doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190621001

# 不同电极排列方式下纯铁薄膜晶粒的生长行为

王振宇<sup>1</sup>,丁国<sup>1</sup>,李岩<sup>2</sup>,定巍<sup>1</sup>

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院,包头 014010;2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利 用重点实验室,包头 014010)

**摘** 要:采用电沉积方法在冷轧过的黄铜片表面制备了纯铁薄膜,并通过改变电极的排列方式来探究纯铁薄膜的生长 关系。利用 X 射线衍射仪对纯铁薄膜进行宏观织构的检测;利用热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察电沉积纯铁 薄膜的岛状生长结构;利用扫描电镜自带的 Oxford Nordlys Nano 软件对纯铁薄膜的取向进行分析。结果表明:当电极采 用平行排列方式时,晶粒呈现由小长到大的趋势,且有明显的择优取向,生长速率缓慢,呈抛物线模式生长;当电极采用 垂直排列方式时,晶粒大小基本不随时间变化,没有明显的择优取向,但生长速率较快,也呈抛物线模式生长。

关键词:电极排列方式;晶粒大小;晶粒取向;晶粒生长速率

中图分类号: TQ153.19

3.19 文献标志码:A

文章编号: 1007-9289(2020)02-0111-08

## Grain Growth Behavior of Pure Iron Film Under Different Electrode Arrangements

WANG Zhenyu<sup>1</sup>, DING Guo<sup>1</sup>, LI Yan<sup>2</sup>, DING Wei<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Bayan Obo Multi-metallic Resource Comprehensive Utilization Key Lab, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract**: Pure iron films were prepared on the surface of cold-rolled brass sheets by electrodeposition and the growth behavior of the films was investigated by varying the arrangement of the electrodes. The macroscopic structure of pure iron films was examined by X-ray diffractometry and the growth behavior was revealed by thermal field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The orientation of the pure iron films was analysed by the Oxford Nordlys Nano software to analyse. Results show that an island growth structure on the pure iron films is deposited by electrodeposition. After the parallell-arranged electrode is applied, the grains grow at a very slow rate with an obvious growth orientation and the grow rate has a parabolic pattern. When the electrodes are arranged vertically, the grain size does not change much with time without obvious growth orientation. whereas the grow rate is quite bigger, behaving a parabolic pattern as well.

Keywords: electrode arrangement; grain size; grain orientation; grain growth rate

收稿日期: 2019-06-21; 修回日期: 2020-03-21

通信作者:定巍(1983—),男(回),副教授,博士;研究方向:材料成型及先进材料制备; E-mail: adingwei@ 126. com

基金项目:内蒙古科技大学创新基金-优秀青年科学基金(2017YQL02)

引用格式:王振宇,丁国,李岩,等.不同电极排列方式下纯铁薄膜晶粒的生长行为[J].中国表面工程,2020,33(2):111-118.

WANG Z Y, DING G, LI Y, et al. Grain growth behavior of pure iron film under different electrode arrangements [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 111-118.

Fund: Supported by Innovation Fund of Inner Mongolia University Science and Technology for Outstanding Youth Science Foundation (2017YQL02)

## 0 引 言

现代工业化进程中,铁是最基础的、应用最 广泛的金属材料,而电沉积铁以及铁合金的应 用更是无处不在,它可以应用于电子工业当中 的电刷镀、电铸,也可以用于磁性配件和一些机 械机器零件的再制造<sup>[1-6]</sup>,值得一提的是,铁薄 膜在现代医用材料当中的使用频率也很高<sup>[7-8]</sup>。 现如今已经有成熟的工艺可以得到电沉积的 铁<sup>[9]</sup>及铁合金<sup>[10]</sup>。但是,水溶液当中得到的铁 沉积层结晶比较粗大<sup>[11]</sup>,如何最大限度的得 到可利用的铁及铁合金,是一个急需解决的 问题。

晶粒的大小、取向和生长速率在微观分析中 有很重要的作用,如需晶粒快速生长或慢速生 长,抑或晶体具有择优取向并利用其取向还是不 需要晶粒具有取向,从时间角度与经济成本角 度,这些问题都需要考虑。自1930年取向硅钢 首次发现以来,主要利用其择优取向达到硅钢性 能最优<sup>[12]</sup>;对于防锈镀层来说,主要利用其致密 且不易被腐蚀的性能,修补零件的局部部位,这 就需要晶粒生长速率较快且均匀<sup>[13]</sup>;如果用于 一些设备某零部件的修补,就需要使其晶粒生长 速度较快,提高效率,以便能使零部件尽快再去 服役。但是控制沉积晶粒的大小,控制晶粒的取 向,或者掌握生长速率的规律,现在还没有文献 对此进行过详尽的研究。

