

复合电镀法制备透射电镜试样

Preparing TEM Thin Foil by Composite Electroplating

闫时建, 田文怀(北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

YAN Shi-jian, TIAN Wen-huai(Department of Materials Physics & Chemistry,
University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要:提出了一种方便实用的制备透射电镜粉末样品的方法,先通过复合电镀工艺把粉末包埋在金属镀层中,再通过电解双喷或离子减薄金属镀层,同时使粉末颗粒得到减薄。以不导电的 LiCoO_2 和导电的 WC 两种无机非金属颗粒为例,指出了为保证颗粒包埋得足够致密和镀层中颗粒含量足够多所应选择的电流密度,为使镀层有一定的韧性结合所应选择的电镀液的 pH 值,及为把尽量小的颗粒包埋进镀层中所应选择的搅拌制度。

关键词: 复合电镀; 粉末颗粒; 透射电镜试样

中图分类号: TQ153; TG115.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2004)11-0045-05

Abstract: A convenient and practical technique to prepare TEM thin foil containing particles have been presented. First, particles were entrapped into copper electroplating coat by composite electroplating. Second, the composite coating was thinned by twin-jet electropolishing or ion-thinning, then the particles in it were thinned simultaneously. In this study nonconducting LiCoO_2 and conducting WC were entrapped. Select proper current density to obtain composite coating in which the particles were as many as possible and were entrapped tightly. Select proper pH-value of electrolyte to obtain composite coating which had moderate brittleness. Select proper stirring velocity to entrap smaller particles into composite coating.

Key words: composite electroplating; particle; TEM thin foil

随着社会信息化、智能化步伐的加快,具有特殊的导电功能、磁功能、光功能、形状记忆功能等材料成为材料研究的热点,而其中低维材料由于表现出特殊性能而倍受重视,例如对粉体材料,特别是对无机非金属粉体材料的研究不断深入,通过考察微观结构解释性能,通过改进制备方法来改变微观结构从而改变性能是材料研究工作者一贯的思路,研究必然涉及颗粒的晶体结构。透射电子显微技术在研究中有不可替代的作用,但透射电镜应用的深度和广度在一定程度上决定于试样的制备技术。

粉末颗粒的厚度减小到 200 nm 以下,才可以用透射电子显微镜(TEM)观察分析其晶体结构。用化学冶金的方法制得的 LiCoO_2 颗粒,厚度集中分布在 110 μm 左右,对于较大的粉末颗粒,(粒度大于 500 nm 的粉末材料),由于颗粒较大,采用普通微栅分散是不能达到要求的。可以用玛瑙钵等器具机械研磨再筛分获得粒度小于 200 nm 的粉末材料,但量很少。通常将粉末颗粒放置在支持网上,更细的粉末则需放在支持膜上直接进行观察。但由于颗粒较小,用普通

微栅分散时,并不能达到均匀分散的效果。在电镜下观察时样品常常有团聚现象,使观察区域变厚,电子束穿不透试样,从而形不成衍射和透射斑点,也就形不成衍衬像,同样会使电镜观察失败。对于这些问题目前在文献记载中还尚未有有效的方法来解决。

本工作通过反复实验,摸索出一种简便易行的电镀包覆粉末颗粒制备电镜薄膜样品的方法来解决上述问题。

1 实验

1.1 复合镀膜的制备

电镀液成分为: CuSO_4 : 150 ~ 180g/L; H_2SO_4 : 50g/L(作用:增加溶液导电率); Cl^- 离子: 0.01 ~ 0.1g/L(作用:整平镀层),以盐酸方式加入; LiCoO_2 粉体(二次锂离子电池正极材料): 5g/L, 平均粒径为 8 μm ; WC 粉体, 5g/L, 平均粒径为 50nm。

