

## 电解液温度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响

程钊<sup>1,2</sup> 金帅<sup>1</sup> 卢磊<sup>1</sup>

1 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室 沈阳 110016

2 中国科学技术大学材料科学与工程学院 沈阳 110016

**摘要** 通过控制直流电解沉积电解液温度制备出不同微观结构的块体纳米孪晶 Cu 样品。结果表明,当电解液温度由 313 K 降低至 293 K,纳米孪晶 Cu 的平均晶粒尺寸由 27.6  $\mu\text{m}$  减小至 2.8  $\mu\text{m}$ ,平均孪晶片层厚度由 111 nm 减小至 28 nm。电化学测试表明,降低温度减缓了纳米孪晶 Cu 沉积的电化学过程,使阴极过电位增大,引起了晶粒和孪晶的形核率增加,从而使晶粒尺寸和孪晶片层厚度同时减小。

**关键词** 直流电解沉积, 纳米孪晶 Cu, 电解液温度, 阴极过电位, 微观结构

中图分类号 TG146

文章编号 0412-1961(2018)×-××-×

## Effect of Electrolyte Temperature on Microstructures of Direct-Current Electrodeposited Nanotwinned Cu

CHE Zhao<sup>1,2</sup>, JIN Shuai<sup>1</sup>, LU Lei<sup>1</sup>*1 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,**Shenyang 110016, China**2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China*

Correspondent: LU Lei, professor, Tel: (024)23971939, E-mail:llu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 51420105001, 51371171, 51471172 and 51401211) and Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences

Manuscript received 2017-06-01, in revised form 2017-10-02

**ABSTRACT** Nanotwinned (NT) metals are promising structural materials due to their excellent combination of strength and ductility. These superior properties are strongly dependent on the microstructures *i.e.* the twin length (grain size), the twin thickness and the twin orientation. Understanding the synthesis process and growth mechanism of NT metals is essential for their structure design. In this work, the effect of electrolyte temperature on the microstructures of highly oriented NT Cu samples, including twin thickness and twin length (grain size), are systematically studied. The NT Cu samples were prepared by means of the direct-current electrodeposition at 293, 298, 303, 308 and 313 K, respectively, while other deposition parameters such as current density, concentration of additive and pH were kept constant. With decreasing the temperature from 313 K to 293 K, the average grain size decreases from 27.6  $\mu\text{m}$  to 2.8  $\mu\text{m}$  and the average twin thickness decreases from 111 nm to 28 nm, which results in an increment of hardness from 0.7 GPa to 1.5 GPa. This is because with decreasing the temperature, the overpotential of cathode for depositing metal elevates, leading to the nucleation rate of both the grain and twin enhanced.

**资助项目** 国家自然科学基金项目 Nos.51420105001、51371171、51471172 和 51401211 及中国科学院前沿科学重点研究计划

**收稿日期** 2017-06-01 **定稿日期** 2017-10-02

**作者简介** 程钊, 男, 1989 年生, 博士生

**通讯作者** 卢磊, llu@imr.ac.cn, 主要从事块体纳米结构金属材料研究

DOI 10.11900/0412.1961.2017.00208

**KEY WORDS** direct-current electrodeposition, nanotwinned Cu, electrolyte temperature, cathode overpotential, microstructure

纳米孪晶结构金属材料具有良好的强度、塑性<sup>[1~3]</sup>、抗疲劳性能<sup>[4,5]</sup>、抗电迁移性能<sup>[6]</sup>及导电性<sup>[1]</sup>。纳米孪晶结构是一种典型的二维各向异性结构,其晶粒尺寸(孪晶片层长度)、孪晶片层厚度、孪晶取向及分布等都会直接影响其性能。例如,利用脉冲电解沉积制备的(110)织构等轴纳米孪晶 Cu 随孪晶片层厚度减小,塑性逐渐提高,强度呈现先升高后降低的趋势,并在 15 nm 处达到极值强度(约 1 GPa)<sup>[2]</sup>;当保持孪晶片层厚度恒定,随晶粒尺寸增大,材料的塑性和加工硬化能力明显提高<sup>[7]</sup>。利用直流电解沉积则可获得(111)织构的纳米孪晶 Cu。力学性能研究<sup>[3]</sup>表明其强度主要取决于孪晶片层厚度,并随孪晶片层厚度减小而增大,而其塑性主要取决于晶粒尺寸,并随晶粒尺寸增大而增加。