20世纪90年代至今,已有的研究都是改变 常规工艺参数,如溶液成分、电流密度、沉积温度 等,研究确定了试验条件下最佳的溶液组成和电流密度等<sup>[14-16]</sup>,却无人对改变电极的排列方式进行研究,有些实际生产情况需要改变电沉积电极的排列方式,以此来降本维稳。

文中通过得到纯铁薄膜晶体生长的一些规律,旨在研究如何控制晶粒的大小,并利用 EBSD 技术<sup>[17]</sup>研究晶粒取向变化,以及探究改变电极 排列方式对晶体生长速率产生何种影响。

## 1 试 验

试验所用的电极阴极为经过冷轧的黄铜片, 主要成分是 Cu-Zn 合金,试样大小为 7 mm× 7 mm,厚度为 0.2 mm,阳极为 DSA 阳极(具有钌 铱镀层的钛电极),用来提高溶液稳定性,抑制氢 氧化物的生成,降低溶液 OH<sup>-</sup>浓度<sup>[18]</sup>;电极排列 方式采用竖排,电沉积的溶液成分和试验条件如 表 1<sup>[20]</sup>所示。电沉积时使用直流电源,沉积参数 15 V、1 A,在单槽<sup>[19]</sup>中进行试验并利用电磁搅拌 器进行搅拌,搅拌速率 500 r/min。

试验中所使用药品均为分析纯,且用去离子 水配置溶液。

溶液中加入抗坏血酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>),由于其抗 氧化性和稳定性良好,用来维持沉积液稳定,pH 值波动在不影响结果的范围内<sup>[21-24]</sup>。

沉积之前对阴极进行预处理,先用金相砂纸 对黄铜片进行打磨,然后机械抛光,最后进行电 解抛光,去除表面应力层,电解抛光使用的电解 液为磷酸水溶液,磷酸与水比例7:3,电解抛光 电压为1.5 V<sup>[25]</sup>。

表 1 电沉积溶液成分与试验条件<sup>[20]</sup>

						[20]
Table 1	Electrodenosition	solution	composition	and	evnerimental	conditions <sup>[20]</sup>
rance r	Licenoucposition	Solution	composition	ana	CAPCIIIICIII	conunions

Chemicals	$Content / (g \cdot L^{-1})$	Current density/ $(A \cdot dm^{-2})$	Temperature∕℃	Time/min	pН
${\rm FeSO}_4$	250	6±0.5	60±2	1,3,5,8,10	3±0.3
$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{Fe}(\mathrm{SO}_4)_2$	280	6±0.5	$60\pm 2$	1,3,5,8,10	3±0.3
$(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4$	120	6±0.5	60±2	1,3,5,8,10	3±0.3
$C_6H_8O_6$	0.5	6±0.5	60±2	1,3,5,8,10	3±0.3

在电极的排列方式上,有多种选择,基本排 列方式为竖排和卧排<sup>[26]</sup>,试验在采用竖排的基 础上对电极的排列方式进行进一步改变,一种是 电沉积薄膜的生长方向垂直于电场方向,示意图 如图 1(a) 所示;另一种是电沉积薄膜的生长方 向平行于电场方向,示意图如图 1(b)所示。 采用 PANalytical 多功能 X 射线衍射仪(X Pert Powder)进行 XRD 物相检测<sup>[27]</sup>与宏观织构的检测。物相检测时使用靶材为 Co 靶,测试角 度为  $40^{\circ} \sim 110^{\circ}$ ;宏观织构检测时使用 Co 靶,倾 斜角度  $0^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ,测试晶面为 Fe(211)、Fe(110) 和 Fe(200)。



图1 电极排列方式示意图



利用 Zeiss SUPRA 55 观察电沉积薄膜表面 形貌,并利用其附件 Nano EBSD 进行数据采集, EBSD 试样大小为 7 mm×7 mm,采集频率 40 Hz, 采集步长 0.2 μm,采用专用软件 Channel 5 分析 晶粒取向,得到取向分布图与极图。

### 2 结果与讨论

根据第一性原理计算不同晶面的表面能,铁晶体不同晶面的表面能依次为 Fe(211) < Fe(110) < Fe(200)<sup>[28]</sup>, Fe(211) 使系统的整体能量降低,有利于铁沉积层的稳定性。

