

PA 17560

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
KATEDRA ZA FIZIČKU HEMIJU I ELEKTROHEMIJU  
17.07.2002

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
Katedra za fizičku hemiju i elektrohemiju

Mentor:

*Handwritten signature*

Dr Konstantin I. Popov, red. prof. TMB-a

Mr Nebojša D. Nikolić

Clanovi recenzije:

**STRUKTURNE KARAKTERISTIKE  
SJAJNIH GALVANSKIH PREVLAKA**

Dr Evica R. Ivanović, docent II klase Tehnološkog fakulteta u Zemunu

doktorska disertacija

Dr Milica G. Pavlović, naučni savetnik II klase

Dr Zlatko Rakočević, naučni savetnik Instituta Vinča

Beograd, 2002.

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА  
"СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ" - БЕОГРАД  
Д Н. Бр. 117954

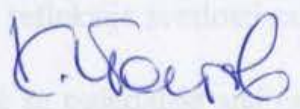
0307A 11



# STRUKTURNE KARAKTERISTIKE STAJNJI GALVANSKIH PREVLAKA

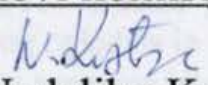
U radu su ispitane strukture galvanskih prevlaka metala koje se najčešće sreću u praksi, to galvanskih prevlaka bakra i cinka. Prevlake cinka su izrađene iz sulfatnog kupatla sa dodatkom i jedinim dodatkom kao dodatkom za željezo, dok su prevlake bakra izrađene iz dva različita sulfatna kupatla, i to iz kupatla sa dodatkom nikela i iz kupatla sa dodatkom manganovog poliglutiniranih strana, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkohola sulfonata. Takođe, ispitane su i strukture multimetalskih glavnih i sekundarnih i elektrohemijskih glavnih površina bakra. Navedene strukture su opredeljene za karakterizaciju površine neobradivog ogledala van stanovanja. Površine su ispitane tehnikom difrakcijske analize mikroskopije (STM), röntgenovom difrakcijskom analizom i röntgenovom difrakcijskom analizom površina.

**Mentor:**

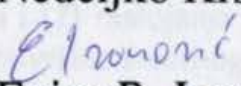


**Dr Konstantin I. Popov, red. prof. TMF-a**

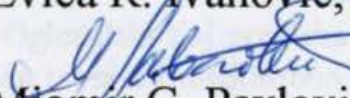
**Članovi komisije:**



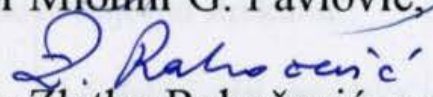
**Dr Nedeljko Krstajić, van. prof. TMF-a**



**Dr Evica R. Ivanović, docent Poljoprivrednog fakulteta u Zemunu**



**Dr Mjomir G. Pavlović, naučni savetnik IHTM-a**



**Dr Zlatko Rakočević, naučni savetnik Instituta Vinča**

## STRUKTURNE KARAKTERISTIKE SJAJNIH GALVANSKIH PREVLAKA

U radu su ispitane strukture galvanskih prevlaka metala koje se najčešće sreću u praksi, tj. galvanskih prevlaka bakra i cinka. Prevlake cinka su taložene iz sulfatnog kupatila sa dekstrinom i salicil aldehydom kao dodacima za sjaj, dok su prevlake bakra taložene iz dva različita sulfatna kupatila, i to iz kupatila sa dodatkom tiouree i iz kupatila sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata. Takođe, ispitane su i strukture mehanički glačane, i mehanički i elektrohemijski glačane površine bakra. Navedene strukture su upoređene sa strukturom površine srebrnog ogledala kao etalom. Površine su ispitane tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM), rentgensko-difrakcionom analizom i merenjem refleksije svetlosti sa njihovih površina.

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.

STM analiza galvanskih prevlaka bakra i cinka, glačanih površina bakra i površine srebrnog ogledala je pokazala da strukturne karakteristike koje moraju da budu ispunjene da bi metalne površine bile ogledalski sjajne: (1) ravni delovi površine koji su glatki na atomskom nivou i (2) rastojanja između susednih ravnih delova koja su upoređljiva sa istim rastojanjima kod površine srebrnog ogledala.

Ogledalski sjaj prevlaka bakra i površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski je određen ravnim i međusobno paralelnim, atomski glatkim delovima površine koji ukazuju na njihovu slojevitost strukturu.

Ogledalski sjaj prevlaka cinka je određen međusobno paralelnim atomski glatkim površinama heksagonalnih kristala cinka.

Na osnovu dobijenih rezultata, predložen je matematički model po kome se sjaj razmatrao samo sa stanovišta geometrijske optike.

Rentgensko-difrakcionom analizom je pokazano da se ogledalski sjaj metalnih površina ne može povezati sa njihovom preferencijalnom orijentacijom. U visokom stepenu su ogledalski reflektovale svetlost: a) relativno neuređena struktura i mehanički i elektrohemijski glačane površine bakra koja je težila (200) preferencijalnoj orijentaciji, b) prevlaka bakra istaložena sa tiouream sa (111) preferencijalnom orijentacijom, i c) prevlaka bakra istaložena sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonom sa (200) preferencijalnom orijentacijom.

STM analiza navedenih površina je takođe pokazala da se ogledalski sjaj galvanskih prevlaka ne može povezati sa mehanizmom njihovog taloženja u prisustvu dodataka za sjaj. Mehanizmi taloženja bakra u prisustvu tiouree i kombinacije tri aditiva su različiti, pri čemu su obe prevlake u približno istom stepenu ogledalski reflektovale svetlost.

**Ključne reči:** elektrohemijsko taloženje metala, struktura, tehnika skenirajuće tunelske mikroskopije (STM), rentgensko-difrakciona analiza, refleksija svetlosti.

## STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF BRIGHT METAL COATINGS

In this work, the structures of copper and zinc coatings were examined. The zinc coatings were electrodeposited from a sulfate solution in the presence of dextrin/salicyl aldehyde mixture. The copper coatings were electrodeposited from a sulfate solution in the presence of thiourea, as well as in the presence of modified polyglycol ether, PEG 6000 and 3-mercaptopropane sulfonate. Also, the structures of copper surfaces polished mechanically and polished both mechanically and electrochemically were examined. These structures are compared with the structure of a silver mirror as reference standard. Copper and zinc coatings, different polished copper surfaces and a silver mirror surface were examined by STM, X-ray diffraction analysis and a measurements of the reflection of light from their surfaces.

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.

STM analysis showed that structural characteristics which must be fulfilled in order for metal surfaces to be mirror bright: (1) flat parts of the surface which are smooth on the atomic level and (2) distances between adjacent flat parts which are comparative with the distances between the adjacent flat parts of a silver mirror surface.

Mirror brightness of the copper coatings and the copper surface 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 layer structure of these surfaces.

Mirror brightness of zinc surfaces was determined by mutually parallel atomically smooth zinc hexagonal crystal surfaces.

On the basis of the STM analysis, a mathematical model treating brightness from the point of view of geometrical optics was developed.

X-ray diffraction analysis of the copper surfaces showed that mirror brightness is not associated with the preferred orientation. Mirror brightness were: a) relatively disordered the copper surface polished and mechanically and electrochemically, b) the copper coating electrodeposited in the presence of thiourea with (111) preferred orientation and c) the copper coating electrodeposited in the presence of modified polyglycol ether, PEG 6000 and 3-mercaptopropane sulfonate with (200) preferred orientation.

STM analysis of these surfaces showed that mirror brightness can not be associated with a mechanism of metal electrodeposition. The mechanism of copper electrodeposition is different by the deposition in the presence of thiourea and in the presence of modified polyglycol ether, PEG 6000 and 3-mercaptopropane sulfonate.

**Keywords:** Electrodeposition, Structure, Scanning Tunnelling Microscopy (STM), X-ray Diffraction Analysis, Reflection of Light.

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI OSNOVI .....	2
2.1. Osnovne činjenice .....	2
2.2. Grubost i hrapavost metalnih površina .....	4
2.3. Elektrohemijsko glačanje metala .....	8
2.3.1. Nespecifični deo .....	8
2.3.1.1. Modeli elektrohemijskog glačanja metala .....	9
2.3.1.2. Kvantitativna obrada difuziono-kontrolisanog glačanja .....	12
2.3.2. Specifični deo .....	13
2.4. Elektrohemijsko taloženje metala u prisustvu dodataka za poravnavanje .....	14
2.4.1. Osnovni pojmovi .....	14
2.4.2. Kvantitativna interpretacija procesa poravnavanja .....	15
2.5. Struktura galvanskih prevlaka .....	18
2.5.1. Osnovni pojmovi o kristalnoj strukturi .....	18
2.5.1.1. Slaganje atoma u najznačajnijim vrstama prostornih kristalnih rešetki .....	22
2.5.1.2. Kristalne ravni .....	24
2.5.1.3. Veličina atoma .....	26
2.5.2. Ispitivanje strukture kristala .....	27
2.5.2.1. Veličina kristalita .....	29
2.5.2.2. Pojam preferencijalne orijentacije .....	32
2.5.3. Preferencijalna orijentacija pri elektrohemijskom taloženju metala .....	33
2.5.4. Struktura sjajnih galvanskih prevlaka .....	34
2.5.4.1. Uvodne napomene .....	34
2.5.4.2. Pregled literature o strukturnim karakteristikama sjajnih galvanskih prevlaka .....	35
2.6. Analiza elektrohemijski dobijenih taloga tehnikama STM i AFM .....	41
2.6.1. Analiza elektrohemijski dobijenih taloga .....	44
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	47
3.1. Sastavi elektrolita i radni uslovi .....	47

3.2. Tehnike eksperimentalnog rada .....	49
3.2.1. Merenje refleksije svetlosti sa metalnih površina .....	49
3.2.2. Rentgensko-difrakciona analiza .....	50
3.2.3. Tehnika skenirajuće tunelske mikroskopije (STM) .....	50
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	55
4.1. Rezultati .....	55
4.1.1. Strukturne karakteristike srebrnog ogledala .....	55
4.1.2. Strukturne karakteristike glačanih površina bakra .....	58
4.1.2.1. STM analiza glačanih površina bakra .....	58
4.1.2.2. Rentgensko-difrakciona analiza glačanih površina bakra .....	62
4.1.3. Strukturne karakteristike galvanskih prevlaka bakra .....	64
4.1.3.1. STM analiza prevlaka bakra .....	64
4.1.3.2. Rentgensko-difrakciona analiza prevlaka bakra .....	70
4.1.4. Strukturne karakteristike galvanskih prevlaka cinka .....	72
4.1.4.1. STM analiza prevlaka cinka .....	72
4.1.4.2. Rentgensko-difrakciona analiza prevlaka cinka .....	77
4.1.5. Veza između refleksivnosti galvanskih prevlaka i njihovih preferencijalnih orijentacija .....	79
4.1.6. Analiza galvanskih prevlaka određivanjem zavisnosti $\log[\xi, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$ .....	83
4.2. Opšta diskusija prezentovanih rezultata .....	86
5. ZAKLJUČAK .....	98
6. LITERATURA .....	100

## 1. UVOD

Sjaj galvanske prevlake je osobina koja nije podložna kvantitativnom određivanju za razliku od refleksije, pa se može uzeti da je sjajnija ona prevlaka koja bolje odbija svetlost. Zato, da bi se sjaju galvanske prevlake dao jasan kvantitativan aspekt, sjaj se definiše kao stepen ogledalske refleksije paralelnog snopa vidljive svetlosti od površine galvanske prevlake.<sup>1</sup>

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.

Galvanska prevlaka može da se dovede do visokog sjaja mehaničkim, hemijskim i elektrohemijskim glačanjem. Svi ovi postupci uključuju poravnavanje mikroreljefa površine koja se obrađuje. 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.

U cilju određivanja strukturnih karakteristika galvanskih prevlaka koje moraju da budu ispunjene da bi one ogledalski reflektovale svetlost ispitana je struktura mehanički, i mehanički i elektrohemijski glačane površine bakra, i galvanskih prevlaka bakra i cinka istaloženih sa odgovarajućim dodacima za sjaj. Strukture galvanskih prevlaka i glačanih površina su upoređene sa strukturom površine srebrnog ogledala kao etalomom. Strukture metalnih površina su ispitivane tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM), rentgensko-difrakcionom analizom i merenjem refleksije svetlosti sa njihovih površina.



## 2. TEORIJSKI OSNOVI

### 2.1. Osnovne činjenice

Sjajne galvanske prevlake su predmet intenzivnih istraživanja duže od sedamdeset godina, ali uslovi koji moraju da budu ispunjeni da bi galvanske prevlake bile ogledalski sjajne još nisu u potpunosti razjašnjeni. Jedna od pretpostavki je da se specifičnom adsorpcijom dodataka za sjaj forsira povoljna orijentacija kristala koji grade prevlaku, da u uslovima reverzibilne adsorpcije dolazi do taloženja metala samo na trenutno desorbovanim mestima, što dovodi do nastajanja slojeva i slično. Jedno je sigurno, da je nastajanje sjajnih prevlaka uslovljeno prisustvom određenih organskih dodataka. Efikasnost dodataka za sjaj zavisi od hemijskog sastava, strukture i veličine molekula.

Prema Nichols-u i saradnicima<sup>2,3</sup> 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.

Oniciu i Muresan<sup>4</sup> su na osnovu niza radova o uticaju dodataka na taloženje metala<sup>5-16</sup> klasifikovali mehanizme prema stupnju koji određuje brzinu procesa na:

1. mehanizme kontrolisane difuzijom (stupanj koji određuje brzinu procesa je difuzija elektroaktivne vrste ili dodatka prema elektrodi)
2. nedifuzione mehanizme (stupanj koji određuje brzinu procesa je prenos naelektrisanja ili ugradnja adatomska u kristalnu rešetku). Glavni tipovi nedifuzionih mehanizama su: 1) mehanizmi zasnovani na adsorpciji, 2) mehanizmi sa formiranjem kompleksa, 3) mehanizmi jonskih parova, 4) mehanizmi sa formiranjem hemijskog filma na elektrodi.

Dobijanje manje ili više sjajnih prevlaka zavisi i od specifičnosti mikroraspodele struje i prirode metala koji se taloži. Mikrogeometrija površine podloge može da se sačuva samo kod veoma tankih slojeva metala. Pri debljinama većim od 1  $\mu\text{m}$  mogućnost održavanja prvobitnog sjaja podloge ili njegovo poboljšanje u procesu taloženja zavisi od sastava kupatila i uslova elektrolize, od mogućnosti sprečavanja porasta ili smanjenja mikrogrubosti početne površine.

Na osnovu proučavanja veze između refleksije svetlosti (koja se, dakle poistovećuje sa sjajem) i strukture prevlake postavljene su dve teorije.

Po prvoj teoriji<sup>17, 18</sup> metalni talozi su sjajni ako je njihova mikrostruktura sastavljena od kristalita manjih od talasne dužine vidljive svetlosti, odnosno manja od 0,40  $\mu\text{m}$ . U isto vreme, neki autori<sup>19,20</sup> zahtevaju, da bi prevlaka bila sjajna, njenu grubost manju od 0,15  $\mu\text{m}$  odnosno 0,025  $\mu\text{m}$ , kao i da visina ispupčenja na površini ne sme da prelazi 5 % dužine najkraćeg talasa vidljive svetlosti. Po drugoj teoriji<sup>21, 22</sup> talozi su sjajniji ukoliko su zrna više orijentisana, pri čemu sjaj zavisi od stepena u kome su morfološke komponente površine u istoj ravni.<sup>23</sup>

Ogledalska refleksija u željenom pravcu može da bude dobijena samo sa pogodno orijentisanih ravni metalne površine koje su paralelne osnovi.<sup>26</sup>

Međutim, mnogobrojna istraživanja su pokazala da obe teorije nisu zadovoljavajuće. Tako, Read i Weil<sup>19</sup> i Denise i Leidheiser<sup>20</sup> su pokazali da nisu svi sitnozrni talozi sjajni, odnosno da je mala veličina zrna potreban, ali ne i dovoljan uslov za sjaj. Na drugoj strani, veliki broj ogledalski sjajnih prevlaka nije pokazao preferencijalnu orijentaciju.<sup>20</sup>

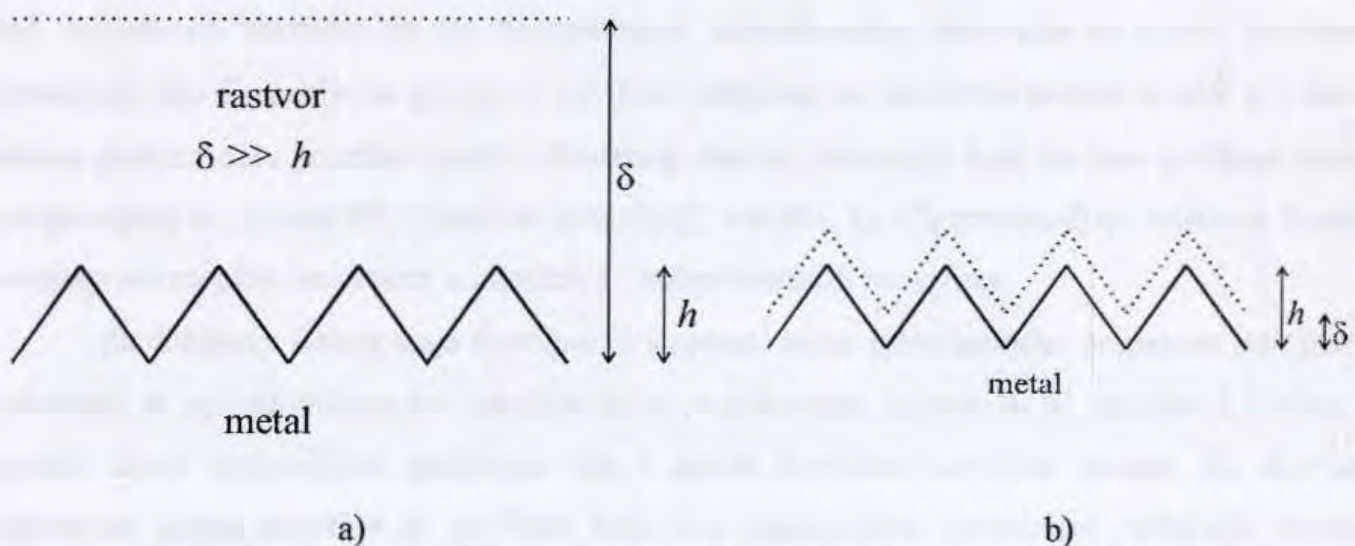
Jedan od razloga za odsustvo jedinstvenih strukturnih karakteristika galvanskih prevlaka koje moraju da budu ispunjene da bi one pokazale ogledalski sjaj je bio nedostatak pogodne tehnike za ispitivanje strukture metalnih površina. Tehnika skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) koja je često korišćena za ispitivanje strukture galvanskih prevlaka<sup>23, 24</sup> daje samo uvid da su sjajne prevlake sitnozrnije strukture u odnosu na mat prevlake. U poslednjoj dekadi prošlog veka, tehnika skenirajuće tunelske mikroskopije (STM) i tehnika koja koristi mikroskop zasnovan na međuatomskim silama (AFM) su se pokazale veoma pogodnim za ispitivanje topografija taloga dobijenih elektrohemijским putem.<sup>2, 25, 26</sup> Prednost ovih tehnika je u visokoj rezoluciji koja se postiže njihovom primenom. Takođe, slike dobijene ovim tehnikama mogu da budu uspešno analizirane odgovarajućim računarskim programom.

## 2.2. Grubost i hrapavost metalnih površina

Bilo koja čvrsta metalna površina koja predstavlja supstrat za taloženje metala poseduje izvesnu grubost. Površinska *grubost* je konvencionalno definisana kao razlika u visinama ispupčenja najviše i najniže tačke na metalnoj površini iznad referentne ravni u metalu.<sup>27</sup>

Predmeti na koje je potrebno naneti metalnu prevlaku su obično dobro obrađeni i površina im je ugllačana do te mere da je maksimalna visina nepravilnosti na površini, koje se nazivaju i izbočinama ili ispupčenjima,  $h$ , znatno manja od debljine difuzionog sloja  $\delta$ , koji se oko nje formira, odnosno da važi uslov  $\delta \gg h$ , pri čemu može da se smatra da reljef površine ne remeti glatkoću spoljne ivice difuzionog sloja. U ovom slučaju se radi o *mikroprofilu* elektrodne površine (slika 2.1.a).<sup>28</sup>

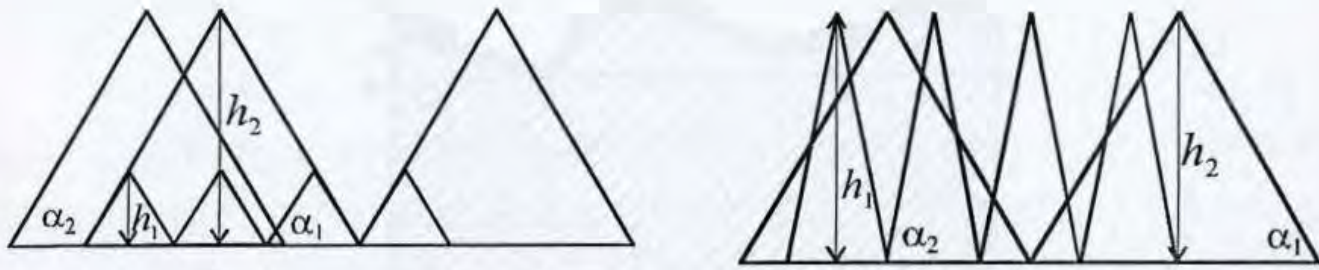
Sa druge strane ukoliko je  $\delta \ll h$  i difuzioni sloj prati konture katode, reč je o *makroprofilu* (slika 2.1.b).



Slika 2.1. Model elektrodne površine sa difuzionim slojem.  $h$  – visina izbočina ili nepravilnosti na elektrodi;  $\delta$  – debljina difuzionog sloja; ----- granica difuzionog sloja: a) mikroprofil i b) makroprofil.<sup>28</sup>

U slučaju mikroprofila neophodno je definisati i pojam površinske hrapavosti koja predstavlja odnos između realne i geometrijske površine elektrode.<sup>27</sup>

Talozi iste grubosti mogu da imaju različitu hrapavost i obrnuto (slika 2.2). Sa slike 2.2 se vidi da talozi iste hrapavosti mogu da imaju različitu grubost (slika 2.2.a), i da talozi iste grubosti mogu da imaju različitu hrapavost (slika 2.2.b).



$$\text{a) } \alpha_1 = \alpha_2, h_1 \ll h_2$$

$$\text{b) } \alpha_1 \ll \alpha_2, h_1 = h_2$$

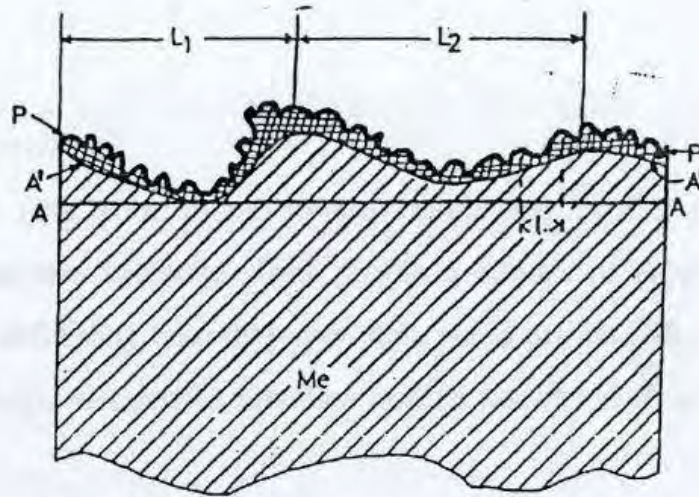
Slika 2.2. Model površine elektrode: a) ista hrapavost, različita grubost b) ista grubost, različita hrapavost, ( $\alpha$  određuje hrapavost,  $h$  određuje grubost).<sup>28</sup>

Hrapavost površine metala se može podeliti u dve grupe: a) mikronsku hrapavost i b) submikronsku hrapavost.<sup>1</sup>

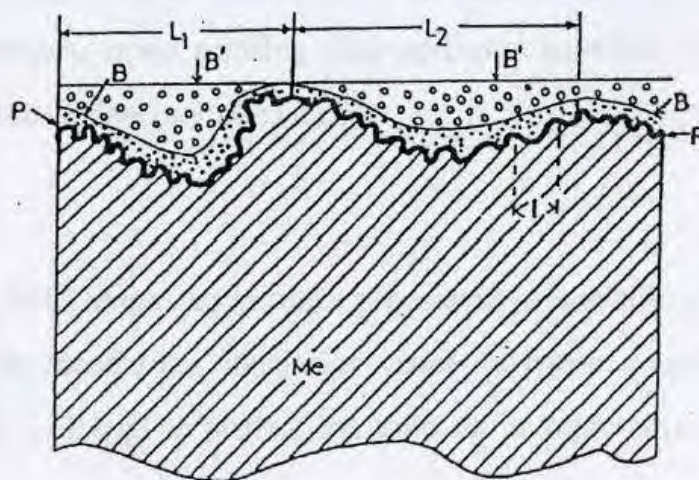
Pod mikroneravninama se podrazumevaju izbočine i udubljenja na površini metala čiji je red veličine od nekoliko do sto mikrometara. Submikronske neravnine su risovi, izbočine i udubljenja čije dimenzije ne prelaze  $1 \mu\text{m}$ . Radi preglednosti navedene podele na slici 2.3 data je shema preseka dela površine grubo izbrušenog metala; neravnine koje su tom prilikom nastale predstavljene su linijom PP. Označeni na toj liniji, odsečki,  $L_1$  i  $L_2$  predstavljaju relativne linearne razmere mikronskih neravnina, a odsečak  $l$  – submikronskih neravnina.

Za dobijanje slabog sjaja dovoljno je izravnati samo submikronsku hrapavost površine tj. odstraniti sa nje submikronske izbočine kako je prikazano linijom A'A' na slici 2.3. Ovo se postiže finim mehaničkim glačanjem čak i grubo izbrušene površine metala. Za dobijanje ogledalski sjajne površine tj. površine koja ima maksimalnu sposobnost refleksije svetlosti potrebno je otkloniti i mikronsku i submikronsku hrapavost što se postiže glačanjem fino izbrušene površine metala kako je shematski predstavljeno linijom AA na slici 2.3.

Proces suprotan mehaničkom brušenju i glačanju se dešava pri elektrohemijskom taloženju sjajnih prevlaka. U poslednjem slučaju poravnavanje površine metala se ostvaruje ne putem odstranjivanja izbočina već popunjavanjem udubljenja istaloženim metalom. Za dobijanje slabog sjaja dovoljno je popuniti samo submikronska udubljenja kako je prikazano linijom BB na slici 2.4, dok je za dobijanje ogledalski sjajne površine potrebno popuniti i submikronska i mikronska udubljenja (linija B'B', slika 2.4).



Slika 2.3. Shematski prikaz preseka grubo izbrušenog metala: PP-grubo izbrušena površina; A`A`-mehanički ispolirana površina; AA-površina, izbrušena i ispolirana do ogledalskog sjaja.<sup>1</sup>



Slika 2.4. Shematski prikaz preseka sa slike 2.3 nakon taloženja prevlake u prisustvu dodatka za sjaj: BB- površina nakon poravnavanja submikronskih neravnina; B`B`- površina nakon poravnavanja mikronske hrapavosti.<sup>1</sup>

Izuzev navedene definicije hrapavosti<sup>27</sup> postoje i druge definicije koje su određene STM i AFM računarskim programom. Primenom ovih programa moguća je analiza kako profila površine (linijska analiza), tako i dela površine (površinska analiza).<sup>29</sup>

#### a) linijska analiza površine

Svaki deo profila površine se može opisati funkcijom  $h(x)$ , koja predstavlja visinu profila površine u vremenu  $t$  i položaju  $x$ , u odnosu na pravu liniju postavljenu ispod najnižeg dela profila površine. Srednja visina profila površine u vremenu  $t$  se može definisati jednačinom (2.1.a),

$$\langle h \rangle = \frac{\sum h(x,t)}{L} \quad (2.1.a)$$

gde je  $L$  dužina profila površine.

RMS hrapavost (the root mean square roughness) profila površine može da bude definisana na bazi standardne devijacije visine profila u odnosu na srednju visinu profila koja je prema jednačini (2.1.a) definisana tako da je površina ispod profila jednaka površini iznad profila površine. Tada, RMS hrapavost profila površine koji se sastoji od  $N$  tačaka se može predstaviti jednačinom (2.1.b)

$$\xi(L, t) = [1/N \sum [h(x_i) - \langle h \rangle]^2]^{1/2} \quad (2.1.b)$$

gde je  $h(x_i)$  visina profila izmerena duž  $x$  pravca u tački  $x_i$  u odnosu na srednju visinu profila  $\langle h \rangle$ .

a) analiza dela površine

U ovom slučaju svaki deo površine se može opisati funkcijom  $h(x,y)$  koja je definisana u odnosu na ravnu površinu postavljenu ispod najnižeg dela ispitivane površine. Srednja ravan površine u vremenu  $t$  se može definisati jednačinom (2.1.c),

$$\langle h \rangle = \frac{\sum h(x,y)}{L^2} \quad (2.1.c)$$

U ovom slučaju, RMS hrapavost se može predstaviti jednačinom sličnoj (2.1.b), s tim što u ovom slučaju predstavlja standardnu devijaciju visine površine u odnosu na srednju ravan definisanu jednačinom (2.1.c) koja je postavljena tako da je zapremina ispod ove ravni jednaka zapremini iznad nje.

