

2007-08-28

Morphology of the Pb-Sn Alloy Thin-layer Electrodeposition

Yan-jun DU

Zhi-gang YIN

Tong-chi XIA

Recommended Citation

Yan-jun DU, Zhi-gang YIN, Tong-chi XIA. Morphology of the Pb-Sn Alloy Thin-layer Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): Article 25.

DOI: 10.61558/2993-074X.3331

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/25>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

铅锡合金薄层电沉积形态研究

杜燕军¹, 尹志刚^{2*}, 夏同驰²

(1. 安阳师范学院学报编辑部, 河南 安阳 461002;
2. 郑州轻工业学院材料化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 研究铅锡合金薄层电沉积物的形态及其形态随电解液含不同铅锡离子浓度的转变. 实验表明, 沉积物呈现出不同的形态, 包括枝晶型、分枝型、密枝型、分叉型和线状型. 这些形态变化从根本上是由于晶体生长各向异性的变化和沉积物的生长速率不同造成的.

关键词: 电沉积; 形态; 薄层

中图分类号: O 461

文献标识码: A

金属盐溶液的薄层电沉积(ECD)是研究非平衡态聚集的理想系统^[1]. 近20年来,关于单组分金属如锌,铜,银等的电沉积已有许多研究,主要是探索生长环境如电压,浓度,液层厚度等对沉积物形貌的影响^[2-4]. 一般认为,生长界面各向异性的变化是枝晶分形转变的主要因素. 这种各向异性的变化可能是由于溶液层中离子浓度的随机分布或者生长界面含有杂质而产生的界面不稳定性所致^[5-6]. 电沉积过程主要包括3个步骤:溶液中离子的传输,离子在电极上还原为金属原子的电化学反应,以及金属原子经过扩散进入晶格的结晶学过程^[7]. 前人关于生长界面不稳定性研究多集中

在离子传输和电化学反应,很少考察结晶学因素的影响. Wang等从铜的电沉积实验中发现,即使在生长驱动力较弱的情况下,由于沉积物晶粒取向的关联性,生长界面仍然表现出很强的各向异性^[8]. 这一结果表明,结晶学因素对界面性质和生长形貌的影响同样起着至关重要的作用. 本文研究了铅锡合金电沉积物的形态和形态转变,并考察其电结晶的相关机理.

1 实验

1.1 实验装置

薄层电沉积装置如图1所示,在一直径为15cm

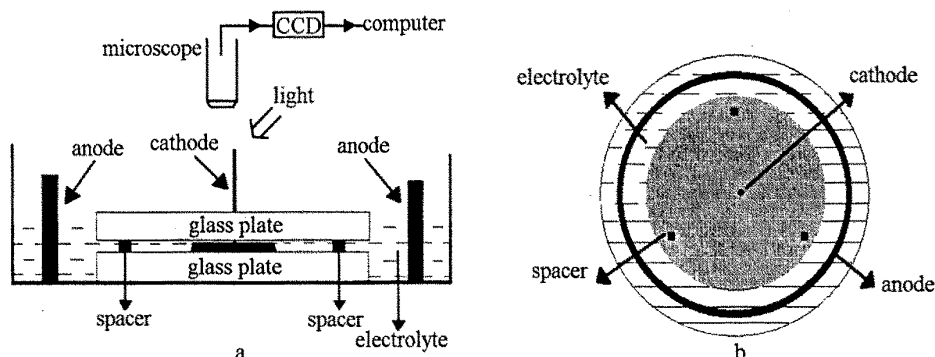


图1 薄层电沉积装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of the thin-layer electrochemical cell with dot electrode a) side view, b) top view