对平行排列方式下和垂直排列方式下的 纯铁薄膜 Fe(211)、Fe(110)与 Fe(200)进行 宏观织构检测,检测结果极图如图 2 所示, 图 2(a)(b)(c)分别代表平行排列方式下纯铁薄 膜 Fe(211)、Fe(110)与 Fe(200)极图,图 2(d) (e)(f)分别代表垂直排列方式下纯铁薄膜 Fe (211)、Fe(110)与 Fe(200)极图。由图 2(a)(d) 比较可知,无论采取平行或者垂直的排列方式, Fe(211)在中心处极密度最高,即 Fe 确实在 (211)面产生择优。因 Fe(110)晶面和 Fe(200) 晶面表面能均高于 Fe(211)晶面,所以在极图的 中心处极密度较低,无择优生长条件。



Fig. 2 Macroscopic texture pole diagrams arranged in parallel and vertical

#### 2.1 电极排列方式对形貌的影响

对于薄膜的生长方式,有3种模式,第一 种是岛状生长模式,第二种是层状生长模式, 第三种是岛状加层状生长模式<sup>[29]</sup>。通过对薄 膜形貌的观察可知,薄膜的生长方式为岛状 生长。 采用同一种排列方式,通过改变沉积时间的 长短,观察发现薄膜表面形貌的变化,图 3(a) (b)(c)(d)所示分别为平行排列方式下沉积 1、3、5 和 8 min 的薄膜形貌,图 3(e)(f)(g)(h) 所示分别为垂直排列方式下沉积 1、3、5 和 8 min 的薄膜形貌。



Fig. 3 Film morphologies in parallel and vertical arrangement

从图 3 可以发现,当电极采用平行排列方式 时,随着电沉积时间的增加,晶粒越长越大,并且 出现明显的择优生长,呈现生长尖端化的趋势; 但采用垂直排列方式时,在采用的时间内,沉积 晶粒的大小不会随着时间的增加而变大,晶粒一 直处于较小的状态,这说明垂直排列方式下晶体 的形核率较高,形核过程不断开始,一层覆盖一 层,晶体还未长大就被新的晶核所覆盖。在沉积 结束后,看到的不是具有生长尖端的晶体,而是 细小的没有生长尖端的晶体。

#### 2.2 电极排列方式对取向的影响

利用 EBSD 技术对沉积时间为 10 min、采用 平行排列方式的薄膜进行截面观察,截面取向分 布图如图 4(a)所示,图 4(a)由 3 个区域组成,第 一区域为基体 Cu-Zn 合金,第二区域为沉积的纯 Fe 层,第三区域为未标定区域;由第二区域纯 Fe 层观察发现,沉积初始晶粒的尺寸非常细小,且 取向是随机的,随着沉积时间的增加,取向开始 变得越来越择优,择优方向为<111>,到沉积的中 后期,检测到<111>晶向族占据主要取向。 <111>晶向族与沉积层表面的法线平行,由此可 判定织构类型为丝织构<sup>[30]</sup>。平行排列方式下所 得极图如图 4(b)所示,可以看出,<111>方向的 极密度很高,织构明显。

采用垂直的排列方式,沉积时间同样为 10 min,观察截面取向,得到如图 4(c)所示的截面 取向分布图。图 4(c)所示全部为纯 Fe 层,同样分 为3个区域分析,其中区域1为靠近黄铜基体侧, 明显观察到区域1晶粒比较细小,区域2与区域3 较区域1来讲晶粒有所变大,但是3个区域有一个 共同点就是取向不明显,具有随机性。图4(d)所 示为垂直排列方式极图,通过图4(d)可以看出极 密度最大值低于图4(b)的极密度最大值,也说明 采用垂直排列方式,晶粒的取向较弱。







通过对微观织构的检测与分析,发现电极采 用平行排列方式的条件下得到的纯铁薄膜在 Fe <111>晶向族出现择优取向,而通过图 2 的 XRD 宏观检测结果可知,纯铁薄膜在 Fe(211)晶面产 生择优取向。根据立方晶系当中一些重要的取 向信息<sup>[30]</sup>,由此判定此织构{211}<111>属于"铜 型"织构。

## 2.3 电极排列方式对生长速度的影响

采取改变电极排列方式,即采用平行排列方 式和垂直排列方式两种,并测量平行状态下和垂 直状态下的薄膜厚度,对沉积时间分别为1、3、5、 8 和 10 min 的薄膜进行厚度测量,测量的厚度结 果如图 5 所示。

