

## MEHANIZAM ELEKTROHEMIJSKOG TALOŽENJA NANOSTRUKTURISANIH PREVLAKA BAKRA

N. D. Nikolić, *IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11 000 Beograd, Srbija i Crna Gora*  
Z. Rakočević, *Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Beograd, Srbija i Crna Gora*  
K.I. Popov, *Tehnološko – metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11 000 Beograd, Srbija i Crna Gora*

**Sadržaj** – Korišćenjem STM tehnike i pratećeg računarskog programa ispitan je mehanizam elektrohemijskog taloženja nanostrukturisanih prevlaka bakra. Pokazano je da je mehanizam elektrohemijskog taloženja prevlaka bakra zavisio od vrste korišćenih podataka za poravnavanje i sjaj.

### 1. UVOD

Tehnika skenirajuće tunelske mikroskopije (STM) se pokazala kao veoma uspešna za ispitivanje struktura metalnih površina [1]. Prednost ove tehnike u odnosu na klasične tehnike za ispitivanje metalnih površina (tehnika skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) ili tehnika optičke mikroskopije) je u visokoj rezoluciji koja je postignuta primenom ove tehnike. Naime, primenom ove tehnike je moguća analiza metalnih površina na submikronskom nivou. Takođe, digitalne slike dobijene ovom tehnikom mogu uspešno da se analiziraju pratećim računarskim programom.

Primena računarskog programa u obradi slika dobijenih STM tehnikom omogućava da se metalne površine mogu i kvantitativno analizirati. Neke od mogućnosti računarskog programa su: (a) analiza **rms** hrapavosti; koja se zasniva na merenju hrapavosti površine. Ovaj vid analize topografija metalnih površina je poznat i kao *scaling analysis*; i ova mogućnost računarskog programa može da da uvid u mehanizme taloženja uključujući i mehanizme elektrohemijskog taloženja; (b) određivanje autokovarijantne funkcije (ACVF), i (c) određivanje *power spectral density* (PSD) funkcije analizirane površine.

Cilj ovog rada je da se primenom opcije računarskog programa za obradu STM digitalnih slika koja se zasniva na analizi **rms** hrapavosti ispita mehanizam elektrohemijskog taloženja nanostrukturisanih prevlaka bakra.

Prevlake bakra su taložene iz kupatila u kojima su bili dodaci za poravnavanje i sjaj, i koji su omogućili taloženje prevlaka bakra sa nanostrukturisanim karakteristikama.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijsko taloženje bakra je vršeno iz kupatila sledećih sastava:

- (1) 240 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O + 60 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 g L<sup>-1</sup> tiourea, i
- (2) 240 g L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O + 60 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,124 g L<sup>-1</sup> NaCl + 1,0 g L<sup>-1</sup> modifikovan poliglikol etar + 1,0 g L<sup>-1</sup> poli(etilen glikol) M<sub>n</sub> = 6000 (PEG 6000) + 1,5 mg L<sup>-1</sup> 3 -merkapt alkan sulfonat.

Prevlake bakra, debljine 10, 20, 25 i 40 μm, su taložene galvanostatski, na prevlakama od sjajnog nikla debljine 15 μm (istaložene iz komercijalnog kupatila

(“Protekta” - Beograd, Srbija i Crna Gora) na bakarnoj elektrodi). Prevlake bakra iz kupatila pod rednim brojem (1) su taložene na gustini struje  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ , a prevlake bakra iz kupatila pod rednim brojem (2) su taložene na gustini struje od  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Taloženja su izvršena na sobnoj temperaturi, sa mešanjem elektrolita u ćeliji otvorenog tipa. Anode su bile od elektrolitičkog bakra.

Taloženja prevlaka bakra su izvršena korišćenjem ispravljача UNIS RLU 01-30/10.

Prevlake bakra su analizirane tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM). U ovom radu, STM slike su dobijene u konstantnom strujnom modu, korišćenjem volframove zašiljene elektrode elektrohemijski obrađene u 1,0 M KOH. Napon tuneliranja je iznosio od 20,0 mV do 26,0 mV. Struja tuneliranja je iznosila od 7,0 nA do 8,8 nA.

