

弱磁场对 Zn 分枝状电解沉积物形貌的影响

罗成林[†] 杨兵初 戎茂华

(中南大学物理科学与技术学院, 湖南长沙 410083)

(2005 年 3 月 24 日收到, 2005 年 9 月 1 日收到修改稿)

用金相显微镜和原子力显微镜分析了存在外加磁场情况下的 Zn 分枝状电解沉积物的微观形貌, 并且根据实验结果提出了磁场使沉积物分枝呈现螺旋状偏转的机理. 1) 在沉积物晶粒的早期生长阶段, 当晶粒已经形成了择优生长方向但又非常小, 仍然悬浮于电解液中时, 磁流体动力学对流作用于它上面的不平衡力使得晶粒连同它的择优生长方向向着对流下方偏转, 直到晶粒足够大, 和它的前一个单晶枝晶连接在一起为止. 2) 当晶粒和它的前一个单晶枝晶连接在一起以后, 磁流体动力学对流的作用力已不足使它偏转. 此时, 如果电解液的浓度比较高, 单晶枝晶的一级分枝和二级分枝之间不存在对电解质的竞争关系, 则此单晶枝晶将完全按照初期形成的晶体择优生长方向直线生长, 直到新的晶粒形核为止; 如果电解液浓度较低, 造成第一级分枝与第二级分枝的竞争关系, 二级分枝总在第一级分枝的上游侧生长, 使得一级分枝向下游方向偏转. 通过上述两个步骤, 无论是枝晶沉积物还是分形沉积物都产生螺旋状偏转.

关键词: 电解沉积, 磁流体动力学对流, 晶体择优生长方向, 生长形态

PACC: 8280F, 8630L, 6150J, A660D

1. 引言

研究外加磁场对电解沉积的影响, 属于电磁学与电化学的交叉领域. 近年来, 随着对电解沉积物生长形态研究的深入^[1-3], 外加磁场对电解沉积物形貌的影响也获得了广泛的关注与研究^[1, 4-10], 大量文献报道了多种金属在各种生长条件下的电解沉积物形貌随外加磁场的变化情况^[2, 6, 8-11]. 典型的实验情况如下: 圆环形的阳极围绕着点状阴极, 处在二者之间的电解液 (CuSO₄ 或 ZnSO₄ 的水溶液) 夹在两片透明玻璃片之间, 厚度约为 0.2mm. 在电解过程中, 外加磁场垂直于电解池平面, 这样生长出来的分枝状电解沉积物呈现螺旋状结构, 并且螺旋偏转方向随着外加磁场向相反方向改变而改变^[10].

众所周知, 金属电化学沉积大致可分为三个基本过程: 1) 金属离子通过电迁移、扩散、对流等方式向阴极运动; 2) 在阴极附近获得电子还原成为金属原子; 3) 金属原子达到一定浓度后沉积物晶体成核生长. 外加磁场对前两个过程的影响已经获得了广泛深入的研究^[1, 8-10, 12-14]. 大量文献作者认为外加磁场使分枝状电解沉积物产生螺旋状偏转的原因在于

外加磁场对电解液中各种离子的 Lorentz 力在电解池中引起的磁动力学对流 (magnetohydrodynamic flow, MHD 对流)^[1, 4, 7-10, 15, 16], 但关于 MHD 对流如何使得沉积物产生偏转的解释则存在明显的矛盾与不足^[1, 3, 9, 10]. 对第三个过程, 尽管人们对在电镀情形下磁场^[5, 8, 17]或其他人为产生的对流^[18]对沉积物织构的影响情况有了详细研究, 但对薄层电解液条件下分枝状电解沉积物的研究却没有, 并且织构改变和沉积物产生螺旋状偏转之间并无必然联系. 本文利用金相显微镜和原子力显微镜对沉积物宏观与微观形貌进行观察, 详细地考虑磁场对电解沉积第三个过程的影响, 提出 MHD 对流使分枝状电解沉积物产生偏转的机理.