STM programom se odnos između realne i geometrijske površine elektrode (koju Despić i Popov<sup>27</sup> definišu kao hrapavost površine), određuje kao stepen razvijenosti površine (*the surface area diff.*), i daje je u procentima.

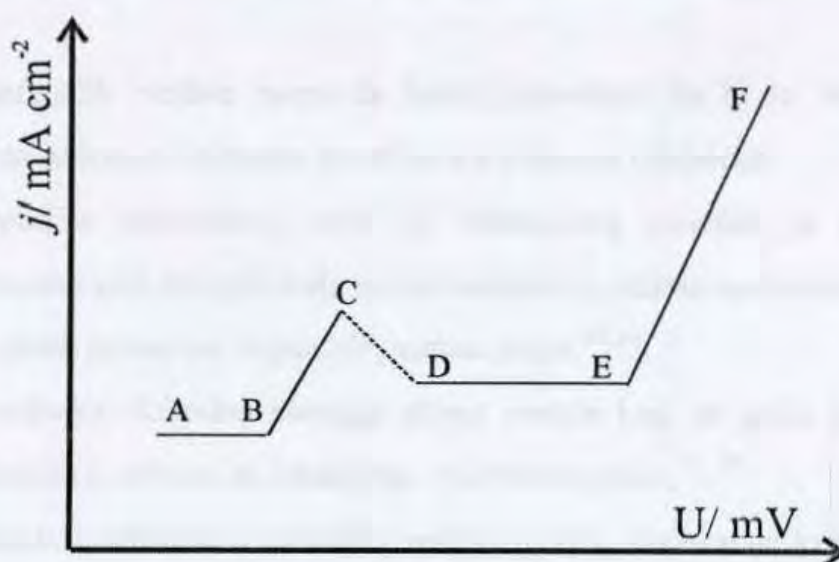


## 2.3. Elektrohemijsko glačanje metala

### 2.3.1. Nespecifični deo

Fenomen poravnavanja metalnih površina procesom anodnog rastvaranja pod određenim uslovima je poznat duže od šezdeset godina. Ovaj fenomen je prvi istražio Jacquet, anodno polarizujući bakar u ortofosfornoj kiselini.<sup>30,31</sup>

Proces elektrohemijskog glačanja se sastoji u anodnoj polarizaciji predmeta koji se glača u pogodnom rastvaraču. Da bi se postigao efekat glačanja, potrebna je znatna anodna polarizacija. Kriva gustina struje-napon pri anodnoj polarizaciji ima karakterističan oblik koji je prikazan na slici 2.5.



Slika 2.5. Kriva  $j$ - $U$  pri elektrohemijskom glačanju.<sup>27</sup>

Na početku anodne polarizacije (deo krive A-B-C) dolazi do rastvaranja anode uz istovremeno stvaranje čvrstog filma soli koje nastaju reakcijom katjona metala i komponenti elektrolita. Ovom delu krive odgovara makroskopsko glačanje. Stvaranje filma soli utoliko se bolje opaža ukoliko je površina hrapavija. Ako je predmet već uglačen ovaj film se ne javlja. Od tačke C do D postoji jedna, u elektrohemijskom pogledu nestabilna oblast, na koju se nadovezuje oblast u kojoj je gustina struje praktično nezavisna od napona. Od tačke C počinje anolit da se po hemijskom sastavu razlikuje od ostalog elektrolita i ovo se poklapa sa početkom elektrohemijskog glačanja. Zbog veće brzine rastvaranja anode od brzine difuzije nastalih proizvoda u masu rastvora, raste viskoznost difuzionog sloja, kao i njegova električna otpornost, pa struja u tački C

počinje da opada. Od tačke E počinje izdvajanje kiseonika, pa ta reakcija omogućava dalji porast struje.

Prema tome, oblast u kojoj je gustina struje praktično nezavisna od napona, i koja je poznata kao plato granične difuzione gustine struje, je oblast u kojoj se javlja maksimalni efekat glačanja.

Hoar i Rotwell<sup>32</sup> su pokazali da oblast u kojoj je gustina struje nezavisna od napona zavisi od brzine toka elektrolita oko anode, tj. od debljine hidrodinamičkog graničnog sloja.

Krichmar<sup>33, 34</sup> je pokazao da se visine izbočina na elektrodnoj površini eksponencijalno smanjuju sa vremenom tokom elektrohemijškog glačanja.

### 2.3.1.1. Modeli elektrohemijškog glačanja metala

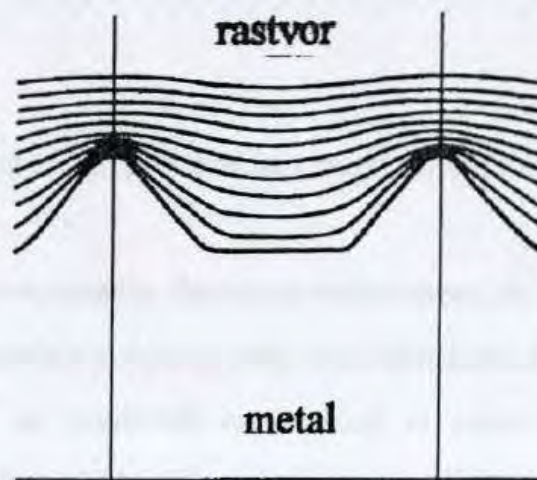
Nekoliko mogućih modela mogu da budu posmatrani da bi se objasnio uzrok bržeg rastvaranja metala na isturenim delovima površine u odnosu na udubljene:

1. raspodela električnog polja na elektrodnoj površini je nejednaka; veća je koncentracija strujnih linija na konveksnim u odnosu na konkavne delove površine - *efekat primarne raspodele gustine struje*,<sup>30, 31</sup>
2. površinska slobodna energija atoma metala koji se glača je viša na vrhovima izbočina u odnosu na udubljenja - *Kelvinov efekat*,<sup>35, 36</sup>
3. prisustvo defekata u kristalnoj rešetki metala, dislokacije kao rezultat mehaničke obrade površine,<sup>37</sup>
4. difuzioni fluks proizvoda reakcije rastvaranja je veći na isturenim delovima površine nego u udubljenjima, zbog manje efektivne debljine difuzionog sloja na ispupčenjima,<sup>38, 39</sup>
5. drugi razlog za povećani difuzioni fluks je konveksno difuziono polje na vrhovima, što dovodi do uslova sferične difuzije,<sup>40</sup>
6. povećani fluks kao posledica kompleksiranja u rastvoru za elektrohemijško glačanje kada proizvod rastvaranja stvara kompleks sa komponentama rastvora za glačanje,<sup>41</sup>
7. pasivni filmovi su lakše formirani u udubljenjima nego na izbočinama, tako da dolazi do inhibicije procesa rastvaranja na pokrivenim delovima površine,<sup>42-45</sup>



8. u specijalnom slučaju, na vrhovima može doći do preferencijalne adsorpcije nekih vrsta koje su aktivne u razaranju zaštitnih filmova (na pr.  $\text{ClO}_4^-$  jona na aluminijumu).<sup>46</sup>

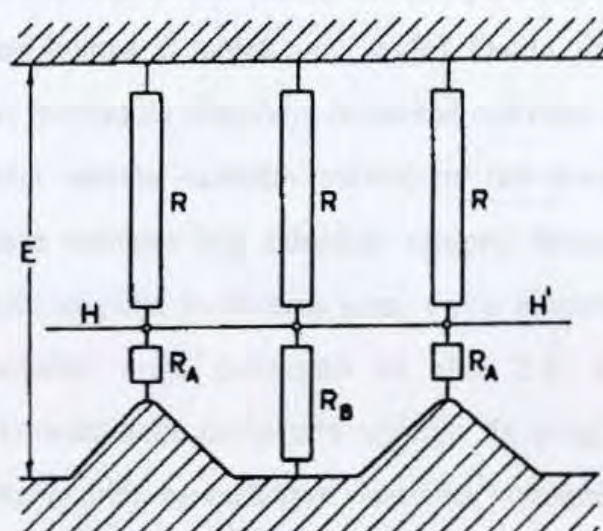
Jacquet<sup>30, 31</sup> je fenomen elektrohemijskog glačanja metala objasnio prvim modelom, tj. efektom primarne raspodele gustine struje. Na slici 2.6 je pokazano polje potencijala u okolini površine sa trouglasto oblikovanim nepravilnostima (izbočinama i udubljenjima). Linije struje bi trebale da budu normalne na ekvipotencijalne linije, a intenzitet struje obrnuto proporcionalan rastojanju između njih. Usled teškoća u transportu jona, struja na vrhovima izbočina bi trebalo da je veća od struje u udubljenjima, i zato bi trebalo očekivati brže rastvaranje metala na izbočinama, što bi dovelo do smanjenja grubosti površine. Međutim, jednostavnim računom je moguće pokazati da pod normalnim uslovima provodljivosti metala i elektrolita, razlika u gustinama struje nije dovoljno velika da bi se mogle postići posmatrane brzine glačanja.



Slika 2.6. Polje potencijala u okolini trouglasto oblikovanih ispupčenja.<sup>27</sup>

Na slici 2.7 je dato ekvivalentno kolo koje odgovara modelu površine. Da bi objasnio posmatrane brzine glačanja, Jacquet<sup>30, 31</sup> je pretpostavio da se na površini koja se rastvara formira film koji je primetno viskozniiji i veće električne otpornosti od ostatka rastvora. U tom slučaju,  $R_A$  i  $R_B$  (slika 2.7) mogu da postanu veće od  $R$  i da odrede struju. Ako je spoljna ravan filma poravnata konvektivnim mešanjem elektrolita (linija  $\text{HH}'$ ), otpornosti  $R_A$  i  $R_B$  mogu da postanu značajno različite, tako da odnos  $\Delta j/j = (R_A/R_B) - 1$  postane dovoljno veliki da proizvede primetnu razliku u brzinama rastvaranja metala na dvema različitim pozicijama elektrodnog profila.

Na prvi pogled, predloženi model zadovoljava kada je elektrohemijsko glačanje povezano sa pojavom nerastvornih filmova na površini. Međutim, ako su ovi filmovi dovoljno kompaktni da povećaju otpornost prolasku struje, oni su i dovoljno jaki da bi omogućili da spoljna ravan bude poravnata sporim, prirodnim, konvektivnim mešanjem elektrolita.



Slika 2.7. Ekvivalentno kolo površine sa trouglasto oblikovanim ispupčenjima.<sup>27</sup>

Adekvatniji model za interpretaciju fenomena elektrohemijskog glačanja bi uključivao i neke karakteristike sekundarne raspodele struje, tj. neku vrstu difuzione kontrole procesa rastvaranja.

Elmore<sup>38</sup> i Krichmar<sup>39</sup> su predložili model koji je zasnovan na uticaju spore difuzije proizvoda rastvaranja sa površine elektrode.

Krichmar<sup>39</sup> je prvi obradio proces elektrohemijskog glačanja grubljih površinskih nepravilnosti, po kome Kelvinov efekat ima mali uticaj, i pretpostavio je da se radi o potpuno reverzibilnom elektrodnom procesu. U stacionarnom stanju, gustina struje rastvaranja je jednaka difuzionom fluksu, i difuzioni fluks je obrnuto proporcionalan efektivnoj debljini sloja, tj. rastojanju između date tačke na površini i hidrodinamičkog graničnog sloja. Ovo omogućava da se brzine rastvaranja menjaju u zavisnosti od profila površine. Osim toga, pokazano je da se visina izbočina eksponencijalno smanjuje sa vremenom.

Dodatni efekti su povećana slobodna energija površine na vrhovima izbočina veoma malih poluprečnika ( $< 1 \mu\text{m}$ ) i lateralna difuzija komponenata u dvodimenzionalnom difuzionom polju.

Međutim, Elmore-Krichmar-ov model pod običnim uslovima ne može da rezultuje graničnom anodnom strujom. Krichmar<sup>47</sup> je pokazao da je to moguće pod uslovom da je viskoznost rastvora eksponencijalno zavisna od koncentracije proizvoda reakcije, što je i nađeno za jone bakra u rastvoru fosforne kiseline.<sup>48</sup>

Alternativni model je predložio Edwards,<sup>41</sup> a kvantitativno obradio Wagner.<sup>40</sup> Prema ovom modelu, joni metala, nastali reakcijom rastvaranja su kompleksirani komponentom rastvora za glačanje (na primer, fosfatnim jonima ili molekulima vode). Dakle, da bi reakcija bila kompletna, kompleksirajuće komponente moraju da difunduju iz dubine rastvora za glačanje do površine i da ngrade kompleks sa jonima metala nastalim reakcijom rastvaranja. To je proces difuzije kompleksirajućih jona iz mase rastvora koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Difuziono polje akceptora je isto kao i difuziono polje formiranih jona, i oba bi trebalo da budu iste raspodele koncentracije kao i potencijalno polje pokazano na slici 2.6; ekvipotencijalne linije sada predstavljaju linije jednake koncentracije proizvoda reakcije. Iz ovog modela, dakle, sledi da su fluksevi kompleksirajućih jona različiti na različitim delovima površine. Sporiji dolazak akceptora u udubljene delove površine trebao bi da prouzrokuje povećanu koncentraciju slobodnih jona metala sa mogućim posledicama; (a) povećanje parcijalne katodne struje, tj. smanjenje struje rastvaranja i (b) proizvodnju takvih promena u reakcionom sloju, kao na primer formiranje oksidnog filma hidrolizom, koje omogućavaju pojavu dodatnog fenomena u elektrohemijском glačanju - sjaja. Sjaj je, prema ovoj teoriji, povezan sa rastvaranjem odgovarajućih kristalita i javlja se pri pokrivanju površine zaštitnim filmom koji kontroliše brzinu rastvaranja.

### 2.3.1.2. Kvantitativna obrada difuziono-kontrolisanog glačanja

Kvantitativna interpretacija difuziono-kontrolisanog procesa elektrohemijского glačanja je data za sinusoidalni profil površine.<sup>27</sup> Razmatrana su dva slučaja:

#### a) Stacionarna brzina rastvaranja metala

Pretpostavljeno je da se reakcioni put anodnog rastvaranja sastoji od tri koraka:

1. jonizacija atoma metala i njihov transfer kroz dvojni sloj u rastvor;
2. kompleksiranje jona metala sa pogodnim ligandom (tj. molekulom vode, fosfatnim jonom ili hidroksilnim jonom),
3. difuzija kompleksa sa površine elektrode.

## b) Površinska koncentracija proizvoda reakcije i uslovi za formiranje filma

Ma kakva bila struktura površinskog filma formiranog elektrohemijским glačanjem, njegov izgled mora da bude povezan sa koncentracijom proizvoda anodnog rastvaranja koja je određena proizvodom rastvorljivosti supstance koja formira film i koncentracijom drugih komponenti potrebnih za reakciju.

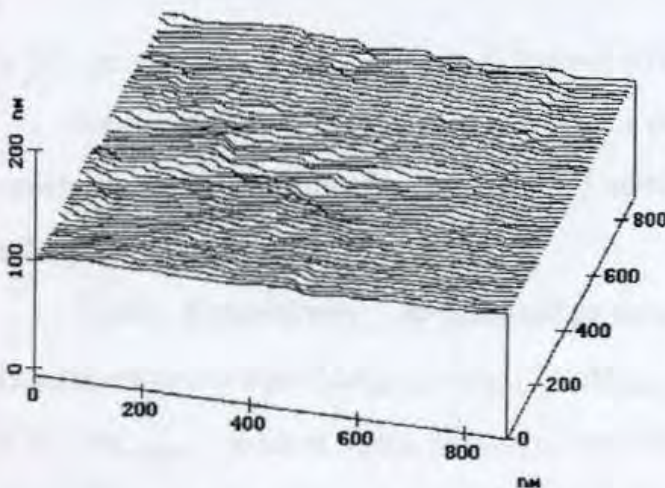
### 2.3.2. Specifični deo

Predloženi modeli podrazumevaju da se elektrohemijским glačanjem dobija idealno glatka površina. Međutim, kako u prirodi ne postoji ništa što je idealno, tako i metali predstavljaju polikristalna tela koja sadrže razne defekte, i kod kojih su atomi poređani na određeni način, odnosno imaju određenu kristalografsku orijentaciju.

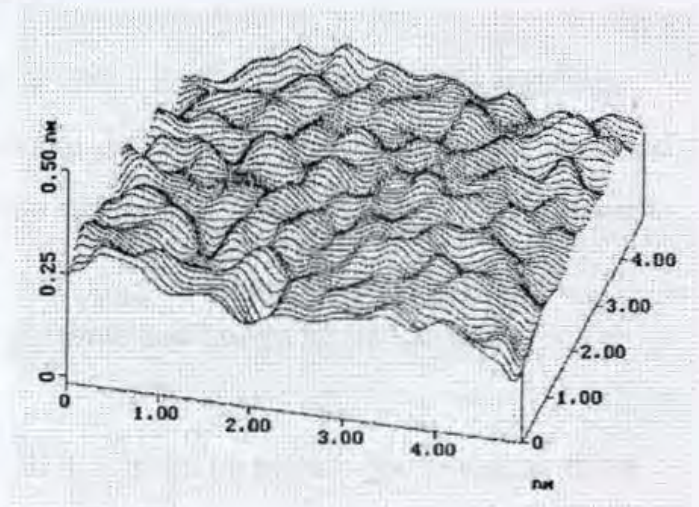
Popov i saradnici<sup>26</sup> su u svom opsežnom istraživanju strukture glačanih površina bakra, koristeći tehniku skenirajuće tunelske mikroskopije pokazali da je uzrok visokog, ogledalskog sjaja elektrohemijški glačanih površina posledica velikog udela manjih, ravnih i međusobno paralelnih delova površine koji su glatki na atomskom nivou.

Na slici 2.8 je pokazana 3D (tro-dimenzionalna) (880 x 880) nm površina bakra glačana i mehanički i elektrohemijški, na kojoj se jasno uočavaju ravni i međusobno paralelni delovi površine.

Na slici 2.9 je pokazana 3D (5 x 5) nm struktura jednog ravnog dela površine. Sa slike 2.9 se jasno vidi atomska uređenost ravnih delova površine.



Slika. 2.8. 3D (tro-dimenzionalna) (880 x 880) nm STM slika površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijški.<sup>26</sup>



Slika. 2.9. 3D (tro-dimenzionalna) (5 x 5) nm STM slika površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijški.<sup>26</sup>

## 2.4. Elektrohemijsko taloženje metala u prisustvu dodataka za poravnavanje

### 2.4.1. Osnovni pojmovi

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.<sup>49</sup> 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.<sup>5</sup>

Radi kvantitativne interpretacije efekta poravnavanja definiše se "poravnavajuća moć galvanskog kupatila". Ne postoji jedinstveni način procene ovog kriterijuma. Prema Watson-u i Edwards-u<sup>50</sup> poravnavajuća moć se definiše kao odnos razlike gustine struje u udubljenju i na vrhu izbočine elektrode, i gustine struje taloženja, odnosno:

$$\frac{\Delta j}{j} = \frac{j_r - j_p}{j} \quad (2.2)$$

gde je  $j_r$  gustina struje u udubljenju,  $j_p$  gustina struje na vrhu izbočine i  $j$  gustina struje taloženja.

Nedostatak ove definicije je u činjenici da ovako definisana poravnavajuća moć zavisi od posmatranog dela mikroprofila, odnosno od amplitude nepravilnosti na površini, kao i od vremena taloženja.<sup>27</sup>

Tidke i Ramaswamy<sup>51</sup> su definisali procenat poravnavanja taloga na sledeći način:

$$\text{Procenat poravnavanja} = (\Delta h_{\text{početno}} - \Delta h_{\text{krajnje}}) / \Delta h_{\text{početno}} \quad (2.3)$$

gde su:  $\Delta h_{\text{početno}}$  - početna visina neravnina na elektrodi (u odnosu na proizvoljno usvojenu ravan) i  $\Delta h_{\text{krajnje}}$  - visina neravnina posle procesa poravnavanja. Ovaj izraz daje vrednost 1 pri potpunom poravnavanju i 0 pri odsustvu poravnavanja. Negativna vrednost ovog izraza znači da je  $\Delta h_{\text{krajnje}}$  veće od  $\Delta h_{\text{početno}}$ , odnosno da dolazi do hrapavljenja posmatrane površine.

Sličan kriterijum za procenu poravnavajuće moći galvanskog kupatila su dali Stoychev i saradnici.<sup>52</sup> Oni su poravnavajuću moć galvanskog kupatila,  $PM$  (u %) definisali sledećim izrazom:

$$PM = \frac{d_2 - d_1}{h} \cdot 100 \quad (2.4)$$

gde su  $d_1$  i  $d_2$  debljine prevlake u udubljenju i na ravnom delu profila, respektivno, i  $h$  početna dubina udubljenja.

#### 2.4.2. Kvantitativna interpretacija procesa poravnavanja

Dosadašnji eksperimentalni rezultati uglavnom ukazuju da se proces poravnavanja odvija u uslovima pune difuzione kontrole procesa adsorpcije ili razelektrisanja dodatka za poravnavanje.<sup>27</sup>

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 taloži migriraju ka udubljenjima na elektrodi, gde nalaze pogodno mesto za ugradnju u kristalnu rešetku.<sup>4</sup>

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.

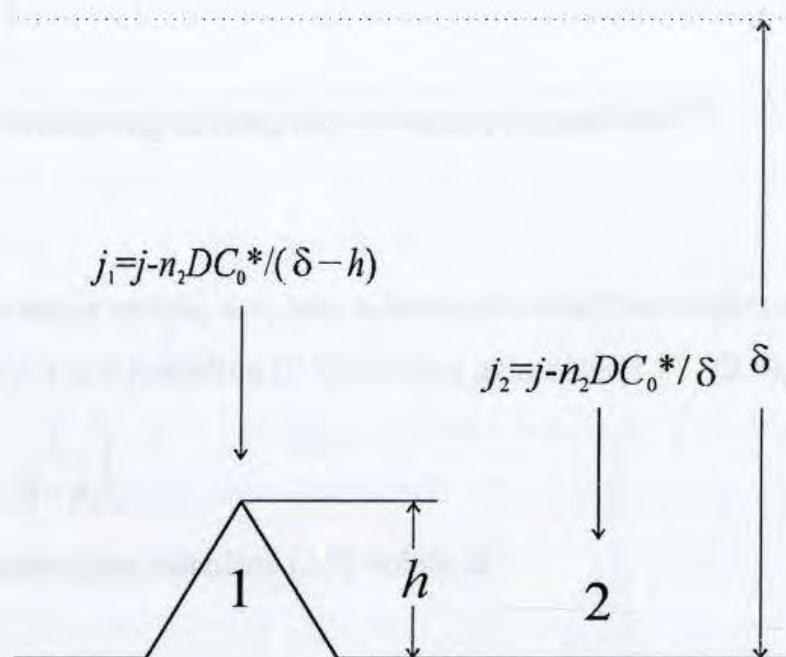
Da bi predloženi model bio zadovoljen, dva uslova moraju da budu ispunjena:

- a) da maksimalna visina izbočina na površini,  $h$ , bude znatno manja od debljine difuzionog sloja,  $\delta$ , tako da važi uslov  $\delta \gg h$ , i
- b) 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.<sup>27</sup>

Kvantitativna interpretacija ovog mehanizma sledi.

Približna slika stanja u kome dolazi do smanjenja hrapavosti data je na sl. 2.10, koja predstavlja uprošćenu sliku raspodele struje na mikroreljefu površine katode u uslovima pune difuzione kontrole.



Slika 2.10. 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).<sup>53</sup>

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

$$j_1 = j - \frac{n_2 DFC_0^*}{\delta - h} \quad (2.5)$$

odnosno

$$j_2 = j - \frac{n_2 DFC_0^*}{\delta} \quad (2.6)$$

u tačkama 1 i 2 na elektrodnoj površini, kao što je ilustrovano na slici 2.10. Tačka 1 na slici simulira vrh nepravilnosti na površini, a tačka 2 udubljenje na elektrodi. U jednačinama (2.5) i (2.6)  $n_2$  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:

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{dd}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dd}{dt}\right)_2 \quad (2.7)$$

Polazeći od Faradejevog zakona, lako se može pokazati da je<sup>53</sup>

$$\frac{dd}{dt} = \frac{V}{n_1 F} j \quad (2.8)$$

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 (2.5) i (2.6) u jednačine (2.7) i (2.8), dobija se

$$\frac{dh}{dt} = VD \frac{n_2}{n_1} C_0^* \left( \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta - h} \right) \quad (2.9)$$

Za  $\delta \gg h$  integracijom jednačine (2.9) dobija se

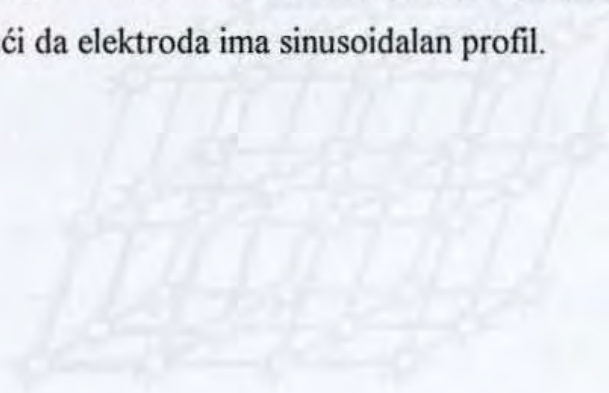
$$h = h_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.10)$$

gde je  $h_0$  početna visina izbočine, a  $\tau$  vremenska konstanta data izrazom (2.11)

$$\tau = \frac{n_1}{n_2} \frac{\delta^2}{VDC_0^*} \quad (2.11)$$

Iz jednačine (2.10) 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<sup>54</sup> pretpostavljajući da elektroda ima sinusoidalan profil.





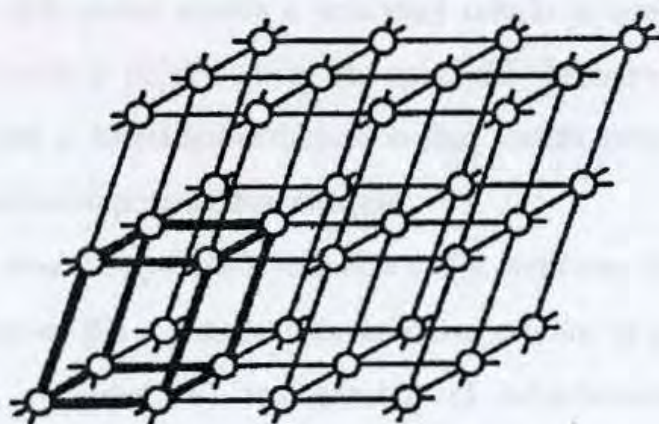
## 2.5. Struktura galvanskih prevlaka

Sjaj galvanske prevlake zavisi od njenih strukturnih karakteristika. Pod strukturom se podrazumeva relativna veličina kristalita od kojih je izgrađena galvanska prevlaka, njihova orijentacija, odnosno da li su kristaliti orijentisani slučajno, ili na neki preferencijalni način. Od ovih karakteristika zavise i mehaničke osobine i koroziona otpornost.<sup>55</sup>

Galvanske prevlake su polikristalne strukture, izgrađene od atoma koji su raspoređeni na pravilan i periodičan način u tri dimenzije. Pokoravaju se istim zakonitostima kao i ostale vrste kristalnih supstanci koje mogu da budu izgrađene i od molekula ili jona. U narednom poglavlju sledi kratak pregled osnovnih pojmova o kristalnoj strukturi.<sup>56</sup>

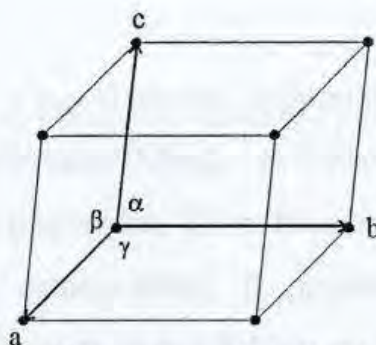
### 2.5.1. Osnovni pojmovi o kristalnoj strukturi

Spoljni izgled kristala ukazuje da su čestice koje izgrađuju kristal pravilno i periodično raspoređene u tri dimenzije. Ako se zamisle paralelne ravni koje prolaze kroz ove čestice, moguće je tada definisati prostornu kristalnu rešetku ili mrežu. Preseci zamišljenih ravni čine čvorove prostorne kristalne rešetke kojima odgovaraju položaji atoma, molekula ili jona. Na slici 2.11 prikazana je prostorna kristalna rešetka.



Slika 2.11. Prostorna kristalna rešetka.<sup>56</sup>

Za svaku prostornu kristalnu rešetku može se naći najmanja zapremina čijim ponavljanjem u prostoru se dobija struktura kristala, i to je *elementarna* ili *jedinična ćelija*, koja je pokazana na slici 2.12 sa osnovnim veličinama koje je definišu. Da bi se objasnila unutrašnja građa nekog kristala upravo je potrebno poznavati njegovu elementarnu ćeliju.