按照图 1 所示连接装置,将 LiCoO_2 或 WC 粉体直接散布在电镀液中,用不锈钢板做阴极,用纯铜做阳极;通过选择电流密度、电镀时间、搅拌速率获得厚度

适宜,具有较高颗粒分布密度,包覆紧实的复合镀层。搅拌使用 JB-2A 型恒温磁力搅拌器,一个永磁体磁子置于电镀槽(烧杯)中。电镀前将阴极板表面用常规的机械方法抛光获得镜面,目的是使复合镀层容易从阴极板表面剥离,同时可以对与阴极板表面相贴的镀膜一侧直接进行金相观察而不再需要再抛光。复合电镀操作在室温下进行。

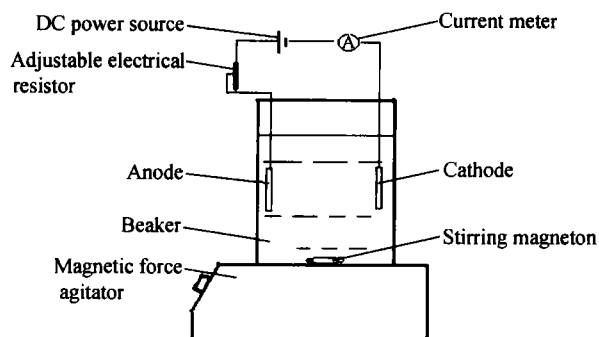
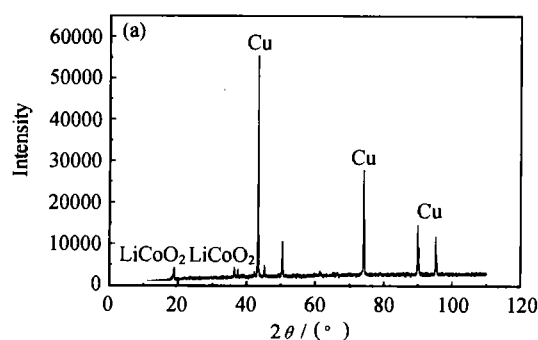


图 1 复合电镀实验装置示意图

Fig. 1 Sketch drawing of composite electroplating device

对从阴极剥离下的复合镀层做金相观察。金相显微镜下复合镀层外侧黑色的 LiCoO_2 颗粒与载体铜颜色反差很大,不需侵蚀即可直接观察;复合镀层内



侧则需要侵蚀才能看到颗粒,侵蚀剂用 FeCl_3 的硝酸溶液。

对复合镀层做 X 射线衍射物相分析,确定 LiCoO_2 或 WC 颗粒的存在;进行扫描电镜二次电子像观察,确认 LiCoO_2 在复合镀层中的形貌和分布。

1.2 透射电子显微镜试样的制备

将复合镀膜截取 $\phi 3\text{mm}$ 的薄片,制成电解双喷试样,电解双喷液为体积比为 1:4 的硝酸和甲醇,操作温度为 0°C (冷却剂为冰水混合物),电解电流 $20 \sim 30\text{mA}$ 。

在透射电子显微镜下如发现颗粒未被腐蚀形成可观察薄区,则采用离子减薄法制备包覆在镀层中的颗粒的 TEM 试样。离子减薄分两步进行:(1)取电压 6kV ,电流 0.4mA ,离子束流 $90\mu\text{A}$,倾角 15° ,时间 10h ;(2)取电压 4.5kV ,电流 0.3mA ,离子束流 $70\mu\text{A}$,倾角 7° ,时间 4h 。将试样在 JEM-100CX 透射电镜下观察,加速电压 100kV 。

2 结果和讨论

对复合镀层做 X 射线衍射,证明第二相颗粒确实被包埋在了镀层中,如图 2 所示。

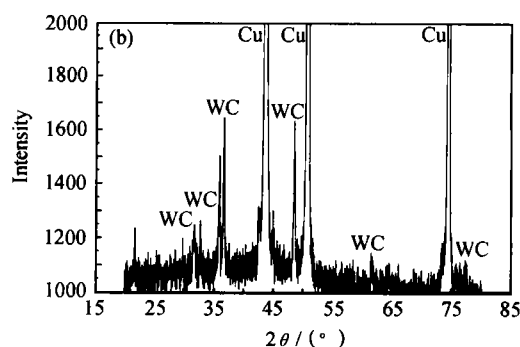


图 2 电流密度为 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 时复合镀层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of composite coatings with the current density $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ (a) Cu/LiCoO_2 ; (b) Cu/WC

