

# ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

21.05.2010. - У пленарним предавањима ће бити представљено 10 радова, чији су аутори признати научни радници у земљи и иностранству. Овдје се налази листа аутора са насловима припадајућих радова.

Пленарна предавања одржаће:

- М. Дамњановић, И. Милошевић  
*On the colied carbon nanotubes*
- М.А. Montealegre, G. Castro, P. Rey, J.L. Arias, P. Vasquez, M. Gonzalez  
*Површински третмани ласерском технологијом*
- З. Петровић  
*Полимери из биолошких уља*
- L. Lazov, N. Angelov  
*50 година од открића ласера*
- Д. Раковић, М. Дугић, Ј. Јекнић-Дугић, М. Плавшић, Г. Кековић, Д. Давидовић, И. Ћосић, Л.А. Грибов, С. Јаћимовски, Б. Тошић, Ј. Шетрајчић  
*О неким квантним прилазима биомолекуларном препознавању*
- Л. Матија  
*Нанотехнолошка рјешења водено-протонског преноса у микротубулама и карбонским наноцијевима*
- М. Логар, Б. Јанчар, А. Речник, С. Штурм, Д. Суворов  
*In-situ синтеза неорганских наноструктура потпомогнута полиелектролитским вишеслојним шаблоном*
- М. Којић, Б. Стојановић, В. Ранковић, Ј. Бутлер, А. Тсуда  
*Карактеристике биолошких мембрана микроструктуре плућа*
- М. Г. Павловић, М. М. Павловић  
*Фундаментална питања настајања сјајних површина метала добијених електрохемијским путем*
- Б. Томчик  
*Карактеризација ултратанких нанометарских угљенику сличних филмова*

---

21.05.2010. ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА  
21.05.2010. ОБАВЈЕШТЕЊЕ И ПОЗИВ ЗА УЧЕШЋЕ

---

---

покреће БТГцмс

© 2010 АНУРС





### Goal of the Conference

The conference will focus on comprehensive and multidisciplinary consideration of current developments in the field of contemporary materials and their application in science, technology and industry.

### Work of the Conference

The conference will work in form of sessions, round tables, discussion forums, lectures upon invitation and poster presentations.

- Socialization of modernization of life with contemporary materials
- Philosophy of keeping away and preserving natural materials
- Other issues related to contemporary materials

### Organizers of the Scientific Conference

The Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska is the organizer of the conference, with the support of Ministry of Science and Technology of the RS Government.

Scientific Conference

### Framework thematic units of Scientific

### Conference CONTEMPORARY

### MATERIALS

### Organizational Board

Academician Rajko Kuzmanović, president

Academician Dragoljub Mirjanić, vice-

president

Academician Branko Škundrić

Academician Vaskrsija Janjić

Prof. Miroslav Bobrek, PhD

Prof. Momir Šarenac, PhD

Prof. Zoran Raijić, PhD

Vinko Bogdan, M.A.

Siniša Vučenović, M.A.

### CONTEMPORARY

### MATERIALS

2010

Invitation for Participation

Second Announcement

### Program Board

Academician Dragoljub Mirjanić

Academician Branko Škundrić

Academician Jovan Šetrajčić

Prof. Pantelija Dakić, PhD, corresponding

member of ASARS

Prof. Milorad Davidović, PhD

Prof. Dragica Lazić, PhD

Prof. Ferid Softić, PhD

Prof. Pero Dugić, PhD

Prof. Stobodan Čupić, PhD

Prof. Ranko Zrilić, PhD

Banja Luka, 2 and 3 July 2010

## Time and place of conference

Scientific Conference Contemporary Materials will take place on 2 and 3 July 2010 in Banja Luka.

## Submission of papers for the Conference

Paper summaries and key words should be sent not later than on 1 May 2010, with the indication of the subject to which the paper may belong. Summary and key words, unlike the paper, should be written in both Serbian and the English language, font Times New Roman 9 points (Multilanguage support). The summary should comprise up to ten lines of written text.

Notification of preliminary acceptance of the paper will be delivered to the author/authors by 15 May 2010.

The deadline for receipt of all papers is 3 July 2010.

Summary as well as the papers themselves should be sent by e-mail. If they are sent by land mail in paper format, they should be accompanied with CD.