Linijska **rms** hrapavost je merena sa površine (880 x 880) nm za različite položaje linija na površini. Za različite dužine  $L$ , STM računarski program daje vrednosti linijske hrapavosti ( $\xi$ ), određuje se zavisnost  $\log[\xi, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$  koja se potom fituje. Nagib dobijene zavisnosti predstavlja eksponent hrapavosti  $\alpha$ . Iz dobijene zavisnosti određuje se i hrapavost zasićenja  $\xi_c$  i kritična dužina pri kojoj dolazi do zasićenja,  $L_c$ . Nagib fitovane  $\log[\xi_c, \text{nm}] - \log[\delta, \mu\text{m}]$  zavisnosti, gde je  $\delta$  debljina prevlaka, predstavlja eksponent rasta.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Refleksija svetlosti sa prevlaka bakra dobijenih i sa tiouream, i sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, poli(etilen glikol)-a M<sub>n</sub> = 6000 (PEG 6000) i 3 -merkapt alkan sulfonata je bila u visokom stepenu ogledalski reflektujuća svetlost [1 - 3]. Stepenu ogledalske refleksije je bio veoma blizak teorijskoj (idealnoj) refleksivnosti bakra.

Tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije je pokazano da su sledeće strukturne karakteristike omogućile visoke stepene ogledalske refleksije ovih prevlaka: (a) ravni i međusobno paralelni delovi koji su glatki na atomskom nivou, i (b) rastojanja između susednih ravnih delova koja su uporediva sa istim rastojanjima kod površine srebrnog ogledala kao etalona, i koja su iznosila nekoliko atomskih prečnika bakra. Koristeći opcije STM računarskog programa (autokovarijantne funkcije – ACVF, i PSD funkcije), pokazano je da su srednje veličine atomski ravnih delova bile nanometarskih dimenzija [1, 3].

Dobijene prevlake bakra iz različitih kupatila su pokazale različite preferencijalne orijentacije. Prevlake bakra dobijene iz kupatila sa tiouream su pokazale (111) preferencijalnu orijentaciju, dok su prevlake bakra dobijene iz kupatila sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkapt alkan sulfonata pokazale (200) preferencijalnu orijentaciju [1, 3].

Različite preferencijalne orijentacije ovih prevlaka bakra koje su pokazale slične refleksione i strukturne karakteristike (i po kojima su ove površine i označene kao **ogledalski sjajne metalne površine** [1- 3]) jasno ukazuje da je mehanizam njihovog nastajanja različit, tj. da je zavisio od vrste korišćenih dodataka.

Mehanizam elektrohemijskog taloženja je ispitan analizom **rms** hrapavosti površina prevlaka na sledeći način:

**Rms** hrapavost površine za profil dužine  $L$ , koji se sastoji od  $N$  tačaka je data jednačinom (1) [4]:

$$\xi(L, t) = [1/N \sum [h(x_i) - \langle h \rangle]^2]^{1/2} \quad (1)$$

Vrednost  $\xi(L, t)$  zavisi od dužine linije duž koje se hrapavost meri i vremenski je promenljiva veličina. **Rms** hrapavost profila površine, dužine  $L$ , koja obuhvata dužinu manju od prečnika nukleusa, tj. nalazi se na vrhu individualnog nukleusa je manja od **rms** hrapavosti profila površine koji obuhvata veći broj nukleusa. Sa povećanjem dužine skale, **rms** hrapavost se povećava do izvesne vrednosti, posle koje postaje konstantna ili se menja u mnogo manjem stepenu sa daljim povećanjem dužine skale. Dužina skale pri kojoj hrapavost ulazi u zonu zasićenja označava se kao kritična dužina,  $L_c$ , dok se sama hrapavost označava hrapavošću zasićenja,  $\xi_c$ .

**Rms** hrapavost kompaktnih i homogenih površina se može predstaviti jednačinom (2) [4],

$$\xi(L, t) = L^\alpha f(t/L^{\alpha/\beta}) \quad (2)$$

gde je  $\alpha$  eksponent hrapavosti ili statički eksponent,  $\beta$  eksponent rasta ili vremenski eksponent i  $t$  vreme.