2. 实验

实验电解液为 ZnSO₄ 水溶液, 浓度为 0.5mol/L 或 0.03mol/L, 电解液夹在两片圆形的透明有机玻璃片之间, 两玻璃片之间距离, 即电解液厚度约为 0.15mm, 而两圆形玻璃片的直径约为 60mm, 两玻璃片与地面平行. 采用直径为 0.3mm 的细 Zn 丝在有机玻璃片外围成一个直径为 60mm 的圆环作为电解

[†] E-mail: CHLLUO@mail.csu.edu.cn

池的阳极,在上方的圆形玻璃片圆心位置钻一直径为 0.3mm 的小孔,把直径为 0.3mm 的细铜丝伸进两玻璃片中的电解液作为阴极.在阴极和阳极之间加上外加电压后,分枝状 Zn 电解沉积物就从阴极生长出来,并且位于两玻璃片之间.所有实验中均采用 13V 的恒定外加电压.外加磁场用一块直径约为 80mm 的大磁铁产生,磁感应强度为 $5 \times 10^{-2} \text{T}$,并且方向保持垂直电解池平面向下.上述实验装置与其他研究这一问题的典型实验装置一致,但我们为了观察两玻璃片之间 MHD 对流的强度,把少量的直径在 0.05—0.1mm 的 Zn 粉末混进两玻璃片之间的电解液中,并且在磁铁与电解池之间放进一张画有方格子的白纸.通过观察 Zn 粉末与方格子之间的位置改变速度来观察 MHD 对流的强度.

用数码相机记录电解沉积物的宏观形貌,用金相显微镜和原子力显微镜(Solver P47, NTMDT)观察不同尺度下沉积物的微观形貌.

3. 结果讨论与分析

3.1. 枝晶

3.1.1. 实验结果

当外加电压为 13V 时,从浓度为 0.5mol/L 的 ZnSO_4 水溶液中生长出枝晶状电解沉积物,见图 1. 从图 1(a)可见,当无外加磁场时,沉积物的分枝呈直线状.当外加一个垂直于电解池平面向下的磁场时,在电解过程中,沉积物的分枝弯曲,最后整个沉积物形成了螺旋状偏转的图案,如图 1(b)—(d)所示.图 1(b)—(d)中与沉积物不相连的小黑点是电解液中的 Zn 粉末,它们是在电解开始前混进两玻璃片之间的.从图 1(b)—(d)可以看出,在沉积过程中,它们的位置始终不变,这表明电解液中的 MHD 对流非常弱,以至于不能推动悬浮于电解液中的 Zn 粉末,但却使得电解沉积物出现明显的螺旋状偏转. Fahidy 和 Mogi 等人报道过相似的实验结果^[8, 49].事实上,正是这一奇妙现象使得此项研究引起了人们的广泛关注.