Papers should be sent to:

*By mail:*  
Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Trg srpskih vladara 2/II, Banja Luka, with designation "Contemporary materials".

*E-mail:*

[anurs@blic.net](mailto:anurs@blic.net)

## Collection of papers

The summary of accepted papers will be printed before the beginning of the Conference and distributed with the work program during registration of participants.

All accepted papers will be printed in Collected Papers from Scientific Conference CONTEMPORARY MATERIALS 2010.

## Presentations

In agreement with the Organizational Board of the Conference, interested institutions and companies may organize presentations of their scientific-research, development and production projects and programs, equipment and products. Presentations may last up to 30 minutes.

## Information

Information about the conference is available by phone, at number: 051 311 787.

## Accommodation

Accommodation of participants will be organized at "Bosna" Hotel.

## Web

Web presentation is available at the address:  
[www.anurs.org](http://www.anurs.org)

## Instruction for composing papers:

Papers should be written in Cyrillic(or English) alphabet, font Times New Roman, size 12 points.

The papers should comprise 6 to 16 pages.

**Miomir Pavlovic**

---

**From:** "Miomir Pavlovic" <duki@tmf.bg.ac.rs>  
**To:** <anurs@blic.net>  
**Cc:** <duki@tmf.bg.ac.rs>  
**Sent:** 11-May-2010 21:16  
**Attach:** Savremeni materijali 2010, Miomir Pavlovic.doc  
**Subject:** Re: Savremeni materijali, M. Pavlovic

Postovani kolega Mirjanicu,  
 U prilogu ovog dopisa naci cete izvod moga predavanja na srpskom i engleskom jeziku. Preduzeo sam korake u vezi veceg ucesca kolega sa Tehnoloskog fakulteta iz Zvornika, kao i sa Tehnoloskog fakulteta iz Beograda.  
 Srdacno,  
 M. Pavlovic

----- Original Message -----

**From:** anurs@blic.net  
**To:** anurs@blic.net ; duki@tmf.bg.ac.rs  
**Sent:** 11-May-2010 17:24  
**Subject:** Re: Savremeni materijali, M. Pavlovic

Dragi kolega Pavlovic,

Slazem se sa prijedlogom vaseg predavanja i molim Vas da posaljete abstract na srpskom i engleskom jeziku. Osim toga Vas molim da vasi saradnici uzmu malo vise ucesca u poster prezentacijama posto ste prosle godine bili daleko zastupljeniji. Inace, od plenarnih imamo kolege iz SAD, Spanije, Slovenije, Bugarske i Srbije. Radovi koji prodju recenziju bice objavljeni u casopisu Contemporary Materials, a ostali u Zborniku radova.

Srdacan pozdrav,

DM

**On Tue, 11 May 2010 13:28 , 'Miomir Pavlovic' <duki@tmf.bg.ac.rs> sent:**

Uvazeni kolega Mirjanicu,  
 Potpuno sam smetnuo sa uma da Vam se nisam javio u vezi predavanja za Naucni skup SAVREMENI MATERIJALI 2010. Ukoliko nisam zakasnio sa svojim odgovorom ja sa zadovoljstvom prihvatam Vas poziv. Naslov moga predavanja je: "FUNDAMENTALNA PITANJA NASTAJANJA SJAJNIH POVRSINA METALA DOBIJENIH ELEKTROHEMIJSKIM PUTEM" / "FUNDAMENTAL ASPECTS OF BRIGHT METAL SURFACES FORMATION IN METAL ELECTRODEPOSITION".  
 Ukoliko se slazete sa predlozenom temom, ja bih u toku sutrasnjeg dana poslao kratak izvod rada u skladu sa uputstvom.  
 Srdacno,  
 M. Pavlovic



<sup>1</sup>Миомир Г. Павловић, <sup>2</sup>Мирослав М. Павловић

<sup>1</sup>Универзитет у Источном Сарајеву, Технолошки факултет Зворник, Република Српска

<sup>2</sup>Laboratoire de Technologie des Composites et Polymères (LTC), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, CH-1015, Switzerland

## ФУНДАМЕНТАЛНА ПИТАЊА НАСТАЈАЊА СЈАЈНИХ ПОВРШИНА МЕТАЛА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ПУТЕМ

Огледалски сјај металних површина се може повезати са високим степеном огледалске рефлексије светлости који се приближава идеалној рефлексивности истог метала, уз што мањи степен дифузне рефлексије. Особине које одређују да ли је метална површина сјајна или не су прецизно одређене техником скенирајуће електронске микроскопије (SEM), техником скенирајуће тунелске микроскопије (STM), техником која користи микроскоп заснован на међуатомским силама (AFM) и мерењем рефлексије светлости са њихових површина. Испитане су структуре галванских превлака метала које се најчешће срећу у пракси као и структуре механички глачане, и механички па електрохемијски глачане површине ових метала. Наведене структуре су упоређене са структуром површине сребрног огледала као еталоном.