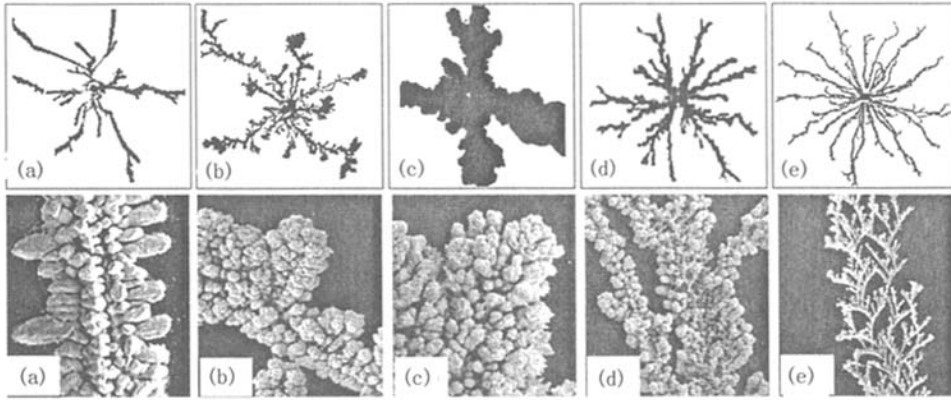


图2 Pb-Sn 二元合金沉积物形貌

Fig. 2 Morphologies of the Pb-Sn alloy deposits

concentration of the Sn^{2+} in the $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + \text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ solution/% (by mol) a) 0, b) 20, c) 50, d) 70, e) 90

的培养皿中放置两块直径为 10 cm 的圆玻璃板。薄层溶液被夹在两玻璃板之间,溶液层的厚度由调整中间云母垫片的厚度控制。上层玻璃板中心有一小孔,孔径为 2 mm,一直径为 0.5 mm 的铜丝穿过小孔接触溶液,用作阴极。同时,小孔可以排除电沉积所产生的氢气。阳极是一个石墨环,石墨环包围着玻璃板。

此外,在电解槽的上方,还安装数字摄像原位观测光学系统(CCD)。用于实时观察沉积物的生长过程,并把它转换为计算机文件储存。

1.2 步骤和参数

分别用滴定管将氟硼酸铅 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 和氟硼酸亚锡 $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 两种溶液滴入烧杯,经去离子水稀释,配置成一定浓度比混合溶液。然后把混合溶液倒入电解槽中(见图 1),使液面刚好高过上玻璃板的下表面,而低于上表面。接通电源,电沉积开始。同时,打开数字摄像装置(CCD)记录生长过程。当沉积在玻璃板上的圆形薄层沉积物生长到半径约 1 cm 时,关闭电源,取出沉积物,用去离子水清洗后晾干。晾干后的沉积物制成扫描电镜(SEM)测试样品。

设定溶液总浓度为 0.7 mol/L。改变氟硼酸铅和氟硼酸亚锡比例,配成 11 种不同成分的电解液,其 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 的摩尔浓度比分别为 10: 0, 9: 1, 8: 2, 7: 3, ..., 1: 9 和 0: 10。电沉积时电压为 -2V。玻璃板间液层厚度为 600 μm 。室温下实验。

2 结果与讨论

图 2 示出,使用不同 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 浓度比的混

合溶液,电沉积 Pb-Sn 合金,得到了一系列典型的沉积物的宏观形态(上方)及其 SEM 照片(下方)。如图可见,不同实验条件下的沉积物宏观形态各异,计有枝晶型(a)、分枝型(b)、密枝型(c)、分叉型(d)和线状型(e)。虽然这些沉积物的形态在以往单组分电沉积研究中也曾经观察到,但是对有关的薄层电沉积过程中却还是没有出现过的。

