

LJUBICA J. PAVLOVIĆ<sup>1</sup>, MIROSLAV M. PAVLOVIĆ<sup>2</sup>,  
BOŽIDARKA ARSENOVIĆ<sup>3</sup>, NEBOJŠA D. NIKOLIĆ<sup>1</sup>,  
KONSTANTIN I. POPOV<sup>1</sup>, MIOMIR G. PAVLOVIĆ<sup>4</sup>

Originalni naučni rad  
UDC: 620.191.3-034=861

## Uticaj stanja površine metala na sjaj i strukturu metalnih prevlaka - II deo: morfologija i struktura elektrohemijski istaloženih prevlaka metala

*Osobine koje određuju da li je metalna površina ogledalski sjajna ili ne su precizno određene AFM i STM ispitivanjima. Ogledalski sjaj metalnih površina se može povezati sa visokim stepenom ogledalske refleksije koji se približava idealnoj refleksivnosti istog metala. Ogledalski sjaj prevlaka bakra i površina bakra glačanih i mehanički i elektrohemijski je određen ravnim i međusobno paralelnim, atomski glatkim delovima površine koji ukazuju na njihovu slojevitost strukturu. Ogledalski sjajne metalne površine mogu da se dobiju jedino elektrohemijskim glačanjem ili elektrohemijskim taloženjem u prisustvu dodataka za sjaj. Pokazano je da se ogledalski sjaj metalnih površina može povezati sa visokim stepenom ogledalske refleksije svetlosti koji se približava idealnoj refleksivnosti istog metala, uz što manji stepen difuzne refleksije.*

**Ključne reči:** elektrohemijsko taloženje metala, struktura, refleksija svetlosti, sjaj metalnih prevlaka, hrapavost

### UVOD

Jedno od osnovnih teorijskih pitanja u galvanskoj tehnici je vezano za dobijanje sjajnih metalnih prevlaka. Sjaj metalne površine nema svoj kvantitativan iskaz pa se kao merilo sjaja uzima stepen ogledalske refleksije paralelnog snopa vidljive svetlosti sa površine izglacanog metala [1,2]. Drugim rečima, sjajnija je ona prevlaka koja bolje odbija svetlost. Pod ogledalskom refleksijom se podrazumeva refleksija svetlosti pod uglom koji je jednak upadnom uglu svetlosti na površinu. Suprotan slučaj od ogledalske refleksije je difuzna refleksija kod koje se upadni snop rasejava u svim mogućim pravcima.

Iako se sjajne prevlake u praksi dobijaju bez većih problema, mehanizam njihovog nastajanja još uvek nije razjašnjen. Pored toga, nije razjašnjeno ni koji uslovi treba da budu ispunjeni da bi metalna prevlaka bila ogledalski sjajna. Čini se da je ovo poslednje pitanje najlakše razrešiti ispitivanjem i upoređenjem refleksije svetlosti sa različito pripremljenih i različito glačanih površina.

---

Adresa autora: <sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija, <sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za materijale i metalurgiju, Beograd, Srbija, <sup>3</sup>V.Z. „Orao“, Bijeljina, R. Srpska, <sup>4</sup>Tehnološki fakultet, Zvornik, R. Srpska

Treba zapaziti da na ogledalski sjaj bitno ne utiče talasavost ili mikrohrapavost metalnih površina koja se može videti golim okom ili pod uveličanjem mikroskopa. Uopšte, mikrohrapavost metala može da se smanjuje do razmere desetak mikrometara, ne narušavajući njihov vidljiv sjaj.

Iz navedenog sledi da je korisno hrapavost površine metala pri proučavanju nastajanja njihovog sjaja podeliti u dve grupe:

- a) mikrohrapavost i
- b) submikronsku hrapavost.

Mogla bi se navesti i treća grupa - hrapavost vidljiva golim okom. Ipak ova poslednja malo utiče na sjaj.

Pod mikroneravninama se podrazumevaju izbočine i udubljenja na površini metala čiji je red veličine od nekoliko do sto mikrometara. Submikronske neravnine su risevi, izbočine i udubljenja čije dimenzije ne prelaze 1  $\mu\text{m}$ .

Kada je površina metala koji se pokriva ili podloga pažljivo izglacana, tada se prvi sloj svakog metala taloži u sjajnom obliku, jer ne postoje submikronske neravnine. Međutim, s porastom debljine prevlake, iz uobičajenih kupatila bez dodatka za sjaj, njihova kristalna struktura se brzo ukрупnjava i površina taloga dobija mat izgled. Ovo nastaje usled toga što je pri taloženju metala iz prostih soli, bez površinski aktivnih dodataka, brzina nastajanja nukleusa znatno manja od brzine njihovog rasta

[3]. Iz ovoga sledi da se sa produženjem elektrolize odvojeni kristaliti istaloženog metala postepeno povećavaju, obrazuju agregate, a hrapavost površine taloga raste i iščezava njihov sjaj. Drugim rečima, iz rastvora prostih soli u produženom taloženju nije moguće dobiti sjajnu metalnu prevlaku.

Kada se pri taloženju sjajnih galvanskih prevlaka istovremeno dešava i poravnavanje površine tj. popunjavaju se risevi i udubljenja submikronskih dimenzija, tada se može govoriti o poravnavajućem dejstvu elektrolita. Međutim, iz napred navedenih karakteristika sjajnih metalnih površina proizlazi da između procesa stvaranja sjaja taloga i njihovog poravnavanja ne postoji principijelna razlika. Stvaranje sjaja je takođe proces poravnavanja pokrivenih površina, samo u datom slučaju poravnavaju se submikronske neravnine koje se ne vide pod optičkim mikroskopom.

U praktičnoj galvanskoj tehnici retko se pokrivaju metalni proizvodi čija je površina fino ispolirana i idealno sjajna. Mnogo češći slučaj je da treba na fino izglaćanim predmetima bez sjaja i s mikrohrapavom površinom, dobiti sjajnu i glatku površinu. Na takvim predmetima, unetim u galvanske kade, već prvi-najtanji slojevi elektrolitički istaloženog metala, imaju krupniju mikrostrukturu i mat izgled. U datom slučaju, za dobijanje ogledalskog sjaja taloga neophodno je, ne samo jako ubrzati stupanj obrazovanja centara elektrokristalizacije, nego i omogućiti da se nukleus lakše obrazuje u mikroudubljenima nego na mikroispupčenjima površine koja se pokriva. Ovo se postiže primenom određenih površinsko-aktivnih supstanci, nazvanih dodaci za sjaj.

Treba imati u vidu da je prvi neophodni uslov dejstva svakog osnovnog dodatka za sjaj njegova adsorpcija na površini sveže istaloženog metala. Međutim, to je još uvek nedovoljno za nastanak sjaja galvanske prevlake. *Roth i Leidheiser* [4] su još 1953. godine ustanovili da sposobnost stvaranja sjaja imaju samo oni dodaci koji izazivaju povećanje katodnog potencijala taloženja za približno 20-50 mV. Na osnovu toga su zaključili da je za nastanak sjajnog taloga neophodno, da adsorpcioni film dodatka za sjaj pokriva samo deo površine katode. Određenim merenjem katodnih potencijala, impedanse, brzine potrošnje dodatka za sjaj i brzine njegovog ugrađivanja u talog, često je moguće polukvantitativno oceniti kolika je brzina njegove adsorpcije kao i stepen popunjavanja površine katode njegovim molekulima u svakom momentu elektrolize. Npr.: primenom ovih metoda ustanovljeno je da tiourea izaziva ogledalski sjaj prevlake bakra kada njeni adsorbovani molekuli pokrivaju 50-90% vidljive površine katode [5]. Isto tako je

ustanovljeno da polietilenglikoli izazivaju ogledalski sjaj taloga bakra kada njihova koncentracija u elektrolitu, pri zadatim gustinama struje, obezbeđuje pokrivanje od 32-91% vidljive površine katode adsorpcionom opnom [6].

Uopšte, dodaci za sjaj moraju imati sledeće osobine [7]:

- moraju se adsorbovati na katodi, izazvati povećanje prenapetosti za razelektrisanje jona metala koji se taloži, a izrazito povećati sitnoznost taloga;
- moraju pokrivati samo deo površine katode koja se stalno obnavlja i obrazovati na njoj stacionarnu, nekompaktnu opnu ili opnu obrazovanu od ostrva;
- molekuli dodatka za sjaj, koji obrazuju nekompaktnu adsorpcionu opnu, moraju se stalno pregrupisavati na površini katode i stvarati uslove za stalno poravnavanje njenog mikroreljefa.