Показано је да огледалски сјај металних површина и површина глачаних механички и електрохемијски је одређен равним и међусобно паралелним, атомски глатким деловима површине који указују на њихову слојевиту структуру. Огледалски сјајне металне површине могу да се добију једино електрохемијским глачањем или електрохемијским таложењем у присуству додатака за сјај.

**Кључне речи:** електрохемијско таложење метала, структура, хрававост, рефлексија светлости, скенирајућа електронска микроскопија (SEM), скенирајућа тунелирајућа микроскопија (STM), микроскопија заснована на међуатомским силама (AFM)

## FUNDAMENTAL ASPECTS OF BRIGHT METAL SURFACES FORMATION IN METAL ELECTRODEPOSITION

Mirror brightness of metal surfaces can be associated with the high degree of mirror reflection which approaches the ideal reflectance of the same metal with the small degree of diffuse reflection. The properties which determine whether the metal surface is mirror bright were precisely determined by SEM, STM, AFM and measurements of the reflection of light from their surfaces.

It was shown that mirror brightness of metal surfaces as well as 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 points 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.

**Key words:** electrochemical deposition of metals, structure, roughness, reflection of a mirror-bright surface, scanning electron microscopy (SEM), scanning tunneling microscopy (STM), atomic forces microscopy (AFM)

# FUNDAMENTAL ASPECTS OF BRIGHT METAL SURFACES FORMATION IN METAL ELECTRODEPOSITION

## FUNDAMENTALNA PITANJA NASTAJANJA SJAJNIH POVRŠINA METALA DOBIJENIH ELEKTROHEMIJSKIM PUTEM

<sup>1</sup>Miomir G. Pavlović, <sup>2</sup>Miroslav M. Pavlović

<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

### IZVOD

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 slojevitou struktru. Ogledalski sjajne metalne površine mogu da se dobiju jedino elektrohemijskim glačanjem ili elektrohemijskim taloženjem u prisustvu dodataka za sjaj.

### ABSTRACT

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.

### 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 izglačanog 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. Obično se strukture galvanskih prevlaka i glačanih površina upoređuju sa strukturom površine srebrnog ogledala kao etalonom.

Bitan preduslov za dobijanje sjajnih prevlaka je odgovarajuća prethodna priprema površine metala, a ključni proces u pripremi površine za nanošenje galvanskih prevlaka je glačanje. Površina na koju se nanosi galvanska prevlaka treba da ima glatku i sjajnu površinu koja je oslobođena masnoća i ostalih nečistoća i uglačana u što je moguće većoj meri. Postupci naknadnog glačanja prevlake su komplikovani i skupi i mogu da dovedu do gubitka od 20 i više procenta od mase prevlake. Zbog toga se nastoji da se sjajne prevlake dobiju neposredno prilikom taloženja odgovarajućim izborom kupatila i radnih uslova.

Glačanje se uvek nadovezuje na brušenje i ima cilj da se sa površine metala odstrane zaostale ogrebotine i risevi. Poznato je da bilo koja čvrsta metalna površina koja predstavlja supstrat za taloženje metala poseduje izvesnu grubost. Površinska grubost je konvencionalno definisana kao razlika u visinama ispučenja najviše i najniže tačke na metalnoj površini



iznad referentne ravni u metalu (3). Kao rezultat glačanja dobija se kao ogledalo sjajna površina, pri čemu se glačanje može vršiti mehanički, hemijski ili elektrohemijski (4). S tim u vezi sigurno je od interesa da se ustanovi u kojoj se meri elektrohemisjskim glačanjem povećava sjaj mehanički glačane površine.