又从 SEM 照片可看出,这些沉积物呈现出准二维生长的特征。对于纯铅,沉积物包括枝晶的主干枝和侧枝,由于准二维生长,侧枝已经发育成规则的多面体状。当溶液中含有 20% 的 Sn^{2+} 时,沉积物仍然具有枝晶生长的特征,但是枝晶生长的前端开始产生分裂,规则的多面体侧枝也转变为不规则的椭球状。当 Sn^{2+} 浓度达到 50% 时,枝晶特征完全消失,沉积物由许多小球组成。仔细观察 Sn^{2+} 浓度为 70% 的沉积物形貌。不难发现,在沉积物的内部,生长物是大量分叉的枝,但每个枝的顶端都发育成椭球状。 Sn^{2+} 浓度增加到 90% 时,沉积物的形貌和薄层相似,不过枝的顶端也开始变粗变大。

为了进一步揭示由大量小球组成的沉积物形貌(见图 2(b), (c), (d))形成的原因,现以 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ 沉积物为例说明之,即如图 3(b)。实验发现,在该表面沉积物的每一个小球下端都衔接着枝状沉积物(如图 3(c))。由此表明,图 2(b), (c) 和 (d) 所示的沉积物实质上是由大量的枝状生长物组成,每根枝的顶端发育成球,这些球排列紧密,完全掩盖了沉积物内部的结构形态,从表面上看,沉积物是由大量的球组成。

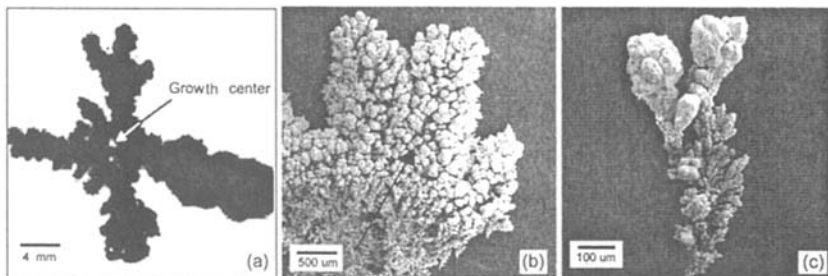


图3 Pb-Sn 二元合金沉积物形貌, 溶液为 $50\% [\text{Pb}(\text{BF}_4)_2] + 50\% [\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$

(a) 宏观形貌; (b) 显微形貌, 箭头表示生长方向; (c) 一个沉积物枝的显微形貌

Fig.3 Morphology of the Pb-Sn alloy deposit formed in a $50\% [\text{Pb}(\text{BF}_4)_2] + 50\% [\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$ solution

(a) the pattern of the deposit, formed. (b) magnifying image of the deposit, arrow indicates the growing direction, (c) image of a bunch of branches which is took out from the deposit

虽然沉积物生长的宏观形态和微观的形貌通常是不一样的, 这种现象在单组分电沉积过程中也普遍存在, 被称之为多尺度聚集生长 (Multi-scale Aggregation Growth)。

图4是溶液层厚度不同时, Pb-Sn二元沉积物的扫描电镜照片。可以看出在溶液层很薄的情况下, 由于金属离子在溶液中的传输很困难, 因而在沉积物已经生长的附近区域就很少有金属离子来继续沉积, 所以它的形貌就不再发生变化。而当溶液层很厚时, 则当沉积物生长后, 附近区域残留的金属离子还能够继续在沉积物上沉积, 特别是枝状沉积物的顶端, 造成枝状沉积物不断的变粗, 枝的顶端球化。

3 结 论

1) Pb-Sn二元合金电沉积物随着 Sn 组分含量从零增加到共晶成分 (74% Sn), 沉积物的形貌逐渐从标准的枝晶依次演变为分枝型, 密枝型和分叉型, 由于准二维生长, 枝状沉积物的顶端都已经球化。并且, 这些球的形状也随着 Sn 组分含量的增加发生转变, 即由规则的多面体状逐渐转化为球形。枝形态的演化和枝顶端球形貌的演化共同导致了沉积物形貌的演化。