Funkcija  $f(t/L^{\alpha/\beta})$  ima sledeće osobine:

$$\xi(L, t) \sim L^\alpha \text{ za } L \ll L_c$$

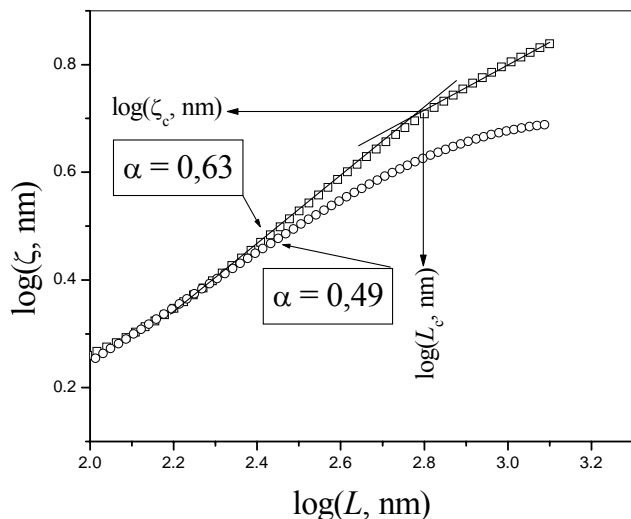
$$\xi(L, t) \sim t^\beta \text{ za } L \gg L_c.$$

Prema tome, eksponent hrapavosti,  $\alpha$ , može da se odredi iz  $\log[\xi(L, t)] - \log L$  zavisnosti dok eksponent rasta,  $\beta$ , iz logaritamske zavisnosti hrapavosti zasićenja od vremena taloženja, odnosno od vremena za koje je istaložena prevlaka određene debljine. Poređenjem eksperimentalno dobijenih eksponenta sa vrednostima koje predviđaju različiti modeli rasta taloga dobija se uvid u mehanizam rasta kristala u zavisnosti od uslova taloženja i sastava elektrolita. Tabela pregled modela koji opisuju procese rasta zajedno sa eksponentima koje oni predviđaju su dati u referenci [4].

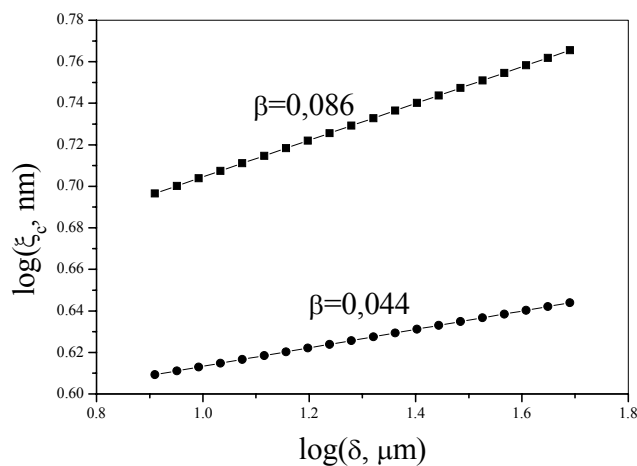
Na Sl. 1.a je prikazana zavisnost  $\log[\xi, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$  za prevlaku bakra istaloženu iz kupatila sa tiouream (otvoreni kvadrat), debljine  $25 \mu\text{m}$ . Na istoj slici je prikazan način određivanja eksponenta hrapavosti,  $\alpha$ , hrapavosti zasićenja,  $\xi_c$  i kritične dužine pri kojoj dolazi do zasićenja,  $L_c$ . Za prevlaku bakra u zavisnosti od debljine prevlake je dobijen eksponent hrapavosti od  $\alpha = 0,63 \pm 0,02$ . Na Sl. 1.a je takođe prikazana ista zavisnost za prevlaku bakra iste debljine, istaloženu iz kupatila sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkapt alkan sulfonata (otvoreni krug). Eksponent hrapavosti od  $\alpha = 0,49 \pm 0,01$  je dobijen za prevlaku bakra istaložene sa ovom grupom dodataka za sjaj.

Na Sl. 1.b je prikazana logaritamska zavisnost hrapavosti zasićenja od vremena taloženja, odnosno od debljine prevlake za iste prevlake bakra. Eksponent rasta od  $\beta = 0,086$  je dobijen za prevlake bakra istaložene sa dodatkom tiouree, i eksponent rasta od  $\beta = 0,044$  za prevlake bakra

istaložene sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkapt alkan sulfonata.



a)