由图 5 可知,电极采用平行排列方式的时候,薄膜前期生长较快,后期生长速率放缓,薄膜 生长符合抛物线变化趋势<sup>[31]</sup>,没有明显的突变 点,整体厚度比较均匀;采用垂直排列方式时,薄 膜生长规律与平行排列方式下大致相同,也符合 抛物线的生长模型,亦没有明显的突变点;但是 电极垂直排列方式下由于电场方向的改变,薄膜



图 5 平行与垂直电极电沉积薄膜的厚度 Fig. 5 Electrodeposited film thickness by parallel and verti-

的形核率高,生长速度较快。所以垂直排列方式 下薄膜的厚度要比相同时间内平行排列方式下

厚很多,大约是平行排列方式的1.3倍。

#### 2.4 分析讨论

cal electrods

由试验可知,电极的排列方式对纯铁薄膜晶 粒的形貌、择优取向以及生长速率具有明显的影 响。电极采用平行排列方式时,由图 3(a)的初 期形貌和图 4(a) 的截面形貌可知, 在沉积的初 期,晶粒普遍较小,由晶体生长规律可知,在电场 的作用下,晶体先在靠近基体铜锌合金的表面形 核,在基体的表面,沉积应力较大,所以刚沉积在 基体表面的晶体晶粒十分细小,几乎不会形成较 大的晶粒;此时的晶粒取向较弱,较随机,但是已 经可以看出有一定的择优出现:而且晶粒生长速 率在此时也比较快。到了沉积的中期,依附在已 经形核的晶体上继续形核,形成大小不一的晶 粒,但整体较前期有所长大,这些晶粒之间的晶 界都是小角度晶界,多集中在10°以内,不会有更 大的晶界角度出现;由图 3(b)(c)可知,此时的 晶粒择优生长已经比较明显了;晶粒的生长速率 也开始由快变慢,呈现一种抛物线模型。沉积的 后期,晶粒继续长大,已成形的晶粒和即将形核 长大的晶粒继续受到电场的影响,各个晶粒之间 也出现了相互的作用与束缚,晶粒与晶粒之间互 相彼此生长,交错缠结,晶粒也就越来越大[32-33]: 正因为如此,由图4(a)可知,此时的取向也体现 得十分明显了,这一期间晶粒的<111>方向已经 占据主导取向位置,几乎占据了整个沉积层表 面,所以在图 4(b) 所示的平面极图中, 晶粒 <111>方向的极密度值最高;此时的晶体生长速 率较前两个阶段已经减缓不少了,因为此时的形 核速率已经降低了。

当电极采用垂直排列方式时,通过对沉积层 的观察,由图 3(a)可以知道,在沉积的前期,晶 粒大小仍然是随机生长状态,且基本都是非常细 小的晶粒,会出现极个别稍大的晶粒,但不具有 规律性,可视为异常长大,不影响整体的晶粒大 小的统计范围:图4(c)所示此时的取向与平行 时比取向较弱,密度不高:但是电极垂直排列时 相同时间内的沉积层膜厚大约是电极平行排列 时膜厚膜厚的1.3倍,可见同一电极由于排列方 式的不同,受到电场作用也是不同的。到了沉积 过程的中期,图3(f)(g)所示晶体的形貌与大小 较前一阶段却没有出现差异;同样,通过图 4(d) 所示的 EBSD 数据分析,取向也没有发生变化; 此时的薄膜厚度与前期相连可以得到基本呈抛 物线模型的生长关系。沉积后期薄膜的形貌如 图 3(h)所示,晶粒大小与前两个阶段相同,可见 从沉积开始到沉积结束,晶粒有所长大但始终处 于较小的生长状态,原因在于有些晶粒在沉积的 过程中刚刚形核完成,还没有来得及长大,就被 别的晶核覆盖,致使晶粒来不及长大,取向也是 随机的,由于新的晶核和前面的晶核不一样,所 以覆盖的晶核和原有的晶核取向也不相同,最终 导致沉积结束后晶粒大小差不多,且大多无法长 大,极个别晶粒会异常长大;取向也是如此,由图 4(b)(d)的极(结果可知,当电场方向改变时,晶 粒的取向也发生了变化,由原来的强取向变成了 弱取向,取向的变化结果和晶粒的大小有一定的 关系;但是因为电场方向的改变,提高了形核率, 促进了形核,生长速率变快,相同的沉积时间内, 晶粒的数量会大大增多,薄膜厚度较平行排列方 式自然也明显增加,此时膜厚大约也是平行排列 方式时的1.3倍。