2) 沉积物形貌演变包含两个转变过程。一是沉积物由各向异性生长的枝晶逐渐转变为分形生长的过程; 另外一个则是枝顶端由规则的侧枝逐渐转

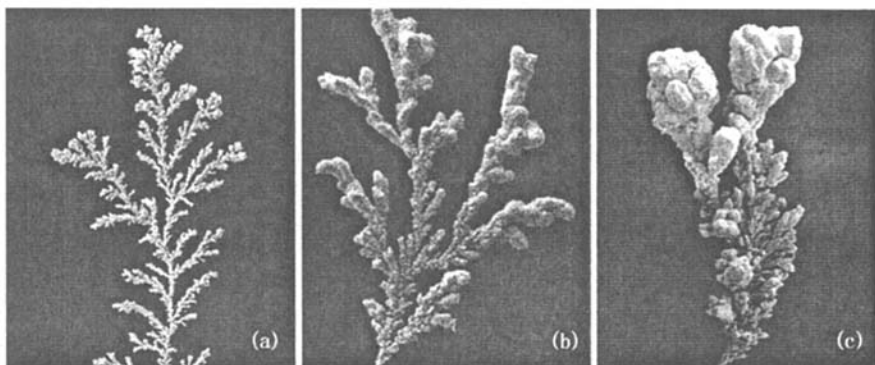


图4 使用不同溶液层厚度的电解池电沉积 Pb-Sn 二元沉积物的扫描电镜照片

溶液为 $50\% [\text{Pb}(\text{BF}_4)_2] + 50\% [\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$, 溶液层厚度分别为 (a) $50 \mu\text{m}$, (b) $200 \mu\text{m}$, (c) $600 \mu\text{m}$

Fig.4 SEM images of the Pb-Sn deposits morphology deposited by used thin-layer electrochemical cell with different thickness electrolyte solution composition: $50\% [\text{Pb}(\text{BF}_4)_2] + 50\% [\text{Sn}(\text{BF}_4)_2]$, Thickness of the cell/ μm : (a) 50, (b) 200, (c) 600

变为球状沉积物的过程. 这两个转变过程的综合效果导致形貌的演化.

参考文献 (References):

- [1] Meakin P. Fractal. Scaling and growth far from equilibrium [M]. New York: Cambridge University Press, 1998.
- [2] Matsushita M, Sano M, Havakawa Y, et al. Fractal structure of zinc metal leaves growth by electrode position [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53(3): 286.
- [3] Hibbert D B, Melrose J R. Copper electrode positioning paper support [J]. Phys Rev A, 1988, 38(2): 1036.
- [4] Compton R G, Waller A M. An ac impedance study of fractal geometry of silver film selectrode posited within polymer matrix [J]. J App Electrochem, 1990, 20(1): 23.
- [5] Oberholtzer F, Barkey D, Wu Q. Kinetic selection of morphology and growth velocity in electrochemical deposition [J]. Phys Rev E, 1998, 57: 6955.
- [6] Kuhn A, Argoul F. Revisited experimental analysis of morphological changes in thinlayer Electrode position [J]. J Electroanal Chem, 1994, 371: 93.
- [7] Zhou Shaomin (周绍民). Metal electrode position theory and research method [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press (in Chinese), 1987.
- [8] Wang Mu, Liu Xiao yong, Strom C S, et al. Fractal aggregations at low driving force with strong anisotropy [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3089.

Morphology of the Pb-Sn Alloy Thin-layer Electrodeposition

DU Yan-jun¹, YIN Zhi-gang^{2*}, XIA Tong-chi²

(1. Editorial Department of Journal of Anyang Teachers College, Anyang 461002, Henan, China,

2. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: The morphology of Pb-Sn alloy thin-layer electrodeposition was studied. Experimental results showed that the morphology of deposit could vary as the concentration of Pb^{2+} 、 Sn^{2+} two kind metallic ion to be changed. The patterns of product appeared the dendritic, ramification, dense branch, fractal, and homogeneous structure and their morphological evolution was caused by the change in anisotropy of crystal growth and different stage of electrodeposits.

Key words: electrodeposition; morphology (or pattern); thin-layer