Bez obzira na sve izneto može se reći da je još uvek gotovo sve što se zna o sjajnim prevlakama ili na nivou empirijskih činjenica ili na nivou nedovoljno potkrepljenih teorija, tako da ova oblast daje široke mogućnosti za dalja istraživanja. Na primer, tek je razvojem tehnike AFM (tehnika koja koristi mikroskop zasnovan na međuatomskim silama) i STM (skenirajuća tunelska mikroskopija), otvorena mogućnost eksperimentalne provere pretpostavki o topografiji površine, hrapavosti ili grubosti, koja određuje da li će neka prevlaka metala biti sjajna ili ne, kao i uticaj debljine sjajne prevlake na njenu hrapavost [8,9]. Posebno je značajno što AFM i STM pružaju mogućnost kvantifikacije hrapavosti površine na submikronskom nivou. Primena STM kao i AFM tehnike, pokazala se veoma pogodnom za ispitivanje topografija taloga dobijenih elektrohemijiskim putem. Primenom raznih STM i AFM računarskih programa moguća je analiza kako profila površine (linijska analiza), tako i dela površine (površinska analiza). Prednost ovih tehnika je u visokoj rezoluciji koja se postiže njihovom primenom tako da se npr.: svaki deo profila površine ili svaki deo površine može opisati funkcijom koja je definisana u odnosu na ravnu površinu postavljenu ispod najnižeg dela ispitivane površine.

U cilju određivanja strukturnih karakteristika galvanskih prevlaka koje moraju da budu ispunjene da bi one ogledalski reflektovale svetlost ispitana je struktura mehanički, i mehanički pa elektrohemijiski glačanih površina bakra i galvanskih pre-

vlakla bakra istaloženih sa odgovarajućim dodacima za sjaj. Pored toga, cilj je bio da se utvrdi kako vreme taloženja, odnosno debljina prevlake utiče na njenu hrapavost i mikrostrukturu. Strukture metalnih površina su ispitivane tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM), tehnike koja koristi mikroskop zasnovan na međuatomskim silama (AFM), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i merenjem refleksije svetlosti sa njihovih površina.

#### FENOMEN PORAVNAVANJA GALVANSKIH PREVLAKA

Poznato je da dodatak malih količina određenih supstanci u galvanska kupatila dovodi do značajne promene osobina taloga dobijenih na katodi. Neke od tih supstanci imaju sposobnost da vrše poravnavanje površine elektrode. To su najčešće organske supstance, koje su u literaturi poznate kao dodaci za poravnavanje prevlake.

Pod poravnavanjem se podrazumeva moć galvanskog kupatila da proizvede taloge relativno deblje u udubljenjima i relativno tanje na ispupčenjima elektrode, sa krajnjim efektom smanjenja početne hrapavosti površine elektrode [10]. Neophodno je razlikovati "geometrijsko poravnavanje" koje je rezultat uniformne raspodele gustine struje, i poravnavanje u prisustvu organskih dodataka, koje je rezultat veće gustine struje u udubljenjima nego na izbočinama mikroprofila [11].

Dosadašnji eksperimentalni rezultati uglavnom ukazuju da se proces poravnavanja odvija u uslovima pune difuzione kontrole procesa adsorpcije ili razelektrisanja dodatka za poravnavanje [12].

Može da se pretpostavi da u slučaju difuziono kontrolisanog poravnavanja, dodatak za poravnavanje difunduje iz mase rastvora i adsorbuje se prvenstveno na vrhovima izbočina a manje u udubljenjima na elektrodi. Ovo dovodi da adatomima metala koji se talože migriraju ka udubljenjima na elektrodi, gde nalaze pogodno mesto za ugradnju u kristalnu rešetku [13].

Veća adsorpcija dodatka za poravnavanje na vrhovima izbočina dovodi do lokalnog smanjenja gustine struje taloženja na izbočinama u odnosu na manje izložene delove površine. Prema tome, poravnavanje je direktno povezano sa razlikom u površinskoj koncentraciji dodatka za poravnavanje što prouzrokuje razlike u lokalnim gustinama struje taloženja.

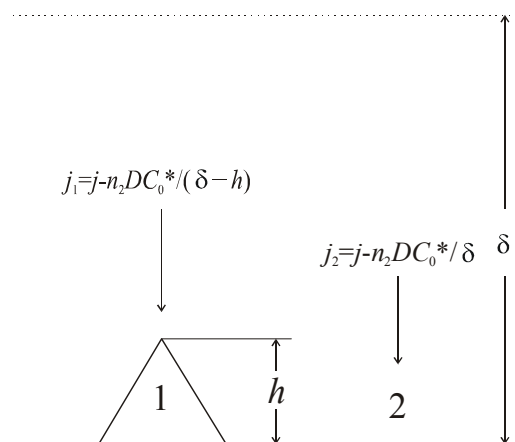
Da bi predloženi model bio zadovoljen, dva uslova moraju da budu ispunjena:

- da maksimalna visina izbočina na površini,  $h$ , bude znatno manja od debljine difuzionog sloja,  $\delta$ , tako da važi uslov  $\delta \gg h$ ,
- da dodatak za poravnavanje mora na neki način da bude utrošen na elektrodi, i to najverovatnije kroz elektrohemijску reakciju na katodi ili kroz ugradnju u kristalnu rešetku taloga.

Efekat poravnavanja se može opisati istim mehanizmom kao i povećanje površinske grubosti u uslovima pune difuzione kontrole procesa taloženja [12].

Kvantitativna interpretacija ovog mehanizma data je u [14].

Približna slika stanja u kome dolazi do smanjenja hrapavosti data je na slici 1, koja predstavlja uprošćenu sliku raspodele struje na mikroreljefu površine katode u uslovima pune difuzione kontrole.



Slika 1 - Uprošćena fizička slika raspodele gustine struje na reljefnoj površini elektrode u uslovima pune difuzione kontrole ( $h$  - visina ispupčenja u odnosu na ravni deo elektrodne površine)[14]

Pretpostavke su da se dodatak za poravnavanje adsorbuje ili elektrohemijски reaguje na katodi, da je  $\delta \gg h$  i da je proces taloženja pod punom difuzionom kontrolom, tako da gustina struje zavisi od lokalne debljine difuzionog sloja u svakoj tački elektrodne površine.

Neka je u odsustvu dodatka gustina struje taloženja  $j$ . U prisustvu paralelne reakcije redukcije dodatka ona će biti smanjena i iznosiće

$$j_1 = j - \frac{n_2 DFC_0^*}{\delta - h} \quad (1)$$

odnosno

$$j_2 = j - \frac{n_2 D F C_0^*}{\delta} \quad (2)$$

u tačkama 1 i 2 na elektrodoj površini, kao što je ilustrovano na slici 1. Tačka 1 na slici simulira vrh nepravilnosti na površini, a tačka 2 udubljenje na elektrodi. U jednačinama (1) i (2)  $n_2$  je broj razmenjenih elektrona za proces razelektrisanja dodatka,  $C_0^*$  koncentracija dodatka u kupatilu,  $F$  Faradejeva konstanta i  $D$  koeficijent difuzije.

Razlika u brzinama rasta sloja metala u tačkama 1 i 2 se može izraziti jednačinom:

$$\frac{dh}{dt} = \left( \frac{dd}{dt} \right)_1 - \left( \frac{dd}{dt} \right)_2 \quad (3)$$

Polazeći od Faradejevog zakona, lako se može pokazati da je [14]:

$$\frac{dd}{dt} = \frac{V}{n_1 F} j \quad (4)$$

gde je  $V$  molarna zapremina metala, a  $n_1$  broj razmenjenih elektrona za proces taloženja metala.

Nakon smene  $j_1$  i  $j_2$  iz jednačine (1) i (2) u jednačine (3) i (4), dobija se

$$\frac{dh}{dt} = V D \frac{n_2}{n_1} C_0^* \left( \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta - h} \right) \quad (5)$$

Za  $\delta \gg h$  integracijom jednačine (5) dobija se

$$h = h_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

gde je  $h_0$  početna visina izbočine, a  $\tau$  vremenska konstanta data izrazom (7)

$$\tau = \frac{n_1}{n_2} \frac{\delta^2}{V D C_0^*} \quad (7)$$

Iz jednačine (6) sledi da se sa vremenom taloženja smanjuje visina izbočina, odnosno dolazi do poravnavanja elektrodoj površine.