长期以来,如何实现纳米孪晶结构材料的可控制备是一个挑战。生长纳米孪晶结构材料因其孪晶片层内干净、缺陷密度低而著称<sup>[1,5,8~10]</sup>,常用的制备方法有磁控溅射沉积<sup>[9,10]</sup>、脉冲电解沉积<sup>[1,2]</sup>和直流电解沉积<sup>[3~5]</sup>。其中利用直流电解沉积方法可制备出厚度达毫米级的块体纳米孪晶 Cu 样品<sup>[3~5]</sup>,其微观结构由沿生长方向的微米级柱状晶及柱状晶内平行于生长面的纳米尺度孪晶片层组成。

近年来,对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 制备工艺的研究发现,阴极基体<sup>[11]</sup>、电流密度<sup>[12,13]</sup>、阴极电位<sup>[14]</sup>、添加剂浓度<sup>[15,16]</sup>、溶液 pH<sup>[17]</sup>等工艺参数对其微观结构(晶粒尺寸、孪晶片层厚度、孪晶取向等)有显著的影响。例如,电流密度从 10 mA/cm<sup>2</sup> 增加至 30 mA/cm<sup>2</sup>,纳米孪晶 Cu 的短轴平均晶粒尺寸由 10.1 μm 减小至 4.2 μm,但其平均孪晶片层厚度在 30~50 nm 范围内变化不大<sup>[13]</sup>。添加剂浓度由 0.5 mg/L 增加至 2 mg/L,纳米孪晶 Cu 的平均孪晶片层厚度由 150 nm 减小至 30 nm,但其晶粒尺寸变化不大<sup>[16]</sup>。究其原因增大电流密度或添加剂浓度影响了电解沉积的电化学过程,引起了阴极过电位升高,从而致使晶粒或孪晶的形核率增加<sup>[13,16]</sup>。

此外,电解液温度也是影响电解沉积金属微观结构的重要工艺参数<sup>[18~20]</sup>。研究发现,脉冲电解沉积纳米晶 Cu<sup>[18]</sup>和直流电解沉积纳米晶 Ni<sup>[19]</sup>的晶粒尺寸都随沉积温度降低而减小。当电解液温度由 293 K 降低至 273 K 时,脉冲电解沉积纳米孪晶 Cu 的平均孪晶片层厚度由 22 nm 减小至 17 nm,但晶粒尺寸变化不大<sup>[20]</sup>。其原因一般也归结为电解液温度的变化影响了金属沉积的形核、长大过程<sup>[18~20]</sup>。

为了研究电解液温度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响,本工作在保证电流密度、添加剂浓度、CuSO<sub>4</sub> 溶液浓度及 pH 值等工艺参数不变的条件下,通过控制电解液温度(313~293 K)制备出有不同微观结构的纳米孪晶 Cu 样品。通过扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)结构观察,获得各电解液温度下纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度,并从电化学角度分析讨论电解液温度对纳米孪晶 Cu 电解沉积动力学过程的影响规律。

## 1 实验方法

直流电解沉积制备块体纳米孪晶 Cu 样品的主要参数如下:电解液为 Cu<sup>2+</sup>浓度约 80 g/L 的高纯 CuSO<sub>4</sub> 溶液,用分析纯 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液 pH=1,电解液体积 1 L。电解沉积添加剂为分析纯明胶,浓度 2 mg/L。阴极为纯 Ti 板,阳极为高纯 Cu 板(99.995%,质量分数),阳极与阴极沉积面积约为 10:1,两者之间的距离约为 10 cm。采用恒电流模式,电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup>,电解沉积时间 20 h。

实验环境温度约 291 K,采用 IKA ETS-D4 电子温度计控制电解液温度,控温精度为±0.2 K。在保证其它制备工艺参数不变的条件下,控制电解液温度分别为 313、308、303、298 和 293 K,制备纳米孪晶 Cu 样品。采用 IKA RCT 基本型磁力搅拌器加热和搅拌电解液,转速约 1000 r/min。

