструктуры в случае полирования с применением абразива и электрохимическим способом. Особый интерес представляет получение дендритных кристаллов при осаждении меди на поверхность, обработанную по 1-му методу и с применением ИЕУ, так как в этом случае после 45 сек осаждения образуется довольно тонкий и однородный поверхностный слой (0,3–0,5 мкм), на котором начинается рост мелких ограненных частиц. Варьируя условиями осаждения и временем, видимо, возможно получить тонкие медные покрытия с неявно выраженной кристаллической структурой, которые могут обладать высокими электропроводностью и термостойкостью, что представляет значительный интерес для электронной промышленности, микроэлектроники и других отраслей [4].

Таким образом, проведенные исследования показали, что параметры индуктивно-емкостного устройства подключаемого к источнику тока оказывают заметное влияние на начальную стадию кристаллизации меди, при которой формируется более однородная и мелкокристаллическая структура, предопределяющая дальнейший рост осадка, а также возрастает количество центров кристаллизации и нанесенного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург Ю.Д. Кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1977. 387 с.
2. Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов. М: Металлургия, 1988. 204 с.
3. Викарчук А.А., Воленко А.П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 339–344.
4. Викарчук А.А., Воленко А.П., Гамбург Ю.Д., Бондаренко С.А О дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди / Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 207–214.
5. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Попов В.А., Мазур В.А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С.12–16.
6. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Володина Г.Ф., Мазур В.А., Пушкаш Б.М. Морфология электролитических покрытий меди при использовании источника питания с индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 21–28.
7. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х. Влияние индуктивно-емкостного устройства на структуру и износостойкость электролитических покрытий хрома // Электронная обработка материалов. 2008. № 5. С. 15–21.
8. Ольшанский Н.А., Шубин Ф.В., Какабадзе А.К. и др. Электронно-лучевая сварка монокристаллов тугоплавких металлов. В кн.: Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов М.: Наука, 1973. 68 с.
9. Gologan V., Bobanova J., Ivascu S., Popov V. Sursă monofazată pentru procese electrochimice. В.І. № 3258 М.Д.; ВОРІ N 2/2008.

Поступила 21.10.09

Summary

The investigation of the initial stage of deposition of copper on the molybdenum monocrystal with connection to the power source of the inductance-capacitance device has been carried out. It is shown that depending on the conditions of treatment of the substrate surface and under the action of the device there build up crystals with different shapes and sizes which at the prolonged deposition have a pronounced effect on the generated copper deposits.