2.1 电流密度的选择

pH 值为 3.0, 电流密度分别为 $1.0, 2.0, 4.0\text{A}/\text{dm}^2$, 在 $2\theta = 50^\circ$ 处铜的衍射峰半高宽 β 分别为 $0.18^\circ, 0.22^\circ, 0.16^\circ$, 如图 3 所示。由谢乐公式 (Scherrer) $D = k\lambda/(\beta \cos\theta)$, (这里 $k = 0.89$, $\lambda = 0.154\text{nm}$) 计算得镀层金属铜的晶粒度 D 分别为 $59, 48, 66\text{nm}$ 。如此细小的晶粒可以保证 TEM 试样有足够的强度和韧性。

随电流密度的增加,镀层金属的晶粒度是增加还是减小,电镀工作者可能由于各自的实验条件不同,看法不一^[1-3]。不过,电沉积本身就是一种细化晶

粒的工艺,对电流密度的要求不苛刻。但是,本研究利用这种工艺制备透射电镜薄膜试样时,反复实验表明镀层金属的晶粒度显著影响颗粒包埋的密实程度,由于要经受离子减薄,如果颗粒大量脱落,试样就可能制备不成。显然,镀层中金属晶粒越小,对第二相颗粒包埋越致密而且包埋量越大,这对于制作电镜试样是最为重要的,而镀层金属的晶粒度主要由电流密度决定,电流密度的选择便成为电镜试样制备成败的重要环节。

实验反复表明,电流密度高达 $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ 时,包埋的 LiCoO_2 量少于电流密度为 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 时,这可能是

因为电流密度增加到一定值时,颗粒不能有充足的时间发生弱吸附,在搅拌作用固定的情况下,颗粒向阴极表面的传输又成为复合电沉积控制环节,在整个电流密度增大过程中,铜的沉积速率在增加,使颗粒的沉积量相对下降。Yeh S. H. 等人^[4]研究 Ni/SiC 复合电沉积时分析了这种现象,白晓军^[5]也详细探讨了这种情况,这与彭群家等人^[1]进行 Ni/ZrO₂ 复合电沉积的研究结果一致;但电流密度为 1.0 A/dm² 时, LiCoO₂ 在 Cu 基上团聚而且分布不均匀,在下一步制

作电镜试样使 LiCoO₂ 颗粒容易脱落或直径只有 3mm 之小的试样中心恰好没有 LiCoO₂ 颗粒存在。这与前面所述的电流密度小而使金属晶粒越小,结果使更多颗粒包埋密实的结论有异曲同工之处,所以尽管细节机理仍不很清楚,保证颗粒分布均匀的前提下,电流密度不可太大,这一点是可以肯定的。因此本研究选择一个折衷也是为大多数电镀工艺所采取的电流密度 2.0 A/dm²,由图 4 可见在电流密度为 2.0 A/dm² 时 LiCoO₂ 颗粒在 Cu 基体上数量较多而且分布均匀。