采用 Nova Nano SEM 430 场发射扫描电子显微镜背散射电子像(BSE)观察样品截面晶粒形貌。采用 JEM 2010 TEM 观察样品截面孪晶形貌并进行选区电子衍射(SAED)分析,加速电压 200 kV。SEM 和 TEM 样品的制备过程参见文献[3,13]。由于直流电解沉积纳米孪晶 Cu 晶粒为柱状晶,定义柱状晶短轴尺寸为晶粒尺寸。在样品截面 SEM 图中利用截线法沿柱状晶短轴方向测量晶粒尺寸,并通过超过 500 个晶粒的统计分布获得其平均晶粒尺寸。由于纳米孪晶为典型的二维片层结构,定义两相邻平行孪晶界的间距为孪晶片层厚度。在样品截面 TEM 图中利用截线法沿垂直于孪晶界的方向测量孪晶片层厚度,并通过超过 1000

个孪晶片层的统计分布获得其平均孪晶片层厚度。

采用 Qness Q10 A+ Vickers 硬度计在样品截面测量硬度, 载荷 50 g, 加载时间 10 s, 测量点间距为 100  $\mu\text{m}$ 。各样品的硬度值及其误差通过对 20 个硬度点测量值的统计获得。

使用 CHI760e 电化学工作站并采用传统的三电极体系对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 体系进行电化学测试。工作电极为 1 cm $\times$ 1 cm 的高纯 Cu 片, 辅助电极为 10 cm $\times$ 10 cm 高纯 Cu 板, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。使用饱和 KNO<sub>3</sub> 琼脂盐桥连接参比电极与溶液, 以避免参比电极受到电解液温度变化的影响。在电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup> 条件下测量恒电流极化曲线。Tafel 极化曲线测量的扫描范围为 -0.2~0.2 V, 扫描速率 0.005 V/s。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 不同电解液温度制备纳米孪晶 Cu 的微观结构和性能特征

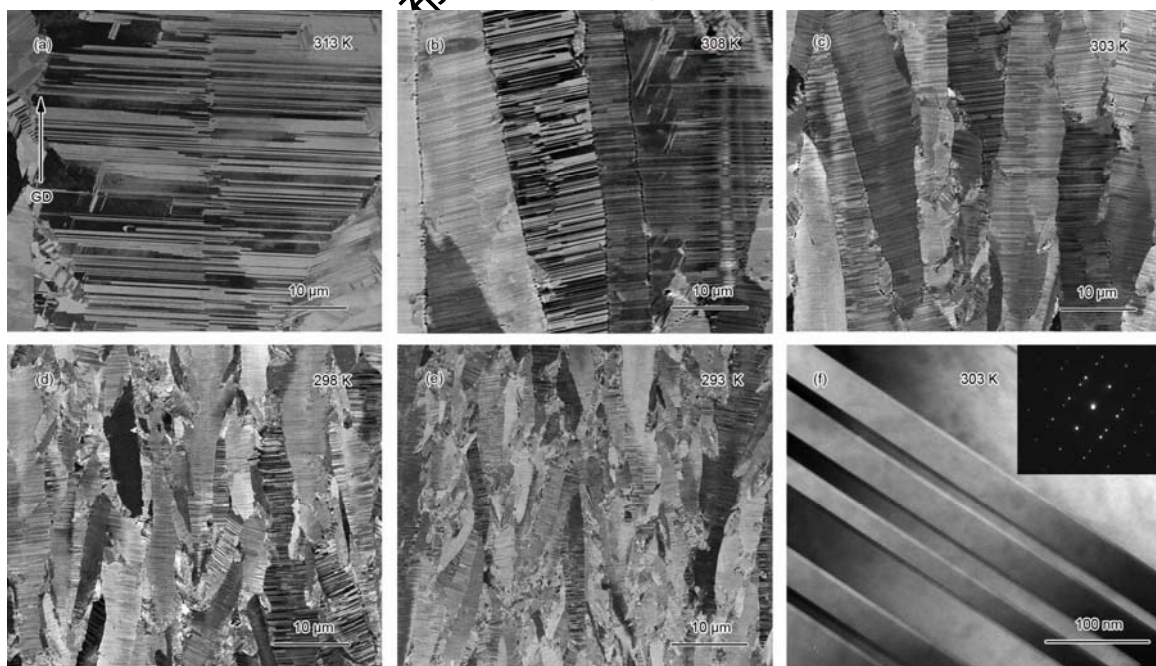


图 1 不同电解液温度下直流电解沉积纳米孪晶 Cu 样品截面微观形貌

Fig.1 Cross-sectional SEM-BSE (a~e) and TEM (f) images of nanotwinned Cu prepared at 313 K (a), 308 K (b), 303 K (c), 298 K (d), 293 K (e) and 303 K (f) (inset shows the SAED pattern, GD: growth direction)