用金相显微镜观察分析图 1 中获得的电解沉积物,结果见图 2.沉积物分枝经金相显微镜放大后观察,发现不管有没有外加磁场,分枝都是由很多小节

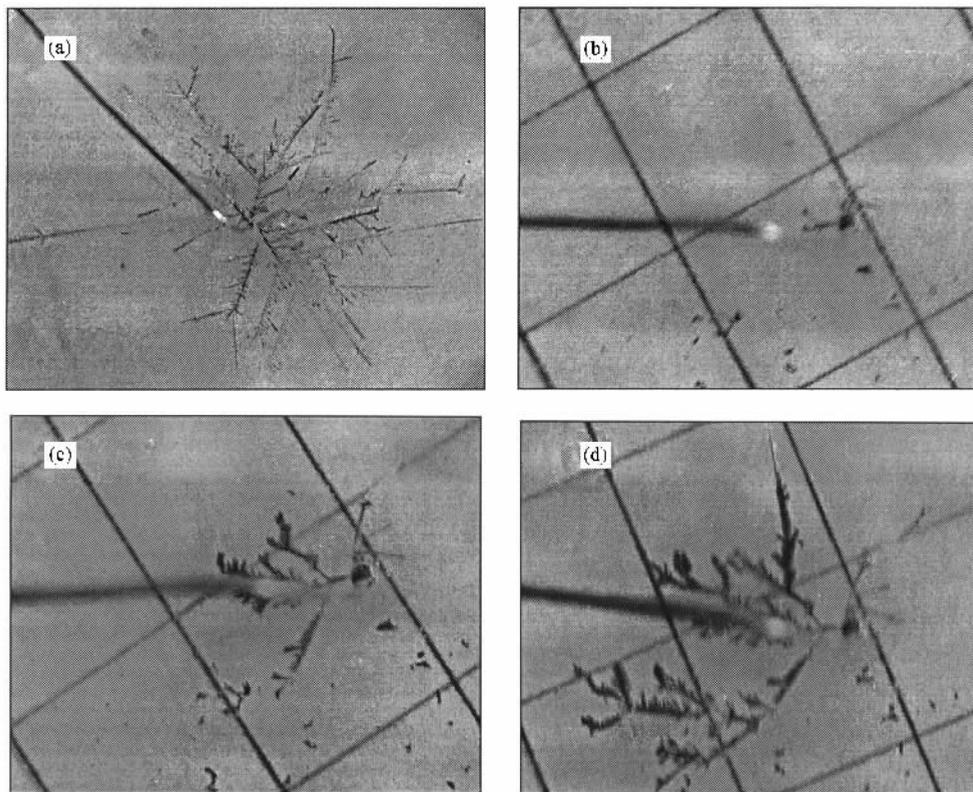
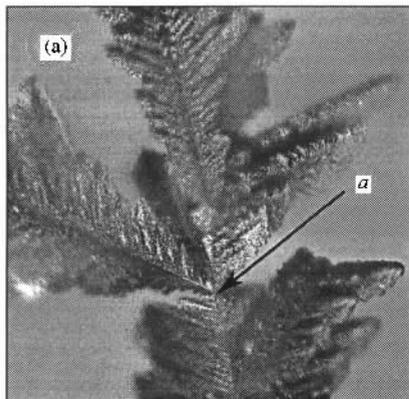


图 1 当外加电压为 13V,电解液浓度为 0.5mol/L 时获得的沉积物宏观形貌 (a)无外加磁场 (b)—(d)外加磁场为 $5 \times 10^{-2} \text{T}$,方向为垂直纸面向下,沉积时间从(b)到(d)依次为 1min, 5min, 9min

组成的. 每一个基本的小节都有一条细小的类似脊椎的组成部分, 很多第二级小分枝从脊椎的两边生长出来, 平行地排列在脊椎的两边, 形成了一幅美丽的规则图案. 在两个小节的交接点(节点)处(图 2 的 a, b, c 点), 整个分枝发生弯曲, 由直线变成折线. 折线的夹角是不规则的, 不具有第二级分枝与脊椎之间夹角的规则性. 并且, 每个小节内的第二级小分



枝在节点附近比在分枝其他地方小而且短.

在没有外加磁场时, 分枝的上一小节与它的下一小节之间的夹角基本是随机的, 但大多数是平角. 当有外加磁场时, 下一小节就着 MHD 对流的下流方向弯曲了(图 2(b)). 但必须指出的是, 在有外加磁场时, 分枝仅在节点处弯曲, 而小节之内的脊椎是保持直线的. 这一特征也可以从图 2(d)中粗略地观察到.

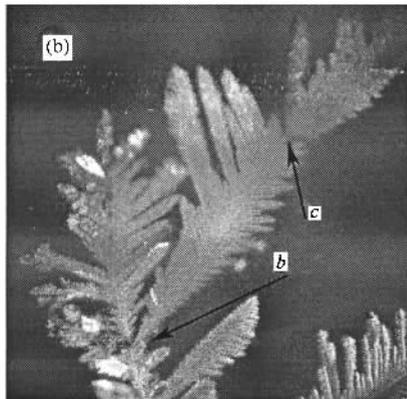


图 2 当外加电压为 13V, 电解液浓度为 0.5M/L 时获得的沉积物金相显微镜微观形貌 (a)无外加磁场(放大倍数 250 \times)(b)外加磁场为 5×10^{-2} T 并垂直纸面向下(放大倍数 200 \times)

在同一实验中获得电解沉积物原子力显微镜微观形貌见图 3. 从图中可清楚地观察到 Zn 电解沉积物表面上的生长台阶与沟槽. 有外加磁场和无外加磁场两种样品在原子力显微镜中没有观察到明显区别.