Hemijsko glačanje nije našlo širu primenu u galvanskoj tehnici zbog toga što još uvek nisu razrešeni postupci za dobijanje kao ogledalo sjajnih površina. Međutim, za predmete složenog oblika, koje je teško glačati mehaničkim putem i gde se ne zahteva da površina koja se glača bude visokog sjaja, moguće je primeniti hemijsko glačanje (5).

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.

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 elektrohemijski glačanih površina bakra i galvanskih prevlaka bakra istaloženih sa odgovarajućim dodacima za sjaj, kao i 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), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i merenjem refleksije svetlosti sa njihovih površina.

## OSNOVNI POJMOVI

Treba zapaziti da na ogledalski sjaj bitno ne utiče talasavost ili mikrohrapavost metalnih površina koja se može videti golim okom ili pod uveličanjem mikroskopa. Na primer površina žive ne gubi sjaj pri pobuđivanju ultrazvučnim talasima velike i srednje dužine [1]. 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 izglačana, 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 [6]. 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 [7] 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 [8]. 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 [9].

Uopšte, dodaci za sjaj moraju imati sledeće osobine [10]:

- moraju se adsorbovati na katodi, izazvati povećanje prenapetosti za razelektrisanje jona metala koji se taloži, a izrazito povećati sitnozrnost 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 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 [11,12]. Posebno je značajno što STM pruža mogućnost kvantifikacije hrapavosti površine na submikronskom nivou. Primenom STM kao i AFM tehnike (tehnika koja koristi mikroskop zasnovan na međuatomskim silama), pokazale su se veoma pogodnim za ispitivanje topografija taloga dobijenih elektrohemijским 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.

## 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 [13]. 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 [14].

Dosadašnji eksperimentalni rezultati uglavnom ukazuju da se proces poravnavanja odvija u uslovima pune difuzione kontrole procesa adsorpcije ili razelektrisanja dodatka za poravnavanje [15].

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 adatomi metala koji se talože migriraju ka udubljenjima na elektrodi, gde nalaze pogodno mesto za ugradnju u kristalnu rešetku [16].

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.

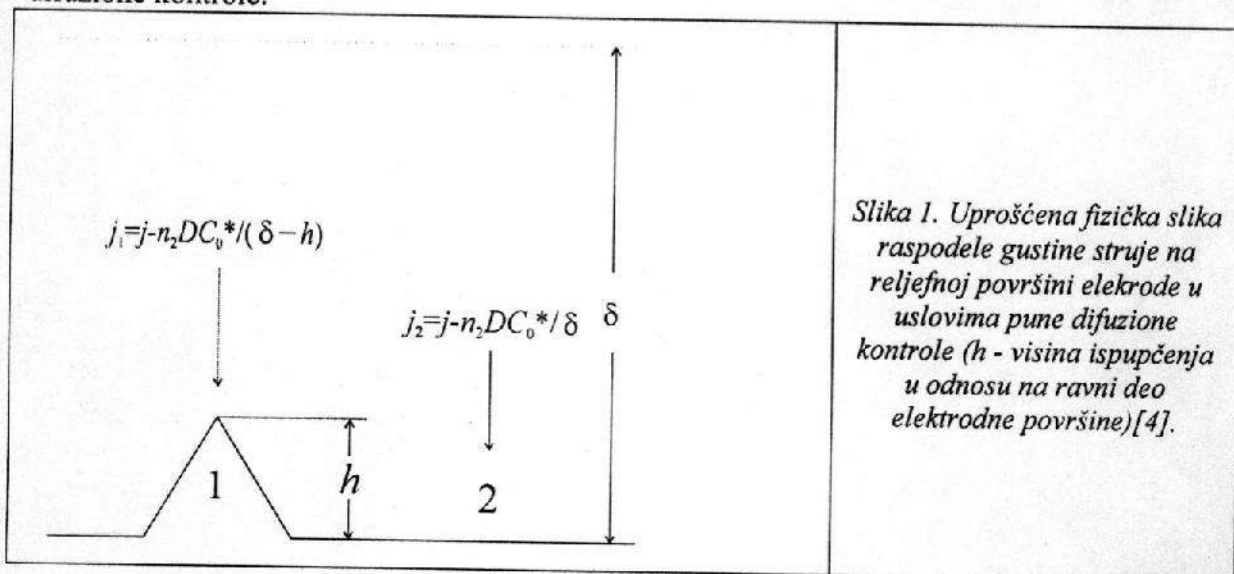
Da bi predloženi model bio zadovoljen, dva uslova moraju da budu ispunjena:

- da maksimalna visina izbočina na površini,  $h$ , bude znatno manja od debljine difuzionog sloja,  $\delta$ , tako da važi uslov  $\delta \gg h$ , i
- da dodatak za poravnavanje mora na neki način da bude utrošen na elektrodi, i to najverovatnije kroz elektrohemijsku 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 [15].