不同电解液温度(313~293 K)制备的纳米孪晶 Cu 样品截面 SEM 像如图 1a~e 所示。电解液温度为 313 K 时, 纳米孪晶 Cu 样品内的大多数晶粒为沿生长方向的柱状晶, 晶粒内部含有高密度的平行孪晶界, 孪晶界大多平行于生长面。当电解液温度较低时, 纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸较小, 孪晶界密度较高。

TEM 观察发现, 不同电解液温度沉积态纳米孪晶 Cu 样品中, 大部分孪晶界生长完好, 并贯穿整个晶粒, 孪晶片层厚度均处于纳米量级。图 1f 为 303 K 沉积态纳米孪晶 Cu 样品 TEM 像, 可见在同一晶粒内的孪晶界平直、清晰, 孪晶片层内较为干净, 缺陷较少。SAED 结果(图 1f 插图)表明, 孪晶界为  $\Sigma 3$  共格界面, 孪晶面为(111)晶面, 并且在柱状晶内沿生长方向连续、择优排列, 使柱状晶呈现(111)织构<sup>[12,13,16]</sup>。

不同电解液温度下制备纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度统计分布见图 2。电解液温度由 313 K 降低至 293 K 时, 样品的平均晶粒尺寸由 27.6  $\mu\text{m}$  减小至 2.8  $\mu\text{m}$ ; 同时平均孪晶片层厚度由 111 nm 减小至 28 nm。当温度降低时, 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度分布都变得更加均匀。

不同电解液温度下制备的纳米孪晶 Cu 样品显微硬度测试结果如图 2c 所示, 电解液温度由 313 K 降低至 293 K 时, 样品的硬度由 0.7 GPa 增加至 1.5 GPa。这主要归因于当电解液温度降低时样品的孪晶片层厚度减小<sup>[3]</sup>。



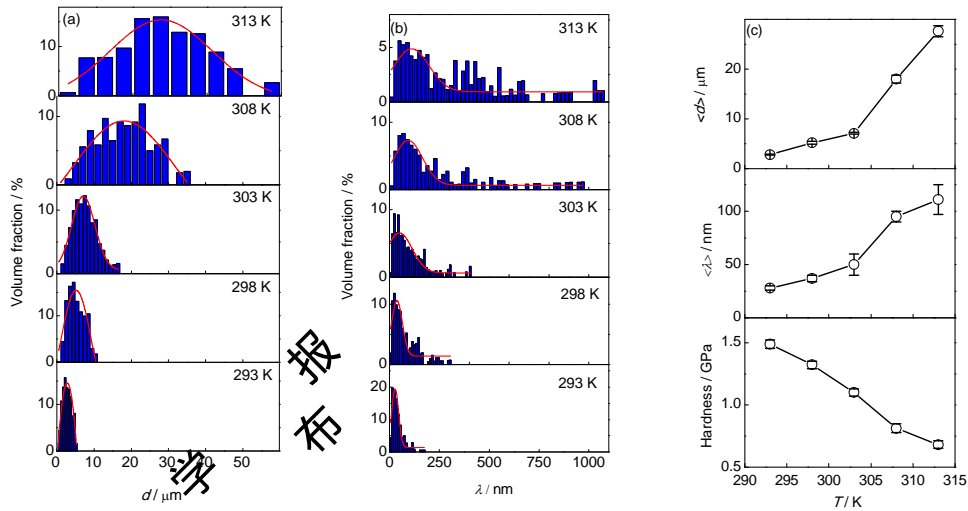


图 2 不同电解液温度下直流电沉积纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸  $d$  与孪晶片层厚度  $\lambda$  的统计分布, 以及平均晶粒尺寸  $\langle d \rangle$ 、平均孪晶片层厚度  $\langle \lambda \rangle$  和硬度随温度  $T$  的变化