Gornje razmatranje je krajnje pojednostavljeno, ali dobro odražava fizičku suštinu procesa.

Ako dodatak za poravnavanje elektrodoj površine reaguje na površini elektrode i na nju stiže

difuzijom iz mase rastvora, deo gustine struje koji otpada na razelektrisanje dodatka je veći na vrhu ispupčenja nego na ravnom delu površine, pa će deo gustine struje,  $j_1$  i  $j_2$  kojom se redukuje jon metala biti manji na vrhu ispupčenja nego na ravnom delu površine, što u produženom taloženju dovodi do poravnavanja površine [12,15]. Izuzev dodatka za poravnavanje potrebni su i dodaci za sjaj. Prema *Nichols-u* i saradnicima [16,17] najverovatnije je da adsorbovani aktivni dodatak blokira rast u vertikalnom pravcu. Adsorpcijom aditiva po ravnoj površini, aditiv usmerava taloženje metala na stepenicama rasta što dovodi do nastajanja atomski glatkog slojevitog taloga. Glatke i sjajne galvanske prevlake očigledno nastaju sinergetskim delovanjem ove dve vrste dodataka pri čemu dodaci za poravnavanje ispoljavaju uticaj na mikronivou u vertikalnom pravcu, a dodaci za blokiranje rasta u vertikalnom pravcu na nanonivou.

#### EKSPERIMENTALNI DEO

Pločice valjanog bakra čistoće 99.9% i dimenzija (5 x 5 x 0.05)cm, su glačane na dva načina: mehanički i mehanički pa elektrohemijski. Mehaničko glačanje bakarnih pločica se sastojalo od mokrog brušenja silicijum-karbidnim papirom finoće: 320, 500 i 1.000, a zatim fino glačanje vodenom suspenzijom površinski aktivnog sredstva za glačanje «*Extra Polish*». Suspenzija je nanošena na filc. Elektrohemijsko glačanje je vršeno na prethodno izbrušenim i mehanički glačanim, hemijski odmašćenim i nagriženim uzorcima. Pločica od bakra je korišćena kao anoda, a kao katoda korišćen je elektrolitički bakar (99.99%).

Taloženje prevlaka vršeno je iz dva kupatila i to iz osnovnog elektrolita sastava: 240 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + 60 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i iz osnovnog elektrolita uz dodatak za sjaj na temperaturi 25<sup>0</sup> C. Gustina struje taloženja prevlaka je iznosila 1 A/dm<sup>2</sup>.

Za elektrohemijsko glačanje korišćen je elektrolit sastava 74% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 6% CrO<sub>3</sub> + 20% H<sub>2</sub>O, pri gustini struje od 40 A/dm<sup>2</sup>, temperaturi 30<sup>0</sup> C i vremenima 1, 2, 3, 4 i 5min.

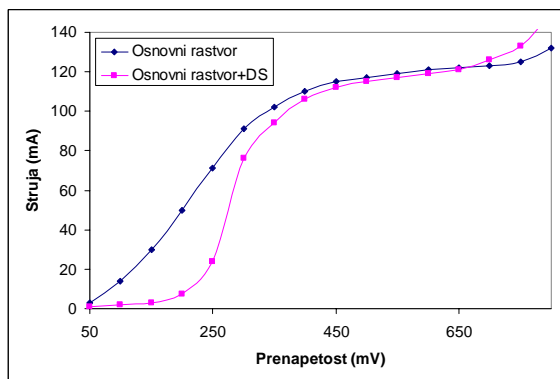
Kao mera intenziteta sjaja glačanih površina uzima se ogledalska refleksija vidljive svetlosti [1]. Refleksija svetlosti je merena sa refleksionim spektrofotometrom BECKMAN UV 5240 sa optičkom šemom 0/d10. Kao rezultat merenja dobija se kriva zavisnosti faktora refleksije od talasne dužine upadnih zraka svetlosti. Razlika dve krive (totalno – difuzno) daje ogledalsku reflektujuću svetlost, koja je parametar za sjaj površine.

Morfologija dobijenih površina snimana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) tip JOEL T20, a površinska hrapavost uzoraka uređajem TR200, proizvođača Phoenix iz Nemačke.

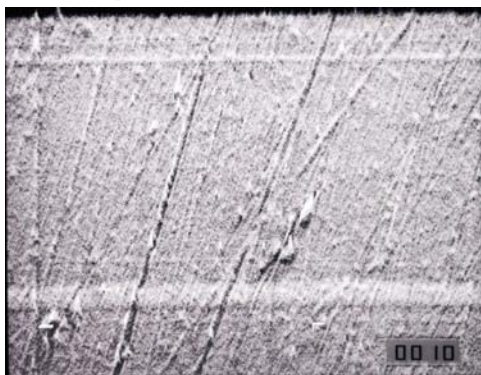
Topografija dobijenih površina snimana je mikroskopom zasnovanim na međuatomskim silama (AFM) i skenirajućom tunelskom mikroskopijom (STM), tip "Nanoscope III" AFM i STM "Multi Mode Scanning probe Microscope", proizvođača "Digital Instruments".

## REZULTATI I DISKUSIJA

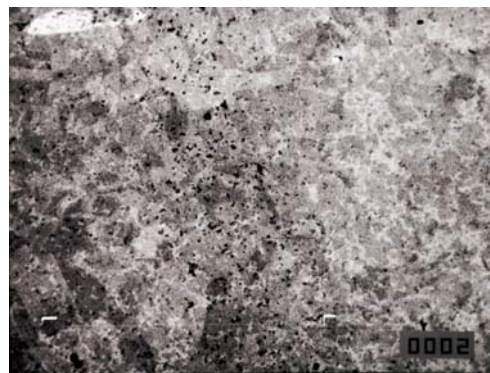
Na slici 2 prikazane su polarizacione krive bakra iz sulfatnog rastvora sa i bez dodatka za sjaj. Prema *Matulisu* [7], sjajne prevlake bi trebalo da se dobiju u oblasti gustina struje od 20-90 mA/cm<sup>2</sup>, jer je u toj oblasti razlika prenapetosti u prisustvu i odsustvu dodatka za sjaj 50-20 mV. Eksperimenti su izvedeni pri 250 mV katodne prenapetosti koja se nalazi u oblasti dobijanja sjajnih prevlaka u prisustvu aditiva.



Slika 2 - Polarizacione krive taloženja bakra sa i bez dodatka za sjaj. Osnovni rastvor: 240 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + 60 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dodatak za sjaj - tiourea. Površina radne elektrode 1 cm<sup>2</sup>; temperatura elektrolita 25 °C.

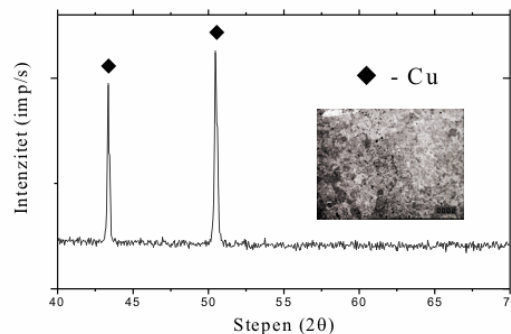


Slika 3 - SEM fotografija mehanički glačane površine supstrata Cu (topografija). X750



Slika 4 - SEM fotografija elektrohemijski glačanog Cu. X750

Na slici 3 prikazana je SEM fotografija mehanički glačane početne površine bakra (hladno valjani Cu lim), a na slici 4 SEM fotografija istog uzorka bakra ali koji je elektrohemijski glačan.



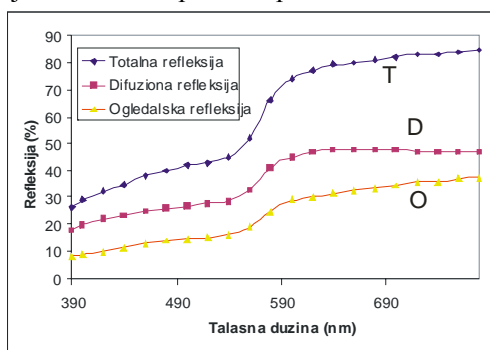
Slika 5 - Difraktogram elektrohemijski glačanog uzorka Cu

Analizirajući sliku 4, zaključeno je da i pored visokog sjaja bakarne površine primećuju se „uključci“ na njoj. Zbog toga je napravljen difraktogram elektrohemijski glačanog uzorka bakra (slika 5). Međutim, rendegostrukturnom analizom utvrđeno je samo prisustvo kubne pov.c.k kristalne rešetke bakra, prostorne grupe Fm3m. Uočavaju se refleksije sa {111} i {200} ravni bakra i nije utvrđeno prisustvo drugih faza. Snimanje je izvršeno u opsegu uglova od 40-70°, kontinuiranim skeniranjem brzinom od 0,05° 2θ/s.