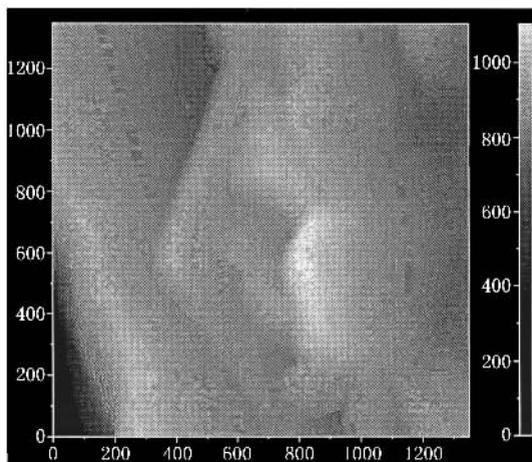


图 3 当外加电压为 13V, 电解液浓度为 0.5mol/L 时获得的 Zn 电解沉积物原子力显微镜形貌(图中坐标单位为 nm)

3.1.2. 分析讨论

在图 2 中, 每一小节内的直线状脊椎和脊椎两边有规则分布的第二级小分枝反映了晶体结构中的

对称性^[2]. 结合在节点附近的第二级短小分枝形成的间隔, 可以推出分枝中的每一个小节实际上是一个由单晶体形成的枝晶(类似于大气中形成的雪花枝晶), 而小节内的脊椎显示了这个单晶枝晶的择优生长方向. 在电解沉积过程中, 形核与生长交替进行使得整个沉积物分枝形成多节结构^[3]. 在节点附近第二级分枝比其他位置的第二级分枝短小, 反映了上一个单晶枝晶在下一个单晶枝晶形核之前生长速度变慢的事实. 对这一电解沉积中晶体形核生长交替进行的过程, Fleury 有过详细的描述^[3].

当存在外加磁场时, 宏观上观察到的分枝弯曲并不是发生在分枝直线状生长以后被 MHD 对流冲击造成的, 因为 MHD 对流弱到不能使悬浮于电解液中的 Zn 粉末移动位置, 更不要说一节连着一节的沉积物分枝了. 并且, MHD 对流也不是通过影响单晶枝晶的生长阶段使得沉积物分枝出现弯曲的, 这点可以由每个小节内直线状的脊椎看出来. 为此, 要找出 MHD 对流使沉积物分枝弯曲的原因, 必须仔细考虑 MHD 对流对单晶枝晶形核与生长早期阶段的影响.

Fleury 和 Chazalviel 从实验和理论两方面都证实了在分枝状电解物沉积过程中, 在阴极附近的电解液中形成了一个空间电荷区, 而电解物晶体形核多

数发生在这个电荷区内而不是通常以为的在阴极的表面台阶和沟槽处^[3, 20, 21]. MHD 对流形成于阴极附近的扩散层内并通过电解液的黏性向各处扩散^[5]. Ni Mhiochain 和 Coey 总结了从阴极到空间电荷区, 扩散层和 MHD 对流边界之间在典型实验参数下的距离^[10], 见图 4.

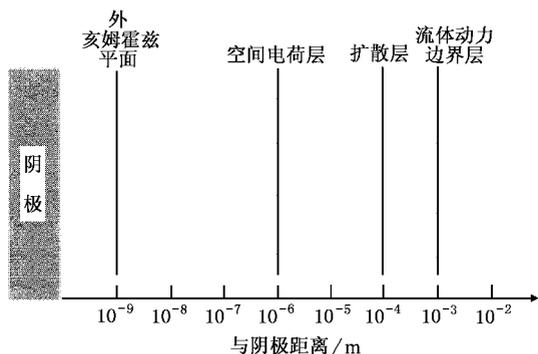


图 4 空间电荷区、扩散层和 MHD 对流边界与阴极边界之间的距离. 从阴极表面算起, 空间电荷区离阴极约 $1\mu\text{m}$, 扩散层离阴极约 $100\mu\text{m}$

由以上观点, 结合上述实验结果, 我们提出在枝晶情形下磁场造成沉积物螺旋状偏转的机理.