Kvantitativna interpretacija ovog mehanizma sledi.

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





Pretpostavke su da se dodatak za poravnavanje adsorbuje ili elektrohemijski 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

$$j_2 = j - \frac{n_2 DFC_0^*}{\delta} \quad (2)$$

u tačkama 1 i 2 na elektrodnoj površini, kao što je ilustrovano na sl. 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 [4]:

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

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

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

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 (2.11)

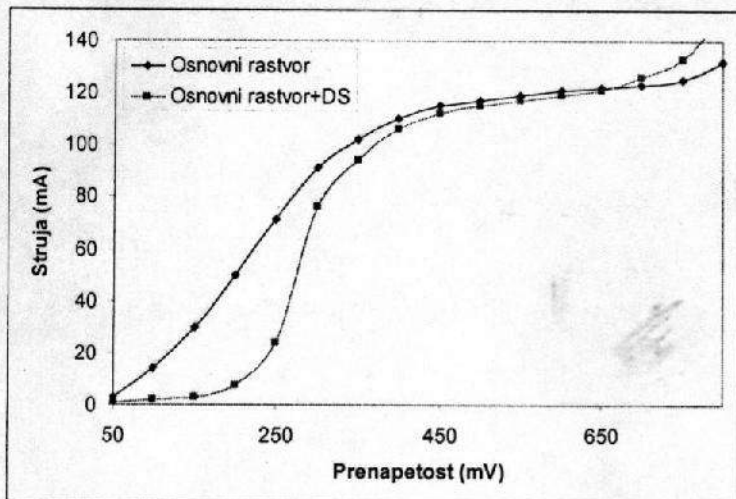
$$\tau = \frac{n_1}{n_2} \frac{\delta^2}{VDC_0^*} \quad (7)$$

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

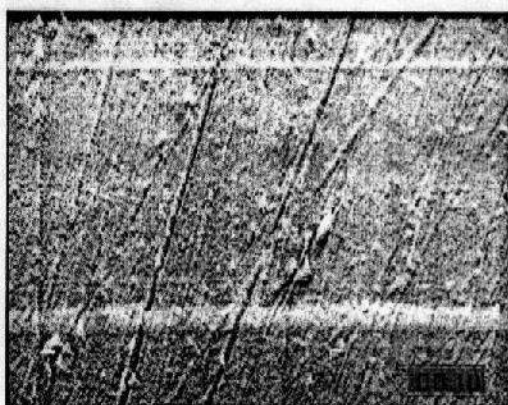
Gornje razmatranje je krajnje pojednostavljeno, ali dobro odražava fizičku suštinu procesa. I na kraju treba naglasiti da je do iste zavisnosti smanjenja hrapavosti elektrodne površine došao i Krichmar [17] pretpostavljajući da elektroda ima sinusoidalni profil.

## UTICAJ STANJA POVRŠINE METALA NA SJAJ I STRUKTURU PREVLAKE

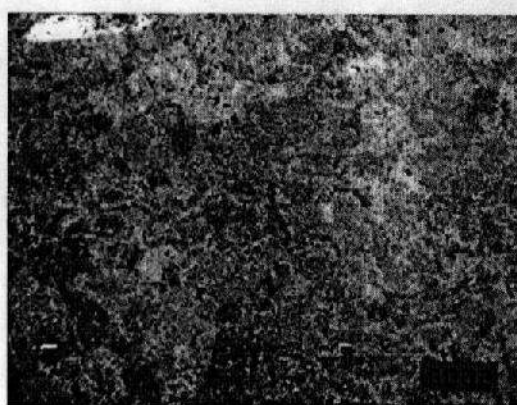
Na slici 2 prikazane su polarizacione krive bakra iz sulfatnog rastvora sa i bez dodatka za sjaj. Prema Matulisu [10], sjajne prevlake bi trebalo da se dobiju u oblasti gustina struje od 20-90 mA/cm<sup>2</sup>, jer je u toj oblasti razlika prenapetosti u prisustvu i odsustvu dodatka za sjaj 50-20 mV. 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:  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Dodatak za sjaj - tiourea. Površina radne elektrode  $1 \text{ cm}^2$ ; temperatura elektrolita  $25^\circ\text{C}$ .