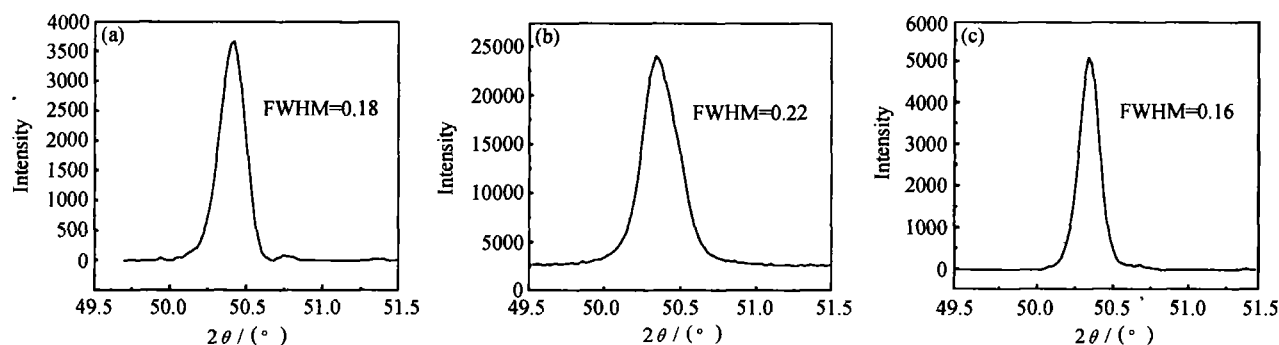


图 3 不同电镀电流密度铜衍射峰的半高宽测定 (a) 1.0 A/dm²; (b) 2.0 A/dm²; (c) 4.0 A/dm²

Fig. 3 Measurement of FWHM of Cu diffraction peak with electroplating current density of 1.0 A/dm² (a), 2.0 A/dm² (b) and 4.0 A/dm² (c)

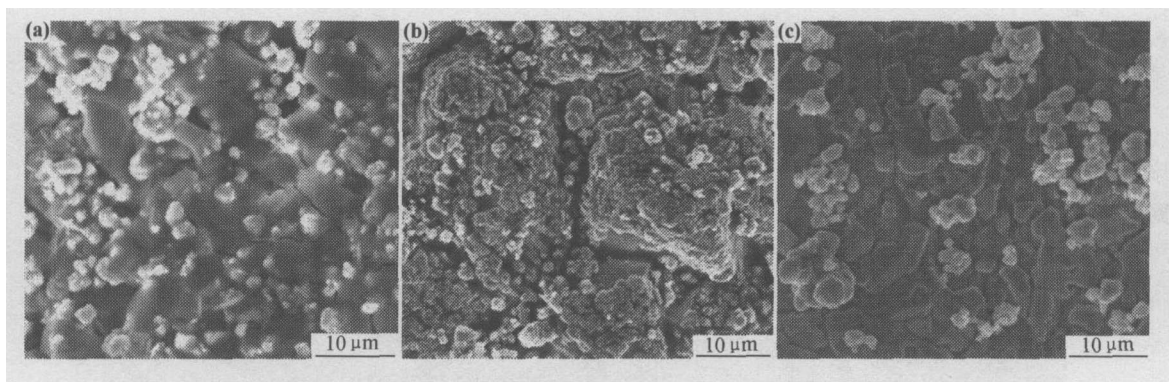


图 4 电流密度为 2.0 A/dm² 时不同 pH 值的镀层表面形貌

(a) pH=5.5; (b) pH=1.5; (c) pH=3.0

Fig. 4 Composite coating morphology with the same current density of 2.0 A/dm² and different pH-value of 5.5 (a), 1.5 (b) and 3.0 (c)

2.2 pH 值的选择

由于离子能够改变微粒的电荷性质,并且阴极析出的氢气对微粒在阴极表面的吸附有影响,所以镀液的 pH 值对镀层的生长有影响^[6]。

当 pH 值太低时 (< 2), 阴极电流效率低, 镀液中氢离子浓度很高, 阴极上只是析出氢气, 镀不上颗粒 (吸附有铜), 镀铜速度极慢, 甚至颗粒脱落处始终镀不上铜, 镀层多孔洞。当 pH 值太高时 (> 5.5), 阴极附近产生氢氧化物 (生成氢氧化铜), 由图的扫描电镜照片可见造成镀层粗糙。这两种情况都造成镀层脆化, 而后一种情况还会造成严重的镀层疏松。如图 4