Slika 2.12. Elementarna ili jedinična ćelija.<sup>56</sup>

Veličina i oblik jedinične ćelije su opisani vektorima  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$ , koji polaze iz jednog od uglova ćelije, definisanog kao koordinatni početak, i uglovima  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  između njih. Vektori koji definišu jediničnu ćeliju nazivaju se *kristalografskim osama* ćelije. Dužine vektora jedinične ćelije i uglovi između njih su *konstante rešetke* ili *parametri rešetke*. Prostom translatorskim pomeranjem jedinične ćelije u pravcu triju koordinatnih osa izgrađuje se celokupna kristalna rešetka. Na taj način, vektori  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  ne izgrađuju samo jediničnu ćeliju, već celokupnu kristalnu rešetku.

Druga karakteristika prostorne kristalne rešetke je njen koordinacioni broj. Pod koordinacionim brojem kristalne rešetke podrazumeva se broj najbližih istorodnih čestica koje se nalaze na jednakom odstojanju od određene posmatrane čestice. U slučaju kada je kristal sastavljen od atoma ili molekula tada je to broj najbližih atoma odnosno molekula koji se nalaze na istom odstojanju od posmatranog atoma ili molekula.

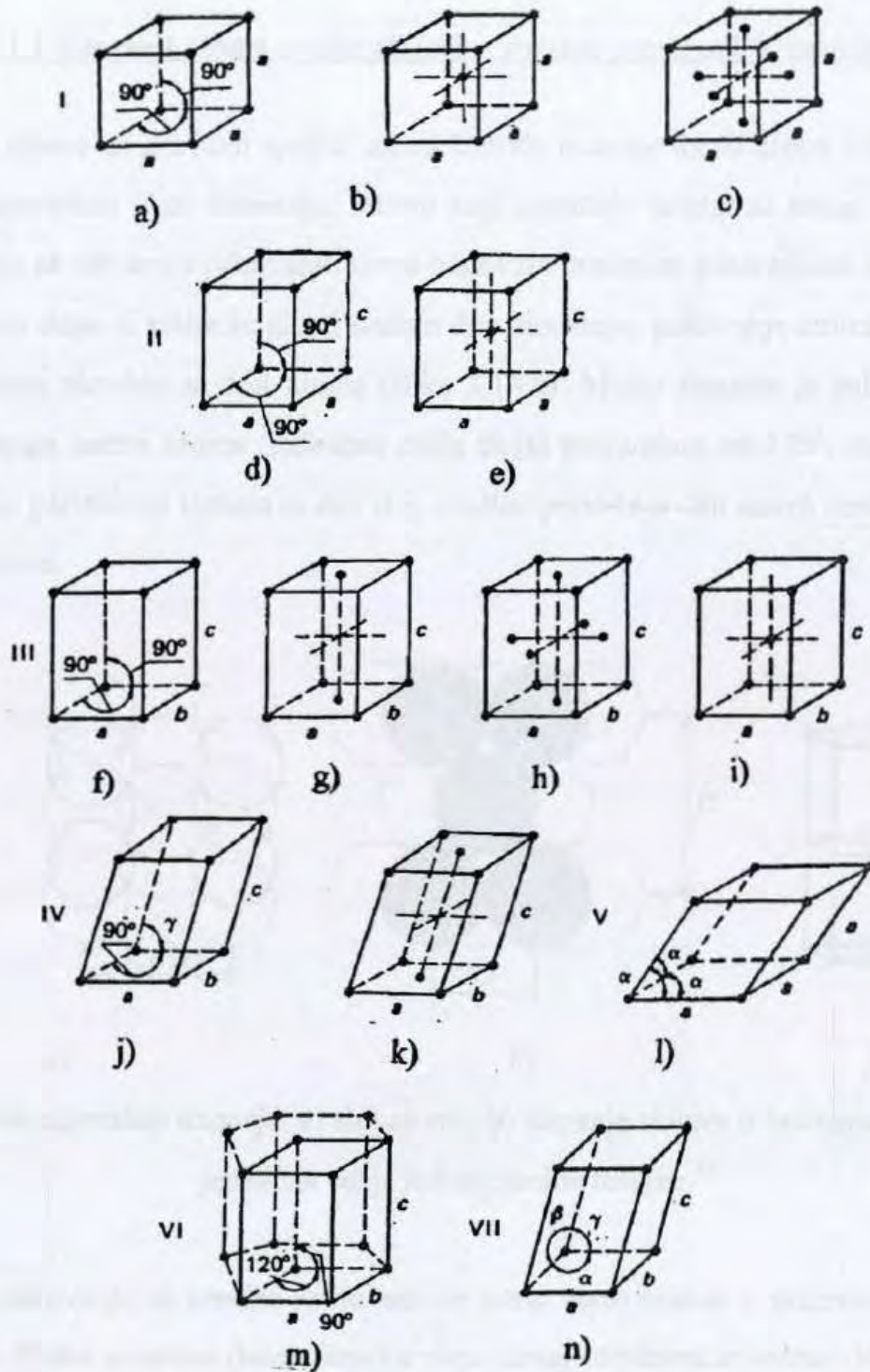
Osnovna sila koja drži atome metala u kristalnoj rešetki je uzajamno delovanje metalnih jona i zajedničkog elektronskog oblaka kojim su opkoljeni. Metalna veza nije usmerena, pa međusobni razmeštaj atoma u kristalnoj strukturi većine metala odgovara gustom pakovanju atoma kome odgovara i minimum potencijalne energije.

Uzimajući u obzir samo spoljni oblik jedinične ćelije, definisan dužinom ivica, tj. dužinom vektora  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  i uglovima  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  između njih, kristalne rešetke se grupišu u sedam različitih kristalnih sistema, i to: a) kubni, b) tetragonalni, c) ortorombični, d) monoklinični, e) romboedarski, f) heksagonalni i g) triklinični. U ovih sedam kristalnih sistema klasifikovane su sve postojeće kristalne rešetke. Ovde su kristalni sistemi definisani samo na bazi spoljnijeg izgleda jedinične ćelije, koji podrazumeva da su atomi smešteni samo u uglovima jediničnih ćelija. Međutim, postoje i druga uređenja atoma u jediničnoj ćeliji, koja ispunjavaju uslov kristalnih rešetki da svaki atom u jediničnoj ćeliji ima identično okruženje. Imajući u vidu navedeni uslov, francuski kristalograf Bravais je definisao ukupno četrnaest vrsta prostornih kristalnih rešetki

(poznatih i kao Bravaisove rešetke), i to: a) prosta (jednostavna) kubna rešetka, b) prostorno centrirana kubna, c) površinski centrirana kubna, d) prosta (jednostavna) tetragonalna, e) prostorno (unutrašnje) centrirana tetragonalna, f) romboedarska, g) heksagonalna, h) prosta ortorombična, i) bočno centrirana ortorombična, j) prostorno centrirana ortorombična, k) površinski centrirana ortorombična, l) prosta monoklinična, m) bočno centrirana monoklinična i n) triklinična. U tabeli 2.1 je dat pregled sedam kristalnih sistema i četrnaest vrsta prostornih kristalnih rešetki, i na slici 2.13 je prikazano četrnaest vrsta prostornih kristalnih rešetki.

Tabela 2.1. Kristalni sistemi i Bravaisove rešetke.

Kristalni sistem	Dužine ivica	Uglovi između ivica	Bravaisova rešetka	Tipični elementi koji kristališu po datom sistemu
kubni	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prosta prostorno centrirana površinski centrirana	Al, Cu, Ag, Au, Pt, Pb, Mo, W, Fe, C(dijamant)
tetragonalni	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prosta prostorno centrirana	In, Mn, beli Sn
ortorombični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prosta prostorno centrirana bočno centrirana površinski centrirana	Ga, U, crni P
monoklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	prosta bočno centrirana	S, Se
romboedarski	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	prosta	Bi, As, Sb, Hg
heksagonalni	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	prosta	Zn, Mg, Zr, Ti, grafit
triklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	prosta	/

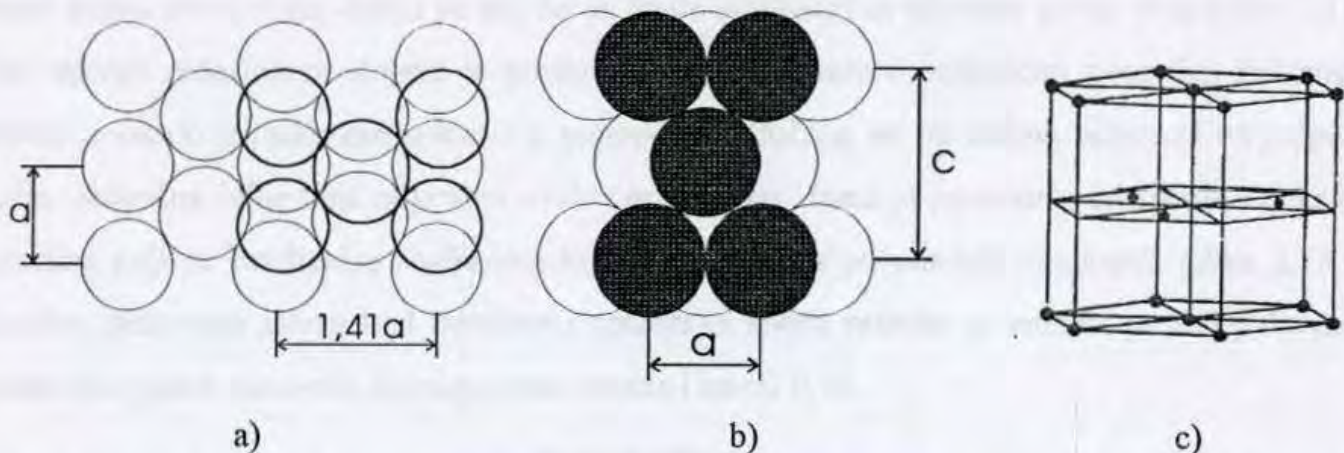


Slika 2.13. Četrnaest vrsta prostornih kristalnih rešetki: a) prosta (jednostavna) kubna rešetka; b) prostorno centrirana kubna; c) površinski centrirana kubna; d) prosta (jednostavna) tetragonalna; e) prostorno (unutrašnje) centrirana tetragonalna; f) romboedarska; g) heksagonalna; h) prosta ortorombična; i) bočno centrirana ortorombična; j) prostorno centrirana ortorombična; k) površinski centrirana ortorombična; l) prosta monoklinična; m) bočno centrirana monoklinična; n) triklinična.

### 2.5.1.1. Slaganje atoma u najznačajnijim vrstama prostornih kristalnih rešetki

Već je izneto da pravilan spoljni izgled kristala ukazuje da su atomi koji izgrađuju kristal periodično raspoređeni u tri dimenzije. Atomi koji izgrađuju kristal se mogu složiti na različite načine, pri čemu se ostvaruje pakovanje kome odgovara minimum potencijalne energije.<sup>57</sup>

U prvom sloju, u kome se atomi slažu u dve dimenzije, pakovanje atoma je ostvareno tako što je svaki atom okružen sa šest atoma (slika 2.14.a). Motiv slaganja je jednoznačno određen rombom koji spaja centre atoma (jedinična ćelija sloja) pod uglom od  $120^\circ$ , odnosno  $60^\circ$ , i čijim ponavljanjem se periodično ispunjava ceo sloj. Dužina periode u oba smera iznosi  $a = 2r$ , gde je  $r$  poluprečnik atoma.

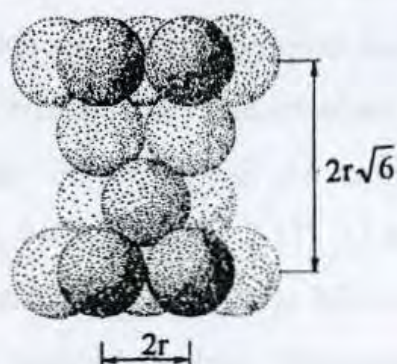


Slika 2.14. Heksagonalno slaganje: a) sloj atoma; b) slaganje slojeva u heksagonalnu rešetku; c) jedinična ćelija heksagonalne rešetke.<sup>57</sup>

Gusto pakovanje se postiže samo ako se svaki atom smesti u prazninu koju čine atomi susednog sloja. Svaka praznina (intersticija) u sloju nastaje dodiranjem tri atoma. Kako je svaki atom okružen sa šest praznina, na jedan atom dolaze dve praznine ili, drugim rečima, u sloju od  $n$  atoma ima  $2n$  praznina. Prema tome, drugim slojem, koji je isti kao i prvi, može se ispuniti samo polovina praznina prvog sloja i samo se svaka druga praznina zatvori atomima susednog sloja. Drugim slojem nije se ponovio prvi sloj, drugi sloj je pomaknut u odnosu na prvi, pa se dodatkom samo jednog sloja ne postiže perioda u slaganju slojeva. To se postiže trećim slojem, ali izborom praznina u drugom sloju. Vidi se, naime, da se polovina svih praznina drugog sloja nalazi iznad atoma prvoga, a polovina iznad praznina prvog sloja.

Ako se atomi trećeg sloja smeste iznad onih praznina u drugom sloju koje su iznad atoma prvog sloja, onda se treći sloj poklapa sa prvim (slika 2.14.b). Ovakav način slaganja atoma se obično prikazuje heksagonalnom prizmom sa rasporedom atoma kao na slici 2.14.c. Međutim, jedinična ćelija, dovoljna za opis rešetke, jednaka je trećini te prizme. Opisan način pakovanja atoma predstavlja gusto heksagonalno pakovanje, i jedinična ćelija koja odgovara ovakvom slaganju atoma je data na slici 2.13.g. Relativna gustina pakovanja atoma<sup>a</sup> iznosi 0,74, što znači da atomi u jediničnoj ćeliji zauzimaju 74% prostora, a praznine 26 % prostora. To je maksimalno ispunjenje prostora atomima bez njihove deformacije.

Međutim, atomi trećeg sloja se mogu smestiti i iznad onih praznina u drugom sloju koje su iznad praznina prvog sloja. Dakle, atomi trećeg sloja se ne poklapaju sa atomima prvog sloja, pa perioda nije postignuta trećim slojem. Ako se atomi u četvrtom sloju smeste u praznine koje su iznad atoma prvog sloja, dobija se sloj čiji se atomi poklapaju sa atomima prvog sloja (slika 2.15). Tek takvim redosledom slojeva je postignuto da se struktura periodično ponavlja. Pakovanje atoma je ostalo jednako gusto kao i u prethodnom slučaju, jer su slojevi pakovani na najgušći način. Jedinična ćelija koja odgovara ovakvom slaganju atoma je površinski centrirana kocka, sa atomima koji su smešteni u rogljevima kocke i u preseku površinskih dijagonala (slika 2.13.c). Gustina pakovanja atoma kod površinski centrirane kubne rešetke je jednaka gustini pakovanja atoma kod gusto pakovane heksagonalne rešetke i iznosi 0,74.

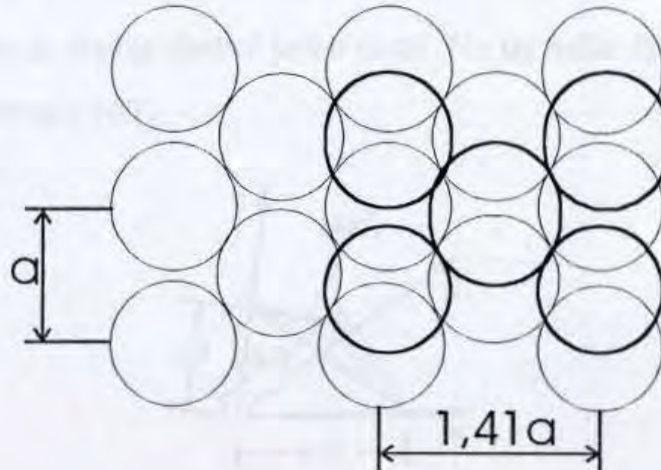


Slika 2.15. Slaganje slojeva kod površinski centrirane kubne rešetke.<sup>57</sup>

Osim navedenog pakovanja atoma u jednom sloju, postoji još jedan tip pakovanja koji nije tako gust kao prethodni, ali koji omogućava takođe dosta gusto slaganje slojeva. Slojevi atoma

<sup>a</sup> Pod gustinom pakovanja atoma se podrazumeva maksimalno ispunjenje prostora atomima bez njihove deformacije.

koji su pakovani na ovaj način su dati na slici 2.16. Jedinična ćelija koja odgovara ovom tipu slaganja slojeva je prostorno centrirana kocka, sa atomima koji su smešteni u rogljevima kocke, i atomom u preseku prostornih dijagonala (slika 2.13.b). Gustina pakovanja kod ovog tipa prostorne kristalne rešetke iznosi 0,68.



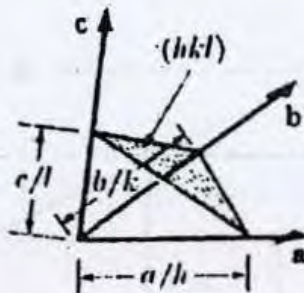
Slika 2.16. Slaganje slojeva kod prostorno centrirane kubne rešetke.<sup>57</sup>

### 2.5.1.2. Kristalne ravni

Razmatranje strukture galvanskih prevlaka je nemoguće bez poznavanja orijentacije kristalnih ravni u prostoru. Orijehtacija ravni u kristalnoj rešetki se definiše pomoću Milerovih indeksa. Milerovi indeksi predstavljaju recipročne vrednosti dužine odsečaka na kristalografskim osama. Na primer, ako su Milerovi indeksi neke ravni označeni simbolom  $(hkl)$ , onda ta ravan na kristalografskim osama pravi odsečke  $1/h$ ,  $1/k$  i  $1/l$ , ili ako su dužine kristalografskih osa  $a$ ,  $b$  i  $c$ , tada ravan  $(hkl)$  pravi odsečke  $a/h$ ,  $b/k$  i  $c/l$  (slika 2.17). U slučaju kada je ravan paralelna sa nekom od osa (seče je u beskonačnosti), uzima se da je Milerov indeks za tu osu 0. Ako ravan seče kristalografsku osu na njenom negativnom delu, odgovarajući Milerov indeks je negativan, što se označava znakom “-“ iznad tog Milerovog indeksa (na primer,  $(\bar{h}kl)$ ).

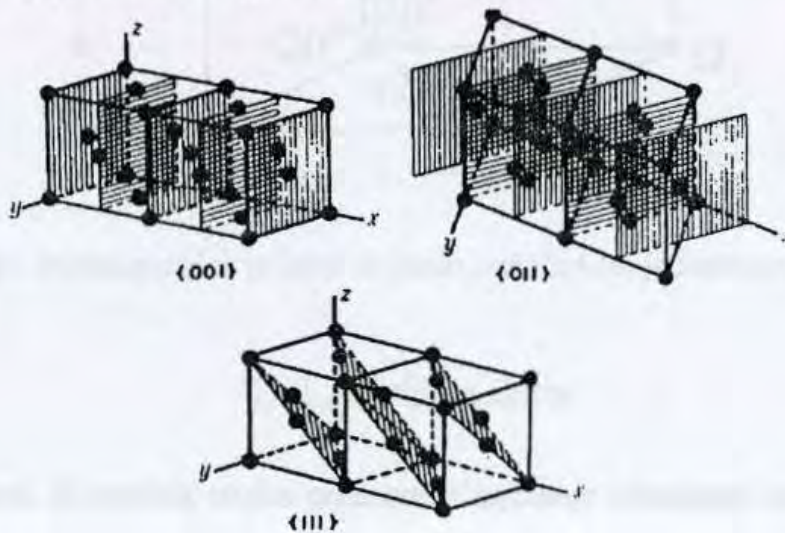
Međusobno paralelne ravni imaju identične Milerove indekse. Tako su ravni  $(333)$ ,  $(222)$  i  $(111)$  međusobno paralelne i označene su samo indeksom  $(111)$ , čime su obuhvaćene i ravni  $(222)$  i  $(333)$ . U celini, u kristalnoj rešetki, paralelno bilo kojoj ravni, postoji veliki broj ravni koje se nalaze na međusobno jednakom rastojanju, a jedna od njih prolazi i kroz koordinatni početak. Prema usvojenoj konvenciji, Milerovi indeksi  $(hkl)$  odnose se na jednu od pomenutih ravni, koja je najbliža koordinatnom početku.

U opštem slučaju kristal poseduje niz ekvivalentnih ravni, pošto je njegova struktura periodičnog karaktera. Tako na primer kod kubnog kristalnog sistema svih šest pljosni su uzajamno ekvivalentne što znači da između njih nema nikakve fizičke razlike. Ako se počeci koordinatnog sistema postave u šest proizvoljnih rogljeva kocke dobijamo simbole  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(001)$ ,  $(00\bar{1})$  za šest ekvivalentnih ravni. Familija ekvivalentnih ravni označava se velikom zagradom, u koju se stavlja simbol jedne ravni. Na taj način familija gore navedenih ravni može da se prikaže simbolom  $\{100\}$ .



Slika 2.17. Definisane položaja kristalne ravni u prostoru pomoću odsečaka na trima koordinatnim osama.<sup>58</sup>

Na slici 2.18 su date tri najvažnije ravni površinski centrirane kubne rešetke. Osenčena polja ili ravni predstavljaju familije odgovarajućih ravni.

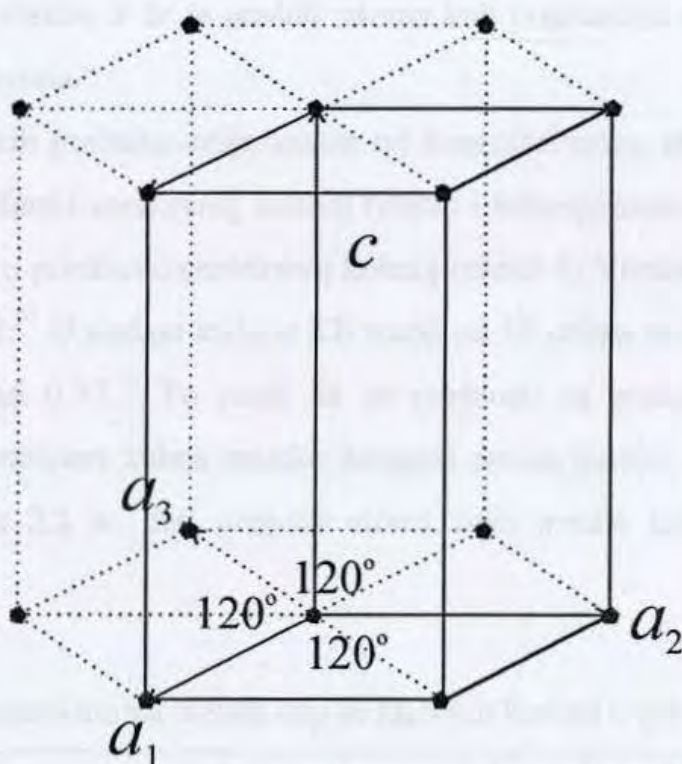


Slika 2.18. Najvažnije ravni površinski centrirane kubne rešetke.<sup>55</sup>

Nešto komplikovaniji sistem indeksiranja ravni se koristi kod heksagonalnog kristalnog sistema. Jedinična ćelija dovoljna za opis heksagonalne kristalne rešetke je prizma u čijoj osnovi je romb definisan vektorima  $a$  i  $b$  i uglom između njih od  $120^\circ$  i vektorom  $c$  normalnim na vektore  $a$  i



$b$ , koji je jednak visini jedinične ćelije (slika 2.13.g). Ovako definisana jedinična ćelija je jednaka trećini heksagonalne prizme (slika 2.14). Heksagonalna prizma sa jasno označenom jediničnom ćelijom je data i na slici 2.19. Osnova te prizme je definisana vektorima  $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$ , a cela prizma i osom  $c$ . Zato, za indeksiranje ravni se koriste četiri Milerova indeksa označena simbolima  $(hkil)$ . Međutim, analizom slike 2.19 se vidi da vektor  $a_3$ , a samim tim i indeks  $i$  nije nezavisan, već je sa indeksima  $h$  i  $k$  povezan relacijom  $h + k = -i$ . Pošto je indeks  $i$  određen indeksima  $h$  i  $k$ , to se često i izostavlja u označavanju ravni heksagonalne kristalne rešetke. U tom slučaju, ravni se označavaju simbolom  $(hkl)$ .



Slika 2.19. Heksagonalna prizma sa jasno označenom jediničnom ćelijom.<sup>58</sup>

### 2.5.1.3. Veličina atoma

Veličina atoma, ili prečnik atoma predstavlja najmanje rastojanje između centara atoma u kristalu čistog metala.<sup>58</sup> Ove vrednosti za tri najznačajnije strukture su date sledećim formulama:

-za prostorno centriranu kubnu rešetku (PROST-C-K)

$$2r = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

-za površinski centriranu kubnu rešetku (POV-C-K)

$$2r = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

-za heksagonalno gusto pakovanu rešetku

a) između atoma u bazalnoj ravni

$$2r = a$$

b) između atoma u bazalnoj ravni i atoma u sloju iznad i ispod

$$2r = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

gde su  $a$  i  $c$  konstante rešetke, a  $2r$  je prečnik atoma koji predstavlja rastojanje između centara atoma u kristalu čistog metala.

Vrednosti atomskih prečnika čelije zavise od koordinacionog broja (KB). Koordinacioni brojevi za atome u površinski centriranoj kubnoj rešetki i heksagonalno gusto pakovanoj rešetki iznose 12, dok za atome u prostorno centriranoj kubnoj rešetki 8. Vrednosti atomskih prečnika su tablično date za  $KB = 12$ .<sup>57</sup> U slučaju kada je KB manji od 12 uzima se korekcionni faktor, koji za metale sa  $KB = 8$  iznosi 0,97.<sup>57</sup> To znači da se vrednosti za prečnike atoma za metale sa strukturom prostorno centrirane kubne rešetke dobijene prema gornjoj jednačini moraju podeliti faktorom 0,97. U tabeli 2.2 su dati prečnici atoma onih metala koji se najčešće koriste u galvanskoj tehnici.

Tabela 2.2. Prečnici atoma metala koji se najčešće koriste u galvanskoj tehnici.

metal	srebro	bakar	nikal	hrom	cink
prečnik atoma, nm	0,288	0,256	0,248	0,256	0,274

### 2.5.2. Ispitivanje strukture kristala

Za ispitivanje strukture kristalnih supstanci, a samim tim i galvanskih prevlaka, koriste se različite tehnike koje obuhvataju mikroskopska ispitivanja (daju informacije o stanju površine), i rentgensko-difrakcionu analizu (daje informacije ne samo o stanju površine već i o osobinama unutar strukture).

Rentgensko-difrakcione metode (od kojih su najznačajnije metoda rotacije kristala, metoda praha i Laue metoda) se zasnivaju na Bragg-ovom zakonu koji se odnosi na difrakciju X-zraka pri njihovom prolazu kroz kristal.

Na slici 2.20 je prikazana difrakcija monohromatskih X-zraka pri njihovom prolazu kroz kristal.<sup>56</sup>  $A$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  predstavljaju ravni u kristalu koje sadrže jone, atome ili molekule od kojih je izgrađen kristal. Rastojanje između ovih ravni je  $d$ . Na ove ravni pada snop paralelnih X-zraka  $G_1$ ,  $G_2$  i  $G_3$ , pri čemu upadni ugao ima vrednost  $\theta_x$ . Neki X-zraci biće reflektovani sa površine kristala, pri čemu je ugao refleksije jednak upadnom uglu  $\theta_x$ . Deo X-zraka biva apsorbovan, dok drugi bivaju reflektovani od površine  $A$ , zatim od površine  $A_1$ , od površine  $A_2$  itd. Zrak  $G_1$  reflektuje se delimično u tački  $O_1$  duž pravca  $OE$ . Zrak  $G_2$  se delimično reflektuje u tački  $O_1$ , a potom ponovo u tački  $C$ . Da bi se zrak  $G_2$  pojavio u tački  $O$ , on mora da pređe duži put nego zrak  $G_1$ . Ako je razlika između ova dva puta tačno jednaka celom umnošku talasne dužine X-zraka oba zraka  $G_1$  i  $G_2$  biće u fazi u tački  $O$ , tj. pojačaće se intenzitet reflektovanog zraka. Ako dva zraka nisu u fazi, doći će do slabljenja intenziteta reflektovanog zraka u tački  $O$ . Uslov za maksimum intenziteta reflektovanog zraka može se izraziti jednačinom:

$$G_2CO - G_1O = n\lambda \quad (2.12)$$

U jednačini (2.12)  $\lambda$  označava talasnu dužinu X-zraka, a  $n$  je ceo broj i može da ima vrednosti 1, 2, 3 itd. Ovaj broj dobio je naziv red refleksije. Sa slike 2.20 vidi se da duži  $OB$  i  $OD$  predstavljaju vertikale na duž  $G_2D$  i ravan  $A_2$ . Sa slike 2.20 sledi da je  $CO = CD$ , pa sledi da je  $G_2CO = G_2D$ . Pošto je  $G_1O = G_2B$ , sledi da je:

$$G_2CO - G_1O = G_2D - G_2B = BD \quad (2.13)$$

Iz jednačina (2.12) i (2.13) sledi da je:

$$BD = n\lambda \quad (2.14)$$

Ugao  $BOD$  je jednak upadnom uglu  $\theta_x$ , pa važi jednakost:

$$\sin \theta_x = BD / OD \quad (2.15)$$

Iz jednačine (2.15) sledi da je:

$$BD = OD \sin \theta_x \quad (2.16)$$

ili pošto je  $OD$  jednako  $2d$

$$BD = 2d \sin \theta_x \quad (2.17)$$

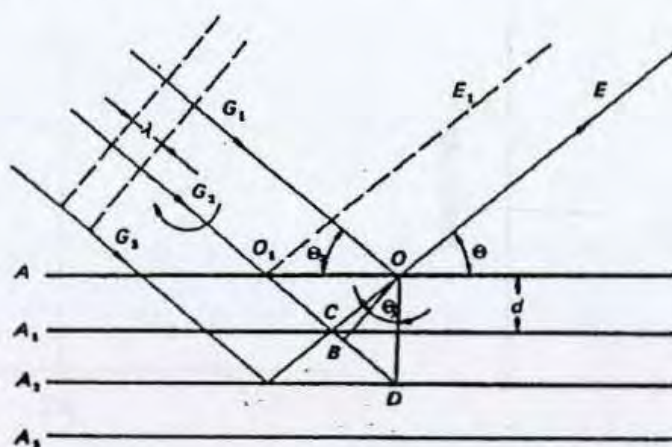
Kombinovanjem jednačina (2.14) i (2.17) dobija se izraz:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_x \quad (2.18)$$

Jednačina (2.18) predstavlja Bragg-ov zakon koji je od velikog značaja za ispitivanje unutrašnje građe kristala. Prema ovom zakonu, X-zraci određene talasne dužine biće reflektovani

sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom  $\theta_x$ . Pri datoj talasnoj dužini X-zraka doći će do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima upadnih zrakova.