无外加磁场时, 当某个微晶在它的上一个单晶枝晶尖端附近电解液中的空间电荷区形核并按照晶体的择优生长方向生长成一个单晶枝晶. 晶体的择优生长方向总是偏向于电场强度和浓度梯度较高的方向上, 实际上是正对着阳极方向. 在整个生长过程中, 择优生长方向没有被电解液扰动, 所以上一个单晶枝晶的择优生长方向和下一个单晶枝晶的择优生长方向基本相同, 这样形成的沉积物分枝基本上是直线形的, 没有弯曲.

存在外加磁场时, MHD 对流形成于扩散层之

内. 对流并没有改变单晶枝晶的形核位置, 这一点可以从图 2 中每个单晶枝晶都是从它的上一个单晶枝晶的尖端开始生长这一事实看出来. 要注意的是, 每个单晶枝晶的择优生长方向却在晶粒生长到大约 $0.1\mu\text{m}$ 的时候就形成了, 这点可以从图 3 的规则三角形生长台阶中看出来, 并且在文献 [22] 中有相似例子的证明. 但是, 按照图 4 的尺寸对比可以看出, 在这个阶段, 晶粒还太小, 以至于它还是悬浮在空间电荷区的电解液中, 没有连接到前一个单晶枝晶上. 在这个晶粒随后的生长阶段中, 由于 MHD 对流产生于扩散层并向着阴极表面逐渐减小, 对流作用于它前部的作用力大于后部的作用力, 所以整个晶粒连着它的择优生长方向向对流下方偏转了一个小角度. 当这个晶粒长到足够大(约 $1\mu\text{m}$)与前面的单晶枝晶连接时, MHD 对流的作用力已经小于晶体间的相互作用力, 这个晶粒就完全按照自己的择优生长方向生长成单晶枝晶了. 所以, 整个沉积物分枝就在两个单晶枝晶的节点上发生弯曲, 并且弯曲的方向都向着对流下方方向, 总的结果就形成了螺旋状偏转的图案.

3.2. 分形

3.2.1. 实验结果

存在外加磁场, 外加恒定电压 13V , 从 0.03mol/L ZnSO_4 水溶液中获得 Zn 电解沉积物宏观形貌具有通常文献所描述的分形特点, 见图 5(a). 夹在两块有机玻璃片之间的 Zn 粉末在电解过程中保持静止, 并且原子力显微镜图片与无外加磁场时的图片没有明显区别, 甚至与枝晶样品也一样, 所以在此省略.

相同强度和方向的外加磁场中, 枝晶与分形电解沉积物的金相显微镜微观形貌之间的差异可以从

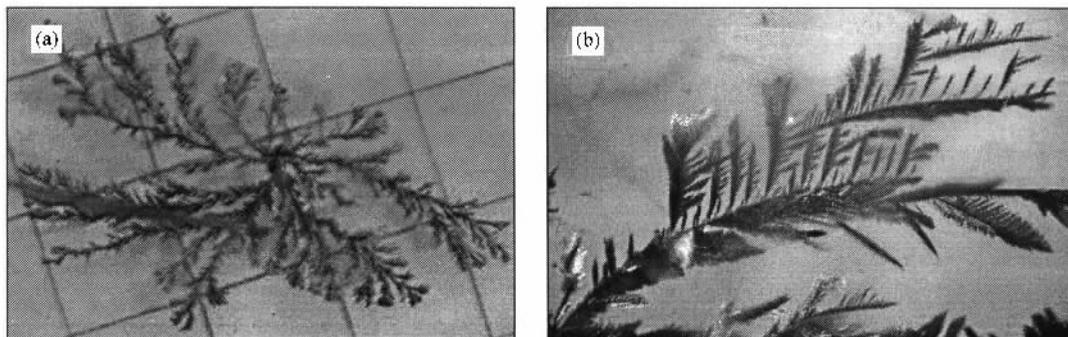


图 5 当存在垂直纸面向下的外加磁场, 外加电压为 13V , 电解液浓度为 0.03M/L 时获得的 Zn 电解沉积物形貌 (a) 宏观形貌 (b) 金相显微镜下的微观形貌(放大倍数 $200\times$)