的扫描电镜二次电子像所示。

应该说一定程度的镀层脆化对制作电镜试样是有利的: 首先有利于把镀层从阴极板表面剥离下来, 再则电镜试样在夹持时不易于弯曲变形导致颗粒脱落。由于复合镀层中第二相粒子的存在还会使镀层脆性增加, 本研究认为应该取较低的 pH 值。pH 值低时, 镀液中 OH⁻ 离子浓度低, 阳极上少有氧气析出, 避免阳极上生成太多的氧化铜粉末, 该产物与 LiCoO₂ 粉末一同卷入阴极后, 会造成镀层疏松粉化, 无法进行下一步制备。

2.3 适宜的搅拌制度

对于纳米级的颗粒不予搅拌亦可被包埋,但 LiCoO_2 颗粒样品中微米级颗粒在数量上占绝对优势,不得不实施搅拌才能使 LiCoO_2 颗粒悬浮,否则无法制得 LiCoO_2 颗粒足够多的透射电镜样品。从扫描电镜照片看,大量的被包埋 LiCoO_2 颗粒达到了微米级,有极少数达到 $5\mu\text{m}$,说明了搅拌对于大颗粒制备透射电镜样品的必要和可行。把镀层从阴极板表面揭下来之后,用光学显微镜观察发现,无论侵蚀与否,在镀层的内表面(与阴极板表面相贴)几乎看不到有颗粒(如图 5a,b),而在镀层的外表面才能看到(如图 5c)。本

研究中所用的全部扫描电镜照片都是在其外表面得到的二次电子像,因此认为,铜离子比带正电荷的 LiCoO_2 颗粒在阴极优先得电子而沉积。在肯定这个机理的基础上,可以合理地希望:(1)通过搅拌使镀液中的微粒充分悬浮起来;(2)不连续搅拌,而借助电场力,尽可能使微粒在阴极板表面滞留较长的时间;(3)有尽量多的更小的微粒被包埋进镀层中,每两次搅拌间歇有足够长的时间,使大粒子在重力下沉淀而小粒子仍然悬浮,但又不能间歇时间太长,否则包埋进镀层中的粒子太少。实验反复证明,每隔10min搅拌一

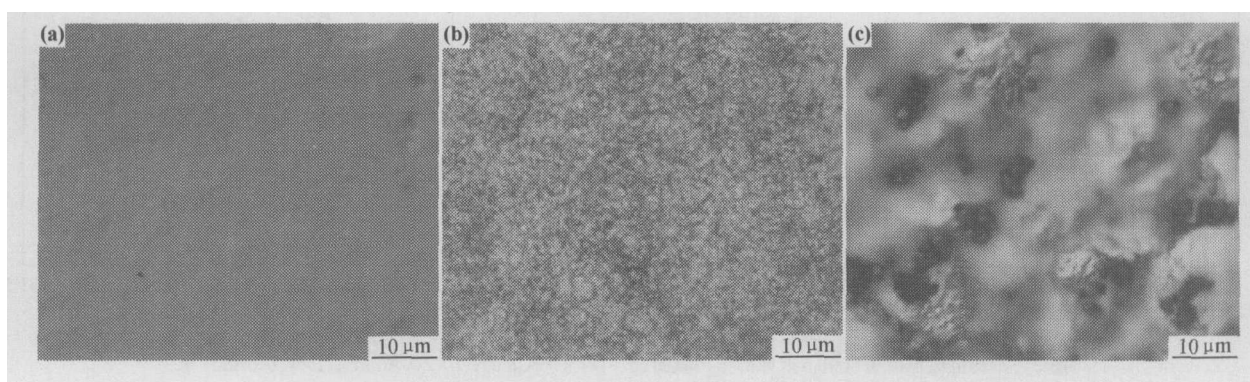


图 5 复合镀层内外表面的光学显微镜照片

(a) 内表面(磨光未侵蚀);(b) 内表面(磨光并侵蚀);(c) 外表面(未磨光未侵蚀)

Fig. 5 Metallographic photograph of electroplating coating surface

(a) the surface near the cathode with polishing and without eroding; (b) the surface near the cathode with polishing and with eroding;