Međutim, samo će u idealnom slučaju doći do refleksije tačno pri upadnom uglu  $\theta_x$ . U realnom slučaju, do refleksije će doći i pri nešto većim i pri nešto manjim uglovima od  $\theta_x$ , pri čemu je intenzitet refleksije najveći pri uglu  $\theta_x$  i postepeno se smanjuje do 0.



Slika 2.20. Difrakcija X-zraka u kristalu.<sup>56</sup>

U zavisnosti od korišćene tehnike, rezultati rentgensko-difrakcione analize se prikazuju na različite načine. Kada se koristi metoda praha (koja se koristi i za ispitivanje polikristalnih struktura),<sup>58</sup> rezultati se prikazuju kao zavisnost intenziteta difraktovanog zračenja od ugla  $2\theta_x$ . Upravo ova zavisnost je data na slici 2.21 za idealan slučaj kada do refleksije dolazi tačno pri upadnom uglu  $\theta_x$  (slika 2.21.a) i za realan slučaj kada do refleksije dolazi i pri nešto različitim uglovima od  $\theta_x$  (slika 2.21.b).

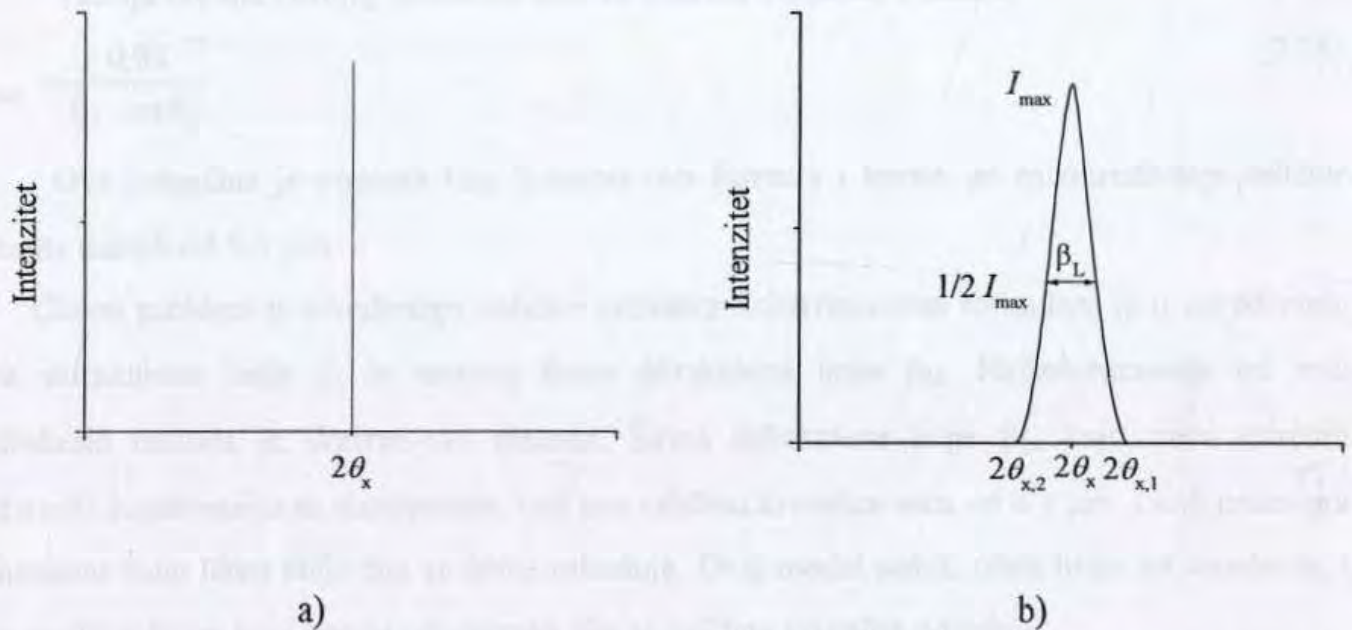
Navedena rentgensko-difrakciona metoda se koristi za određivanje veličine kristalita i preferencijalne orijentacije galvanskih prevlaka.

#### 2.5.2.1. Veličina kristalita

U prethodnom poglavlju je izneto da je veličinu kristalita galvanskih prevlaka i drugih kristalnih supstanci moguće odrediti iz zavisnosti intenziteta difraktovanog ili reflektovanog snopa X-zraka od ugla  $2\theta_x$ . Određivanje veličine kristalita po ovoj metodi se zasniva na merenju širine difrakcione linije na polovini njenog maksimalnog intenziteta (slika 2.21.b).<sup>58</sup> Za grubu procenu

širine difrakcione linije (označene simbolom  $\beta_L$  i izražene u radijanima, slika 2.21.b) uzima se polovina razlike između dva ekstremna ugla pri kojima su intenziteti 0, uz pretpostavku da je difrakciona linija oblika trougla.

$$\beta_L = \frac{1}{2}(2\theta_{x,1} - 2\theta_{x,2}) = \theta_{x,1} - \theta_{x,2} \quad (2.19)$$



Slika 2.21. Zavisnost intenziteta difraktovanog zračenja -  $2\theta_x$ : a) idealan slučaj; b) realan slučaj.<sup>58</sup>

Za uglove  $\theta_{x,1}$  i  $\theta_{x,2}$ , Bragg-ov zakon, uzimajući debljinu cele galvanske prevlake, a ne samo rastojanje između susednih ravni se može napisati u obliku:

$$2 d_{krist} \sin \theta_{x,1} = (n + 1) \lambda \quad (2.20)$$

$$2 d_{krist} \sin \theta_{x,2} = (n - 1) \lambda \quad (2.21)$$

gde je  $d_{krist}$  veličina kristalita.

Razlika jednačina (2.20) i (2.21) daje

$$d_{krist} (\sin \theta_{x,1} - \sin \theta_{x,2}) = \lambda \quad (2.22)$$

ili

$$2 d_{krist} \cos[(\theta_{x,1} + \theta_{x,2})/2] \sin[(\theta_{x,1} - \theta_{x,2})/2] = \lambda \quad (2.23)$$

Uglovi  $\theta_{x,1}$  i  $\theta_{x,2}$  su veoma bliski uglu  $\theta_x$ , ili su jednaki njemu, tako da se mogu primeniti sledeće aproksimacije:

$$\theta_{x,1} + \theta_{x,2} = 2\theta_x \quad (2.24)$$

i

$$\sin[(\theta_{x,1} - \theta_{x,2})/2] = (\theta_{x,1} - \theta_{x,2})/2 \quad (2.25)$$

Prema tome,

$$[2 d_{\text{krist}} (\theta_{x,1} - \theta_{x,2}) \cos \theta_x] / 2 = \lambda \quad (2.26)$$

i

$$d_{\text{krist}} = \lambda / (\beta_L \cos \theta_x) \quad (2.27)$$

Tačnija obrada gornjeg problema daje za veličinu kristalita vrednost

$$d_{\text{krist}} = \frac{0,9\lambda}{\beta_L \cos \theta_x} \quad (2.28)$$

Ova jednačina je poznata kao Scherrer-ova formula i koristi se za određivanje veličine kristalita manjih od  $0,1 \mu\text{m}$ .

Glavni problem u određivanju veličine kristalita Scherrer-ovom formulom je u određivanju širine difrakcione linije  $\beta_L$  iz merene širine difrakcione linije  $\beta_M$ . Najjednostavnija od svih predloženih metoda je Warren-ova metoda. Širina difrakcione linije  $\beta_L$ , koju treba odrediti predstavlja kombinaciju sa standardom, koji ima veličinu kristalita veću od  $0,1 \mu\text{m}$ , i koji proizvodi difrakcionu liniju blizu linije čija se širina određuje. Ovaj model sadrži oštre linije od standarda, i linije merljive širine koje potiču od uzoraka čija se veličina kristalita određuje.

Ako je  $\beta_s$  izmerena širina na polovini maksimuma difrakcione linije koja potiče od standarda, tada će tražena širina  $\beta_L$  biti data izrazom:

$$\beta_L^2 = \beta_M^2 - \beta_s^2$$

Postoje i druge metode za određivanje širine linije  $\beta_L$  iz merene širine  $\beta_M$ . U poređenju sa Warren-ovom metodom, one su donekle tačnije i приметно komplikovanije. Zasnivaju se na Furrie-ovoj analizi difrakcionih linija čija se širina određuje i standarda.

Za određivanje veličine kristalita analizom širine difrakcionih linija, neophodne su refleksije sa bar dva reda  $hkl$ . Međutim, u mnogim praktičnim slučajevima, javlja se ili samo jedna refleksija, ili postoje viši redovi refleksija čije širine ne mogu da budu merene pouzdano. U takvim slučajevima, razvijene su aproksimativne metode koje omogućavaju procenu ove veličine samo na osnovu jedne refleksije.<sup>59</sup>

Za brzu procenu efektivne veličine kristalita koristi se Langford-ova metoda.<sup>60, 61</sup> Ona se zasniva na pretpostavci da profil difrakcionih linija može da bude predstavljen kao konvolucija Košijeve (Cauchy-eve) i Gausove (Gaussian-ove) funkcije, odnosno Voit (Voigt-ovom) funkcijom.<sup>62</sup> Košijeva (C) i Gausova (G) komponenta integrisane širine (integrisan intenzitet difrakcione linije podeljen maksimalnim intenzitetom, tj. intenzitetom pika) eksperimentalnih (M) i

instrumentalnih profila, tj. standarda (s) mogu da budu određene ili grafički, iz tabele,<sup>60</sup> ili iz empirijske formule.<sup>61</sup>

Pod pretpostavkom da se radi o Košijevom tipu, integrisane širine čistih difrakcionih profila (f), mogu da budu izračunate iz sledećeg izraza:

$$\beta_c^f = \beta_c^M - \beta_c^s, \text{ gde su}$$

$\beta_c^f$ ,  $\beta_c^M$ ,  $\beta_c^s$  odgovarajuće integrisane širine.

Tada, srednja veličina kristalita može da bude izračunata na sledeći način:

$$d_{\text{krist}} = \frac{0,9\lambda}{\beta_c^f \cos \theta_x} \quad (2.29)$$

### 2.5.2.2. Pojam preferencijalne orijentacije

Svaki kristalit u materijalu ima kristalografsku orijentaciju koja je različita od kristalografske orijentacije susednih kristalita. Posmatrajući materijal kao celinu, kristaliti mogu da budu ili slučajno orijentisani, ili da teže, u većem ili manjem stepenu, nekoj određenoj orijentaciji ili orijentacijama. U poslednjem slučaju, radi se o preferencijalnoj orijentaciji ili teksturi.<sup>58</sup>

Prema tome, preferencijalna orijentacija kristala bi predstavljala svaku orijentaciju koja nije slučajna, odnosno svaku orijentaciju kod koje je većina kristalita orijentisana u određenom kristalografskom pravcu ili ravni.

Preferencijalna orijentacija nije samo karakteristika metalurških i elektrometalurških proizvoda, već je karakteristična i za stene, keramiku, prirodne i veštačke polimerne materijale i od velike je industrijske važnosti. Od vrste, kao i od stepena iste zavise makroskopske osobine materijala. Neke od tih osobina mogu da budu korisne, a neke ne, što zavisi od primene datog materijala.

Preferencijalna orijentacija je posledica ili preferencijalne nukleacije ili preferencijalnog rasta. Pri preferencijalnoj nukleaciji, većina kristalita počinje da raste isto orijentisana i ova preferencijalna orijentacija se zadržava i tokom rasta. U drugom slučaju, nukleacija je slučajna i do preferencijalne orijentacije će doći tokom rasta.

### 2.5.3. Preferencijalna orijentacija pri elektrohemijском taloženju metala

Poznato je da na samom početku taloženja talog prati strukturu podloge (epitaksijalni rast). Sa porastom debljine taloga uticaj podloge postaje manje značajan, i orijentacija taloga je tada rezultat sastava kupatila i radnih uslova. Uticaj podloge na orijentaciju taloga prestaje već pri debljini od 0,10  $\mu\text{m}$  pri taloženju na polikristalnim podlogama i pri znatno manjoj debljini pri taloženju na monokristalnim podlogama.<sup>53</sup> U prisustvu različitih dodataka (dodataka za sjaj, poravnavanje ili nečistoća u kupatilu), najčešće dolazi do promene preferencijalne orijentacije taloga. Promena preferencijalne orijentacije je uslovljena različitim brzinama rasta pojedinih kristalnih ravni, koja je pojačana preferencijalnom adsorpcijom dodataka i nečistoća.<sup>4, 63</sup>

Preferencijalna orijentacija elektrohemijски istaloženih kristala je rezultat velikog broja promenljivih, koje uključuju vrstu elektrodnog materijala (tj. da li se radi o podlozi koja je ista kao i metal koji se taloži, ili ne), sastava kupatila i radnih uslova (temperature, gustine struje, mešanja).<sup>4, 63</sup>

U talozima sa izrazitom preferencijalnom orijentacijom, kristaliti taloga su tako orijentisani da je dati pravac rasta kristala normalan na površinu elektrode, i prema tome, paralelan pravcu toka struje i pravcu porasta debljine taloga. Međutim, samo će u idealnom slučaju svi kristaliti biti usmereni u istom pravcu. U realnom slučaju, samo je većina kristalita orijentisana u odgovarajućem pravcu, dok su ostali slučajno orijentisani. Zato, može se govoriti samo o stepenu preferencijalne orijentacije.<sup>63</sup>

Uticaj raznih dodataka (uključujući i nečistoće) na preferencijalnu orijentaciju taloga je predmet mnogih istraživanja.<sup>9, 64-69</sup> Mackinnon i saradnici<sup>9, 65-68</sup> su sprovedi opsežna istraživanja o uticaju nečistoća i različitih dodataka na elektrohemijско taloženje cinka iz industrijskih kiselih sulfatnih kupatila i bakra iz sulfatnih kupatila.<sup>69</sup>

Uticaj 15 elemenata,<sup>9</sup> prisutnih kao primese u industrijskom sulfatnom kupatilu cinka je okarakterisan na bazi dobijene preferencijalne orijentacije taloga i morfologije.

Dobijena morfologija je okarakterisana uglom koji kristaliti cinka zaklapaju sa aluminijumskom katodom i povezana sa preferencijalnom orijentacijom taloga. Rezultati istraživanja su dati u tabeli 2.3.

Takođe, u radu je ispitano uzajamno dejstvo datih primesa i tutkala. Rezultati istraživanja su pokazali da prisustvo kombinacije tutkala i odgovarajuće primese dovodi do promene



preferencijalne orijentacije taloga cinka u odnosu na preferencijalne orijentacije dobijene samo sa tutkalom ili datom primesom.

Tabela 2.3. Morfologija taloga cinka sa odgovarajućim orijentacijama.

primeše u kupatilu	tip morfologije	ugao između kristalita cinka i aluminijumske katode	preferencijalna orijentacija
Sb, Se, Te, As(V), Bi, Sn	bazalni	0°-30°	[002], [103], [105]
bez primeša i sa Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As(III), Cd, In	srednji	30° – 70°	[114], [112], [102]
Pb, Tl, mala koncentracija tutkala	trouglasti	70°	[101]
konc. tutkala > 30 mg/l, Pb + tutkalo	vertikalni	70° – 90°	[100][110]

#### 2.5.4. Struktura sjajnih galvanskih prevlaka

##### 2.5.4.1. Uvodne napomene

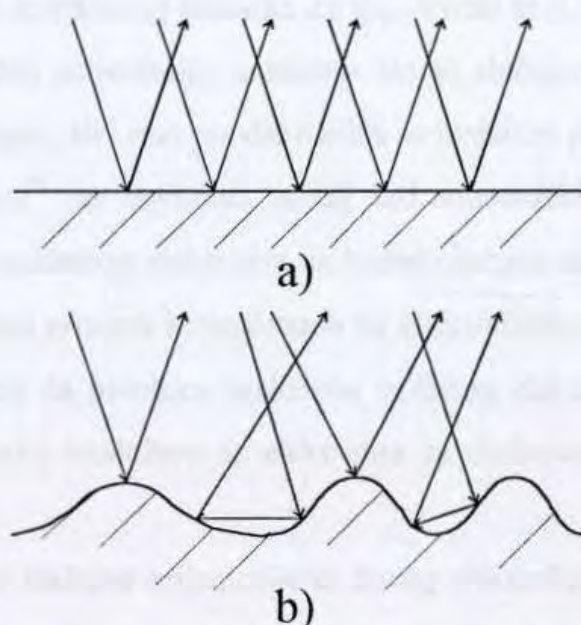
Na osnovu do sada iznetog, može se pretpostaviti da će sjaj galvanskih prevlaka zavistiti od: karaktera mikroreljefa površine, orijentacije kristala (pravca ose teksture), stepena orijentacije (stepen savršenstva teksture) kao i dimenzije kristala.

Uticao mikroreljefa površine ilustrovan je na slici 2.22. Sa idealno glatke površine (slika 2.22.a) svetlost se odbija kao od ogledala dajući površini sjajni izgled; sa grube površine (slika 2.22.b) svetlost se disperzno odbija i površina nema sjaja. Na sličan način utiče i orijentacija kristala. Ako su pljosni kristala orijentisane paralelno površini osnove, kao na slici 2.23.a, svetlost će se od njih odbijati kao na slici 2.22.a i talog će biti utoliko sjajniji ukoliko veći udeo površine ima datu orijentaciju. Jasno je da će sjaj prevlake biti veći što se stepen orijentacije približava idealnom. Ako su zrna drugačije orijentisana, kao na slici 2.23.b, talog će biti manje gladak i svetlost će se odbijati disperzno, kao na slici 2.22.b.

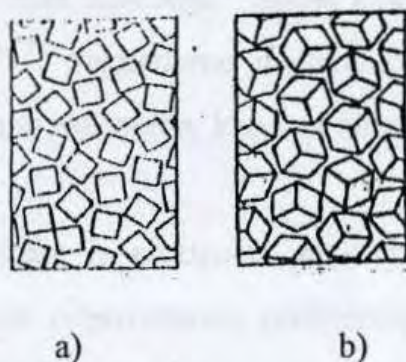
Obično se smatra da se sjajni talozi dobijaju kada se sastoje od veoma malih kristala čije dimenzije ne prelaze dužinu najkraćih talasa vidljive svetlosti. Međutim, ako i ovako mali kristali

nisu dovoljno gusto upakovani, prevlaka nema sjaja. Takođe, i krupnozrni, povoljno orijentisan i gusto pakovan talog može da ima visoki sjaj.

Granični slučaj rasta kristala čija je gornja pljosan paralelna površini podloge je slojeviti rast. U ovom slučaju je moguće očekivati najbolju refleksiju ukoliko je prevlaka dovoljno glatka.



Slika 2.22. Shematski prikaz odbijanja svetlosti od: a) idealno glatke; b) grube površine.<sup>53</sup>



Slika 2.23. Shematski prikaz pljosni kristala: a) paralelno površini osnove; b) slučajna orijentacija.<sup>53</sup>

#### 2.5.4.2. Pregled literature o strukturnim karakteristikama sjajnih galvanskih prevlaka

Clark i Simonsen<sup>70</sup> su ispitujući rentgensko-difrakcionom tehnikom veliki broj prevlaka nikla, došli do zaključka da ne postoji određena veza između preferencijalne orijentacije sjajnih prevlaka nikla i njihovog sjaja. Takođe, istom tehnikom su pokazali da su veličine kristalita od kojih su izgrađene mat i polusjajne prevlake nikla bile istog reda veličine kao i veličine kristalita

sjajnih prevlaka nikla. Time su među prvima potvrdili pretpostavku da je mala veličina zrna potreban, ali ne i dovoljan uslov za sjaj, jer nisu samo sitnozrni talozi sjajni.

U svom istraživanju strukture elektrohemijski taloženih prevlaka nikla, Denise i Leidheiser<sup>20</sup> su takođe pokazali odsustvo direktne veze između stepena ili tipa preferencijalne orijentacije i sjaja površine. Stepem i vrsta preferencijalne orijentacije sjajnih prevlaka nikla menjali su se u zavisnosti od vrste korišćenog dodatka za sjaj. Veliki broj ogledalski sjajnih prevlaka nikla nije pokazao preferencijalnu orijentaciju, odnosno bio je slučajno orijentisan. Na drugoj strani, dobijene su i ogledalski sjajne, ali i mat prevlake nikla sa izrazitim preferencijalnim orijentacijama.

Velinov i saradnici<sup>71</sup> su ispitujući uticaj hidrodinamičkih uslova na taloženje sjajnih prevlaka cinka iz kiselog sulfatnog elektrolita sa komercijalnim dodacima za sjaj (označenih kao primarni inhibitori katodnog procesa i zasnovanih na etoksialkilfenolu sa 10 do 20 etoksi grupa i benzilidenacetonu) pokazali da prevlaka istaložena iz čistog elektrolita nije imala preferencijalnu orijentaciju, dok su prevlake istaložene iz elektrolita sa dodacima za sjaj imale preferencijalnu orijentaciju.

Taloženje prevlake slučajne orijentacije iz čistog elektrolita je objašnjeno povećanjem pH vrednosti prikatodnog sloja, tj. stvaranjem koloidnog cink hidroksida u prikatodnom sloju.<sup>71</sup> Prema Fischer-u, takva jedinjenja, koja su taložena u koloidnom obliku su poznata kao sekundarni inhibitori, ili autoinhibitori procesa taloženja.<sup>72</sup> Slična interpretacija razvoja teksture je bila data i za taloženje prevlaka nikla.<sup>73, 74</sup> Sekundarno inhibirajuće dejstvo i njegov uticaj na taloženje prevlaka cinka iz kiselih sulfatnih elektrolita, kao i na njihovu strukturu je fenomen koji je poznat i u hidrometalurgiji.<sup>75-77</sup>

Sjajne prevlake istaložene iz elektrolita sa dodacima za sjaj (primarnim inhibitorima katodnog procesa) su pokazale odgovarajuću preferencijalnu orijentaciju, i to u zavisnosti od hidrodinamičkih uslova, ili  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ili  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Glavni uzrok koji dovodi do promene u tipu teksture je pripisana kristalizacionoj prenapetosti.

Uticaj različitih faktora (gustine struje taloženja, dodataka i katodnog materijala) na formiranje teksture prevlaka cinka istaloženih iz kiselih hloridnih elektrolita su istražili Tomov i saradnici.<sup>78</sup> Oni su pokazali da su talozi dobijeni iz hloridnog kupatila bez dodataka (primarnih inhibitora katodnog procesa) bili slučajno orijentisani. Time je bila potvrđena hipoteza Velinova i saradnika<sup>71</sup>, postavljena za kisele sulfatne elektrolite o autoinhibiciji katodnog procesa prouzrokovanoj stvaranjem koloidnog cink hidroksida u prikatodnom sloju. Koloidni cink

hidroksid se koaguliše sa hloridnim jonima,<sup>75-77</sup> i zbog toga su hloridni joni nepogodni kao inhibitori katodnog procesa.

Prevlake dobijene sa odgovarajućim komercijalnim dodacima za sjaj (primarnim inhibitorima) su pokazale preferencijalnu orijentaciju, koja je, bez obzira na korišćeni katodni materijal (hladno valjani bakar, amorfna prevlaka Ni-P debljine 10-15  $\mu\text{m}$ , istaložene na mesingu i prevlaka nikla debljine 50  $\mu\text{m}$  istaložena takođe na mesingu) bila  $\langle 10\bar{1}0 \rangle + \langle 11\bar{2}0 \rangle$  ili samo  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Velinov i saradnici<sup>71</sup> su takođe pokazali da gustina struje taloženja nije uticala na preferencijalnu orijentaciju sjajnih prevlaka cinka.

Karakteristična struktura sjajnih prevlaka nije zapažena ni pri snimanju njihove površine elektronskim mikroskopom. Slike dobijene elektronskim mikroskopom pokazuju samo to da sjajne prevlake u većini slučajeva imaju viši stepen sitnozrnosti i kod njih je često jasno izražena vlaknasta struktura. Osim toga, pri postepenom porastu debljine sjajnih prevlaka, one brže dobijaju svoju sopstvenu strukturu, nego mat prevlake, tj. na sjajnim prevlakama brže prestaje uticaj strukture podsloja.

Dobijanje vlaknaste strukture sjajnih prevlaka cinka istaloženih iz cijanidnog elektrolita je objašnjeno jačom adsorpcijom dodataka za sjaj i osnovnih produkata katodne reakcije, koji nastaju u prikatodnom sloju usled istovremenog izdvajanja vodonika na određenim pljosnima kristala cinka. Takva selektivna adsorpcija izaziva preferencijalni rast kristala u pravcu normale u odnosu na površinu, tj. formiranje prevlake teksturnog tipa, orijentisanog u pravcu električnog polja.

Navedeni tip strukture sjajnih prevlaka nije jedini. Sjajne prevlake nekih metala imaju slojevitú strukturu čiji su slojevi raspoređeni paralelno osnovi. Tanki slojevi ove strukture za neke metale jasno se pokazuju čak i na pojedinačnim kristalima rasta. U tom smislu naročito se izdvajaju sjajne prevlake srebra dobijene iz azotno-kiselih a takođe i iz cijanidnih elektrolita.<sup>1</sup> Iako je mehanizam nastajanja takvih slojevitih struktura dosad nerazjašnjen, pretpostavlja se da one nastaju kao rezultat zajedničkog delovanja i ugradnje u prevlaku, dodataka za sjaj i visoko dispergovanih produkata, koji nastaju u prikatodnom sloju za vreme taloženja.

Naročito jasno izražene slojevite strukture sa slojevima paralelnim osnovi su karakteristične za sjajne prevlake metala pri čijem taloženju se u prikatodnom sloju lako formiraju i ugrađuju u talog koloidi koji se sastoje od osnovnih jedinjenja metala koji se taloži. U tom smislu najbolje karakteristike imaju sjajne prevlake metala podgrupe gvožđa, a posebno sjajne prevlake nikla.<sup>1</sup> Danas se sa sigurnošću može reći da slojevitú strukturu sa slojevima raspoređenim

paralelno osnovi imaju skoro sve sjajne prevlake nikla. Debljina slojeva zavisi od stepena sitnoznosti prevlake, i što je viši stepen sitnoznosti prevlake, to su slojevi tanji.

Lee i Ye<sup>79</sup> su pokušali da povežu mikrostrukturu mat prevlaka nikla istaloženih iz Vatovog kupatila i sjajnih prevlaka nikla sa njihovim preferencijalnim orijentacijama. Karakterističnu lamelarnu strukturu sjajnih prevlaka su pripisali periodičnoj adsorpciji organskih dodataka i povezali je sa cikličnim fluktuacijama temperature. Stepem i tip preferencijalne orijentacije prevlaka nikla iz Vatovog kupatila (mat prevlake) i sjajnih prevlaka zavise i od temperature i od gustine struje taloženja.

Karunakaran i Nayak<sup>80</sup> su SEM tehnikom ispitali strukturu sjajne prevlake nikla istaložene iz Vatovog kupatila sa natrijum benzen sulfonatom i akrilamidom kao dodacima za sjaj, i uporedili je sa strukturom mat prevlake istaložene iz Vatovog kupatila bez dodataka. Analizirajući SEM slike, Karunakaran i Nayak<sup>80</sup> su procenili da je hrapavost mat prevlake veća od talasne dužine vidljive svetlosti, i da zbog toga takva prevlaka rasejava svetlost sa svoje površine, što dovodi do njenog mat izgleda. Oni su, takođe, analizom SEM slike, procenili da mat prevlaka pokazuje preferencijalnu orijentaciju. SEM slika sjajne prevlake nikla je pokazala da je ona veoma glatka, bez vidljivih površinskih nepravilnosti i da ne poseduje preferencijalnu orijentaciju.