图 3(b) 和图 5(b) 明显地看出来, 在分形沉积物中, 分枝的弯曲不但发生在两小节之间的节点上, 而且在小节之内也弯曲, 形成一个圆弧. 并且, 在第一级分枝的基础上, 在朝阳极的一侧, 在与圆弧基本垂直的方向上生长出第二级小分枝, 第二级小分枝也形成圆弧, 两级分枝都向着对流的下方弯曲. 文献 [2] 报道过类似的实验现象, 但他们的实验中并没有引入人为外加的对流, 并且第一级分枝与它的第二级分枝的弯曲方向相反^[2].

3.2.2. 分析讨论

根据 Eba 和 Kenji Sakurai 的解释^[2], 在稀溶液中沉积物分枝弯曲原因与分枝间的生长不平衡和立体效应有关. 他们在实验中发现, 电解液浓度在分枝向着阳极一侧比向着阴极一侧高一些, 所以第二级分枝一般从向着阳极的一侧上生长出来. 由于二级分枝都挤在一侧, 所以第一级分枝在随后的生长中就弯向另一侧, 这样更加限制了面向阴极一侧分枝的生长. 这样的反馈机理继续下去, 一直到分枝顶端的电解液浓度由于沉积的进行变得很小为止, 随后的生长使分枝向另一个方向弯曲^[2].

与他们的情况相对照, 在本文实验中, 分形沉积物分枝每个单晶的形核与初期生长阶段, 与枝晶中单晶的初期生长一样, 受到 MHD 对流的影响, 具体情况如上文所述. 在后期的生长过程中, 如果像枝晶一样, 沉积物周围的电解液浓度足够高, 以至于第一级分枝和第二级分枝之间不存在浓度上的竞争关系, 则第一级分枝将按照它的晶体择优生长方向直线生长, 不会弯曲. 但实际情况刚好相反: 在分形沉积物中, 电解液浓度很低, 在沉积物生长的过程中, 由于 Zn^{2+} 一边随电解液流动一边沉积, 所以在 MHD 对流的上游段 Zn^{2+} 的浓度总比下游段的高, 第二级分枝总是从第一级分枝向着上游段的一侧生长出

来, 由于第二级分枝都挤在向着对流上游的一侧, 所以第一级分枝在生长过程中总是向对流的下游弯曲. 而由于对流的存在, 沉积物附近的电解液浓度梯度基本保持恒定, 所以分枝都向对流的下游弯曲, 而不会出现弯曲方向交替相反的情况.

4. 结 论

本文分析了存在微弱 MHD 对流情况下获得的 Zn 分枝状沉积物的微观形貌, 并且根据实验结果提出了 MHD 对流使得沉积物分枝呈现螺旋状偏转的机理, 获得如下两个主要结论:

1. 在沉积物晶粒的早期生长阶段, 当晶粒已经形成了择优生长方向但又非常小, 仍然悬浮于电解液中时, MHD 对流作用于它上面的不平衡力使得晶粒连同它的择优生长方向向着对流下方偏转, 直到晶粒足够大, 和它的前一个单晶枝晶连接为止.

2. 当晶粒和它的前一个单晶枝晶连接以后, MHD 对流的作用力已不足使它偏转. 此时, 如果电解液的浓度比较高, 单晶枝晶的一级分枝和二级分枝之间不存在对电解质的竞争关系, 则此单晶枝晶将完全按照初期形成的晶体择优生长方向直线生长, 直到形成新的晶粒为止. 但如果电解液浓度较低, 造成第一级分枝与第二级分枝的竞争关系, 则由于对流上游段的电解质浓度高于下游段的, 所以二级分枝总在第一级分枝的上游侧生长, 使得一级分枝向下游方向偏转. 通过上述两个步骤, 无论是枝晶沉积物还是分形沉积物都形成了螺旋状偏转的结构.