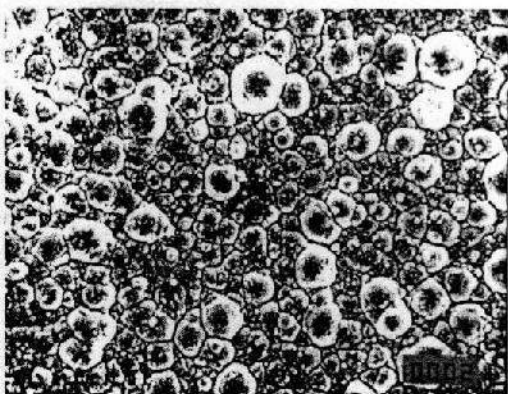


Slika 3. SEM fotografija mehanički glačane površine supstrata Cu (topografija). X750.



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. Merenjem refleksije svetlosti sa ovih površina ustanovljeno je da je ogledalska refleksija kod elektrohemijski tretiranog uzorka veća za 25%.



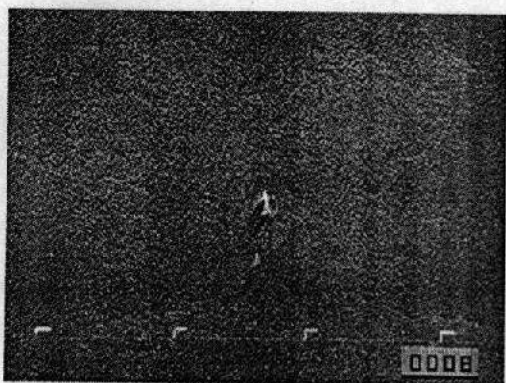
Slika 5. SEM fotografija površine galvanske prevlake Cu dobijene iz elektrolita bez dodatka za sjaj, debljine  $30 \mu\text{m}$ . X750.



Slika 6. SEM fotografija površine galvanske prevlake Cu dobijene iz elektrolita bez dodatka za sjaj, debljine  $50 \mu\text{m}$ . X2000.

Na slici 5 i 6 prikazane su SEM fotografije taloga bakra dobijenih u elektrolitu bez dodatka za sjaj, debljine  $30 \mu\text{m}$  (sl. 5) i  $50 \mu\text{m}$  (sl. 6). Prema očekivanju [18], sa produženjem vremena taloženja, odnosno sa porastom debljine prevlake, dolazi do značajnog porasta hrapavosti.





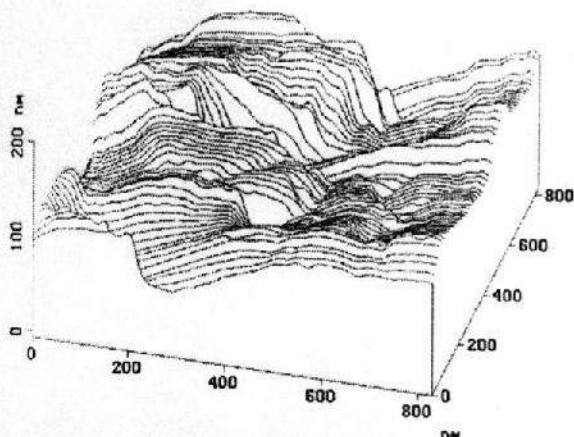
Slika 7. SEM fotografija površine galvanske prevlake Cu dobijene iz elektrolita sa dodatkom za sjaj, debljine 30  $\mu\text{m}$ . X350.