Weil i Paquin<sup>23</sup> su merenjem refleksije svetlosti pogodnom fotoćelijom sa prevlaka nikla istaloženih u prisustvu dodataka za sjaj i ispitivanjem njihove strukture elektronskim mikroskopom pokazali da se stepen ogledalske refleksije prevlake povećava sa porastom udela površine čija je hrapavost manja od  $0,150 \mu\text{m}$ . Ova vrednost je reda veličine talasne dužine vidljive svetlosti.<sup>55</sup>

Ispitane sjajne prevlake nikla nisu imale duboke granice između zrna, žlebove dublje od talasne dužine vidljive svetlosti i izbočine više od  $0,150 \mu\text{m}$  iznad arbitrarno usvojene ravni. Sem vrednosti od  $0,150 \mu\text{m}$  definisane su i druge vrednosti koje su reda veličine talasne dužine vidljive svetlosti.<sup>81</sup> Na osnovu linearne zavisnosti između količine reflektovane svetlosti i udela površine sa hrapavošću manjom od  $0,150 \mu\text{m}$  (sl.2.24), Weil i Paquin<sup>23</sup> su zaključili da sjaj zavisi od stepena u kome su strukturne komponente površine galvanskih prevlaka u jednoj ravni. Strukturne komponente galvanskih prevlaka su određene veličinom zrna i njihovom orijentacijom, stepenom preferencijalne orijentacije i ko-taloženjem nečistoća.

Granice između zrna, izbočine i udubljenja u prevlakama su mesta koja smanjuju udeo površine koja je sposobna da ogledalski reflektuje svetlost. Veličina zrna je važna jer se granice između velikih zrna javljaju kao žlebovi dublji od talasne dužine vidljive svetlosti. Istovremeno,

površine krupnozrnih taloga su relativno grube, sa kristalnim ravnima koje međusobno zaklapaju različite uglove. Mala je verovatnoća da ove kristalne ravni budu međusobno paralelne, što i objašnjava činjenicu da su krupnozrni talozi retko sjajni.



Slika 2.24. Veza između količine reflektovane svetlosti i udela površine sa hrapavošću manjom od 0,150 μm.<sup>23</sup>

Ranije je već izneto da nisu svi sitnozrni talozi istovremeno i sjajni. Talozii koji imaju spiralnu strukturu su mat, iako su neki od njih veoma sitnozrni. Površine kristala tih taloga nemaju reflektujuću ravan koja je paralelna površini. Na osnovu toga su Weil i Paquin<sup>23</sup> zaključili da je sjaj povezan sa orijentacijom kristala i da su sjajne samo prevlake koje imaju reflektujuću ravan koja je paralelna površini.

Veličina udubljenja između susednih zrna zavisi od njihove orijentacije.<sup>23</sup> Zato, logično je očekivati da su udubljenja između grupe isto orijentisanih kristalita relativno mala.

Na osnovu svojih istraživanja, Weil i Paquin<sup>23</sup> su zaključili da su prevlake sjajne ako su sitnozrne, sa udubljenjima između zrna koja su reda veličine talasne dužine vidljive svetlosti, ili krupnozrne, ali sa međusobno paralelnim kristalnim ravnima. Takođe, postoji i treća grupa prevlaka koje su ogledalski sjajne, a to su monokristalne prevlake.

Sličnu klasifikaciju metalnih prevlaka koje imaju sposobnost da ogledalski reflektuju svetlost sa svoje površine, dao je i Matulis.<sup>82</sup> Matulis je metalne površine koje imaju sposobnost ogledalske refleksije vidljive svetlosti podelio u četiri grupe:

1. prvi tip su površine formirane od jedne idealno glatke pljosni velikog monokristala koje imaju minimalnu količinu defekata,
2. drugi tip su polikristalne i amorfne površine galvanskih taloga čija su zrna ili agregati zrna, a isto tako i mikrohrapavost manji od talasnih dužina vidljive svetlosti,
3. treći tip su grublje polikristalne površine galvanskih taloga koje imaju zaobljene uglove i ivice kristalnih agregata bez oštih mikroizbočina i mikroudubljenja i
4. četvrti tip su polikristalne površine, obrazovane od krupnijih kristala u poređenju sa talasnim dužinama vidljive svetlosti; imaju jednu jako razvijenu pljosan, pretežno orijentisanu paralelno osnovi.

U poglavlju 2.7 je jednačinom (2.11) definisana ravn hrapavost za grublji dužine  $L$ .

$$R(L, \lambda) = [1/N \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2]^{1/2} \quad (2.11)$$

Vrednost  $R(L, \lambda)$  zavisi od dužine linije  $C_L$  sa hrapavost površi i vršenosti je promerljiva veličina. Ravn hrapavost površi, dužina  $L$ , je određena dužinom uzorka od površine uzorka, tj. odnosi se na vrhu individualnog uzorka je manje od ravn hrapavost površi koji određuju veći broj uzorka. Sa povećanjem dužine uzorka, ravn hrapavost se povećava do izvesne vrednosti, posle koje postaje konstantna. To se naziva u mnogim slučajevima sa dužinom promerljive dužine uzorka. Dužina uzorka pri kojoj hrapavost ulazi u zonu konstante označava se kao kritična dužina,  $L_c$ , dok se ravn hrapavost označava hrapavostu uzorka,  $R_c$ .

Ravn hrapavost konvuktih i bočno zupih površina se može predstaviti jednačinom (2.10),

$$R(L, \lambda) = C (\lambda/L)^{\alpha} \quad (2.10)$$

gde je  $\alpha$  eksponent hrapavosti ili statički eksponent,  $\beta$  eksponent rasta ili vršenosti eksponenta  $\alpha$  uzorka.

Funkcija  $R(L, \lambda)$  ima sledeće osobine:

$$R(L, \lambda) \sim L^{-\alpha} \text{ za } L \gg L_c$$

$$R(L, \lambda) \sim L^{\beta} \text{ za } L < L_c$$

## 2.6. Analiza elektrohemijski dobijenih taloga STM i AFM tehnikama

Kao što je u uvodu istaknuto, u poslednjoj dekadi prošlog veka, STM i AFM tehnike pokazale su se veoma pogodnim za ispitivanje taloga dobijenih elektrohemijskim putem.<sup>2, 26</sup> Prednost ovih tehnika u odnosu na klasične tehnike za ispitivanje metalnih taloga koje su do tada korišćene je u visokoj rezoluciji koja se postiže njihovom primenom, tj. moguće je ispitivanje submikronske topografije metalnih površina. Takođe, digitalne slike dobijene ovim tehnikama mogu lako da se analiziraju odgovarajućim softverskim paketom.

Koristeći odgovarajuće mogućnosti STM i AFM softvera, moguće je dobiti uvid u mehanizam elektrohemijskog taloženja metala. Uvid u mehanizam je moguć primenom metodologije koja se zasniva na merenju **rms** hrapavosti i određivanju njene zavisnosti od veličine posmatrane površine, a samim tim i od topografije površine. Primenom ove metodologije moguća je kvantitativna analiza rasta površine u toku elektrohemijskog taloženja.

U poglavlju 2.2 je jednačinom (2.1.b) definisana **rms** hrapavost za profil dužine  $L$ .

$$\xi(L, t) = [1/N \sum [h(x_i) - \langle h \rangle]^2]^{1/2} \quad (2.1.b)$$

Vrednost  $\xi(L, t)$  zavisi od dužine linije čija 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 (2.30),

$$\xi(L, t) = L^\alpha f(t/L^{\alpha/\beta}) \quad (2.30)$$

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 i vremena taloženja, odnosno vremena za koje je istaložena prevlaka određene debljine. Poređenjem eksperimentalno dobijenih eksponenata sa vrednostima dobijenim u različitim modelima dobija se uvid u mehanizam rasta kristala u zavisnosti od uslova taloženja i sastava elektrolita. Zato je neophodno da se ukratko opišu modeli rasta sa čijim se eksponentima eksperimentalno dobijeni upoređuju.

Razvijeni su brojni modeli za opisivanje mehanizma rasta površine i predviđanje vrednosti eksponenata hrapavosti i rasta.<sup>83-85</sup> Model slučajnog taloženja (the random deposition model; RD) opisuje čestice koje se kreću duž linearnih trajektorija, što rezultuje u taloženju bez lateralnog rasta. Model predviđa da su  $\alpha = 0$  i  $\beta = 0,5$ . Model balističkog taloženja (the ballistic deposition model; BD) je sličan modelu slučajnog taloženja s tim da dopušta i lateralni rast.<sup>86</sup> Za dve dimenzije, ( $d$ ) = 2, ovaj model predviđa  $\alpha \sim 0,5$  i  $\beta \sim 1/3$ . Razvijeno je i nekoliko modifikovanih modela slučajnog (RD) i balističkog (BD) taloženja. Family<sup>87</sup> je ispitao uticaj površinske difuzije u modelu slučajnog taloženja i za ( $d$ ) = 2 predvideo  $\alpha \sim 0,5$  i  $\beta \sim 0,25$ .

Isto tako, razvijen je model balističkog taloženja koji uključuje i relaksaciju površine.<sup>88, 89</sup> Uvođenje relaksacije površine u model dovodi do manjih vrednosti eksponenta rasta. Za ( $d$ ) = 3, ovaj model predviđa  $\alpha = 0,36$  i  $\beta = 0,22$ . Takođe je bio ispitan uticaj ograničavajuće razlike visine između susednih stubaca u jediničnoj ćeliji u modelu balističkog taloženja.<sup>90</sup> Za ( $d$ ) = 1-5, dobijene su vrednosti  $\alpha = 2/(2 + d)$  i  $\beta = 1/(1 + d)$ . Drugim rečima, za ( $d$ ) = 3,  $\alpha = 0,4$  i  $\beta = 0,25$ .

Sem gore pomenutih modela rasta koji razmatraju mikroskopske procese, postoji i nekoliko jednačina koje su izvedene da bi se objasnio fenomen rasta površine.<sup>85</sup> Najjednostavnija od njih je jednačina stohastičkog hrapavljenja,<sup>85</sup>

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \eta(r, t) \quad (2.31)$$

u kojoj  $\eta(r, t)$  definiše proces slučajnog taloženja. U ovom slučaju, parametri imaju sledeće vrednosti  $\alpha = 0$  i  $\beta = 0,5$ . Edwards i Wilkinson<sup>91</sup> su upotrebili Lengvinovu jednačinu

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v\nabla^2 h + \eta(r, t) \quad (2.32)$$

u kojoj član  $v\nabla^2 h$  definiše eroziju izbočina i popunjavanje udubljenja u procesu taloženja. Rešenje ove jednačine (saopštene kao EW model) daje sledeće vrednosti parametra:  $\alpha = (3 - d)/2$  i  $\beta = (3 -$

$d)/4$ . Za  $(d) = 3$  sledi  $\alpha = \beta = 0$ . Model ne razmatra lateralni rast i pripada grupi modela koji opisuje modifikovan model slučajnog taloženja.<sup>87</sup>

Da bi objasnili lateralni rast, Kardar i saradnici<sup>92</sup> su generalizovali Lengvinovu jednačinu na sledeći način,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \lambda |\nabla h|^2 + \eta(r, t) \quad (2.33)$$

gde je nelinearni član  $\lambda |\nabla h|^2$  dodat da bi objasnili lateralni rast. Za  $(d) = 3$ , rešenje ove jednačine (saopštene kao KPZ model) predviđa  $\alpha = 0,39$  i  $\beta = 0,25$ .<sup>93</sup> Vrednosti eksponenata su veoma bliski vrednostima u modifikovanim modelima balističkog taloženja opisanim ranije.<sup>88-90</sup> KPZ model predstavlja drugu grupu koja dobro opisuje model i modifikovane modele balističkog taloženja.

Razvijen je i model koji razmatra proces površinske difuzije kao primarni proces rasta.<sup>94</sup> Prema ovom modelu, čestice difunduju po površini i postaju stacionarne na mestima gde formiraju maksimalni broj veza. Sledeća jednačina je bila izvedena:

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto \nabla^4 h + \eta(r, t) \quad (2.34)$$

gde  $\nabla^4 h$  predstavlja član koji definiše kretanje čestica pod uticajem razlika u površinskom hemijskom potencijalu. Jednačina (poznata kao Wolf-Villain model i kasnije saopštena kao WV model) daje  $\alpha = (5 - d)/2$  i  $\beta = (5 - d)/8$ . Za  $(d) = 3$ ,  $\alpha = 1$  i  $\beta = 0,25$ . Modifikovana verzija je kasnije uvedena da bi se objasnilo prisustvo stepenica na površini taloga.<sup>95</sup> Parametri modifikovanog modela koji se označava i kao "WV + step flow" model su  $\alpha = 2/3$  i  $\beta = 0,2$  za  $(d) = 3$ .

Površinska difuzija definisana WV modelom se razlikuje od relaksacije površine definisane modifikovanim modelom slučajnog taloženja<sup>87</sup> i EW modelom.<sup>91</sup>

Parametri opisanih modela su sumirani u tabeli 2.4. Na prvi pogled, izuzev stohastičkog modela, ostali modeli predviđaju male vrednosti eksponenta  $\beta$ . Na drugoj strani, vrednosti  $\alpha$  se nalaze u relativno širokom opsegu vrednosti.

Tabela 2.4. Vrednosti parametara za različite modele rasta metalnih prevlaka.

Modeli	$d$ dimenzionalnost	$\alpha$	$\beta$	Reference
RD, model slučajnog taloženja	3	0	0,5	83,84
BD, model balističkog taloženja	2	0,5	1/3	86
RD-površinska difuzija	2	0,5	0,25	87
BD-relaksacija površine	3	0,36	0,22	88,89
BD-ograničena razlika visina	1-5	$2/(2+d)$	$1/(1+d)$	90
<i>Continuum jednačine</i>				
Stohastičko hrapavljenje	3	0	0,5	85
EW		$(3 - d) / 2$	$(3 - d) / 4$	91
KPZ	3	0,39	0,25	92,93
WV (ili model površinske difuzije)		$(5 - d) / 2$	$(5 - d) / 8$	94
WV + step flow (ili model površinske difuzije + rast na stepenicama površine)	3	2/3	0,2	95

### 2.6.1. Analiza elektrohemijski dobijenih taloga

Schmidt i saradnici<sup>96</sup> su ispitali taloge bakra dobijene pri gustini struje  $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  iz kiselih sulfatnih rastvora bez dodataka, sa dodatkom benzotriazola i sa tioureom. Za talog bakra dobijen iz kiselog rastvora bez dodataka dobili su  $\alpha = 0,91$  i  $\beta = 0,11$  i predložili da rast bakra sledi model površinske difuzije, iako je eksponent rasta bio manji od vrednosti koju ovaj model predviđa ( $\beta = 0,25$ ). Zbog manje vrednosti eksponenta rasta od teorijski predviđene, predložili su da proces rasta nije kontrolisan samo površinskom difuzijom.

Za talog bakra sa benzotriazolom dobili su parametre  $\alpha = 0,40$  i  $\beta = 0,23$  i predložili da taloženje bakra sa benzotriazolom sledi KPZ model. Prema KPZ modelu, dominantan proces rasta nije površinska difuzija koja je u ovom slučaju inhibirana adsorbovanim molekulima aditiva.

Za talog bakra sa tioureom, Schmidt i saradnici<sup>96</sup> su dobili  $\alpha = 0,77$  i  $\beta = 0,36$  i predložili da taloženje bakra u prisustvu tiouree sledi model površinske difuzije i taloženja na stepenicama rasta. Ovaj mehanizam su predložili i Holzle i saradnici<sup>97</sup> za početne stupnjeve nukleacije bakra u prisustvu tiouree. Relativno veliki eksponent rasta od 0,36 (koji je veoma blizak stohastičkoj granici ( $\beta = 0,50$ )) i koji je veći od teorijski predviđenog za ovaj model ( $\beta = 0,20$ ) se može

objasniti uticajem tiouree na taloženje bakra, tj. da do nukleacije bakra u prisustvu tiouree dolazi na granici između dva relativno ravna sloja bakra.

Dakle, eksponenti hrapavosti taloga sa tioureom ( $\alpha = 0,77$ ) i benzotriazolom ( $\alpha = 0,40$ ) ukazuju da je stepen inhibicije površinske difuzije veći pri taloženju sa benzotriazolom nego pri taloženju sa tioureom.

Leung i saradnici<sup>98</sup> su ispitali uticaj benzotriazola i većeg broja derivata benzotriazola na proces taloženja bakra. Za talog bakra sa benzotriazolom, Leung i saradnici<sup>98</sup> su dobili  $\alpha = 0,26$  i  $\beta = 0,090-0,60$  i predložili da rast bakra sledi KPZ model, prema kome, kao što je ranije istaknuto, dominantan proces rasta nije površinska difuzija, već difuzija adatomska do "lokalnih udubljenja" i lateralni rast bakra, što dovodi do efekta poravnavanja taloga. Za taloženje bakra sa 1-(metoksimetil)-1*H*-benzotriazolom ( $\alpha = 0,63$ ,  $\beta = 0,31-0,56$ ) i metil-1*H*-benzotriazolom ( $\alpha = 0,63$ ,  $\beta = 0,27$ ) predložili su model površinske difuzije i rasta na stepenicama površine. Ovaj model su predložili i za taloženje bakra iz elektrolita bez dodataka ( $\alpha = 0,74$ ,  $\beta = 0-0,32$ ), i na osnovu toga zaključili da ovi derivati benzotriazola nemaju veliki uticaj na taloženje bakra.

Mendez i saradnici<sup>99</sup> su za talog bakra iz elektrolita bez dodataka ( $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) dobili  $\alpha = 0,87$  i  $\beta = 0,63$  dok za talog u prisustvu derivata tiouree  $\alpha = 0,87$  i  $\beta = 0,24$  za dužine skale manje od veličine zrna i predložili da rast bakra sledi WV model. Za dužine skale veće od veličine zrna dobili su  $\alpha = \beta = 0$  i predložili rast koji sledi EW model.

Otero i saradnici<sup>29</sup> su ispitali taloženje bakra iz cijanidnih elektrolita. Za talog bakra istaložen iz cijanidnog elektrolita bez dodataka za sjaj na  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  dobijen je eksponent hrapavosti  $\alpha = 0,80$  do  $\log L_c = 3,3$ ; ( $L_c = 2000 \text{ nm}$ ), dok je isti eksponent za talog bakra istaložen sa natrijum didodecilsulfatom i natrijum selenitom  $\alpha = 0,60$  za  $L < L_c$  ( $L_c = 800 \text{ nm}$ ) i  $\alpha = 0,13$  za  $L > L_c$ . Vrednost eksponenta rasta za talog istaložen bez dodataka iznosi  $\beta > 0,63$  dok vrednost istog eksponenta za talog sa aditivima teži 0.

Za taloženje bakra iz kiselih elektrolita nestabilan režim rada koji je povezan sa  $\beta > 0,50$  pripisuje se prisustvu Laplasovog polja koje pomaže rast taloga bakra na izbočinama površine.<sup>99</sup> Talozenje bakra iz cijanidnog elektrolita je kontrolisan difuzijom kompleksa bakra iz dubine rastvora. Kada su izbočine formirane, vrhovi rastu brže od udubljenja što ima za posledicu da je eksponent rasta veći od 0,5. Slični efekti su posmatrani i pri taloženju bakra i nikla iz kiselih elektrolita.<sup>99, 100</sup>

EkspONENTI  $\alpha = 0,13$  i  $\beta > 0$  dobijeni za talog bakra istaložen iz cijanidnog elektrolita sa natrijum didodecilsulfatom i natrijum selenitom za  $L > L_c$  i deblje prevlake bakra su konzistentni sa predviđanjima EW modela. Vrednost  $\alpha = 0,60$  za  $L < L_c$  odgovara onim modelima koji predviđaju nelinearnu površinsku difuziju (tj. površinsku difuziju i rast na stepenicama taloga). Ovi modeli predviđaju eksponent rasta  $\beta = 0,20$  u početnoj fazi taloženja, što za ovaj talog nije dobijeno zbog toga što su verovatno razmatrane deblje prevlake bakra. U svakom slučaju, prisustvo aditiva pomaže rast stabilnih i glatkih površina inhibirajući rast velikih kristala. Pretpostavljeno je da se aditivi preferencijalno adsorbuju na izbočinama taloga što inhibira rast bakra na tim mestima favorizujući rast u udubljenjima, što dovodi do efekta poravnavanja površine.

Iwasaki i saradnici<sup>101</sup> su za talog bakra iz kiselog sulfatnog elektrolita sa sulfonijum-alkan-sulfonom dobili  $\alpha = 0,50$ . Iako je eksponent hrapavosti veći od uobičajeno saopštenog za KPZ model ( $\alpha = 0,40$ ), Iwasaki i saradnici<sup>101</sup> su istakli da rast bakra u prisustvu sulfonijum-alkan-sulfonata sledi KPZ model, ističući da vrednost  $\alpha = 0,40$  važi za  $(d) = 3$  (trodimenzionalni rast) i da je za  $(d) = 2$  (dvodimenzionalni rast)  $\alpha = 0,50$ . Kako se taloženje metala u prisustvu dodataka odvija najčešće po mehanizmu dvodimenzionalnog rasta, Iwasaki i saradnici<sup>101</sup> su istakli odlično slaganje između eksperimentalno dobijene vrednosti i vrednosti predviđene KPZ modelom.

Različite vrednosti eksponenata hrapavosti dobijene za prevlake bakra istaložene iz čistih sulfatnih elektrolita (uz ranije date, neophodno je dodati i eksponent hrapavosti koji su dobili Iwamoto i saradnici<sup>102</sup> ( $\alpha = 0,87$ )) su pripisane različitim sastavima elektrolita i uslovima taloženja.

I na kraju, neophodno je istaći da vrednost kritične dužine,  $L_c$ , pri kojoj hrapavost ulazi u zonu zasićenja ( $\xi_c$ ) zavisi od vrste ispitanog sistema. Taloženje iz elektrolita bez dodataka daje taloge sa najvećom hrapavošću zasićenja  $\xi_c$ . Taloženje iz elektrolita sa dodacima daje manje vrednosti i kritične dužine,  $L_c$ , i hrapavosti zasićenja,  $\xi_c$ . Manje vrednosti ovih parametara znače da su talozi glađi i homogeniji i da su talozi dobijeni iz elektrolita bez dodataka najhrapaviji.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. *Sastavi elektrolita i radni uslovi*

Srebro je hemijski taloženo na optičkom staklu reakcijom srebrnog ogledala, iz rastvora sledećih sastava:

- *rastvor A*: AgNO<sub>3</sub> - 5 g/l
- NH<sub>3</sub> (25%) - 10 - 12 ml/l
- KOH - 5 g/l

- *rastvor B*: 1,3 g glukoze je rastvoreno u 25 ml H<sub>2</sub>O i dodata je jedna kap koncentrovane HNO<sub>3</sub>. Rastvor je ostavljen da ključa 2,0 min. Ključali rastvor je ohlađen do sobne temperature i razblažen sa 25 ml etilalkohola.

U pehar od 100 ml prvo se sipa 10 ml *rastvora A*. Zatim se doda pločica optičkog stakla i 0,50 ml *rastvora B*. Dobijeni rastvor se zagreva na vodenom kupatilu 3,0 min. Za to vreme pločica optičkog stakla se prevuče slojem srebrnog ogledala.

Pločice elektrolitičkog bakra (hladno valjani bakar) su obrađene brušenjem i mehaničkim glačanjem na sledeći način: pločice su brušene hartijom za brušenje gradacije grit-220, 400, 500 i 600 i zatim glačane prahom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finoće 1,0 μm i 0,30 μm suspendovanim u destilovanoj vodi. Suspenzija je nanošena na filc.

Hartija za brušenje i filc su montirani na tocilo polir aparata tipa BUHLER ECOMAT III, pa je brušenje i glačanje izvođeno pritiskanjem uzoraka na hartiju ili na filc koji su se kružno obrtali konstantnom brzinom (struja na polir aparatu održavana je konstantnom od 1,0 mA).

Elektrohemijsko glačanje je vršeno na izbrušenim i mehanički uglačanim uzorcima elektrolitičkog bakra. Pre elektrohemijske obrade uzorci bakra su odmašćeni rastvorom NaOH. Katode su bile od elektrolitičkog bakra. Pločice bakra su elektrohemijski glačane iz rastvora sledećeg sastava:

- 1 deo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,71 \text{ g cm}^{-3}$ )
- 2 dela etilalkohola (95 %)

Proces je vođen u ćeliji otvorenog tipa, u trajanju od 3,0 min. Napon na ćeliji je iznosio 4 V.

Elektrohemijsko taloženje bakra je vršeno iz kupatila sledećih sastava:

1.  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (elektrolit "A")
2.  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ g L}^{-1}$  dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonska kiselina (elektrolit "B")
3.  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ g L}^{-1}$  tiourea (elektrolit "C")
4.  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ g L}^{-1}$  tiourea +  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonska kiselina (elektrolit "D")
5.  $240 \text{ g L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,124 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} + 1,0 \text{ g L}^{-1}$  modifikovan poliglikol etar (Lutron HF 1) +  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  polietilen glikol  $M_n = 6000$  (PEG 6000) +  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  3-merkpto alkan sulfonat (elektrolit "E").

Prevlake bakra, debljine  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , su taložene galvanostatski, na elektrodama od elektrolitičkog bakra, iz elektrolita pod rednim brojem 1, 2, 3 i 4, sa gustinom struje  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ogledi su urađeni na sobnoj temperaturi, sa mešanjem elektrolita, u ćeliji otvorenog tipa. Anode su bile od elektrolitičkog bakra.

Prevlaka bakra debljine  $25 \text{ }\mu\text{m}$  je taložena galvanostatski iz elektrolita pod rednim brojem 1, na prevlaci sjajnog nikla debljine  $15 \text{ }\mu\text{m}$  (istaložene iz komercijanog kupatila na bakarnoj elektrodi), pri gustini struje  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Talozenje je izvršeno na sobnoj temperaturi, sa mešanjem elektrolita u ćeliji otvorenog tipa. Anode su bile od elektrolitičkog bakra. Prevlaka bakra debljine  $20 \text{ }\mu\text{m}$  je istaložena pod istim uslovima i iz elektrolita 3, ali sa gustinom struje  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Prevlake bakra, debljine  $20$  i  $25 \text{ }\mu\text{m}$  su taložene galvanostatski iz elektrolita pod rednim brojem 5, na prevlaci sjajnog nikla debljine  $15 \text{ }\mu\text{m}$  (istaložene iz komercijanog kupatila na bakarnoj elektrodi), pri gustini struje  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Talozenja su izvršena na sobnoj temperaturi, sa mešanjem elektrolita u ćeliji otvorenog tipa. Anode su bile od elektrolitičkog bakra.

Elektrohemijsko taloženje cinka je vršeno iz elektrolita:  $300 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ g L}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} + 15 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} + 30 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 3,0 \text{ g L}^{-1}$  dekstrin +  $2,8 \text{ mL L}^{-1}$  salicil aldehyd.

Prevlake cinka su taložene galvanostatski, na elektrodama od elektrolitičkog bakra, sa gustinom struje  $j = 130 \text{ mA cm}^{-2}$ . Taloženja su izvršena na temperaturi  $30,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , na elektrodama od elektrolitičkog bakra, sa mešanjem elektrolita u ćeliji otvorenog tipa. Anode su bile od čistog cinka. Debljine prevlaka su bile 20, 25, 40 i 60  $\mu\text{m}$ .

Za pripremu rastvora su korišćene hemikalije p.a. čistoće i dva puta destilovana voda. Radne elektrode od elektrolitičkog bakra su bile pripremljene na sledeći način:

- a) hemijsko odmašćivanje (alkalni rastvor na bazi hidroksida i karbonata, na  $70,0 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- b) ispiranje
- c) nagrivanje kiselinom (vodeni rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na  $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- d) ispiranje.

Elektrohemijsko glačanje mehanički glačanih površina bakra i taloženja prevlaka bakra i cinka su izvršena korišćenjem ispravljača UNIS RLU 01-30/10.