以作者所知, 这是第一次在实验观察的基础上, 基于晶体生长原理和电解沉积物生长形态研究的最新进展, 对外加磁场使沉积物分枝呈现螺旋状偏转的机理提出解释.

[1] Ni Mhiochain T R, Hinds G, Martin A *et al* 2004 *Electrochimica Acta* **49** 4813

[2] Eba H, Sakurai Kenji 2004 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **571** 149

[3] Fleury Vincent 1997 *Nature* **390** 145

[4] Mogi I, Kamiko M, Okubo S 1995 *Physica B* **211** 319

[5] Devos O, Olivier A, Chopart J P *et al* 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 401, 4135

[6] Bodea S, Vignon L, Ballou R, Molho P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2612

[7] Nakabayashi Seiichiro, Aogaki Ryoichi, Karantonis Antonis *et al* 1999 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** 54

[8] Fahidy Thomas Z 2001 *Progress in Surface Science* **68** 155

[9] Hinds G, Spada F E, Coey J M D *et al* 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 9487

[10] Ni Mhiochain T R, Coey J M D 2004 *Phys. Rev. E* **69** 061404

[11] Matsushima H, Nohira T, Mogi I, Ito Y 2004 *Surface and Coating Technology* **179** 245

[12] Leventis Nicholas, Chen Muguoguo, Gao Xuerong, *et al* 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3512

- [13] O'Reilly C , Hinds G and Coey J M D 2001 *Journal of The Electrochemical Society* **148** C674
- [14] Devos Olivier , Aaboubi Omar , Chopart Jean-Paul , Olivier Alain 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 1544
- [15] Coey J M D , Hinds G 2001 *Journal of Alloy and Compounds* **326** 238
- [16] Li D Y Szpunar J A 1997 *Electrochimica Acta* **42** 37 A7
- [17] Shannon J C , Gu Z H , Fahidy T Z 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** L314
- [18] Gu M , Huang L , Yang F Z *et al* 2002 *Chinese Journal of Applied Chemistry* **19** 280 (in Chinese) [辜 敏、黄 令、杨防祖等 2002 *应用化学* **19** 280]
- [19] Mogi I , Kamiko M 1996 *Journal of Crystal Growth* **166** 276
- [20] Fleury V , Chazalviel J N , Rosso M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2492
- [21] Chazalviel J N 1990 *Phys. Rev. A* **42** 7355
- [22] Libbrecht K G , Crosby T , Swanson M 2002 *Journal of Crystal Growth* **240** 241

Influence of weak magnetic field on growth morphology of Zn branched electrodeposits

Luo Cheng-Lin[†] Yang Bing-Chu Rong Mao-Hua

(*School of Physical Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 , China*)

(Received 24 March 2005 ; revised manuscript received 1 September 2005)

Abstract

The influence of a weak magnetic field on the microstructure of the Zn electrodeposits prepared in a thin concentric electrode cell is investigated. Mechanism of the effect of the magnetohydrodynamic (MHD) flow on the morphological transition is proposed through experimental evidences. 1) In the early growth phase of a crystallite , the unbalanced force caused by the MHD flow on the crystallite , which suspends in the electrolyte close to the previous branch , rotates its preferential growth orientation towards the downstream of the MHD flow ; 2) A stable concentration profile is formed in the vicinity of the electrodeposits by the MHD flow. After the crystallite grows large enough to stick on its previous branch , and the concentration of the electrolyte is high enough for both the primary branch and its secondary branches , the single-crystalline dendrites will grow straight. But if the concentration of the electrolyte is small , the secondary branches crowd to the side facing the upstream of the MHD flow and the primary branch is forced to bend towards the downstream of the MHD flow. A spiral structure in the branched electrodeposits grown in a magnetic field is formed by this mechanism.

Keywords : electrodeposition , magnetohydrodynamic convection , crystal preferential growth orientation , growth pattern

PACC : 8280F , 8630L , 6150J , 4660D

[†] E-mail : CHILLUO@mail.csu.edu.cn