Fig.2 Statistic distributions of grain size  $d$  (a) and twin thickness  $\lambda$  (b) of nanotwinned Cu prepared at different electrolyte temperatures, and variation of average grain size  $\langle d \rangle$ , twin thickness  $\langle \lambda \rangle$  and hardness as a function of temperature  $T$  (c)

降低电解液温度可以同时减小纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度, 这与电流密度、添加剂等参数<sup>[11~13,15,16]</sup>的影响明显不同。增加电流密度可以减小样品的晶粒尺寸, 但对其孪晶片层厚度影响不大<sup>[13]</sup>; 而增加添加剂浓度则减小样品的孪晶片层厚度, 但对其晶粒尺寸影响不大<sup>[6]</sup>。

### 2.2 温度对沉积纳米孪晶 Cu 电化学过程的影响

在不同温度下测得的工作电极开路电位和 Tafel 极化曲线分别如图 3a 和 b 所示。当温度为 313 K 时, 工作电极开路电位在测量过程中均基本保持稳定, 仅略有小幅度上升趋势。值得关注的是, 当温度降低, 工作电极的开路电位明显降低。这说明在温度较低时,  $\text{Cu}^{2+}$  在阴极表面的吸附减弱, 致使阴极表面  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降低<sup>[21]</sup>。随温度由 313 K 下降到 293 K, 工作电极 Tafel 极化曲线逐渐向左下方移动。工作电极的平衡电位由 0.085 V 下降至 0.065 V, 这与其开路电位随温度变化趋势一致。工作电极电位为 -0.2 V 时, 电流密度由  $57 \text{ mA/cm}^2$  降至  $34 \text{ mA/cm}^2$ , 表明极限扩散电流密度随温度的降低而减小。根据在 Tafel 线性区拟合得到的交换电流密度如图 3c 所示, 交换电流密度随着温度的降低从  $3.6 \text{ mA/cm}^2$  减小至  $1.9 \text{ mA/cm}^2$ 。极限扩散电流密度和交换电流密度的大小反映了扩散控制和电子迁移速率控制步骤中电极反应速率<sup>[22,24]</sup>, 二者的降低均说明了电极反应速率的减小。

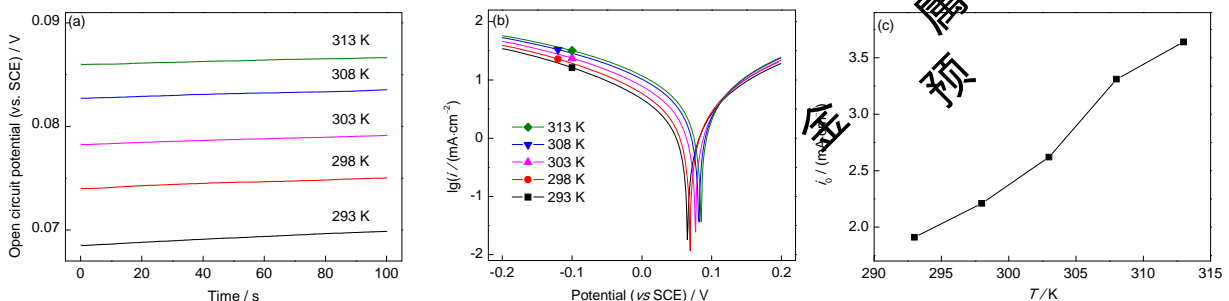


图 3 不同温度下工作电极的开路电位-时间曲线、Tafel 极化曲线与交换电流密度  $i_0$

Fig.3 Open circuit potential vs time curves (a), Tafel polarization curves (b) and exchange current density  $i_0$  (c) of the working electrode at different temperatures ( $i$ -current density)

电化学研究表明, 降低温度会增加电解液的黏度<sup>[18,22]</sup>和阴极表面扩散层厚度<sup>[23]</sup>, 同时会降低  $\text{Cu}^{2+}$  和 Cu 原子的扩散系数以及电化学反应速率常数。这会减缓  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附<sup>[21]</sup>、还原<sup>[22,24]</sup>以及 Cu 原子的表面扩散