### 3.2. Tehnike eksperimentalnog rada

#### 3.2.1. Merenje refleksije svetlosti sa metalnih površina

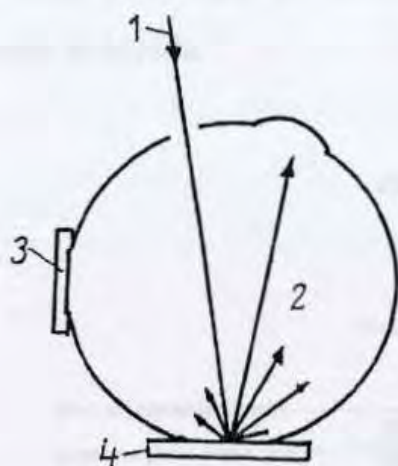
Refleksija svetlosti sa površine srebrnog ogledala, glačanih površina bakra i galvanskih prevlaka bakra i cinka je merena pomoću spektrofotometra BECKMAN UV 5240. To je reflektujući spektrofotometar za merenje količine reflektovane svetlosti sa površine neprozirnog uzorka u vidljivoj oblasti (390-730) nm, u odnosu na refleksiju sa belog etalona ("idealni difuzor",  $\text{BaSO}_4$ ) osvetljenog pod istim uslovima. Osnovna karakteristika reflektujućeg spektrofotometra je njegova optička shema, odnosno ugao pod kojim se osvetljava površina i ugao snimanja reflektovane svetlosti. U tom smislu postoje četiri vrste optičkih shema.<sup>103</sup> Za merenje refleksije svetlosti u ovom radu je korišćen spektrofotometar sa geometrijom merenja (optičkom shemom) 0/d. Optička shema 0/d znači da se površina čija se refleksija određuje osvetljava normalno (tj. pod uglom  $0^\circ \pm 10^\circ$  u odnosu na normalu na površinu uzorka), a merenje se vrši difuzno sa integracionom sferom. Optička shema ovog tipa je pokazana na slici 3.1.

Ovaj tip spektrofotometra daje dve krive zavisnosti stepena refleksije od talasne dužine vidljive svetlosti: krivu zavisnosti ukupno reflektovane svetlosti i krivu zavisnosti difuzno



reflektovane svetlosti od talasne dužine. Razlika ove dve krive (ukupno-difuzno) predstavlja ogledalski reflektovanu svetlost koja je parametar za procenu sjaja metalne površine.<sup>104</sup>

Refleksija svetlosti je merena i spektrofotometrom Mallinckrodt 4230 Wesel. Površine uzoraka se osvetljavaju pod uglom  $5^\circ$  i  $30^\circ$  u odnosu na normalu na površinu. Ovaj spektrofotometar meri količinu ogledalski reflektovane svetlosti, tj. količinu svetlosti reflektovanu pod uglom koji je jednak upadnom uglu, u odnosu na ogledalo kao etalon, za koje je količina ogledalski reflektovane svetlosti 100 %.



- 1-upadni zrak (izvor svetlosti),
- 2-reflektujući zrak,
- 3-merni uređaj,
- 4-uzorak za merenje.

Slika 3.1. Optička shema reflektujućeg spektrofotometra sa geometrijom merenja 0/d.

### 3.2.2. Rentgensko-difrakciona analiza

Rentgensko-difrakciona analiza ispitivanih površina je urađena na rentgenskom difraktometru SIMENS D 500 sa  $\text{CuK}_\alpha$  koji radi na 35 kV i 20 mA. Uređaj je snabdeven filterom od nikla, ima kontinualan skan sa korakom od  $0,02^\circ 2\theta_x$  i vremenom merenja jedan sekund po koraku. Teorijska osnova na kojoj se zasniva data analiza je data u poglavlju 2.5.2.

### 3.2.3. Tehnika skenirajuće tunelske mikroskopije (STM)

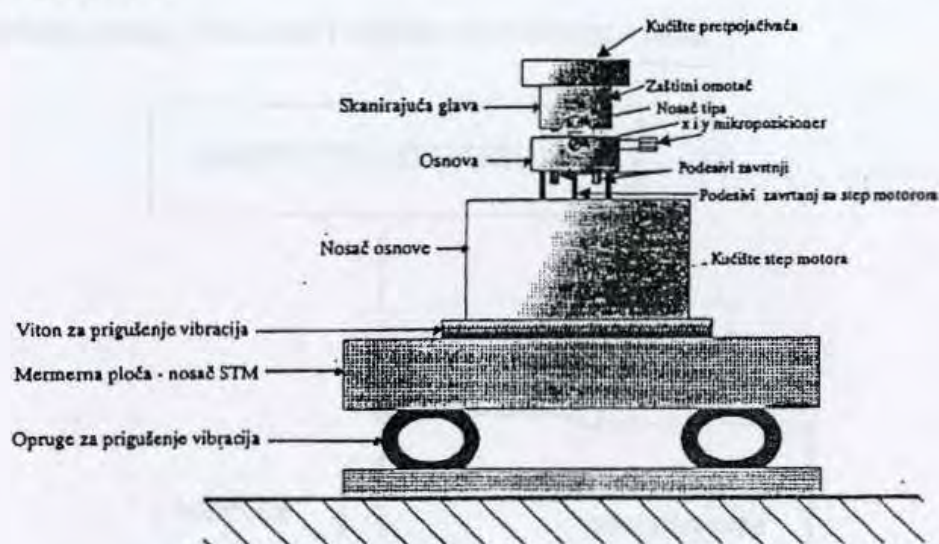
Strukturne karakteristike metalnih površina su ispitane skenirajućim tunelskim mikroskopom (STM) NANOSCOPE III; DIGITAL INSTRUMENTS.

STM je uređaj visoke rezolucije koja se približava 0,1 nm u lateralnoj dimenziji i  $10^{-2}$  nm u vertikalnom pravcu.

Fizički, STM se sastoji od glave, u kojoj se nalazi piezoelektrični skener, osnove na koju se postavlja uzorak i podnožja na koje su postavljeni osnova i glava (slika 3.2). STM je direktno povezan sa digitalnim kontrolnim sistemom.

Na slici 3.3 se vidi shema rada STM-a.

Osnovni princip rada STM-a se sastoji u nastajanju tunelirajuće struje između dve provodne elektrode na različitim potencijalima, koje su odvojene nekim izolatorom, koji formira barijeru za prelazak elektrona sa jedne na drugu. Struja koja nastaje prelaskom elektrona zavisi od rastojanja između elektroda.



Slika 3.2. Shematski prikaz STM-a sa sastavnim delovima.

Kod STM-a barijera je vakuumska šupljina, približne širine 1 nm, dovoljno tanka da dođe do tuneliranja elektrona. Zavisnost tunelirajuće struje od rastojanja je tako velika da STM-u daje jedinstvenu rezoluciju: nekoliko desetih delova nanometra dodatnog smanjenja rastojanja dovodi do povećanja tunelirajuće struje za faktor 10. Jedna od elektroda se oblikuje u oštar šiljak, a drugu predstavljaju vrlo mali delovi površine uzorka. Mogućnost kontrole širine barijere i lateralne pozicije šiljka, postignuta je montiranjem šiljka na nosač koji se sastoji od piezoelektričnih keramičkih elemenata. Konstantan napon  $V_t$  koji može biti od nekoliko mV do nekoliko V, se koristi za uspostavljanje potencijalne razlike između šiljka i uzorka. Kontrolna jedinica reguliše z-piezo pokretač pomoću struje od nekoliko stotina pA do nekoliko nA, koja je stabilna i može se podešavati. Svaka promena u struji biće korigovana sa povratnim signalom na piezo pokretač, koji će pozicionirati tip na konstantan strujni nivo.

Veličina povratnog signala zavisi direktno od topografije površine. Primenjujući odgovarajuće naponske rampe na x i y piezo pokretač, šiljak će skenirati po površini prateći njenu konturu.

NANOSCOPE III STM može da radi u dva moda: u konstantnom strujnom modu i konstantnom visinskom modu (slika 3.4). Konstantan strujni mod se obično koristi pri snimanju STM slika sa atomskom rezolucijom, dok se konstantni visinski mod koristi za hrapave površine.

U konstantnom strujnom modu napon (širina barijere) je fiksiran i povratna sprega reguliše struju podešavajući rastojanje između šiljka i uzorka. Kompjuter generiše x i y skan i simultano snima signal povratne sprega, čime meri lokalnu površinsku visinu.

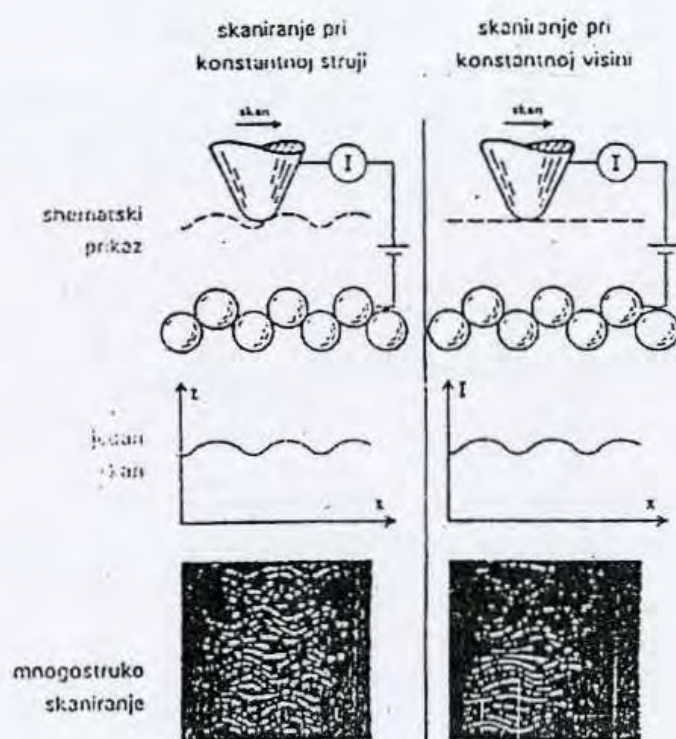


Slika 3.3. Shematski prikaz rada STM-a.

U konstantnom visinskom modu šiljak skanjuje po površini bez podešavanja njegove visine. Na ovaj način se postiže velika brzina skanovanja. Pri radu u ovom modu treba voditi računa o rastojanju između šiljka i uzorka: ako je grubost veća nego rastojanje između uzorka i šiljka (0,5 – 1,0 nm) dolazi do sudara šiljka i uzorka. Povratnom spregom se meri konstantna srednja udaljenost šiljka od uzorka. Informacije o površinskoj strukturi dobijaju se preko struje, a direktna merenja visinske razlike nisu više moguća.

STM NANOSCOPE III se sastoji od tri glavne komponente: mikroskopa, kontrolera i kompjuterskog dela.

Mikroskop se sastoji od glave, osnove i nosača osnove (slika 3.2). Glava kontroliše trodimenzionalno kretanje šiljka. Kretanje se vrši preko skenirajuće piezoelektrične keramike montirane u zaštitnoj kutiji. Nosač šiljka je postavljen na kraju keramike. Napravljen je od cevčice od nerđajućeg čelika unutrašnjeg prečnika 0,3 cm, tako da u nju može da uđe šiljak debljine 0,25 cm. Na vrhu skenirajuće glave nalazi se pretpojačivač koji je smešten u odgovarajuće kućište (slika 3.2).



Slika 3.4. Shematski prikaz dobijanja slike skenirajućom tunelskom mikroskopijom.

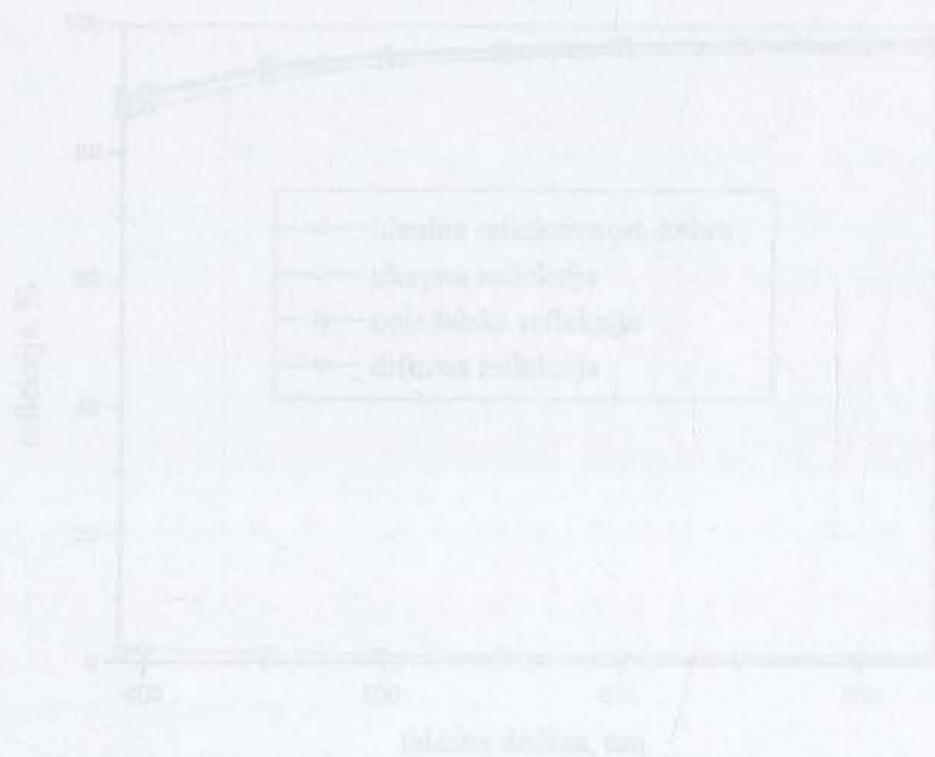
U ovom radu, STM slike su dobijene u konstantnom strujnom modu, korišćenjem volframove zašiljene elektrode elektrohemijski obrađene u 1,0 M KOH. Napon tuneliranja je iznosio od 20,0 mV do 26,0 mV za površine bakra, 16,2 mV do 17,5 mV za srebrno ogledalo i 100 mV do 110 mV za prevlake cinka. Struja tuneliranja je iznosila od 7,0 nA do 8,8 nA za površine bakra, 7,8 nA do 9,0 nA za srebrno ogledalo i 11 nA do 13 nA za prevlake cinka.

Površinska hrapavost koja se može dobiti sa STM slika je zavisna od veličine skana<sup>105</sup> i za veće veličine skana se približava konstantnoj vrednosti. U ovom slučaju, analizirane su STM slike dobijene za veličine skana u zoni zasićenja, odnosno u zoni u kojoj hrapavost ne zavisi od veličine skana. Stepenn razvijenosti površine je određivan sa površine (880 x 880) nm (zona zasićenja).

Linijnska rms hrapavost je merena sa površine (880 x 880) nm za različite položaje linija na površini. Za različite dužine  $L$ , STM softver daje vrednosti linijske hrapavosti, određuje se zavisnost  $\log[\xi, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$ , iz koje se određuje eksponent hrapavosti,  $\alpha$ , hrapavost zasićenja  $\xi_c$  i kritična dužina pri kojoj dolazi do zasićenja,  $L_c$ .

Na slici 4.1 je prikazana kriva zavisnosti stepena blagodne refleksivnosti (ukupne, ogledalske i difuzne refleksije) i krive zavisnosti stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije površine srebrnog ogledala u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti.

Sa slike 4.1 se vidi da je refleksivna svojstva srebrnog ogledala uglavnom ogledalska refleksija i da je stepen difuzne refleksije na ovoj površini zanemarljivo mali (do 2,5%). Takođe, sa iste slike se vidi da je stepen ogledalske refleksije mnogo bliži idealnoj refleksivnosti srebra.



Slika 4.1. Zavisnost stepena blagodne refleksivnosti srebra i stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije srebrnog ogledala u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti.

Na slici 4.2 su prikazane 3D (tridimenzionalna) STM slike površine srebrnog ogledala, 7 to površine (200 x 200) nm za talasnu dužinu 4.2  $\mu\text{m}$  i (200 x 200) nm za talasnu dužinu 4.2  $\mu\text{m}$ .

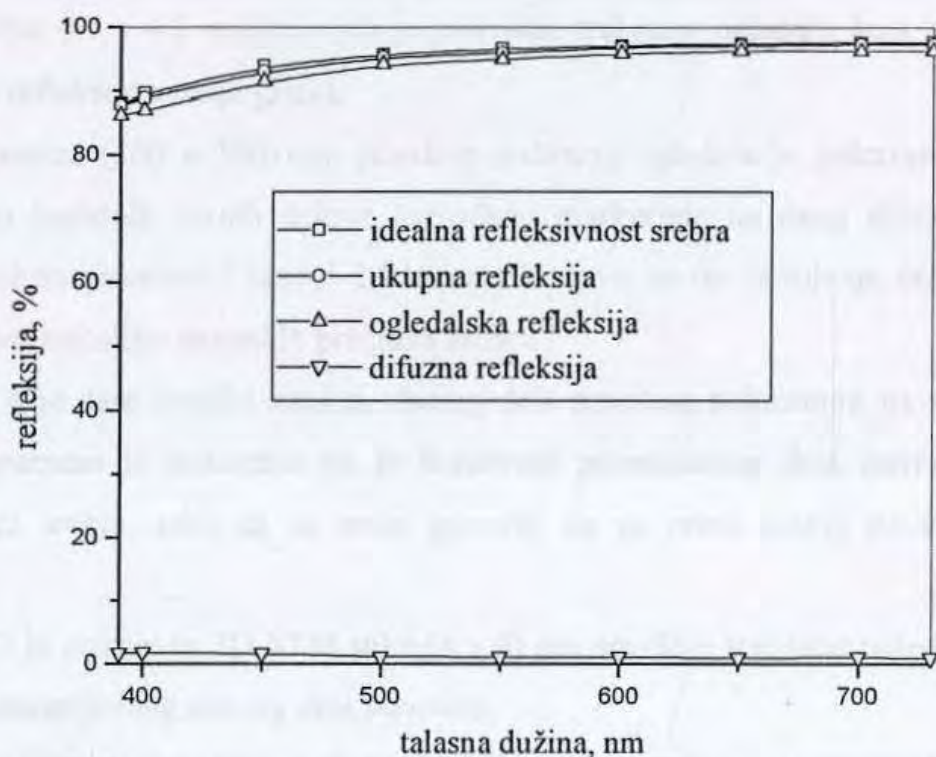
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Rezultati

#### 4.1.1. Strukturne karakteristike srebrnog ogledala

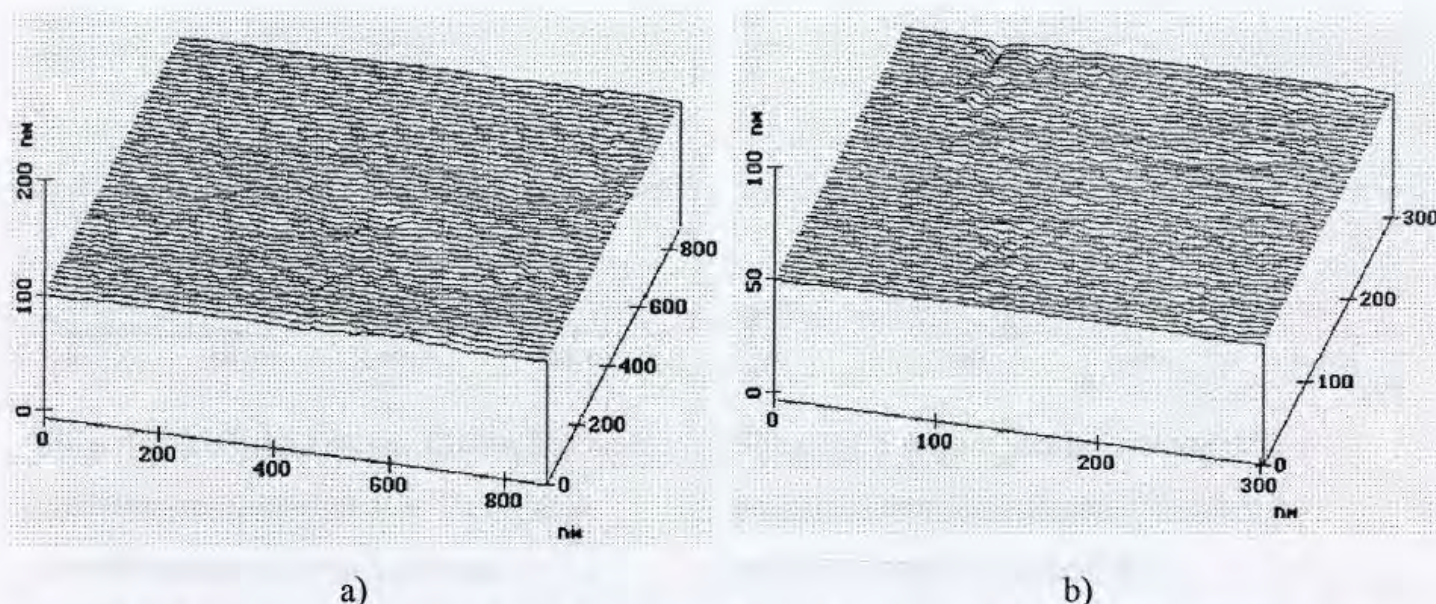
Na slici 4.1 je pokazana kriva zavisnosti stepena idealne (teorijske) reflektivnosti srebra<sup>106</sup> i krive zavisnosti stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije površine srebrnog ogledala u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti.

Sa slike 4.1 se vidi da je refleksija svetlosti sa površine srebrnog ogledala uglavnom ogledalska refleksija i da je stepen difuzne refleksije sa ove površine veoma mali (do 2 %). Takođe, sa iste slike se vidi da je stepen ogledalske refleksije veoma blizak idealnoj reflektivnosti srebra.



Slika 4.1. Zavisnost stepena idealne refleksivnosti srebra i stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije srebrnog ogledala u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti.

Na slici 4.2 su prikazane 3D (trodimenzionalne) STM slike površine srebrnog ogledala, i to površine (880 x 880) nm na slici 4.2.a i (300 x 300) nm na slici 4.2.b.



Slika 4.2. 3 D (trodimenzionalne) STM slike površine srebrnog ogledala: a) (880 x 880) nm; b) (300 x 300) nm.

Analiza slika 4.1 i 4.2 pokazuje da je površina srebrnog ogledala koja pokazuje visok stepen ogledalske refleksije veoma glatka.

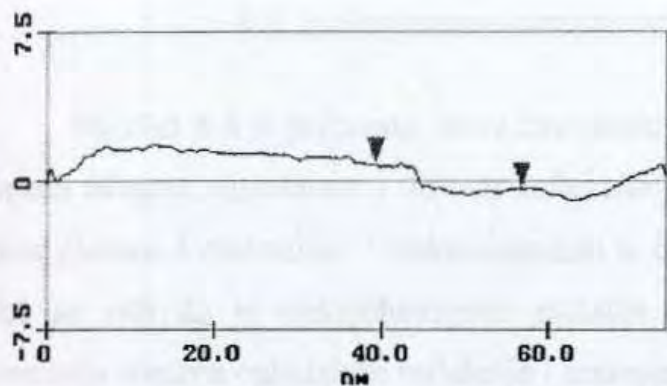
Linijska analiza (300 x 300) nm površine srebrnog ogledala je prikazana na slici 4.3. Rastojanje između susednih ravnih delova (označeno markerima na datoj slici) je izračunato STM potprogramskim paketom i iznosi 1,246 nm. Uočava se da rastojanje između susednih ravnih delova iznosi nekoliko atomskih prečnika srebra.<sup>b</sup>

Na slici 4.4 je data linijska analiza ravnog dela površine pokazanog na slici 4.3. STM računarskim programom je pokazano da je hrapavost posmatranog dela površine manja od atomskog prečnika srebra, tako da se može govoriti da su ravni delovi površine glatki na atomskom nivou.

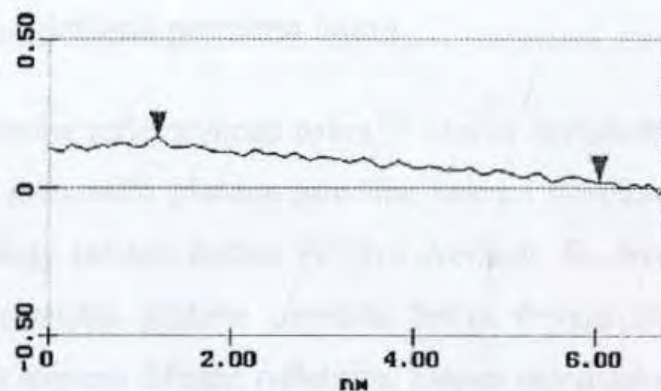
Na slici 4.5 je prikazana 3D STM slika (4 x 4) nm površine srebrnog ogledala, sa koje se vidi atomska uređenost jednog ravnog dela površine.

Stepen razvijenosti površine, koji predstavlja odnos realne i geometrijske površine je određen STM softverom i iznosi  $3,2 \pm 0,2$  % sa površine (880 x 880) nm.

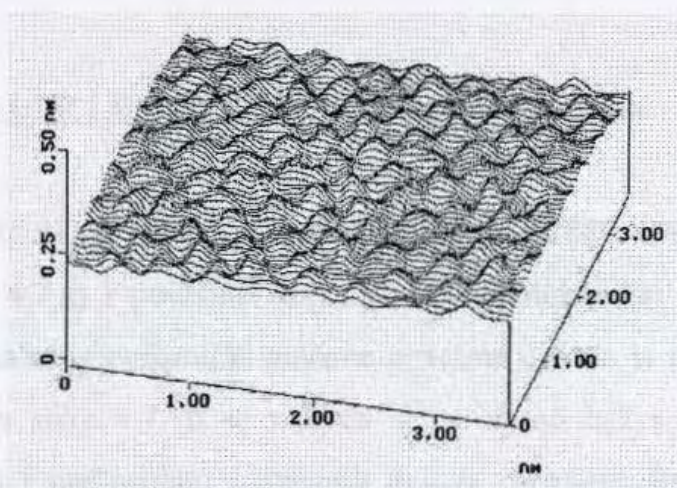
<sup>b</sup> Prečnik atoma srebra iznosi 0,288 nm, i može se izračunati prema jednačini za prečnik atoma za površinski centriranu kubnu rešetku (vidi poglavlje 2.5.1.3.).



Slika 4.3. Linijska analiza (300 x 300) nm površine srebrnog ogledala. Rastojanje između markera iznosi 1,246 nm.



Slika 4.4. Linijska analiza ravnog dela površine srebrnog ogledala. Hrapavost posmatranog dela: 0,0050 nm.



Slika 4.5. 3 D STM slika (4 x 4) nm površine srebrnog ogledala.



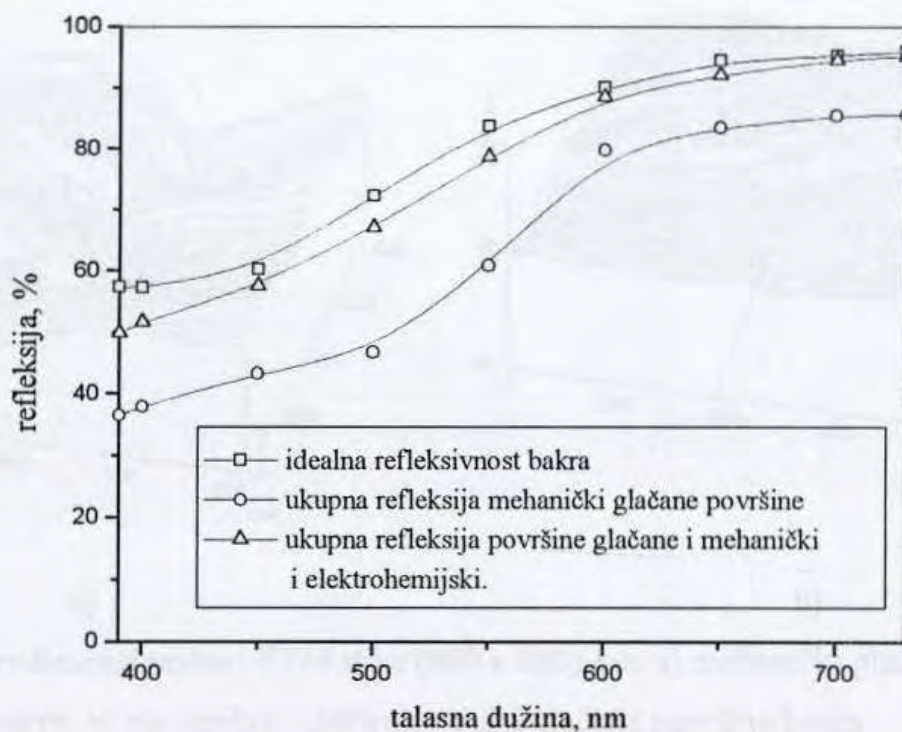
#### 4.1.2. Strukturne karakteristike glačanih površina bakra

Na slici 4.6 je prikazana kriva zavisnosti idealne reflektivnosti bakra<sup>106</sup> i krive zavisnosti stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije sa mehanički glačane površine bakra i površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti. Sa date slike se vidi da je elektrohemijsko glačanje mehanički glačane površine bakra dovelo do povećanja stepena ogledalske refleksije i smanjenja stepena difuzne refleksije. Stepenn ogledalske refleksije ove površine je približno za 15-20 % veći od istog stepena mehanički glačane površine, dok je stepenn difuzne refleksije za 2-10 % manji od stepena difuzne refleksije iste površine. Poređenjem krivih refleksija sa slika 4.6.a i 4.6.b sledi da je stepenn ogledalske refleksije sa površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski relativno blizak idealnoj reflektivnosti bakra.