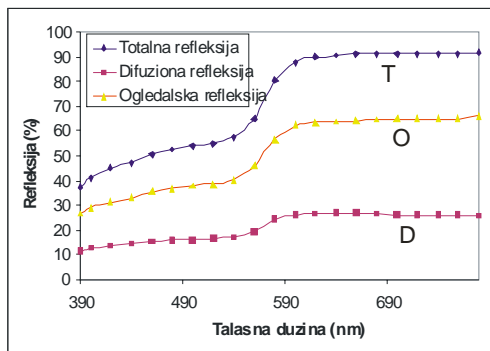
Na krivama zavisnosti refleksije svetlosti od talasne dužine svetlosti su date po tri krive ovakve zavisnosti i to: zavisnost ukupne refleksije (totalna), difuzne komponente ukupne refleksije i ogledalske refleksije. Na slikama 6 i 7 data je zavisnost refleksije od talasne dužine za mehanički (slika 6) i mehanički pa elektrohemijski glačane uzorke bakra (slika 7). Uočljivo je da je ogledalska refleksija u drugom slučaju veća za 20-25%.

Optimalno vreme elektrohemijskog glačanja je iznosilo 3 minuta. Kada se uzorak elektrohemijski glača samo 1 minut difuzna refleksija raste u odnosu na polaznu, dok ukupna refleksija ostaje približno ista, a ogledalska opada za 3-8%, zavisno od talasne dužine. Nakon elektrohemijskog glačanja u trajanju od 2 minuta, totalna refleksija postaje maksimalna za talasne dužine od 590 nm, dok difuzna komponenta ukupne refleksije opada, a ogledalska raste za 12-15% u odnosu na polazni uzorak. Nakon glačanja u trajanju od 3 minuta difuzna komponenta ukupne refleksije opada na vrednost od oko 15%, a ogledalska refleksija raste do vrednosti od oko 65% (pri talasnim dužinama iznad 600 nm), pri ukupnoj refleksiji od 90%. Kod elektrohemijskog glačanja bakra dužem od 3 minuta, na površini dolazi do pojave pitinga, pa površina gubi sjaj i postaje neupotrebljiva za merenje refleksije svetlosti.

Prateći promenu odnosa ogledalske, ukupne i difuzne refleksije uočava se da je došlo do značajnog povećanja sjaja površine glačane elektrohemijskim postupkom (slike 4 i 7), u odnosu na polaznu površinu (slike 3 i 6). U svakom slučaju ovo je u vezi sa hrapavošću površine.

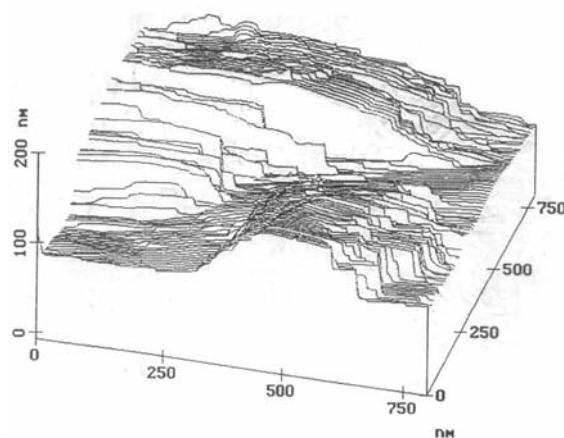


Slika 6 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za mehanički ugačan uzorak Cu

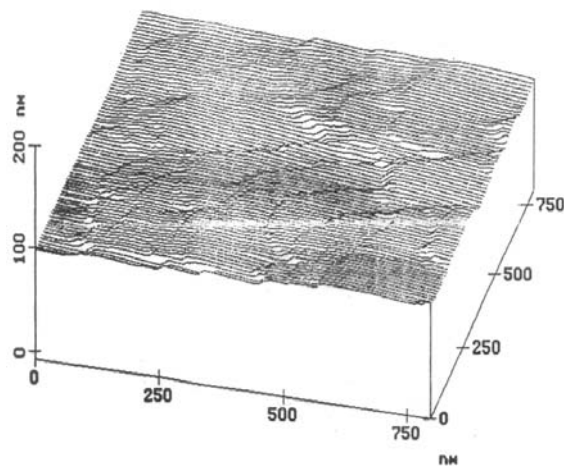


Slika 7 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za elektrohemijski ugačan uzorak Cu. Vreme glačanja 3 min

Na slikama 8 i 9 su date 3D (trodimenzionalne) STM slike (880x880) nm površine bakra glačane mehanički (slika 8) i površine bakra glačane mehanički pa elektrohemijski (slika 9). Elektrohemijsko glačanje mehanički glačane površine dovelo je do smanjenja hrapavosti date površine. Takođe, sa slike 9 se vidi da se struktura bakra posle elektrohemijskog glačanja sastoji od ravnih i međusobno paralelnih delova površine. Ravni delovi površine se uočavaju i kod površine bakra koja je glačana samo mehanički, ali sa приметnim rastojanjem između susjednih delova površine (slika 8).



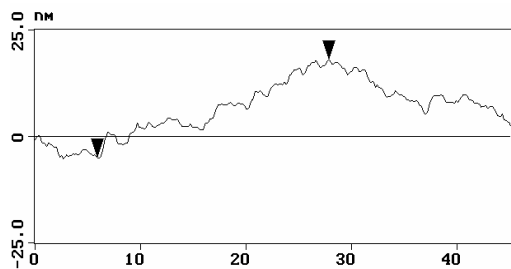
Slika 8 - 3D STM slika (880 x 880) nm mehanički glačane površine bakra



Slika 9 - 3D STM slika (880 x 880) nm mehanički pa elektrohemijski glačane površine bakra

Na slikama 10 i 11 su prikazane linijske analize (50 x 50) nm površine bakra glačane mehanički (slika 10) i površine bakra glačane mehanički pa elektrohemijski (slika 11). Rastojanja između susjednih ravnih delova (označena markerima na datoj slici) su izračunata STM potprogramskim pa-

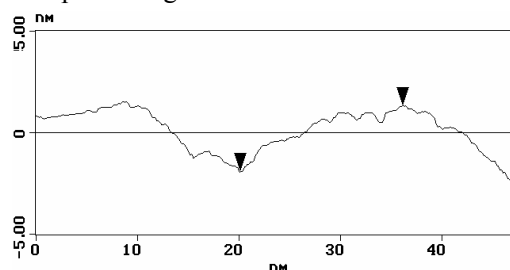
ketom. Rastojanje između dva susedna ravna dela kod mehanički glačane površine bakra iznosi oko 70 atomskih prečnika bakra [1], dok isto rastojanje kod mehanički, pa elektrohemijski glačane površine bakra iznosi nekoliko atomskih prečnika bakra. Takođe, sa slika 10 i 11 može da se vidi da su ovi relativno ravni delovi površine u višem stepenu međusobno paralelni kod površine glačane i mehanički i elektrohemijski, nego kod površine glačane samo mehanički.



Slika 10 - Linijska analiza mehanički glačane površine bakra sa (50x50) nm . Rastojanje između markera iznosi 17,208 nm

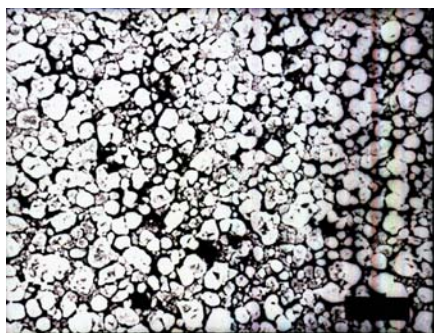
STM softverskim merenjima je izračunato da je hrapavost relativno ravnih delova ovih površina kod površine glačane mehanički pa elektrohemijski manja od vrednosti atomskog prečnika bakra. Prečnik atoma bakra iznosi 0,256 nm, a hrapavost posmatranih delova je 0,416 nm za mehanički, od-

nosno 0,122 nm za mehanički pa elektrohemijski glačan uzorak. Zato se može reći da su ovi ravni delovi površine glatki na atomskom nivou.