(c) the surface near the electrolyte without polishing and without eroding

次,颗粒包埋数量较多。

2.4 复合镀层减薄

WC 导电,对 Cu/WC 复合镀层进行电解双喷减薄,基体 Cu 被减薄的同时,WC 同时可以被减薄;而

且 WC 的颗粒平均尺寸只有 50nm ,只要得到 Cu 的薄区,在透射电子显微镜下就可以得到 WC 的电子衍射谱,如图 6。如果将 WC 分散在微栅上,由于纳米粒子团聚,未必能达到如此好的分散和观测效果。

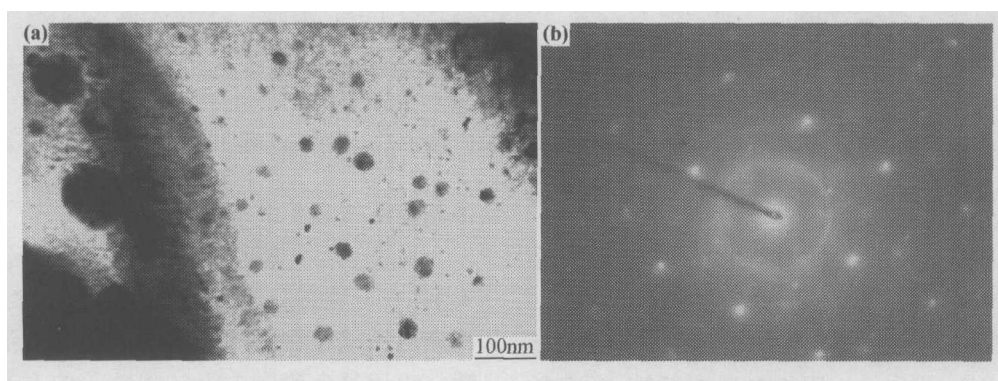


图 6 Cu/WC 复合镀层的透射电镜明场像(a)和选区电子衍射谱(b)

Fig. 6 TEM bright-field image (a) and SAED pattern(b) of Cu/WC composite coating

LiCoO_2 颗粒不导电,对 Cu/LiCoO_2 复合镀层进行电解双喷减薄,基体 Cu 被减薄的同时, LiCoO_2 同时不能被减薄,反而使 LiCoO_2 被包覆的紧实度下降,因此采用电流密度为 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 电镀 100min 得到 $40\sim$

$50\mu\text{m}$ 厚的镀膜直接进行离子减薄。图 7a 的透射电镜明场像显示了在铜基体上一个大的 LiCoO_2 单晶颗粒被离子减薄的情形,对该颗粒做选区电子衍射,如图 7b,显然是电子束沿 LiCoO_2 六方晶胞 $[0001]$ 晶带

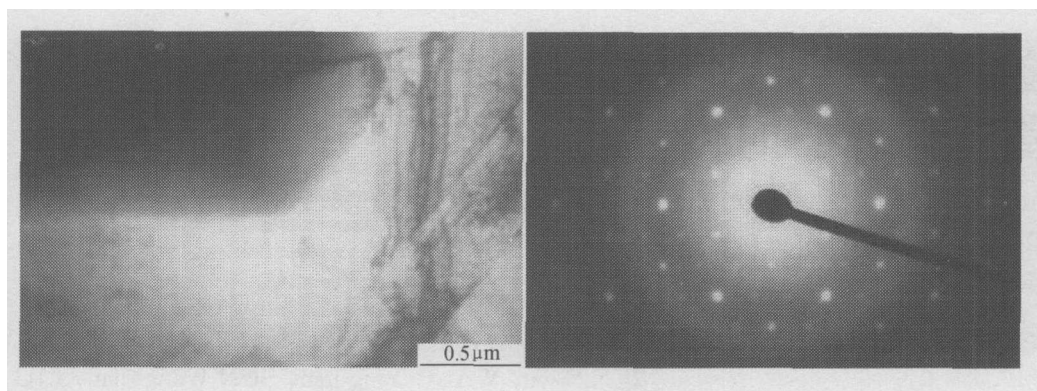


图7 Cu/LiCoO₂复合镀层的透射电镜明场像(a)和选区电子衍射谱(b)