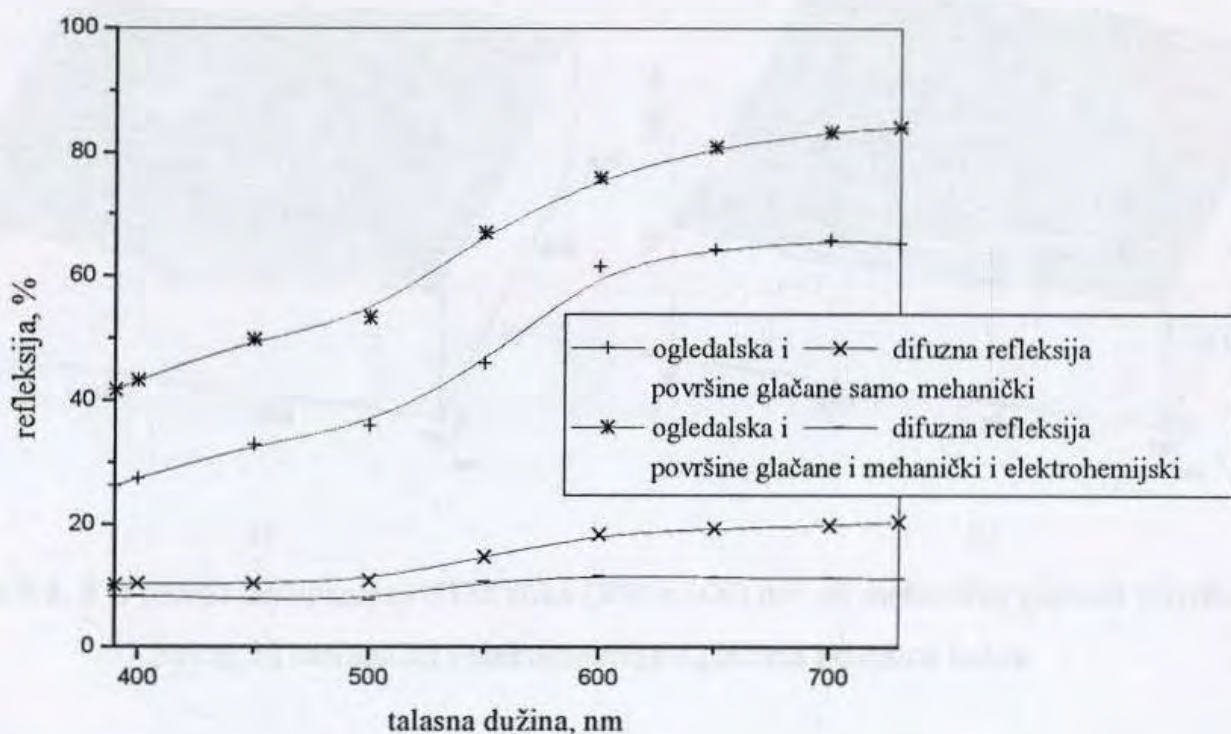
##### 4.1.2.1 STM analiza glačanih površina bakra

Na slici 4.7 su date 3D (trodimenzionalne) STM slike (880 x 880) nm površine bakra glačane mehanički (slika 4.7.a) i površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski (slika 4.7.b). Elektrohemijsko glačanje mehanički glačane površine dovelo je do smanjenja hrapavosti date površine. Takođe, sa slike 4.7. b 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 primetnim rastojanjem između susednih ravnih delova površine (slika 4.7.a).

Sa slike 4.8, na kojoj su date 3D STM slike (300 x 300) nm površine bakra glačane mehanički (slika 4.8.a) i površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski (slika 4.8.b), se još jasnije uočavaju relativno ravni delovi površine.

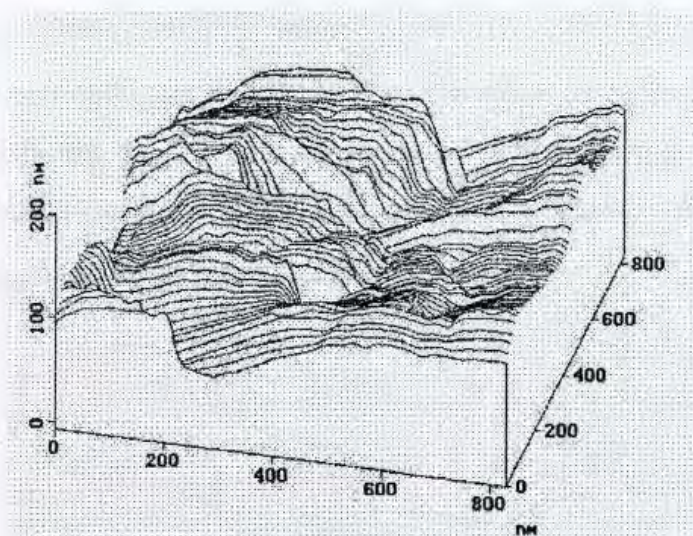


a)

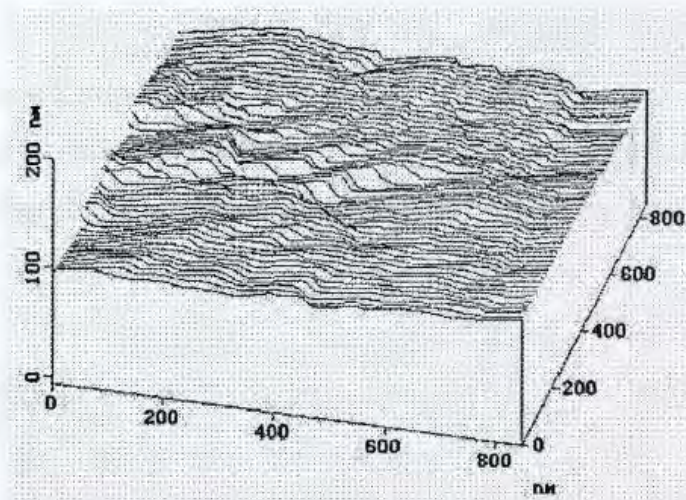


b)

Slika 4.6. Zavisnost stepena: a) idealne reflektivnosti bakra i ukupne refleksije u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti sa mehanički glačane površine bakra, i mehanički i elektrohemijski glačane površine bakra i b) ogledalske i difuzne refleksije u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti sa istih površina.

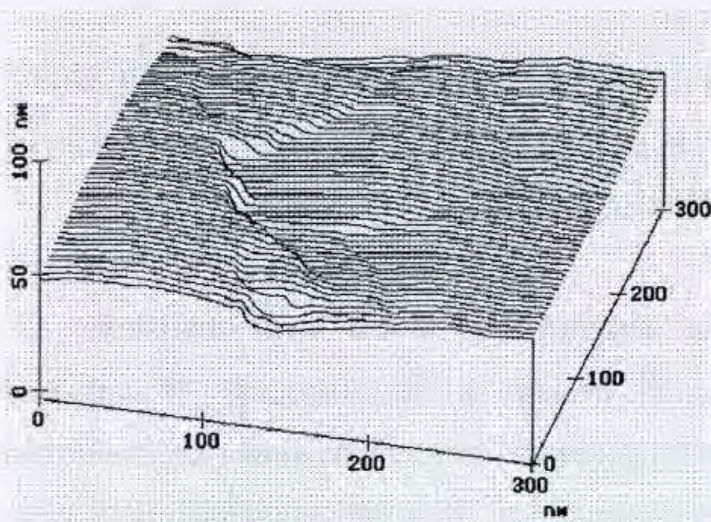


a)

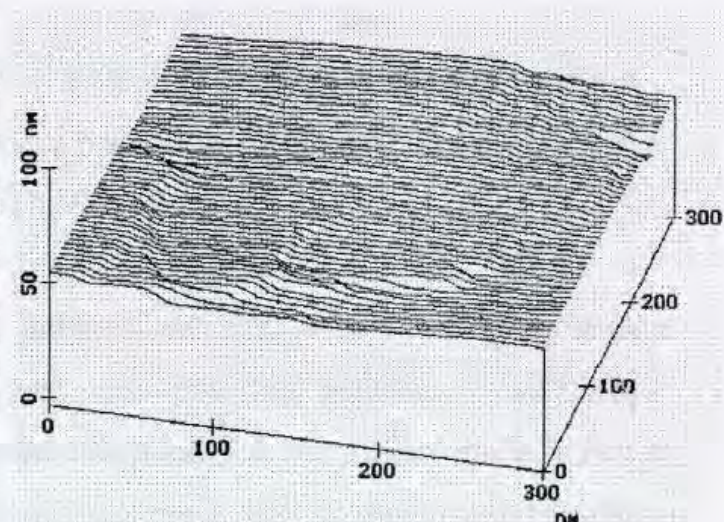


b)

Slika 4.7. 3 D (trodimenzionalne) STM slike (880 x 880) nm: a) mehanički glačana površina bakra; b) mehanički i elektrohemijski glačana površina bakra.



a)

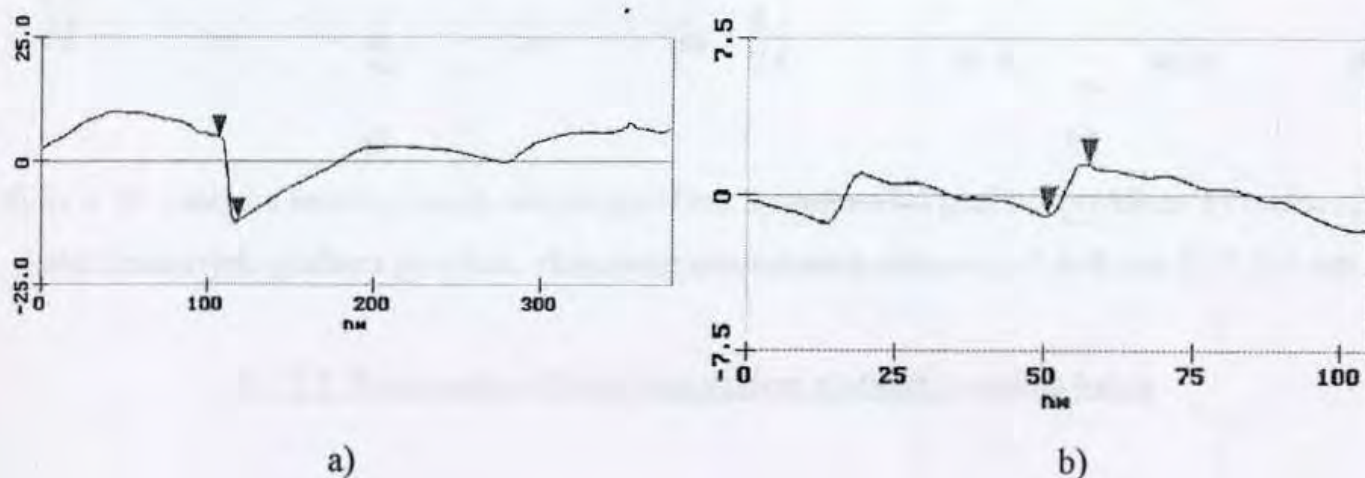


b)

Slika 4.8. 3 D (trodimenzionalne) STM slike (300 x 300) nm: a) mehanički glačana površina bakra; b) mehanički i elektrohemijski glačana površina bakra.

Na slici 4.9 su prikazane linijske analize (300 x 300) nm površine bakra glačane mehanički (slika 4.9.a) i površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski (slika 4.9.b). Rastojanja između susjednih 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<sup>o</sup>, dok isto rastojanje kod mehanički, pa elektrohemijski glačane površine bakra iznosi nekoliko atomskih prečnika bakra. Takođe, sa slike 4.9 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.

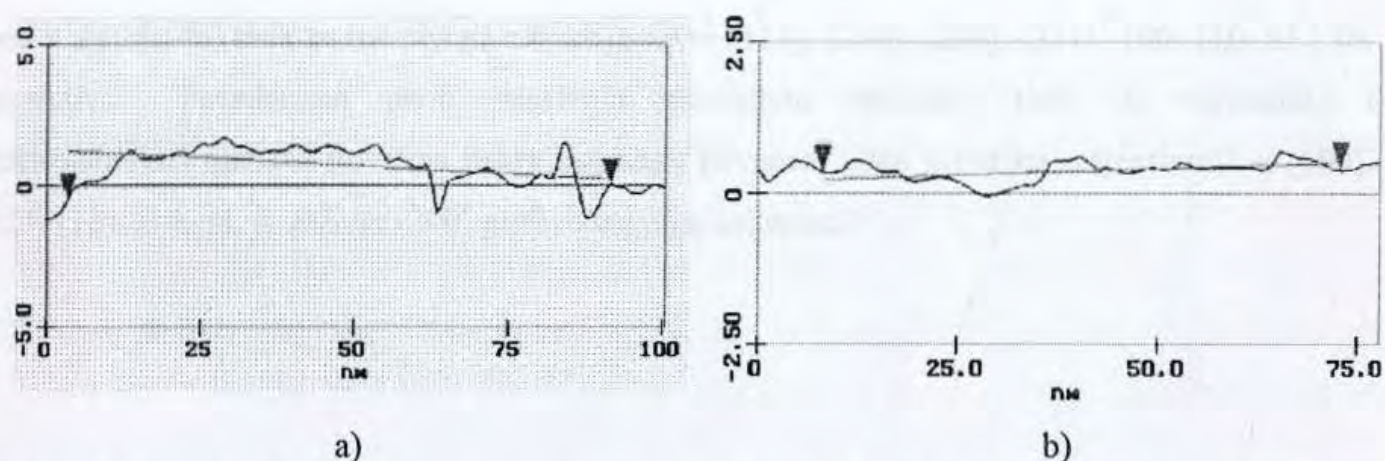


Slika 4.9. Linijska analiza površina bakra sa (300 x 300) nm: a) mehanički glačana površina bakra; b) mehanički i elektrohemijski glačana površina bakra. Rastojanje između markera iznosi: a) 16,780 nm; b) 2,394 nm.

Relativno ravni delovi ovih površina su pokazani na slici 4.10 i STM softverskim merenjima je izračunato da je njihova hrapavost kod površine glačane i mehanički i elektrohemijski manja od vrednosti atomskog prečnika bakra (slika 4.10.b). Zato, može se 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 4.10.a).

Stepen razvijenosti površine (880 x 880) nm iznosi  $94 \pm 3$  % za površinu glačanu mehanički i  $5,2 \pm 0,4$  % za površinu glačanu i mehanički i elektrohemijski.

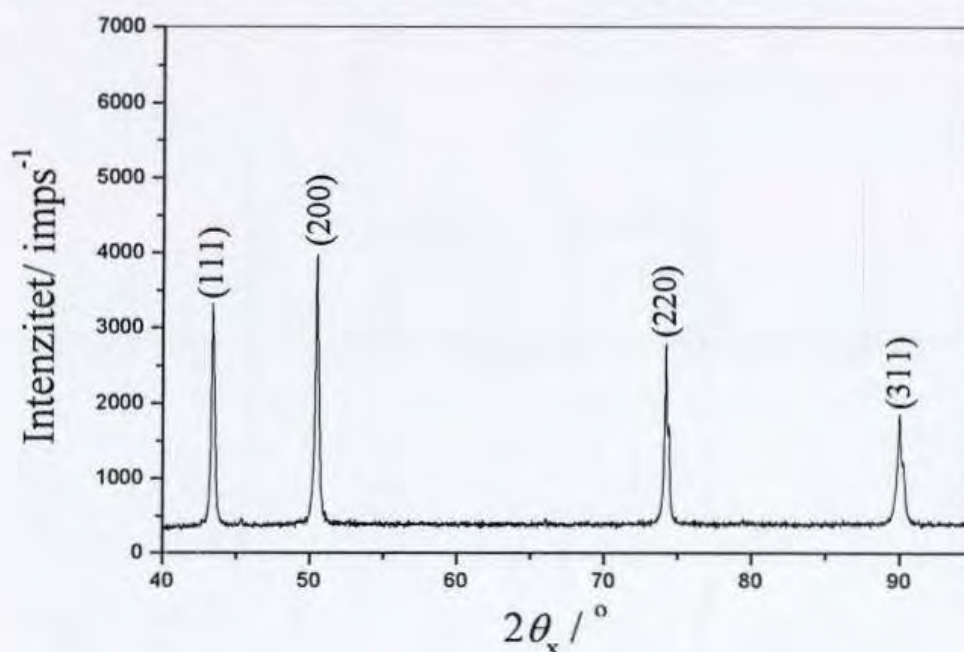
<sup>o</sup> Prečnik atoma bakra iznosi 0,256 nm, i može se izračunati kao i u slučaju srebra prema jednačini za prečnik atoma za površinski centriranu kubnu rešetku (vidi poglavlje 2.5.1.3.).



Slika 4.10. Linijska analiza ravnih delova površine: a) mehanički glačana površina; b) mehanički i elektrohemijski glačana površina. Hrapavost posmatranih delova: a) 0,444 nm; b) 0,111 nm.

#### 4.1.2.2. Rentgensko-difrakciona analiza glačanih površina bakra

Na slici 4.11 je prikazan rentgenogram bakra glačanog i mehanički i elektrohemijski.



Slika 4.11. Rentgenogram mehanički i elektrohemijski glačane površine bakra.

Kristalografske orijentacije dobijene sa površine glačanog bakra su određene poređenjem relativnih intenziteta refleksije sa relativnim intenzitetima u ASTM standardu za bakarni prah. Relativni intenziteti refleksije za (111), (200), (220) i (311) ravan u ASTM standardu za bakarni prah su: 100, 42, 27 i 26, respektivno. Relativni intenziteti istih ravni date površine bakra su 84,

100, 71 i 47, respektivno, ili ako se normiraju tako da je intenzitet refleksije za ravan (111) 100 (kao u standardu) tada su intenziteti refleksije ravni (111), (200), (220), (311): 100, 119, 85 i 56, respektivno. Poređenjem datih relativnih intenziteta refleksije sledi da mehanički i elektrohemijski glačana površina bakra pokazuje povećani udeo kristalita orijentisanih u (200), (220) i (311) ravni, tj. teži ka (200) preferencijalnoj orijentaciji.

Sa date slike se vidi da je stepen orijentacije refleksije površaka istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.12.b i c) u datu krivu razmerom stepena ogledne refleksije istih površaka. Sa date slike se vidi da je stepen orijentacije refleksije površaka istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D") veći od stepena orijentacije refleksije površaka istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.12.b i c) u datu krivu razmerom stepena ogledne refleksije istih površaka. Takođe, sa date slike se vidi da je stepen orijentacije refleksije površaka istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D") veći od stepena orijentacije refleksije površaka istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.12.b i c) u datu krivu razmerom stepena ogledne refleksije istih površaka.

#### 4.12.1. STM analiza površaka bakra

Na slici 4.13 su pokazane 3D (150 x 150) nm STM slike površaka bakra istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.13.a i b) i površaka bakra istaloženih za modifikovanim poliglikolom strom, PEG-om 6000 i 3-merkaptoalkil sulfonatom (dikloridom "D"), debljine 20  $\mu\text{m}$  (slike 4.13.c).

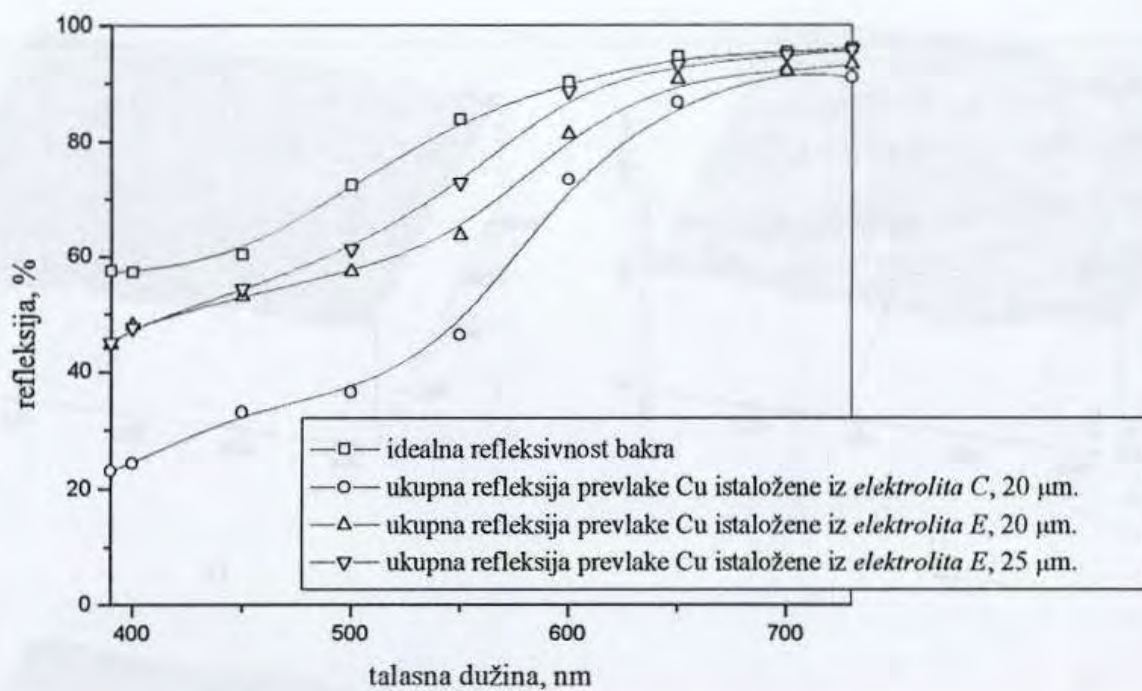
### 4.1.3. Strukturne karakteristike galvanskih prevlaka bakra

Na slici 4.12.a je data kriva zavisnosti stepena idealne reflektivnosti bakra<sup>106</sup> (koja je data i na slici 4.6 i koja je ponovljena radi lakšeg poređenja sa krivama refleksije galvanskih prevlaka bakra) i krive zavisnosti stepena ukupne refleksije svetlosti od talasne dužine vidljive svetlosti za prevlake bakra istaložene sa dodatkom tiouree, debljine 20  $\mu\text{m}$  (elektrolit "C") i prevlaka istaloženih sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata (elektrolit "E"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ . Na slici 4.12.b su date krive zavisnosti stepena ogledalske i difuzne refleksije istih prevlaka.

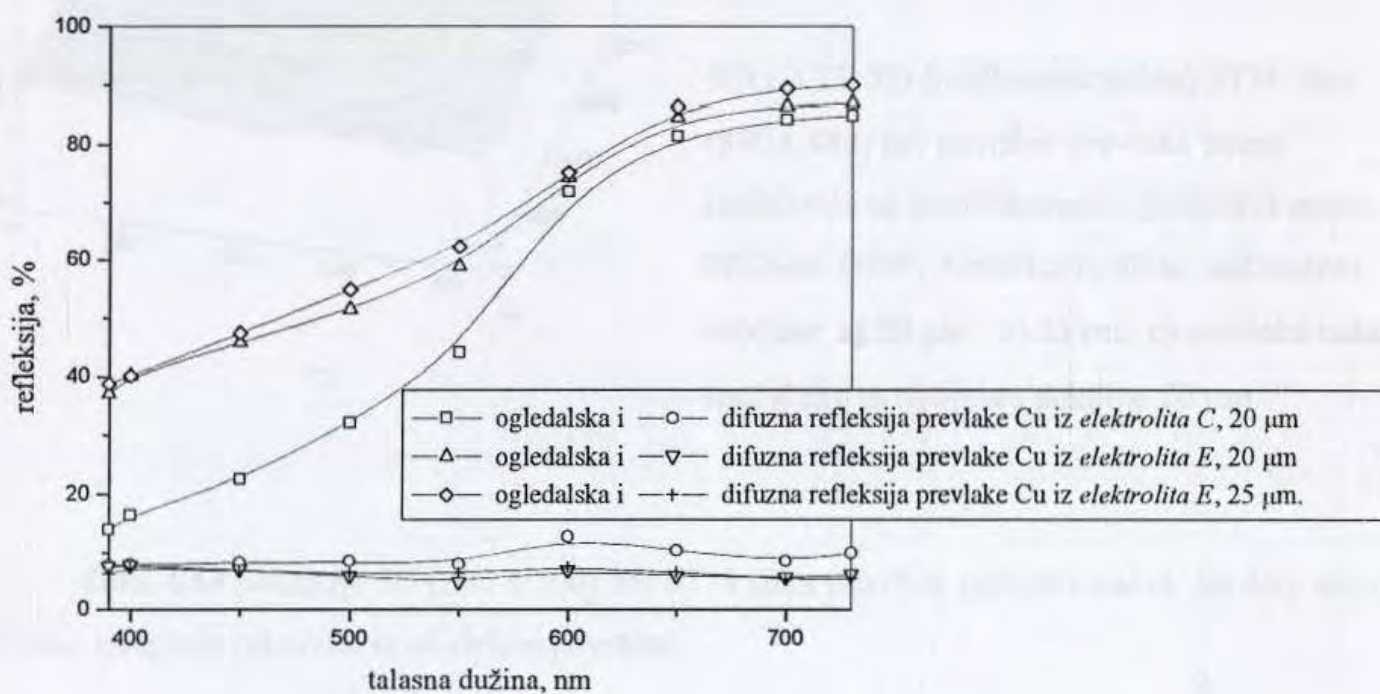
Sa date slike se vidi da je stepen ogledalske refleksije prevlaka istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom veći od stepena ogledalske refleksije prevlake sa tiouream. Na drugoj strani, stepeni difuzne refleksije ovih prevlaka su približno iste vrednosti. Maksimalni stepen ogledalske refleksije prevlaka bakra istaloženih sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata je oko 90 %, dok je isti stepen za prevlaku sa tiouream oko 85 %. Takođe, sa date slike se vidi da se stepeni ogledalske refleksije ovih prevlaka približavaju idealnoj reflektivnosti bakra za talasne dužine iznad 600 nm.

#### 4.1.3.1. STM analiza prevlaka bakra

Na slici 4.13 su pokazane 3D (880 x 880) nm STM slike prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom (elektrolit "E"), debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.13.a i b) i prevlake bakra istaložene sa tiouream (elektrolit "C") debljine 20  $\mu\text{m}$  (slika 4.13.c).



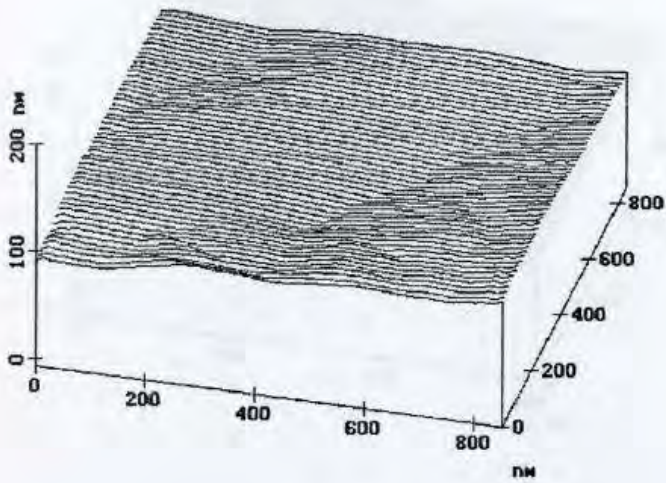
a)



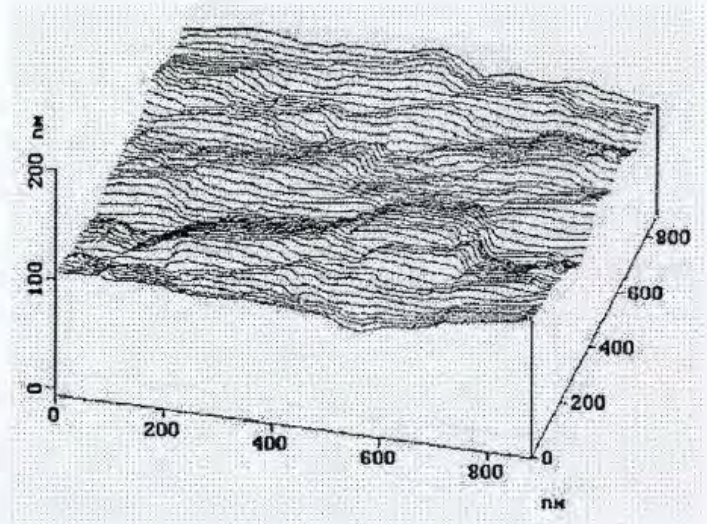
b)

Slika 4.12. a) Zavisnost stepena idealne reflektivnosti bakra i stepena ukupne refleksije svetlosti sa prevlaka bakra istaloženih iz elektrolita "C" (20  $\mu\text{m}$ ) i elektrolita "E" (20 i 25  $\mu\text{m}$ ) u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti i b) zavisnost stepena ogledalske i difuzne refleksije u funkciji talasne dužine vidljive svetlost za iste prevlake bakra.