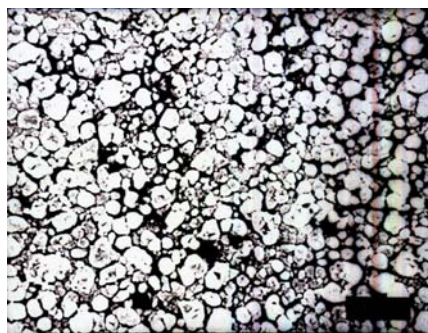


Slika 11 - Linijska analiza mehanički pa elektrohemijski glačane površine Cu (50x50)nm Rastojanje između markera 1,940 nm

Na slici 12 (a-f) prikazane su SEM fotografije površina galvanskih prevlaka Cu dobijenih iz sulfatnog elektrolita bez (a, c i e) i sa dodatkom za sjaj (b, d i f), debljine 15, 30 i 50 μm respektivno. Uočljive su značajne razlike u morfologiji površine uzoraka bez i sa dodatkom za sjaj. Sa produženjem vremena taloženja, odnosno sa porastom debljine prevlake, u slučaju kada se u elektrolitu ne nalazi dodatak za sjaj, dolazi do porasta hrapavosti (slike 13 i 14), dok u prisustvu dodatka za sjaj, prevlaka bakra čak i sa povećanjem debljine, postaje sve glađa i glađa (slike 15 i 16) [18,19].



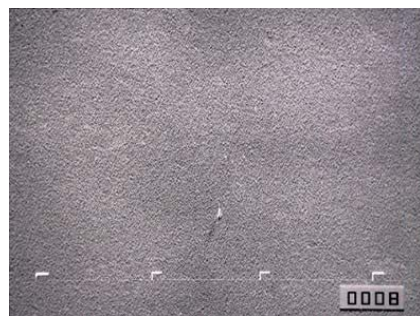
Sl. 12a)



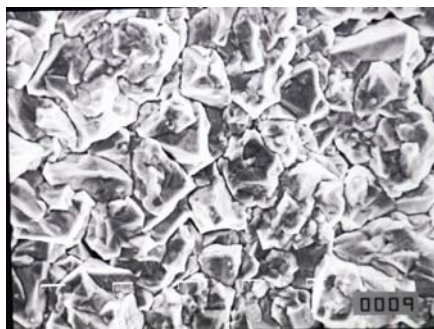
Sl. 12b)



Sl. 12c)



Sl. 12d)



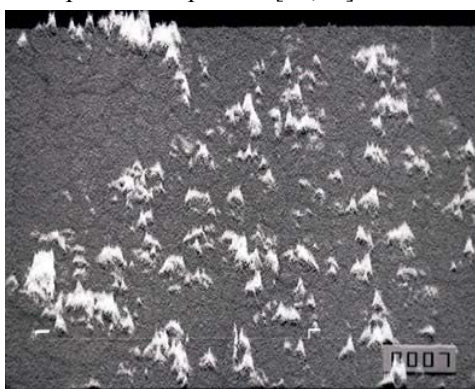
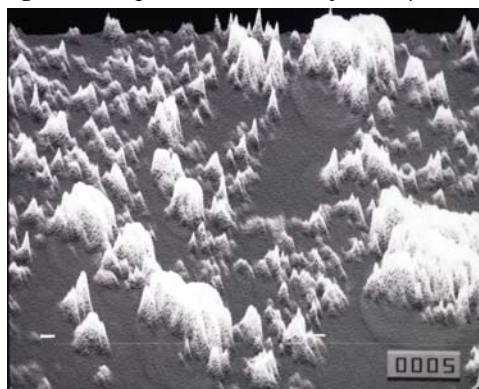
Sl. 12e)



Sl. 12f)

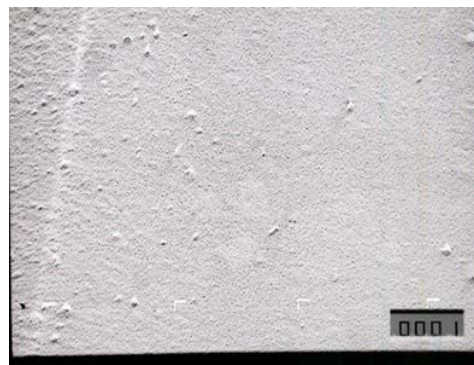
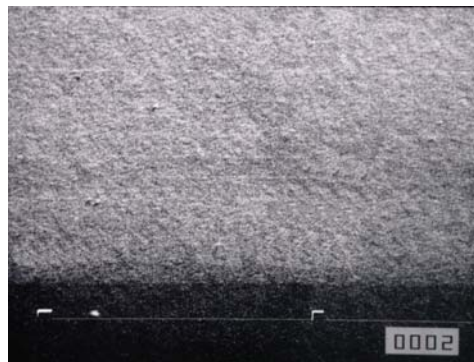
Slika 12 - SEM fotografije površina galvanskih prevlaka Cu dobijenih iz elektrolita bez (a, c i e) i sa dodatkom za sjaj (b, d i f). Debljina prevlake a) 15  $\mu\text{m}$ ; c) 30  $\mu\text{m}$ ; e) 50  $\mu\text{m}$ . Uvećanje X 750. b); d) i f): Debljina prevlake b) 15  $\mu\text{m}$ ; d) 30  $\mu\text{m}$ ; f) 50  $\mu\text{m}$ . Uvećanje X 350

Na slikama 13 i 14 prikazane su SEM fotografije taloga bakra dobijene rasipanjem elektrona unazad iz sulfatnog elektrolita, bez dodatka za sjaj, debljine 15  $\mu\text{m}$  (slika 13) i 50  $\mu\text{m}$  (slika 14), respektivno. Prema očekivanju, sa produženjem vremena taloženja, odnosno sa porastom debljine prevlake, dolazi do porasta hrapavosti [18,19].

Slika 13 - SEM fotografija (topografija) površine mat galvanske prevlake Cu, debljine 15  $\mu\text{m}$ . X750Slika 14 - SEM fotografija (topografija) površine mat galvanske prevlake Cu, debljine 50  $\mu\text{m}$ . X750

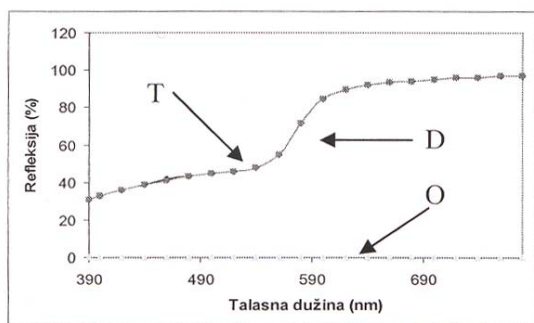
Na slikama 15 i 16 prikazane su SEM fotografije površina bakarnih prevlaka, debljine 15  $\mu\text{m}$  i 50  $\mu\text{m}$ , dobijene iz elektrolita sa dodatkom za sjaj,

respektivno. Sa SEM fotografija je očigledno da mat prevlake imaju veću hrapavost od sjajnih što znači da dodatak za sjaj deluje kao poravnavajuće sredstvo. Da bi neka supstanca mogla da bude korišćena kao sredstvo za poravnavanje treba da se ugrađuje u kristalnu rešetku metala koji se taloži ili da elektrohemijski reaguje na katodi. Oba ova procesa moraju biti pod punom difuzionom kontrolom, a sam efekat poravnavanja se može objasniti istim mehanizmom kao povećanje površinske hrapavosti u uslovima pune difuzione kontrole procesa taloženja metala [14].

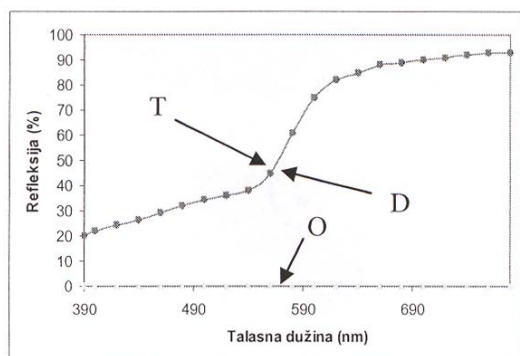
Slika 15 - SEM fotografija (topografija) površine sjajne galvanske prevlake Cu, debljine 15  $\mu\text{m}$ . X750Slika 16 - SEM fotografija (topografija) površine sjajne galvanske prevlake Cu, debljine 50  $\mu\text{m}$ . X750



Na slikama 17 i 18 prikazana je izražena difuziona refleksija koja se javlja na mat površinama kao posledica prodiranja svetlosti u unutrašnjost uzorka praćeno delimičnom apsorpcijom i višestrukim rasejavanjem na granicama mnogobrojnih zrna. (slike 17 i 19 odgovaraju slikama 13 i 14 respektivno).