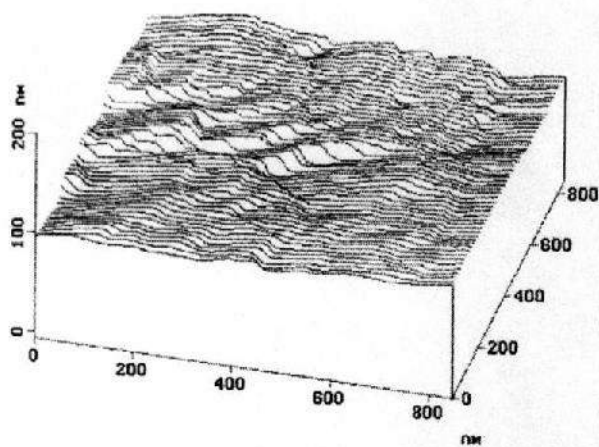
Slika 8. SEM fotografija površine galvanske prevlake Cu dobijene iz elektrolita sa dodatkom za sjaj, debljine 50  $\mu\text{m}$ . X350.

Na slici 7 i 8 prikazane su SEM fotografije površina prevlaka istih debljina kao i na slikama 5 i 6 respektivno, ali dobijene iz elektrolita sa dodatkom za sjaj; (ustanovljeno je da su prisutna "ostrva" na površini uzoraka nečistoće). Tehnika skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) daje uvid da su sjajne prevlake sitnozrnije strukture u odnosu na mat prevlake. Međutim, iako je razlika vidljiva, očigledno je da je primenom tehnike SEM praktično nemoguće kvantitativno ispitati hrapavost ovih uzoraka. Iz tog razloga izvršeno je ispitivanje ovih površina tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM).

Na slikama 11 i 12 su date 3D (trodimenzionalne) STM slike (880x880) nm površine bakra glačane mehanički (sl. 9) i površine bakra glačane mehanički pa elektrohemijski (sl. 10). Elektrohemijsko glačanje mehanički glačane površine dovelo je do smanjenja hrapavosti date površine. Takođe, sa slike 10 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 susednih delova površine (sl. 9).



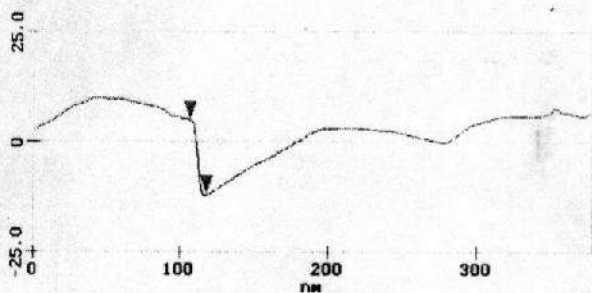
Slika 9. 3D STM slika (880 x 880) nm mehanički glačane površine bakra.



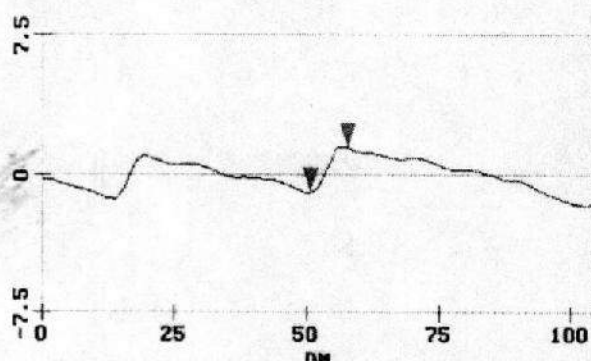
Slika 10. 3D STM slika (880 x 880) nm mehanički pa elektrohemijski glačane površine bakra.

Na slikama 11 i 12 su prikazane linijske analize (300 x 300) nm površine bakra glačane mehanički (sl. 11) i površine bakra glačane mehanički pa elektrohemijski (sl. 12). Rastojanja između susednih ravnih delova (označena markerima na datoj slici) su izračunata STM potprogramskim paketom. 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 11 i 12 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.



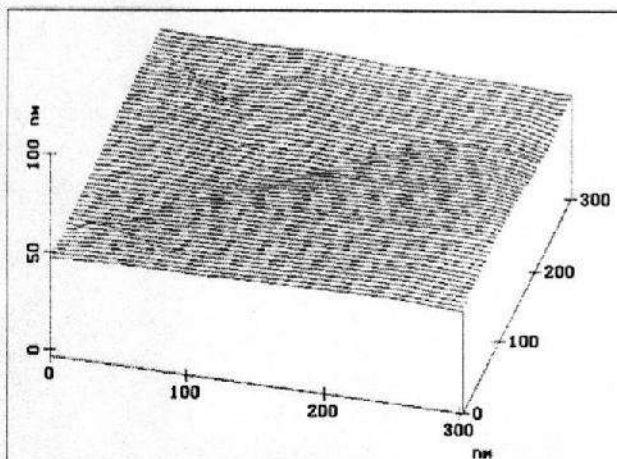
Slika 11. Linijska analiza mehanički glačane površine bakra sa (300x300) nm. Rastojanje između markera iznosi 16,780 nm.