## 3 结 论

(1)电沉积电极采用不同的排列方式,得到的形貌不同,采用平行排列方式得到的晶粒初期较小,后期变大;采用垂直排列方式得到的晶粒形核率高,晶粒一直处于细小状态。

(2)电极采用平行排列方式时,由极密度数 据可以看出此时晶粒的取向强度较高,晶粒在沉 积后期<111>取向逐渐成为择优方向;电极采用 垂直排列方式时,晶粒的取向较弱,没有明显的 规律。

(3)电极采用不同的排列方式时,晶粒的生 长速率也是不同的,平行排列方式下生长均匀, 厚度稳定,符合抛物线生长模型;采用垂直排列 方式薄膜因生长速率较快,所以厚度比平行排列 方式下的厚度要厚,大约是平行排列方式下的 1.3倍,同样符合抛物线生长模型。

#### 参考文献

- [1] SAFRANEK W. The properties of electro deposited metals and alloys[M]. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1986.
- [2] PANAYOTOVA M. Deposition of Fe-C alloy on structural steel and cast iron for repair of worn machine parts[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 124: 266-271.
- [3] IZAKI M, OMI T. Structural characterization of martensitic iron-carbon alloy films electrodeposited from an iron (II) sulfate solution [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(2): 483-486.

- [4] 喻敬贤,陈永言,黄清安.纳米金属多层膜的电化学制备 与性能研究的现状[J].材料保护,1997(7):1-5.
  YUJX, CHENYY, HUANGQA. Current status of electrochemical preparation and properties of nano-metal multilayer films[J]. Material Protection, 1997(7):1-5 (in Chinese).
- [5] FUJIWARA Y, NAGAYAMA T, NAKAE A, et al. Electrodeposition of Fe-C alloys from baths containing dicarboxylic acid with a linear alkyl chain [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143: 2584-2590.
- [6] SRIDHARAN K, SHEPPARD K. Electro chemical characterization of Fe-C-P alloys electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(10): 1198-1206.
- [7] 郑玉峰, 吴远浩. 处在变革中的医用金属材料[J]. 金属 学报, 2017, 53(3): 257-297.
  ZHENG Y F, WU Y H. Revolutionizing metallic biomaterials
  [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(3): 257-297 (in Chinese).
- [8] 郑玉峰,杨宏韬.血管支架用可降解金属研究进展[J]. 金属学报,2017,53(10):1227-1237.
  ZHENG Y F, YANG H T. Research progress in biodegradable metals for stent application[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017,53(10):1227-1237 (in Chinese).
- [9] 张郁彬. 电沉积铁镍合金薄膜[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.

ZHANG Y B. Electrodeposition of Fe-Ni alloy foil [ D ]. Changsha: Hunan University, 2009(in Chinese).

- [10] 王二立. 氟硼酸盐体系电沉积铁镍合金薄膜[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
  WANG E L. Electrodeposition of Fe-Ni alloy foil in fluoroborate baths[D]. Changsha: Hunan University, 2008(in Chinese).
- [11] 徐加民,安茂忠,苏彩娜,等. 离子液体中电沉积铁工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2009, 29(6):5-8.
  XU J M, AN M Z, SU C N, et al. A study of electrodepositing metallic Fe from ionic liquid[J]. Electroplating & Pollution Control, 2009, 29(6): 5-8(in Chinese).
- [12] 刘兵兵,鲍思前,赵刚,等. 低温取向硅钢初次再结晶织构及晶界特征分析[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(7): 563-569.

LIU B B, BAO S Q, ZHAO G, et al. Primary recrystallization texture and grain boundary characteristics of low temperature oriented silicon steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2018, 30(7): 563–569(in Chinese).

- [13] MEGUID E A A E, REHIM S S A E, MOUSTAFA E M. Electroplating of iron from alkaline gluconate baths[J]. Thin Solid Films, 2003, 443(1-2): 53-59.
- [14] 吴俊,黄清安,陈永言,等.水溶液中 Ni-La-P 合金的电 沉积行为[J].应用化学,1999(6):65-67.
   WU J, HUANG Q A, CHEN Y Y, et al. Electrodeposition

behavior of Ni-La-P alloy in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1999(6): 65-67(in Chinese).