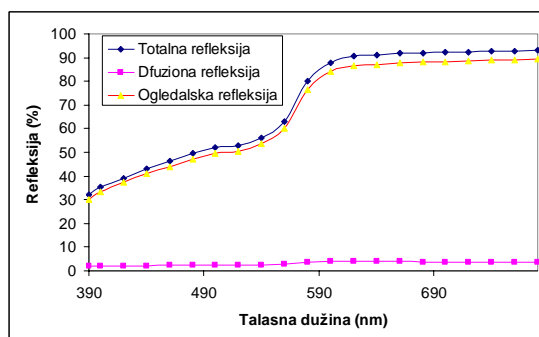
Slika 17 - Mehanički pa elektrohemijski glačan uzorak sa mat prevlakom bakra  $d=15\ \mu\text{m}$



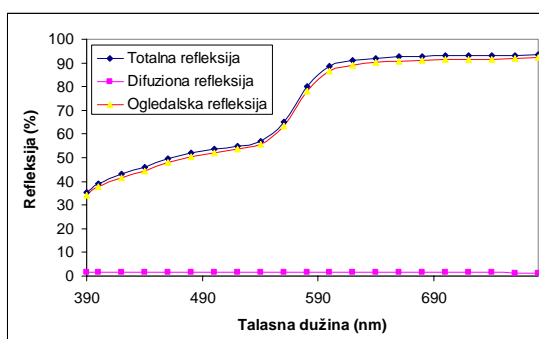
Slika 18 - Mehanički pa elektrohemijski glačan uzorak sa mat prevlakom bakra  $d=50\ \mu\text{m}$

Na slikama 19 i 20 date su krive zavisnosti stepena refleksije svetla od talasne dužine svetla u vidljivoj oblasti za sjajne galvanске prevlake 15 i

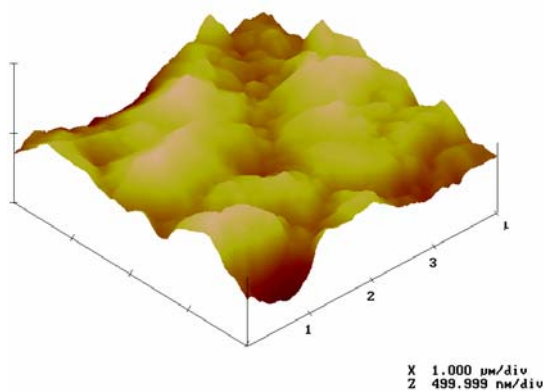
50  $\mu\text{m}$ . Zapaža se da su u oba slučaja stepeni difuzione refleksije ovih prevlaka približno istih vrednosti, odnosno 0%. Na drugoj strani stepen ogledalske refleksije prevlaka istaloženih sa dodatkom za sjaj, približava se ukupnoj refleksivnosti i raste sa povećanjem debljine prevlake, približavajući se idealnoj refleksivnosti bakra za talasne dužine iznad 590 nm. (slike 19 i 20 odgovaraju slikama 15 i 16 respektivno).



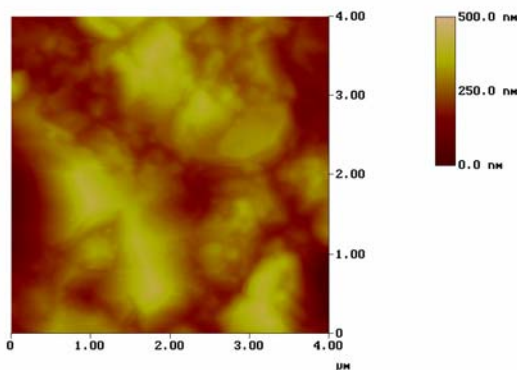
Slika 19 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za sjajnu galvanšku prevlaku Cu debljine  $15\ \mu\text{m}$



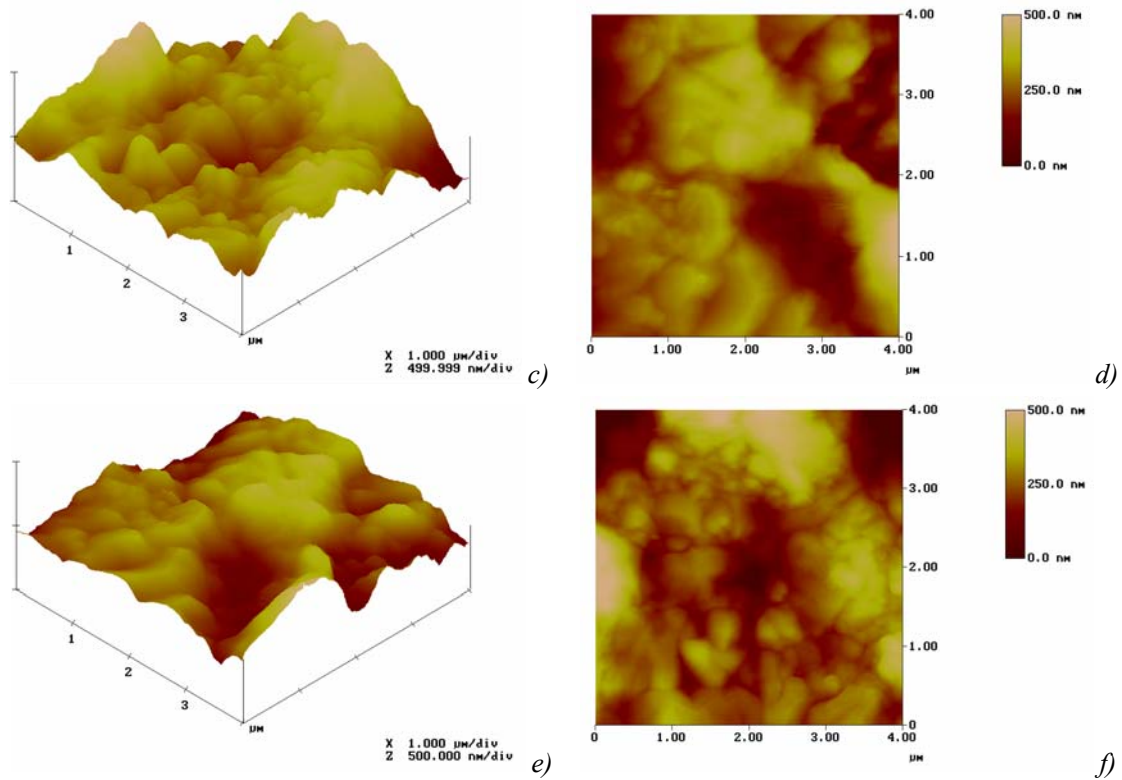
Slika 20 - Krive zavisnosti refleksije svetla od talasne dužine za sjajnu galvanšku prevlaku Cu debljine  $50\ \mu\text{m}$