Fig. 7 TEM bright-field image (a) and SAED pattern (b) of Cu/LiCoO₂ composite coating

轴入射得到的强衍射斑点。

3 结论

(1)通过复合电镀把 LiCoO₂、WC 等粉末颗粒分散固定在金属薄膜中,再进行电解双喷或离子减薄,无论颗粒大小,是一种有效地制备粉末透射电镜试样的方法。实验证明,导电粒子比非导电粒子,小粒子比大粒子更容易沉积在复合镀层中,该方法对于制备导电粒子的透射电镜试样体现出方便实用性,大量的小粒子沉积在复合镀层中会使试样更容易减薄。

(2)电镀工艺参数的选择不是互相独立的。电流密度过大时,阴极附近迅速缺乏金属离子,造成氢的析出,导致该处 pH 值上升,形成金属碱式盐夹附在镀层内,生成空洞、疏松发黑等现象,或者是金属离子来不及脱水而沉积上去,阻碍了晶体正常生长,使镀层致密度下降。

(3)要获得包埋致密、分散量大、韧性适中的复合镀膜,需要熟练掌握一些关键工艺参数,采用电流密度为 2.0A/dm², pH 值为 3.0, 每 10min 搅拌一次,电沉积 100~120min,获得了性能理想,厚度合适(50μm

左右)的适合进一步制备透射电镜试样的复合镀膜,再根据粉末颗粒是否导电而采用电解双喷或离子减薄将颗粒减薄。

参考文献

- [1] 彭群家,穆道彬,马生,唐祥云,等. Ni/ZrO₂复合电沉积机理的研究[J]. 电化学,1999,5(1):68-73.
- [2] 刘国钦. 镍-金刚石复合电镀的研究[J]. 表面技术,1991,20(3):18-22.
- [3] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层[M]. 天津:天津大学出版社,1991. 52-56.
- [4] Yeh S H, Wan C C. A study of SiC/Ni composite plating in the Watts bath[J]. Planting and surface finishing, 1997, 84(3): 54-60.
- [5] 白晓军. 复合镀层[M]. 长沙:湖南师范大学出版社,1993. 61-64.
- [6] Fransaeer J. Méchanisms of composite electroplating[J]. Met Fin, 1993, 6: 97-101.

收稿日期:2004-04-29;修订日期:2004-09-15

作者简介:闫时建(1971-),男,博士研究生,主要从事用电子显微镜研究金属化合物晶体结构方面的研究。联系地址:北京科技大学材料物理与化学系(100083)。

(上接第 44 页)

- [12] SIVAPRASAD P V, VENUGOPAL S, VENKADESAN. Effect of temperature and strain rate on tensile flow and work hardening behaviour of a Ti modified austenitic stainless steel [J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(3): 350-356.
- [13] CABRERA J M, JONAS J J, PRADO J M. Effect of the chemical composition on the peak and steady stresses of plain carbon and microalloyed steels deformed under hot working conditions [J]. Materials Science Forum, 1998, 284-286: 127-134.
- [14] FROST H J. Deformation-Mechanism Maps [M]. Oxford: Pergamon Press, 1982.

- [15] BORG R J and LAID Y F. The diffusion of Au, Ni, and Co in α-Fe [J]. Acta Metall, 1963, 11: 861-866.
- [16] BUFFINGTON F S, HIRANO K, COHEN M. Self diffusion in iron [J]. Acta Metall, 1961, 9: 434-439.

收稿日期:2004-07-09;修订日期:2004-09-09

作者简介:李雄(1969-),男,博士研究生,工程师,主要从事金属热变形的数值模拟和工模具的深冷处理研究,联系地址:上海交通大学塑性成形系(200030)。