- [15] 沈琤, 吴俊, 黄清安, 等. 水溶液中 Ni-Ce-P 合金电沉积 行为的研究[J]. 材料保护, 2000(8): 18-19.
  SHEN W Z, WU J, HUANG Q A, et al. Study on electrodeposition behavior of Ni-Ce-P alloy in aqueous solution[J].
  Material Protection, 2000(8): 18-19 (in Chinese).
- [16] 朱玲玲,彭成章,张晓菲.工艺因素对脉冲电沉积 Ni-P 合金镀层组织及性能的影响[J].湖南科技大学学报(自 然科学版),2011,26(2):27-30.
  ZHULL, PENGCZ, ZHANGXF. Effect of the process factors on microstructure and property of pulse electroplated Ni-P alloy coatings[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2011, 26 (2):27-30 (in Chinese).
- [17] E. BOEHM COURJAULT, GONZALES F, JACOT A, et al. EBSD: a powerful microstructure analysis technique in the field of solidification [J]. Journal of Microscopy, 2009, 233(1): 10.
- [18] 吴俊,黄清安,陈永言.水溶液中电沉积 Ni-La-P 合金的研究[J].电镀与涂饰,1999(2):10-13.
  WU J, HUANG Q A, CHEN Y Y. Study on electrodeposition of Ni-La-P alloy in aqueous solution[J]. Electroplating & Finishing, 1999(2):10-13(in Chinese).
- [19] 刘新院,郝建军. 电化学法制备多层膜的研究进展[J].
  电镀与精饰, 2011, 33(1): 20-23.
  LIU X Y, HAO J J. Research progress of electrochemical method for preparing multilayer coating[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(1): 20-23(in Chinese).
- [20] KUBIAK T M, BENBOW, DONALD W, et al. Modern Electroplating[M]. Fifth Edition, New Jersey: Wiley, 2011: 311.
- [21] YEN G C, DUH P D, TSAI H L. Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid [J]. Food Chemistry, 2002, 79(3): 307-313.
- [22] APELBLAT A, MANZUROLA E, OREKHOVA Z. Electrical conductance studies in aqueous solutions with aspartic ions
   [J]. Journal of Solution Chemistry, 2008, 37(1): 97–105.
- [23] MOHAN S, RAJ V. The effect of additives on the pulsed electrodeposition of copper [J]. Transactions of the IMF, 2005, 83(4): 194–198.
- [24] 李超群,李新海,王志兴,等. 抗坏血酸在电沉积铁中的应用[J]. 电镀与精饰,2008(1):3-7.
  LI C Q, LI X M, WANG Z X, et al. Application of L-ascorbic acid in the electrodeposition bath of iron[J]. Plating and Finishing, 2008(1):3-7(in Chinese).
- [25] 黎德育,夏国锋,郑振,等.铜在磷酸溶液中的电化学抛光研究[J].表面技术,2013,42(3):1-4.
   LI D Y, XIA G F, ZHENG Z, et al. Electrochemical polis-

hing of copper in phosphoric acid solution [J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 1-4 (in Chinese).

- [26] 黄清安, 王银平, 张葵, 等. 电沉积法制备金属多层膜的 述评[J]. 电镀与涂饰, 1998(1): 48-51.
  HUANG Q A, WANG Y P, ZHANG K, et al. Review of electrodeposition of metallic multilayers[J]. Electroplating & Finishing, 1998(1): 48-51 (in Chinese).
- [27] PECHARSKY V K, ZAVALIJ P Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials [M]. Springer US, 2005: 258.
- [28] 万小波, 唐昶环, 杜凯, 等. 电沉积铁层晶体结构变化的 第一性原理计算[J]. 强激光与粒子束, 2012, 24(6): 1483-1487.

WAN X B, TANG C H, DU K, et al. First-principles calculation of crystal structure changes in electrodeposited iron layers [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2012, 24 (6): 1483-1487 (in Chinese).

[29] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

WU Z Q, WANG B. Film growth [M]. Beijing: Science Press, 2001 (in Chinese).

- [30] 毛卫民. 材料的晶体结构原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
   MAO W M. Structure principles of crystalline materials[M].
- Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007(in Chinese).
  [31] 田民波. 薄膜科学与技术手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
  TIAN M B. Thin film science and technology manual[M].
  Beijing: China Machine Press, 1991 (in Chinese).
- [32] MARKOV, IVAN V. Crystal growth for beginners (fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy) [J]. Crystal Growth, 2017: 181-359.
- [33] 宋利晓,张昭,张鉴清,等. 纳米结构黑镍薄膜的电沉积 机理[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 123-128.
  SONG X L, ZHANG Z, ZHANG J Q, et al. Electroplating mechanism of nanostructured black Ni films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1): 123-128 (in Chinese).