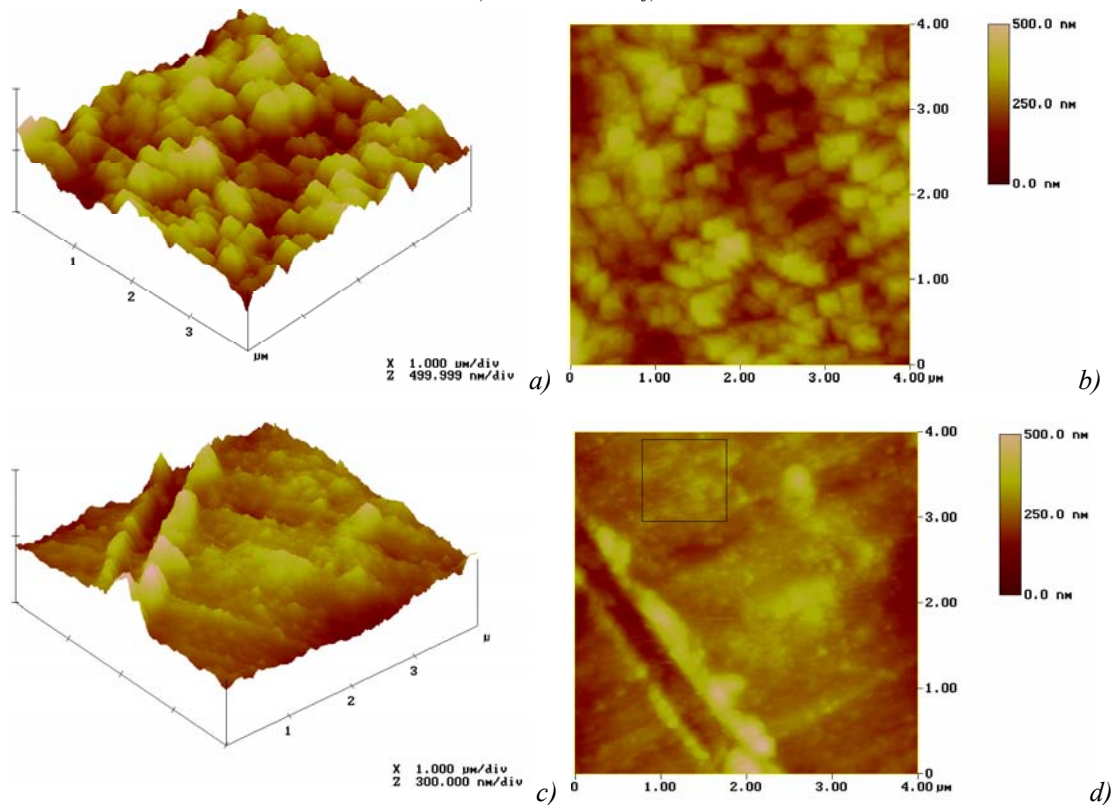
a)

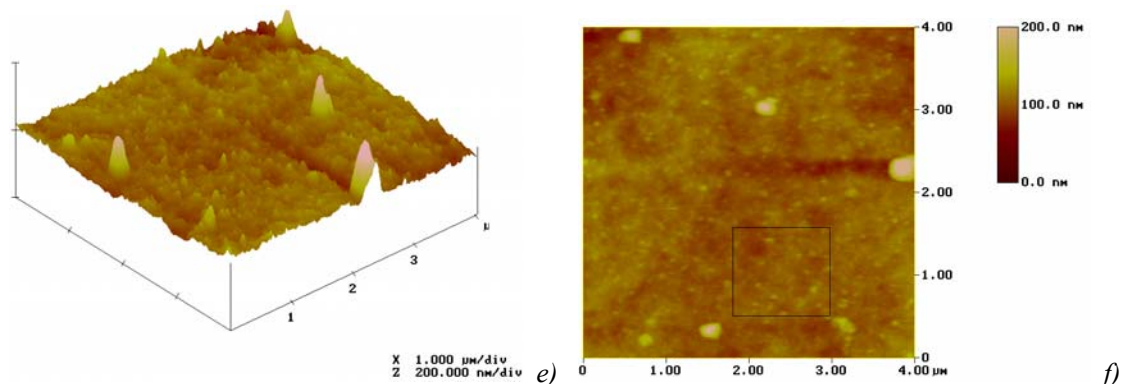


b)

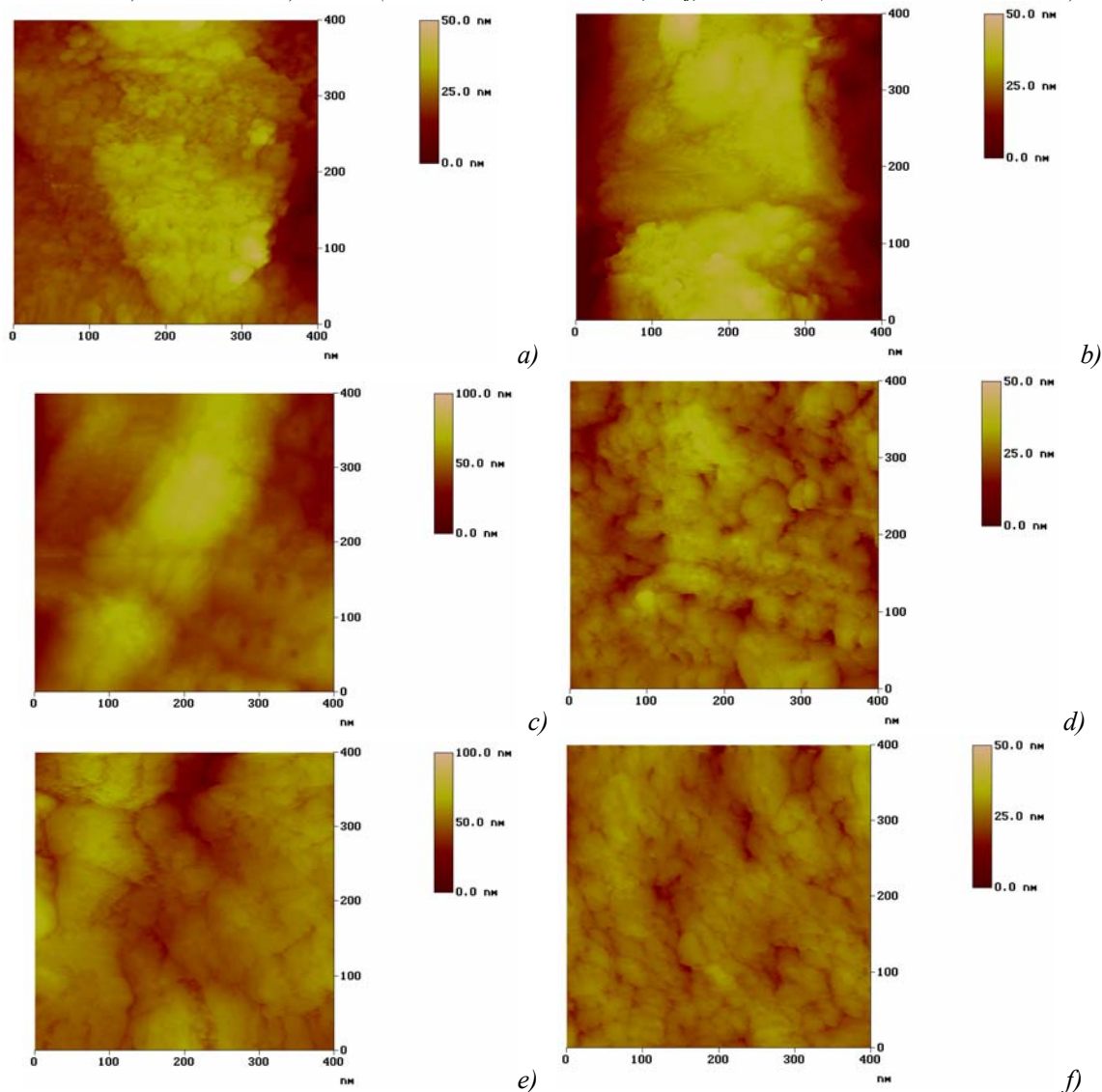


Slika 21 - 3D AFM prikaz ( $4 \times 4$ )  $\mu\text{m}$  (a, c, e) i 2D AFM prikaz ( $4 \times 4$ )  $\mu\text{m}$  (b, d, f – pogled odozgo) prevlaka bakra istaloženih bez dodatka za sjaj debljine: a,b) 15  $\mu\text{m}$ , c,d) 30  $\mu\text{m}$  i e,f) 50  $\mu\text{m}$ . Hrapavost posmatranih delova: a,b) 75.310 nm, c,d) 88.295 nm i e, f) 103.84 nm