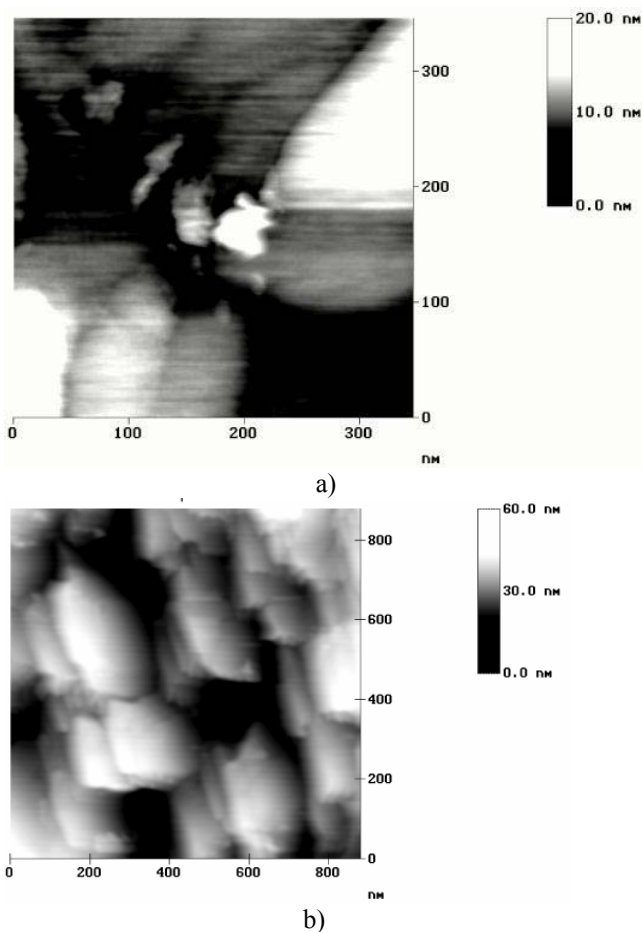


b)

Sl. 1. a) Zavisnost  $\log[\xi, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$  za prevlake bakra istaložene sa dodatkom tiouree (otvoreni kvadrat) i modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkapt alkan sulfonata (otvoreni krug) debljine  $25 \mu\text{m}$  i b) logaritamska zavisnost hrapavosti zasićenja od vremena taloženja, za prevlake bakra istaložene sa dodatkom tiouree (pun kvadrat) i modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkapt alkan sulfonata (pun krug).

Na osnovu dobijene vrednosti eksponenta hrapavosti i rasta i STM analize površine prevlaka bakra [1-3] može se zaključiti da se taloženje bakra u prisustvu tiouree odvija po mehanizmu površinske difuzije i rasta na stepenicama površine. Eksponent hrapavosti od  $\alpha = 0,63$  je veoma blizak teorijskoj vrednosti koju ovaj model predviđa ( $\alpha = 2/3$ ) i manji je od istog eksponenta koji su dobili Schmidt i sar. [5] za taloženje bakra sa istim dodatkom. Schmidt i sar. [5] su predložili isti mehanizam i prema ovim autorima, taloženje bakra u prisustvu tiouree se odvija u dve odvojene faze. U početnoj fazi, formirani nukleusi bakra se međusobno sjedinjuju obrazujući ravne dvodimenzionalne slojeve, tzv. terase. U ovoj etapi procesa, dominantan proces je dvodimenzionalan rast tj. rast na stepenicama površine. U kasnijoj fazi, po formiranju slojeva, do dalje nukleacije dolazi

na granici između susednih slojeva formiranjem malih trodimenzionalnih nukleusa koji se razvijaju brže od okolnih nukleusa. U ovoj etapi, dominantan proces je površinska difuzija. Na Sl. 2.a je prikazan deo površine prevlake bakra sa tioureom, debljine 20  $\mu\text{m}$ , na kojoj je pokazan mali nukleus bakra koji počinje da se razvija na granici između susednih slojeva bakra. Ova slika površine ukazuje na dobro slaganje između dobijene morfologije i predloženog mehanizma rasta.



Sl. 2. STM slike taloga bakra istaloženih sa dodatkom: a) tiouree; b) modifikovanog poliglikol etra, poli(etilen glikol)-a  $M_n = 6000$  (PEG 6000) i 3 -merkpto alkan sulfonata.

Manja vrednost eksponenta rasta od teorijske vrednosti koju ovaj model predviđa ( $\beta = 0,20$ ) se može pripisati činjenici da je ovaj eksponent procenjen za početne faze taloženja metala, dok su u našem slučaju razmatrane deblje prevlake. Do istog zaključka su došli i Otero i sar. [6], koji su istakli da se za deblje taloge bakra ovaj parametar ne može proceniti na relevantan način.