[20,23-25]等纳米孪晶 Cu 沉积的电化学过程。所以工作电极在温度较低时表现出较低的开路电位、较小的扩散电流密度和交换电流密度。

### 2.3 温度对纳米孪晶 Cu 形核、长大过程的影响

电解沉积金属的生长过程一般包括：(1)溶液中金属离子扩散到阴极附近、通过阴极金属与溶液界面、在阴极表面还原等电化学过程；(2)还原态金属原子在阴极表面形核、长大的电结晶过程<sup>[26,29]</sup>。在电结晶过程中，晶体形核所需要的能量远大于晶体生长<sup>[26]</sup>。当晶体形核半径大于临界尺寸时，还原态金属原子可实现自发的生长<sup>[29]</sup>。因此，很大程度上晶体的形核率决定了沉积金属的晶粒大小。与传统金属的电结晶过程相比，具有纳米孪晶结构的柱状晶 Cu 的电结晶过程不但包括柱状晶的形核，还包括纳米孪晶的形核<sup>[9,13,16,20]</sup>。沉积过程中柱状晶先形核，在其随后的长大过程中孪晶连续形核，从而在柱状晶内形成了沿生长方向连续排列的孪晶结构(图 1)。

不同温度时工作电极在电流密度为  $30 \text{ mA/cm}^2$  时的极化曲线，如图 4 所示。以 313 K 温度为例，阴极电位先降低，约在时间  $t=6 \text{ s}$  时达到最低；然后逐渐升高，约在  $t=80 \text{ s}$  时达到稳定。这是因为最初期的电流主要用于柱状晶形核，致使阴极电位较低(该电位可认为是柱状晶的形核电位)；随沉积过程继续，柱状晶形核逐渐减少并开始长大，消耗的能量减少，导致阴极电极电位升高<sup>[26-28]</sup>，此时孪晶也开始大量形成。当柱状晶形核、长大达到平衡后，电流主要用于柱状晶长大或孪晶的形核，阴极电位达到稳定(该电位可认为是孪晶的形核电位)<sup>[26-28]</sup>。降低温度工作电极的恒电流电位曲线的整体负移，这是因为温度降低减缓了纳米孪晶 Cu 沉积的电化学过程(见 2.2 节)。通过阴极电位与平衡电位之差的绝对值，分别计算出柱状晶形核过电位( $t=6 \text{ s}$ )与孪晶形核过电位( $t=80 \text{ s}$ )，如图 5a 和 b 所示。二者都随温度降低呈单调升高的趋势。

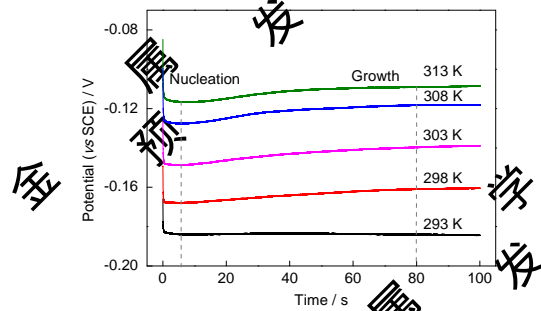


图 4 不同温度下工作电极的恒电流极化曲线

Fig.4 Galvanostatic polarization curves of the working electrode at different temperatures ( $i=30 \text{ mA/cm}^2$ )

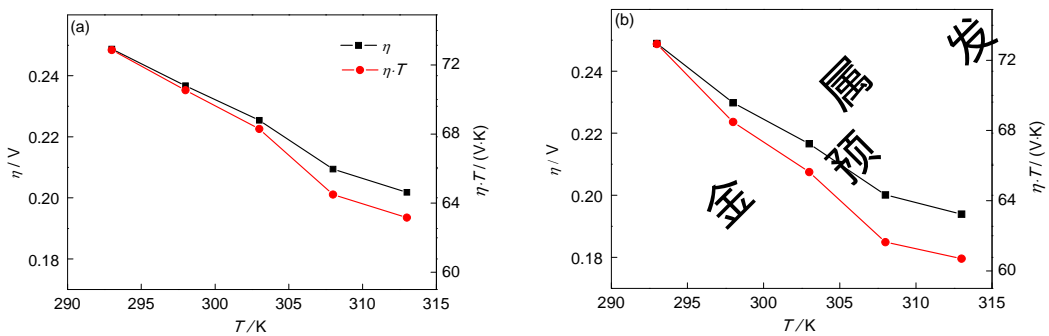


图 5 工作电极恒电流极化曲线中 6 s 和 80 s 时过电位  $\eta$  及  $\eta \cdot T$  随温度的变化

Fig.5 Variation of overpotential  $\eta$  and  $\eta \cdot T$  with the temperature for 6 s (a) and 80 s (b) on galvanostatic polarization of the working electrode