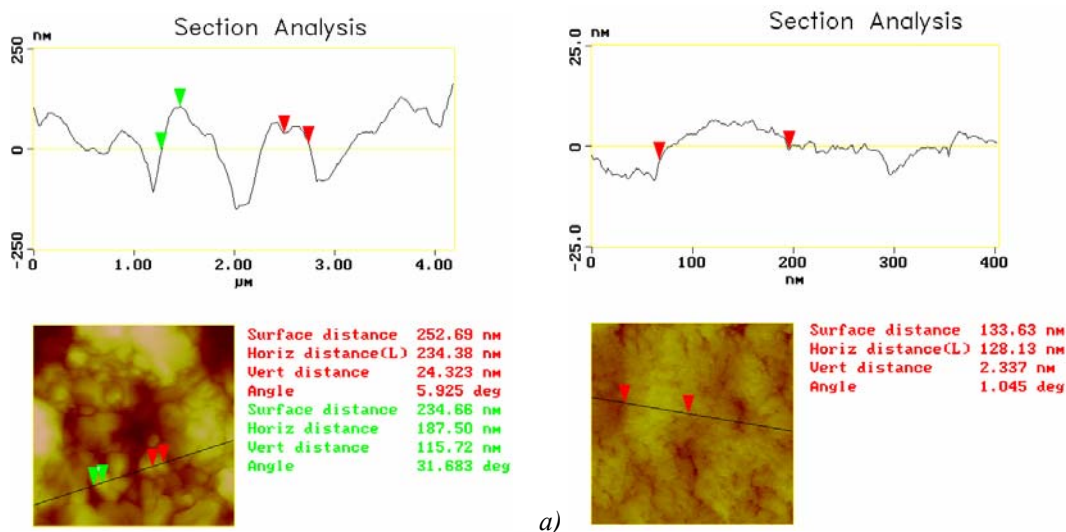




Slika 22 - 3D AFM prikaz ( $4 \times 4$   $\mu\text{m}$ ) (a, c, e) i 2D AFM prikaz ( $4 \times 4$   $\mu\text{m}$ ) (b, d, f – pogled odozgo) prevlaka bakra istaloženih sa dodatkom za sjaj debljine: a,b) 15  $\mu\text{m}$ , c,d) 30  $\mu\text{m}$  i e,f) 50  $\mu\text{m}$ . Hrapavost posmatranih delova: a,b) 62.629 nm, c, d) 34.284 (selektovani deo 12.533 nm) i e,f) 12.177 nm (selektovani deo 6.684 nm)



Slika 23 - 2D STM slike ( $400 \times 400$ ) nm prevlaka bakra istaloženih bez dodatka za sjaj (a, c, e) i sa dodatkom za sjaj (b, d, f) debljine: a,b) 15  $\mu\text{m}$ , c,d) 30  $\mu\text{m}$  i e,f) 50  $\mu\text{m}$ . Hrapavost posmatranih delova: a) 6.758 nm, c) 8.310 nm, e) 11.872 nm, b) 11.088 nm, d) 4.230 nm i f) 2.967 nm



Slika 24 - 2D AFM linijska analiza delova površine prevlake bakra debljine 50  $\mu\text{m}$  istaloženih  
a) bez dodatka za sjaj; b) sa dodatkom za sjaj.

Uočljivo je sa slike 21 da je primetan trend rasta hrapavosti površine sa produženjem vremena taloženja odnosno, sa porastom debljine prevlake, dolazi do porasta hrapavosti, a što je u skladu sa literaturnim navodima [18, 19].

Sa slike 24 je jasno vidljivo da dodatkom za sjaj (sredstva za poravnavanje) praktično dolazi do potpunog smanjenja amplitude hrapavosti (sa nekoliko stotina nm na par nm), što dovodi do ogledalskog sjaja.

## ZAKLJUČCI

Prateći promenu odnosa ogledalske, ukupne i difuzne refleksije zapaža se da je došlo do značajnog povećanja sjaja površine glačane elektrohemijskim postupkom u odnosu na polaznu površinu. U isto vreme povećanje ogledalske refleksije, dakle povećanje sjaja prevlake, postaje značajno sa povećanjem debljine prevlake odnosno sa povećanjem vremena taloženja u prisustvu dodataka za sjaj, jer je ukupna refleksija dovedena blizu maksimuma. Najveću refleksiju ima uzorak sa najvećom debljinom prevlake (50 $\mu\text{m}$ ), što govori da ovaj uzorak ima i najmanju hrapavost i sitnozrnu strukturu prevlake.

Povećanje sjaja elektrohemijski glačane površine u odnosu na mehanički glačanu površinu kreće se od 20-25%. Pri talasnoj dužini svetlosti iznad 590 nm, ogledalska refleksija za sve uzorke bakra (osim za uzorke na koje je taložena mat prevlaka bakra), ima nagli skok i poprima konstantnu vrednost. Mehanički i elektrohemijski glačani su uzorci

bakra, postupkom koji omogućuje da se dobije stepen ogledalske refleksije od 90%, dok je refleksija sa samo mehanički glačane površine iznosila 10-30%.

Proučavanjem hrapavosti uzoraka bakra na submikronskom nivou, zaključeno je da su amplitude hrapavosti (oko 2 nm) dosta niže od najkraće talasne dužine vidljive svetlosti (0.4  $\mu\text{m}$ ). Očigledno je da uzrok visokog ogledalskog sjaja ne leži samo u visini amplitude hrapavosti. Zaključak koji sledi iz posmatranja topografije površine je da uzrok visokog ogledalskog sjaja leži u velikom udelu manjih ravnih i međusobno paralelnih delova površine koji su glatki na atomskom nivou. Povećanje stepena uredenosti strukture galvanskih prevlaka dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije.

## Zahvalnica

Grupa autora se zahvaljuje Ministarstvu za nauku RS za pomoć pri finansiranju ovog istraživanja (projekat br. 142032).

## LITERATURA

- [1] Yu. Matulis, Blestyashchie Elektriticheskie Pokrytiya, Izd. „Mintis“, Vilnius (1969).
- [2] K. I. Popov, D.M. Škorić, M.G. Pavlović, B. M. Milošević, M.V. Stojanović, Zaštita materijala, 36(1995)119.
- [3] S. I. Hotyanovich, Elektroosazhdenie Metallov Platinovoi Gruppy, Izd. „Mokslas“, Vilnius, 1976.
- [4] C. Roth, H. Leidheiser, J. Electrochem. Soc., 100(1953)553.

- [5] Yu. Matulis, L.Yu. Valentelis, Trudy AN Litovskoi SSR, B3(1957)17.
- [6] V. K. Bukavyatskas, Yu. Matulis, Trudy AN Litovskoi SSR, B4(1969)29.
- [7] Yu. Matulis, 28<sup>th</sup> ISE Meeting, Vol. I, Varna-Bulgaria, 1977, str.240.
- [8] M.G. Pavlović, V. Radmilović, A. Dekanski, E.R. Stojilković, K.I. Popov, Zaštita materijala, 34 (1993) 7.
- [9] K.I. Popov, M.G. Pavlović, Z. Rakočević, D.M. Škorić, J. Serb. Chem. Soc., 60 (1995)873.
- [10] J. D. Thomas, Proc. Am. Electroplaters Soc., 43 (1956) 60.
- [11] O. Kardos, D.G. Foulke, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol.II /edited by C.W. Tobias), Interscience Publ., N. York (1966)145.
- [12] A.R. Despić, K.I. Popov, in Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 7, Plenum Press, N. York (1972).
- [13] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 565.
- [14] S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, (urednici: M. Maksimović, D. Mrdenović), (1998), str. 1-529.
- [15] K. I. Popov, S. S. Đokić, B. N. Grgur, Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2002.
- [16] R. J. Nichols, D. Schroer, H. Meyer, Scanning, 15(1993)266.
- [17] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, H. Meyer, R. J. Nichols, Chem. Phys. Letters, 200(1992)343.
- [18] K.I. Popov, M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, M.I. Čekerevac, G. Ž. Remović., Surf.Coat.Technol., 34(1988)355.
- [19] K. I. Popov, Lj.J. Pavlović, M.G. Pavlović, M.I. Čekerevac, Surf.Coat.Technol., 35(1988)39.

## SUMMARY

### THE EFFECT OF METAL SURFACE CONDITION ON THE BRIGHTNESS AND THE STRUCTURE OF METAL COATINGS. PART II. MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITED METAL COATINGS

*The properties which determine whether the metal surface is mirror bright are precisely determined by STM investigations. Mirror brightness of metal surfaces can be associated with the high degree of mirror reflection which approaches very nearly the ideal reflectance of the same metal. Mirror brightness of the copper coatings and the copper surfaces polished both mechanically and electrochemically was determined by flat and mutually parallel parts of the surface which are smooth on the atomic level and which point out towards layer structure of these surfaces. Mirror bright metal surfaces can be obtained only by electrochemical polishing or electrochemical deposition in the presence of brightening addition agents. It was shown that mirror brightness of metal surfaces can be associated with the high degree of mirror reflection which approaches very nearly the ideal reflectance of the same metal, with the small degree of diffuse reflection.*

**Key words:** *electrochemical deposition of coatings, structure, surface reflection of the light, bright of metal coatings, roughness*