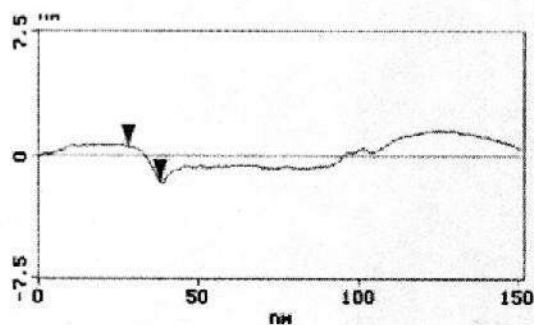
Slika 12. Linijska analiza mehanički pa elektrohemijski glačane površine Cu (300x300)nm. Rastojanje između markera 2,394 nm.

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 0,444 nm za mehanički, odnosno 0,111 nm za mehanički pa elektrohemijski glačan uzorak. Zato se može reći da su ovi ravni delovi površine glatki na atomskom nivou. Na drugoj strani, hrapavost ravnih delova mehanički glačane površine je manja od 2 atomska prečnika bakra.

Slika 13 pokazuje 3D (300 x 300) nm STM sliku površine prevlake bakra istaložene sa dodatkom za sjaj debljine 30  $\mu\text{m}$ , a linijska analiza sa rezultatima STM softverskih merenja je prikazana na slici 14. Sa slike 13 se jasno uočavaju relativno ravni delovi površine, a sa slike 14 da je rastojanje između susednih ravnih delova nekoliko atomskih prečnika bakra. Takođe je STM merenjima pokazano da je hrapavost ravnih delova površine na atomskom nivou i iznosi 0,068 nm. Sa povećanjem debljine prevlake na 50  $\mu\text{m}$ , uz dodatak za sjaj, hrapavost se još više smanjuje, a ogledalska refleksija povećava.



Slika 13. 3D STM slika (300x300) nm prevlake Cu, debljine 30  $\mu\text{m}$ , istaložene sa dodatkom za sjaj.



Slika 14. Linijska analiza topografije površine sa slike 13. Rastojanje između markera 2,136 nm.

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.

## 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. A.R. Despić, K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, N. York (1972).
4. S. Đorđević, M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, (urednici: M. Maksimović, D. Mrđenović), (1998), str. 1-529.
5. N.T. Kudryavtsev, *Elektroliticheskie Pokrytiya Metallami*, Izd. „Khimiya“, Moskva,(1979).
6. S.I. Hotyanovich, *Elektroosazhdenie Metallov Platinovoi Gruppy*, Izd. „Mokslas“, Vilnius, 1976.
7. C. Roth, H. Leidheiser, *J. Electrochem. Soc.*, **100**(1953)553.
8. Yu. Matulis, L.Yu. Valentelis, *Trudy AN Litovskoi SSR*, **B3**(1957)17.
9. V.K. Bukavyatskas, Yu. Matulis, *Trudy AN Litovskoi SSR*, **B4**(1969)29.
10. Yu. Matulis, *28<sup>th</sup> ISE Meeting*, Vol. I, Varna-Bulgaria, 1977, str.240.
11. M.G. Pavlović, V. Radmilović, A. Dekanski, E.R. Stojilković, K.I. Popov, *Zaštita materijala*, **34**(1993)7.
12. K.I. Popov, M.G. Pavlović, Z. Rakočević, D.M. Škorić, *J.Serb.Chem.Soc.*, **60**(1995)873.
13. J.D. Thomas, *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, **43**(1956)60.
14. O. Kardos, D.G. Foulke, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol.II /edited by C.W. Tobias), Interscience Publ., N. York (1966)145.
15. A.R. Despić, K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, N. York (1972).
16. L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.*, **21**(1991)565.
17. S.I. Krichmar, *Zh. Fiz. Khim.*, **39**(1965)602; *Elektrokhimiya*, **1**(1965)858.
18. K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, M.G. Pavlović, M.I. Čekerevac, *Surf. Coat. Technol.*, **35**(1988)39.