在金属沉积过程中，过电位是电解沉积金属晶体形核的驱动力<sup>[26,29]</sup>，晶体的形核率  $w$  与阴极过电位  $\eta$  的关系<sup>[26]</sup>如下：

$$w = K \exp\left(-\frac{\pi h \gamma^2 A}{F k \rho n \eta T}\right) \quad (1)$$

式中,  $\gamma$  为表面能,  $\rho$  为沉积金属的密度,  $h$  为一个原子高,  $A$  为沉积金属的原子量,  $n$  为沉积金属离子的价态数,  $K$  为常数,  $F$  和  $k$  分别为 Faraday 常数和 Boltzmann 常数。由式(1)可知,  $w$  与  $\eta$  和  $T$  都相关, 随  $\eta$  的升高而增加, 但随  $T$  的降低而减小。

进一步分析表明, 柱状晶的形核率与形核过电位  $\eta$  和  $T$  的乘积  $\eta \cdot T$  密切相关。如图 5a 可见, 降低温度, 柱状晶形核所需的  $\eta \cdot T$  增大。其形核率将随  $\eta \cdot T$  增大而增加。所以, 低温时形核率较高, 获得了晶粒尺寸较小的纳米孪晶 Cu 样品。

由图 5 可知, 相同温度时孪晶形核过电位( $\eta_{t=80\text{ s}}$ )比柱状晶形核过电位( $\eta_{t=6\text{ s}}$ )略小但是相差不大。但孪晶界的能量  $\gamma$  比普通晶界低一个数量级<sup>[30]</sup>。根据式(1), 与柱状晶形核率相比, 孪晶形核率将以指数关系增大, 致使孪晶片层厚度远小于微米尺度的柱状晶晶粒尺寸, 从而形成纳米尺度的孪晶结构。与柱状晶形核类似, 降低温度孪晶形核所需的  $\eta \cdot T$  增大(图 5b), 孪晶形核率增加, 样品的孪晶片层厚度更小。

以上分析表明, 合理控制电解液温度可以改变沉积纳米孪晶 Cu 的电化学过程, 通过过电位的改变可同时控制柱状晶的形核和长大过程, 进而获得具有不同晶粒尺寸、孪晶厚度的纳米孪晶 Cu 样品。

### 3 结论

(1) 通过控制电解液温度可有效改变直流电沉积纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度。不同电解液温度下样品内部的微观结构均为沿生长方向的微米级柱状晶, 柱状晶内分布着纳米级孪晶片层, 且大多数孪晶界平行于生长面; 随电解液温度的降低, 纳米孪晶 Cu 的晶粒尺寸和孪晶片层厚度都减小, 样品的硬度增加。

(2) 降低电解液温度减缓了纳米孪晶 Cu 沉积的电化学过程, 使阴极过电位增大, 导致了晶粒和孪晶的形核率同时增加, 从而使纳米孪晶 Cu 样品的晶粒尺寸和孪晶片层厚度都呈减小的趋势。