Interesantno je primetiti da su isti mehanizam predložili Otero i saradnici [6] za taloženje bakra iz cijanidnog elektrolita sa natrijum didodecilsulfatom i natrijum selenitom ( $\alpha = 0,60$ ) a da je prevlaka bakra istaložena iz ovog elektrolita imala istu preferencijalnu orijentaciju kao i prevlake istaložene sa tioureom, tj. (111) preferencijalnu orijentaciju [1 - 3], što nedvosmisleno može da ukaže na vezu između mehanizma taloženja metala i razvoja odgovarajuće preferencijalne orijentacije.

Vrednost eksponenta hrapavosti za prevlake bakra istaložene sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG – a 6000 i 3 -merkpto alkan sulfonata je bila veoma bliska

vrednosti koju su dobili Iwasaki i sar. [7] za prevlaku bakra istaloženu sa sulfonijum-alkan-sulfonatom ( $\alpha = 0,50$ ). Na osnovu dobijenog eksponenta hrapavosti Iwasaki i sar. [7] su predložili da se taloženje odvija po mehanizmu koji sledi KPZ model, a koji uključuje značajan lateralni rast.

Sa Sl. 2b se vidi da su prevlake bakra slojevite strukture. Na osnovu slojevite strukture dobijenih prevlaka bakra može da se zaključi da se taloženje bakra iz sulfatnog kupatila sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, poli(etilen glikol)-a  $M_n = 6000$  (PEG 6000) i 3 -merkpto alkan sulfonata takođe odvija po mehanizmu koji sledi KPZ model. Razlika između ovih vrednosti i teorijske vrednosti koju KPZ (Kardar – Parisi – Zhang) model predviđa ( $\alpha = 0,39$ ) može se pripisati činjenici da se taloženje metala u prisustvu organskih aditiva obično odvija po mehanizmu koji sledi dvodimenzionalan rast, dok je vrednost od  $\alpha = 0,39$  procenjena za trodimenzionalan rast.

#### 4. ZAKLJUČAK

Analiza STM slika pratećim računarskim programom je pokazala da je mehanizam elektrohemijskog taloženja bakra zavisio od vrste korišćenih dodataka za sjaj. U svakom slučaju, da bi dobili prevlake bakra sa nanometarskim karakteristikama zrna važan je pravilni odabir dodataka za poravnavanje i sjaj površine, dok je "reakcioni put" kojim su tražene strukturne (a vrlo često i neke druge, kao na primer refleksione) karakteristike postignute manje važan.

#### LITERATURA

- [1]. N.D.Nikolić, Z.Rakočević, K. I. Popov, "Nanostructural Analysis of Bright Metal Surfaces in Relation to their Reflectivities", in Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 38, B.E.Conway, C.G.Vayenas, R.E.White and M.e.Gamboa - Adelco, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005, pp. 425 – 474.
- [2]. N.D.Nikolić, G. Novaković, Z. Rakočević, D. R. Đurović, K. I.Popov, Surface and Coating Technology 161 (2002) 188.
- [3]. N.D.Nikolić, Z.Rakočević, K. I. Popov, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 526.
- [4]. N.D.Nikolić, Z.Rakočević, K.I.Popov, Zaštita materijala 43 (2002) 25.
- [5]. W.U.Schmidt, R.C.Alkire, A.A.Gewirth, J. Electrochem.Soc. 143 (1996) 3122.
- [6]. T.F.Otero, J.L.Rodriguez-Jimenez, H.Martin, P.Carro, S.M.Krijer, A.Hernandez-Creus, J. Electrochem.Soc. 147 (2000) 4546.
- [7]. H.Iwasaki, T.Yoshinobu, Phys.Rev.B 48 (1993) 8282.

**Abstract** - In this paper, the mechanism of electrodeposition of nanostructural copper coatings was examined using STM technique and accompanying STM software package. It was shown that the mechanism of electrodeposition of copper coatings depended on used leveling and brightening addition agents.

#### THE MECHANISM OF THE ELECTRODEPOSITION OF NANOSTRUCTURAL COPPER COATINGS

N. D. Nikolić, Z. Rakočević, K.I. Popov