### 参考文献

- [1] Lu L, Shen Y S, Chen X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. *Science*, 2004, 304: 403-405
- [2] Lu L, Chen X H, Huang X, et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper [J]. *Science*, 2009, 323: 607-610
- [3] You Z S, Lu L, Lu K. Tensile behavior of columnar grained Cu with preferentially oriented nanoscale twins [J]. *Acta Mater.*, 2011, 59: 6927-6935
- [4] Pan Q S, Lu Q H, Lu L. Fatigue behavior of columnar-grained Cu with preferentially oriented nanoscale twins [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61: 1383-1391
- [5] Pan Q S, Lu L. Strain-controlled cyclic stability and properties of Cu with highly oriented nanoscale twins [J]. *Acta Mater.*, 2014, 62: 248-256
- [6] Chen K C, Wu W W, Liao C N, et al. Observation of atomic diffusion at twin-modified grain boundaries in copper [J]. *Science*, 2008, 321: 1066-1069
- [7] Chen X H, Lu L, Lu K. Grain size dependence of tensile properties in ultrafine-grained Cu with nanoscale twins [J]. *Scr. Mater.*, 2011, 64: 311-314
- [8] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale [J]. *Science*, 2009, 324: 349-352
- [9] Zhang X, Misra A, Wang H, et al. Enhanced hardening in Cu/330 stainless steel multilayers by nanoscale twinning [J]. *Acta Mater.*, 2004, 52: 995-1003
- [10] Zhang X, Anderoglu O, Hoagland RG, et al. Nanoscale growth twins in sputtered metal films [J]. *JOM*, 2008, 60: 75-78
- [11] Liu C M, Lin H W, Lu C L, et al. Effect of grain orientations of Cu seed layers on the growth of <111>-oriented nanotwinned Cu [J]. *Sci.Rep.*, 2014, 4: 6123
- [12] Liu T C, Liu C M, Hsiao H Y, et al. Fabrication and characterization of (111)-oriented and nanotwinned Cu by dc electrodeposition [J]. *Acta Mater.*, 2015, 93: 105-113

electrodeposition [J]. *Cryst. Growth. Des.*, 2012, 12: 5012

[13] Jin S, Pan Q S, Lu L. Microstructure dependence of direct-current electrodeposited bulk Cu with preferentially oriented nanotwins on the current densities [J]. *Acta. Metall. Sin.*, 2013, 49: 635

(金 帅, 潘庆松, 卢 磊. 电流密度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49: 635)

[14] Hasegawa M, Mieszala M, Zhang Y, et al. Orientation-controlled nanotwinned copper prepared by electrodeposition [J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 178:458

[15] Chan T C, Chueh Y L, Liao C N. Manipulating the crystallographic texture of nanotwinned Cu films by electrodeposition [J]. *Cryst. Growth. Des.*, 2011, 11: 4970

[16] Jin S, Cheng Z, Pan Q S, et al. Effect of electrolyte additive concentration on microstructure of direct-current electrodeposited nanotwinned Cu [J]. *Acta. Metall. Sin.*, 2016, 52: 973

(金 帅, 程 钊, 潘庆松等. 添加剂浓度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响[J]. *金属学报*, 2016, 52: 973)

[17] Seo S, Jin S, Wang G, et al. The effect of copper dissolution in acidic electrolyte on the formation of nanotwin in pulse electrodeposited copper [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161:D425

[18] Natter H, Hempelmann R. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature, and pH [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 19525

[19] Kang J X, Zhao W Z, Zhang G F. Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, 203: 1815

[20] Liao X, Lin C Y, Huang C L, et al. Morphology, texture and twinning structure of Cu films prepared by low-temperature electroplating [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160: D3070

[21] Cohen-Atiya M, Mandler D. Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by potentiometric measurements [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 550-551: 267

[22] Zhang Q B, Hua Y X, Dong T G, et al. Effects of temperature and current density on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte with [BMIM]HSO<sub>4</sub> as additive [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39: 1207

[23] Nikolić N D, Ljubica J P, Pavlović M G, et al. Effect of temperature on the electrodeposition of disperse copper deposits [J]. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2007, 72: 1369

[24] Cifuentes L, Simpson J. Temperature dependence of the cathodic and anodic kinetics in a copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60: 4915

[25] Gründer Y, Markovic N M, Thompson P, et al. Temperature effects on the atomic structure and kinetics in single crystal electrochemistry [J]. *Surf. Sci.*, 2015, 631: 123

[26] Li D. Principles of Electrochemistry [M]. 3rd Ed., Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008, 286-296

(李 荻. 电化学原理. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008, 286-296)

[27] Mallik A. An analysis on the effect of temperature on electrocrystallization mechanism during deposition of Cu thin films [J]. *T. Indian I. Metals*, 2012, 66: 79

[28] Milchev A, Montenegro M I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 333(1-2):93

[29] Kanani N. Electroplating Basic Principles, Processes and Practice [M]. 1st Ed., Berlin: Elsevier, 2005, 150-161

[30] Bufford D C, Wang Y M, Liu Y, et al. Synthesis and microstructure of electrodeposited and sputtered nanotwinned face-centered-cubic metals [J]. *MRS Bull.*, 2016, 41:286