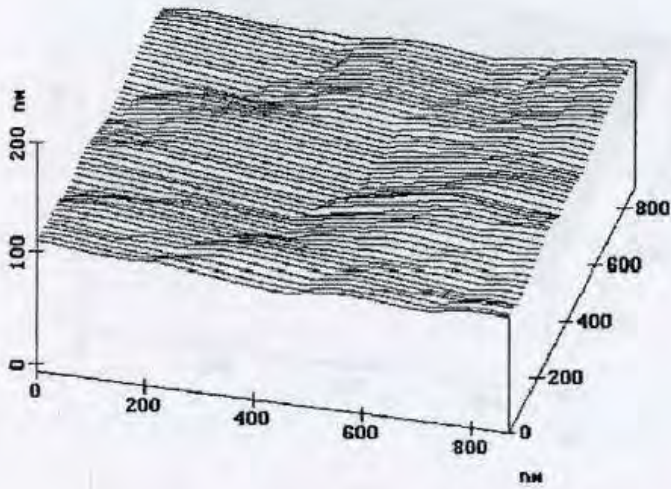




a)



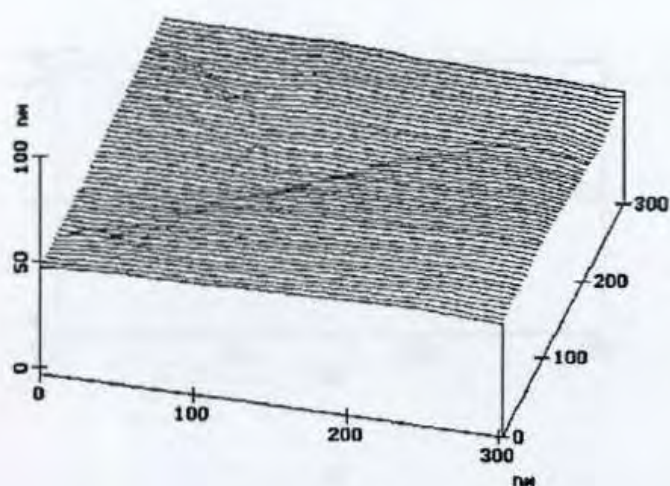
b)



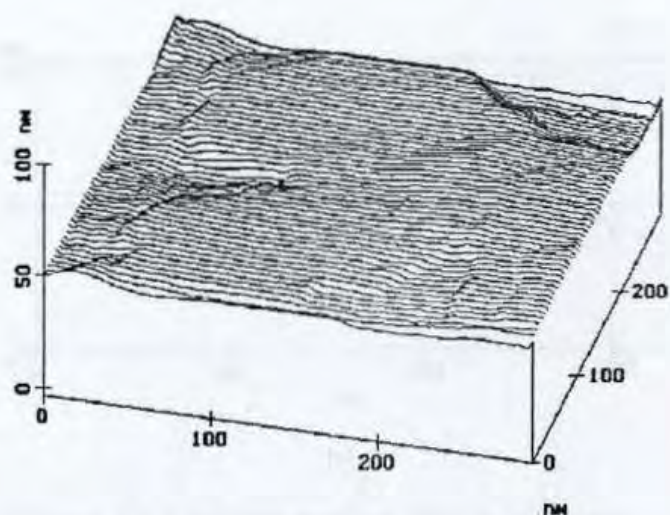
c)

Slika 4.13. 3D (trodimenzionalne) STM slike (880 x 880) nm površine prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom, debljine: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlaka bakra istaložena sa tioureom debljine 20  $\mu\text{m}$ .

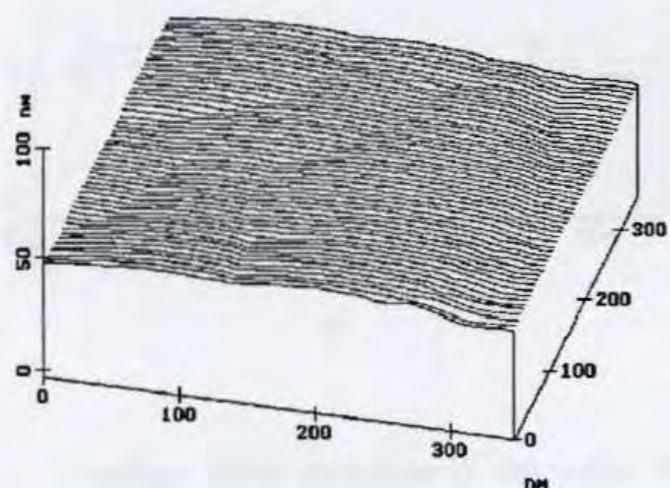
Slika 4.14 pokazuje 3D (300 x 300) nm STM slike površine prevlaka bakra. Sa date slike se jasno uočavaju relativno ravni delovi površine.



a)



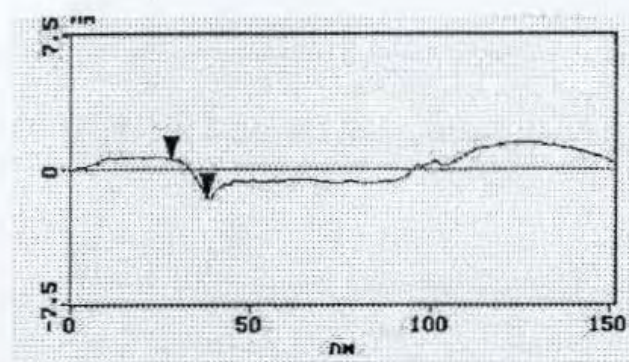
b)



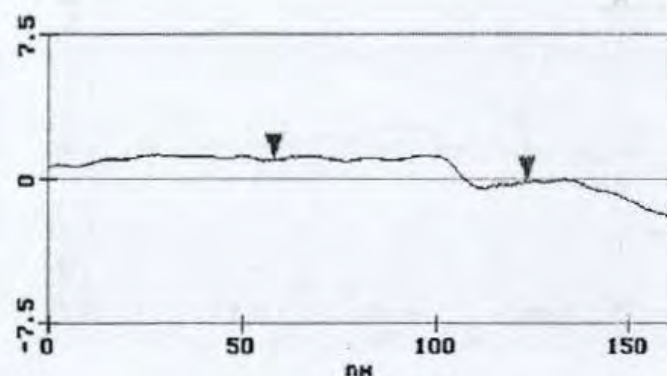
c)

Slika 4.14. 3D (trodimenzionalne) STM slike (300 x 300) nm prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptopropan sulfonatom, debljine: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlaka bakra istaložena sa tioureom debljine 20  $\mu\text{m}$ .

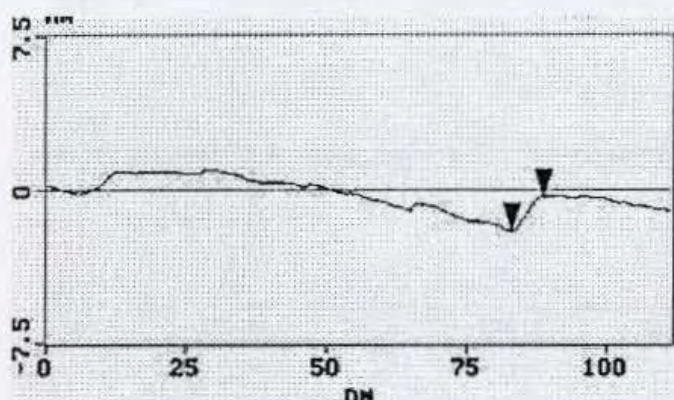
Linijaska analiza (300 x 300) nm površina prevlaka bakra sa rezultatima STM softverskih merenja je data na slici 4.15. Sa slike 4.15 se vidi da je rastojanje između susednih ravnih delova nekoliko atomskih prečnika bakra. Takođe, STM merenjima je pokazano da je hrapavost ravnih delova površine na atomskom nivou (slika 4.16).



a)



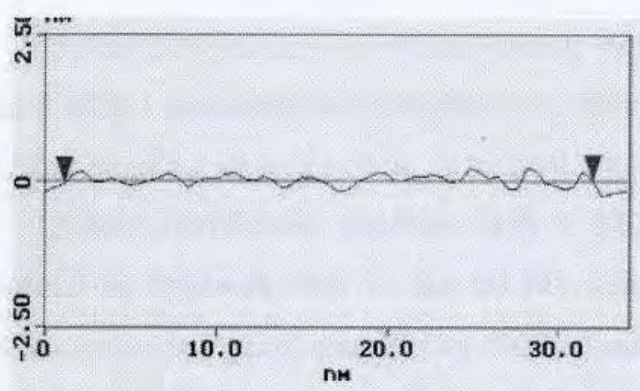
b)



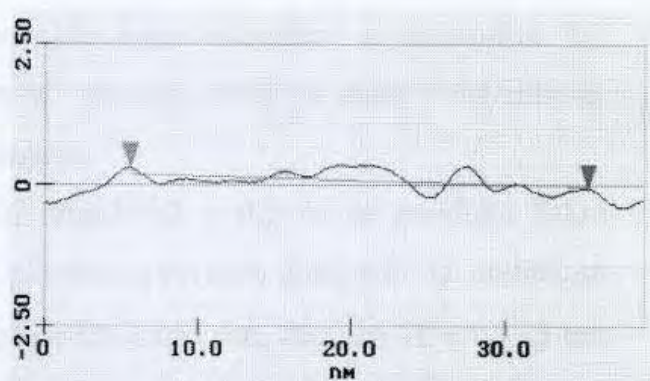
c)

Slika 4.15. Linijska analiza (300 x 300) nm površina prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom, debljine: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlake bakra istaložene sa tioureom debljine 20  $\mu\text{m}$ . Rastojanje između markera iznosi: a) 2,136 nm; b) 1,177 nm; c) 1,656 nm.

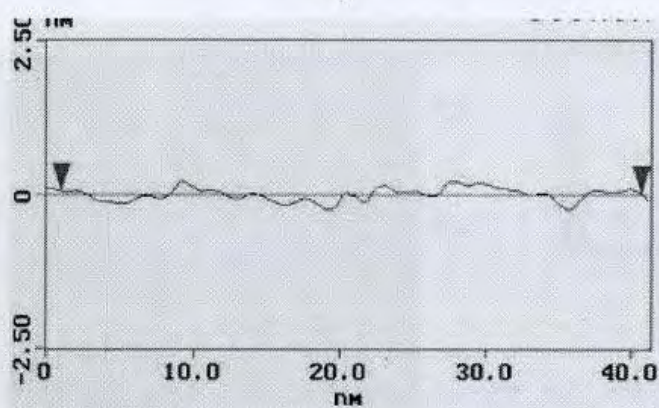
Prevlake bakra istaložene iz elektrolita "C" i elektrolita "E" su slojevite strukture. Slika 4.17 pokazuje slojevitost strukturu prevlake bakra istaložene iz elektrolita "E" debljine 25  $\mu\text{m}$  sa površine (880 x 880) nm (slika 4.17.a) i sa površine (300 x 300) nm (slika 4.17.b). Neophodno je primetiti da su topografije površina prevlaka bakra pokazanih na slikama 4.13.b i 4.17.a međusobno iste, ali date u različitom modu.



a)

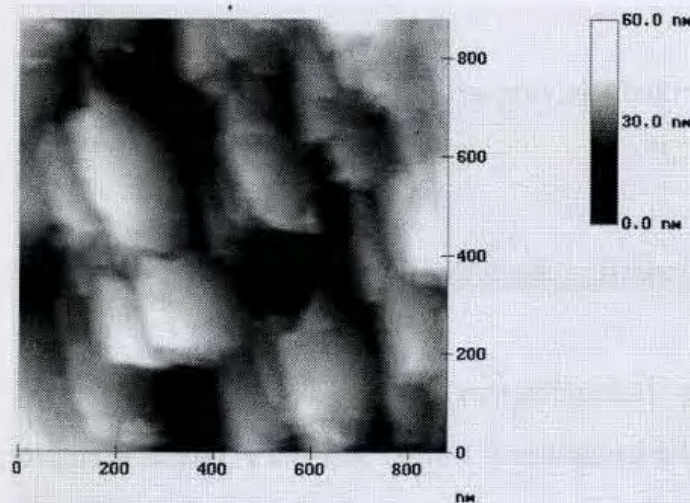


b)

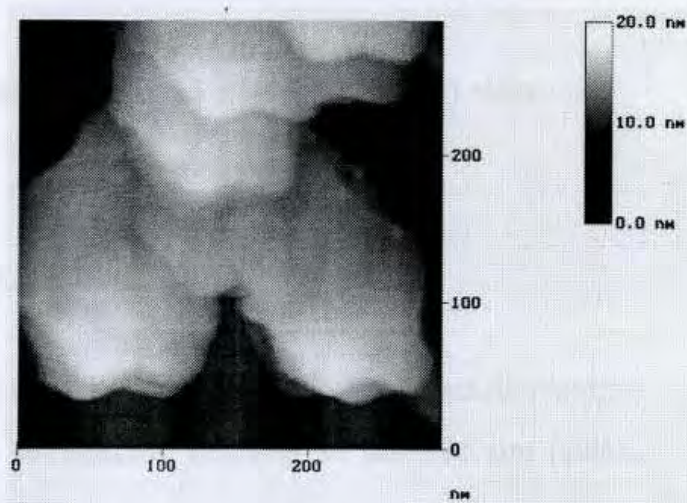


c)

Slika 4.16. Linijska analiza ravnih delova površine prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom, debljine: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlake bakra istaložene sa tioureom debljine 20  $\mu\text{m}$ . Hrapavost posmatranih delova: a) 0,068 nm; b) 0,127 nm; c) 0,083 nm.



a)

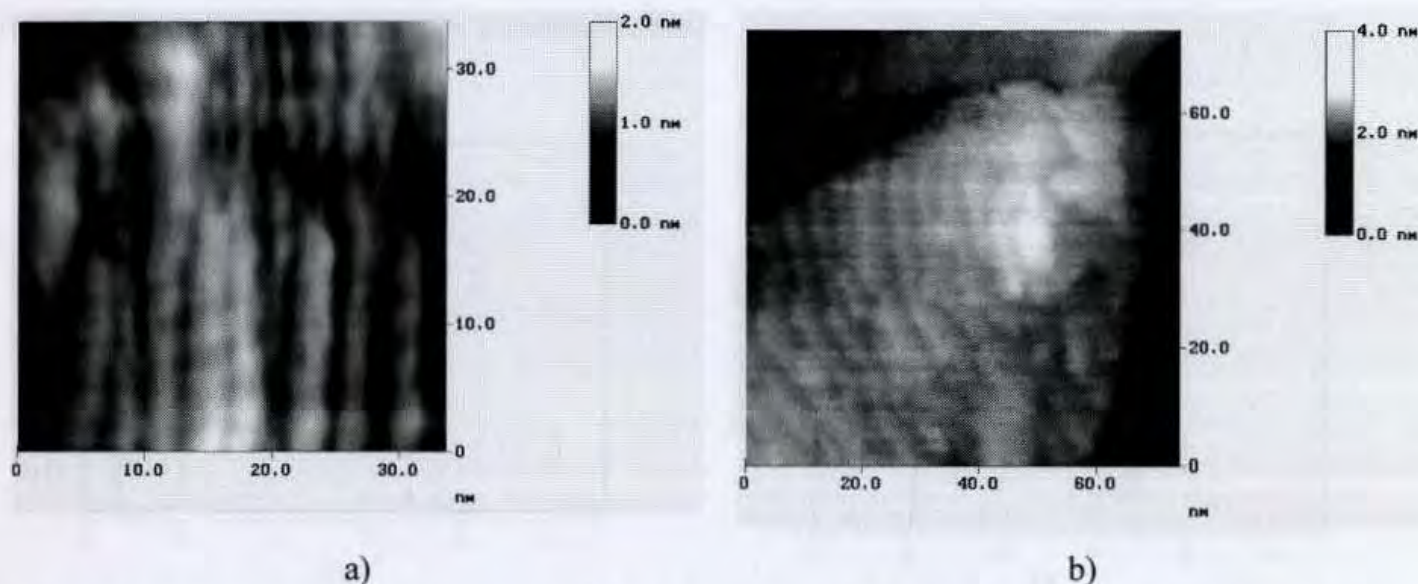


b)

Slika 4.17. Struktura prevlake bakra istaložene iz elektrolita "E", debljine 25  $\mu\text{m}$ : a) (880 x 880) nm; b) (300 x 300) nm.

Slika 4.18 pokazuje površinu jednog sloja prevlake bakra istaložene iz elektrolita "E" (slika 4.18.a) i prevlake bakra istaložene iz elektrolita "C" (slika 4.18.b). Sa datih STM slika se vidi da se površine slojeva sastoje od monoatomskih slojeva.

Stepen razvijenosti površine (880 x 880) nm iznosi  $5,2 \pm 0,2$  % za prevlaku bakra istaloženu sa tioureom, dok su stepeni razvijenosti površine prevlaka dobijenih sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata, debljina 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  iznosili  $4,6 \pm 0,3$  % i  $4,2 \pm 0,3$  %, respektivno.



Slika 4.18. Površine ravnih delova prevlaka bakra istaloženih iz: a) elektrolita "E"; b) elektrolita "C".

#### 4.1.3.2. Rentgensko-difrakciona analiza prevlaka bakra

Na slici 4.19 su dati rentgenogrami prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom, debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.19.a i b) i prevlake istaložene sa tioureom (slika 4.19.c).

Preferencijalna orijentacija datih prevlaka je određena poređenjem relativnih intenziteta refleksije (111), (200), (220) i (311) ravni sa relativnim intenzitetima u ASTM standardu za bakarni prah.

Sa slike 4.19 slede sledeće preferencijalne orijentacije datih prevlaka bakra:

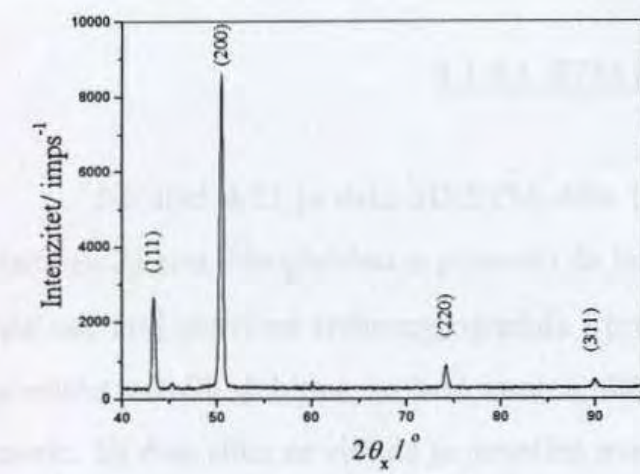
- a) prevlaka sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG- (200)

om 6000 i 3-merkpto alkan sulfonatom; 20  $\mu\text{m}$   
(slika 4.19.a)

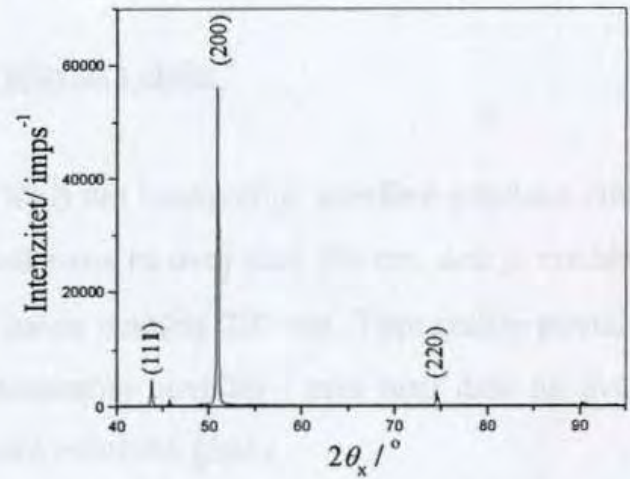
b) prevlaka sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkpto alkan sulfonatom; 25  $\mu\text{m}$   
(slika 4.19.b)

c) prevlaka sa tioureom; (slika 4.19.c).

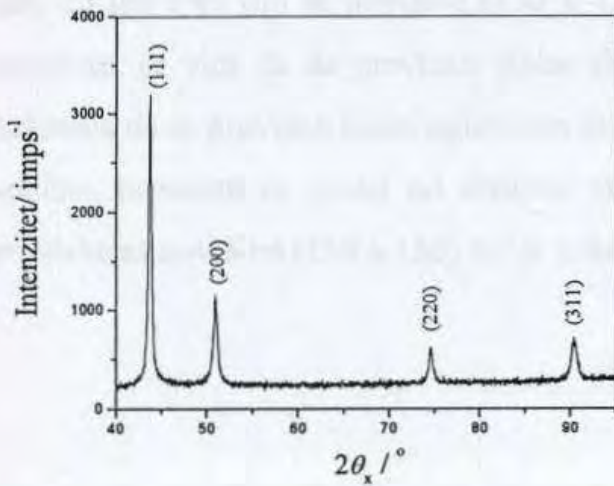
Prema tome, analiza rentgenograma datih prevlaka pokazuje da preferencijalna orijentacija prevlaka zavisi od vrste korišćenih aditiva.



a)



b)



c)

Slika 4.19. Rentgenogrami prevlaka bakra istaloženih sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkpto alkan sulfonatom, debljine: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlake istaložene sa tioureom debljine 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.4. Strukturne karakteristike galvanskih prevlaka cinka

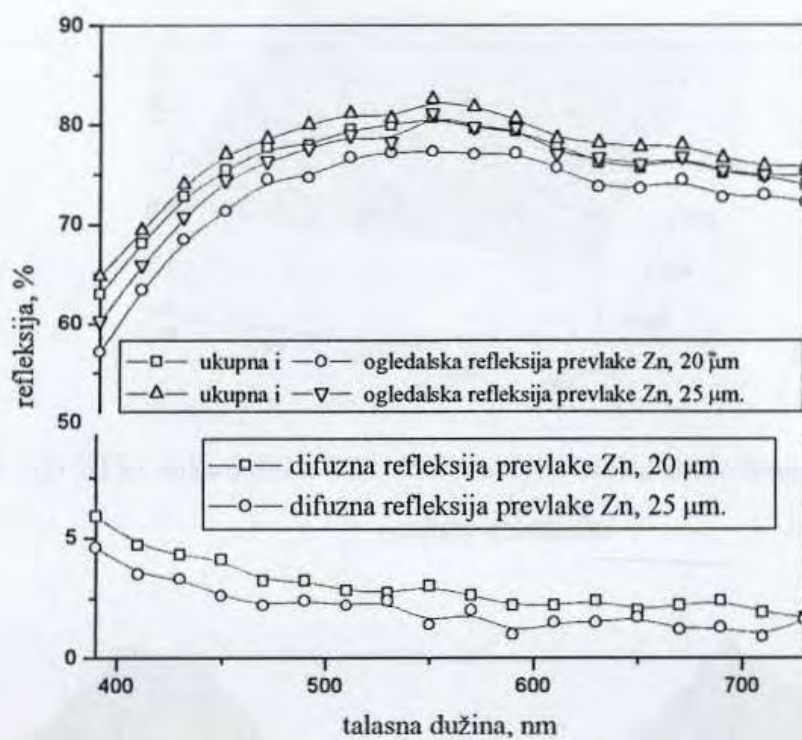
Na slici 4.20 su date krive zavisnosti stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije od talasne dužine vidljive svetlosti za prevlake cinka istaložene sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida, debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slika 4.20.a) i 40  $\mu\text{m}$  i 60  $\mu\text{m}$  (slika 4.20.b). Vrednost stepena idealne refleksivnosti cinka od talasne dužine vidljive svetlosti nije nađena u literaturi.

Sa slike 4.20 se vidi da se stepen ogledalske refleksije povećava sa debljinom prevlake i da je maksimalni stepen ogledalske refleksije oko 85 %. Stepem difuzne refleksije sa ovih prevlaka je manji od 10 %.

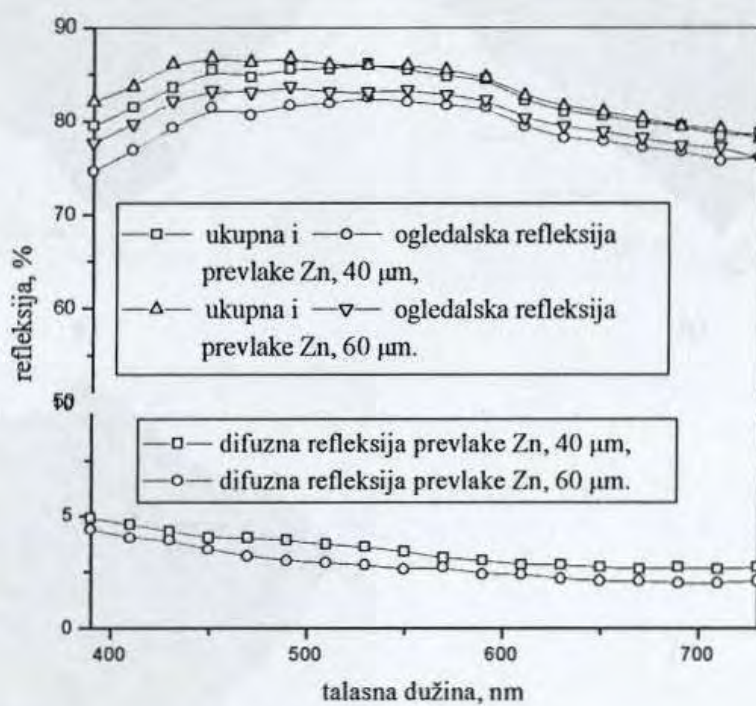
##### 4.1.4.1. STM analiza prevlaka cinka

Na slici 4.21 je data 3D STM slika (880 x 880) nm topografije površine prevlake cinka debljine 25  $\mu\text{m}$ . Neophodno je primetiti da je vrednost z-ose na ovoj slici 100 nm, dok je vrednost iste ose kod površine srebrnog ogledala i prevlaka bakra iznosila 200 nm. Topografije površina prevlaka ostalih debljina su bile veoma slične posmatranoj površini i zato nisu date na ovom mestu. Sa date slike se vidi da je površina ove prevlake relativno glatka.

Sa slike 4.22 na kojoj su pokazane 3D STM slike topografija prevlaka cinka debljina 20  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  i 40  $\mu\text{m}$  sa površine (150 x 150) nm, gde svetla mesta odgovaraju višim delovima površine, se vidi da su prevlake cinka sitnozrne strukture. STM analiza veličine kristalita je pokazala da se prevlake cinka uglavnom sastoje od kristalita približne veličine od oko 20 nm, i da veličina kristalita ne zavisi od debljine prevlaka. Tipična raspodela veličine kristalita za date prevlake sa površine (150 x 150) nm je pokazana na slici 4.23.



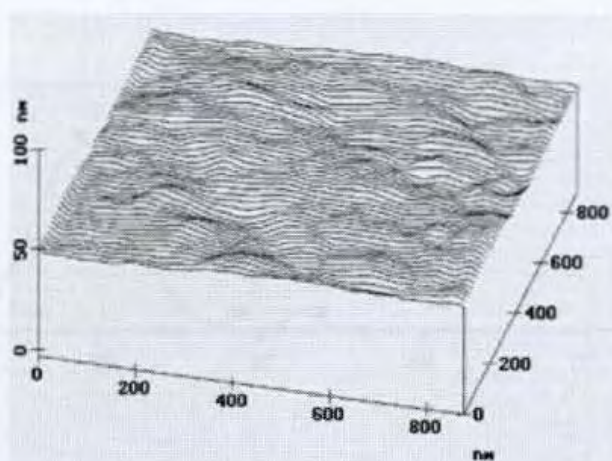
a)



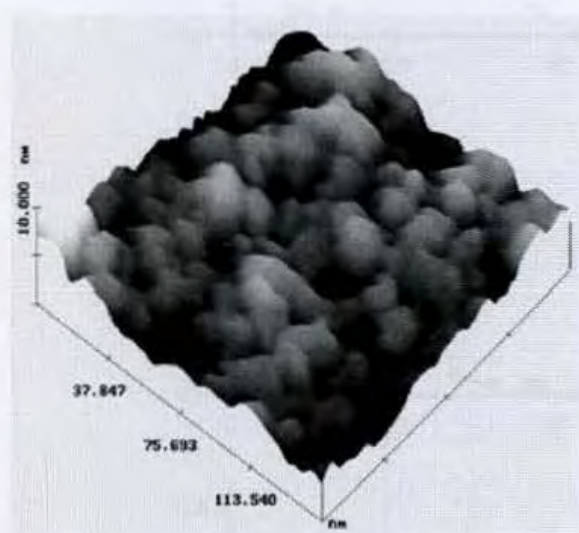
b)

Slika 4.20. Zavisnost stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti prevlaka cinka istaloženih iz kiselog sulfatnog elektrolita sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida: a) 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ ; b) 40  $\mu\text{m}$  i 60  $\mu\text{m}$ .

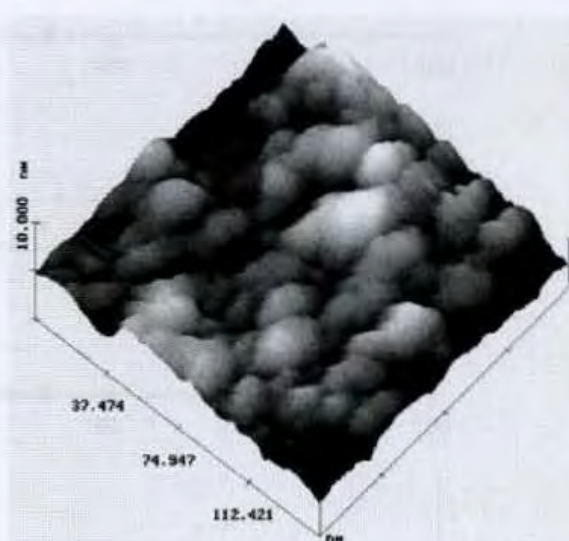




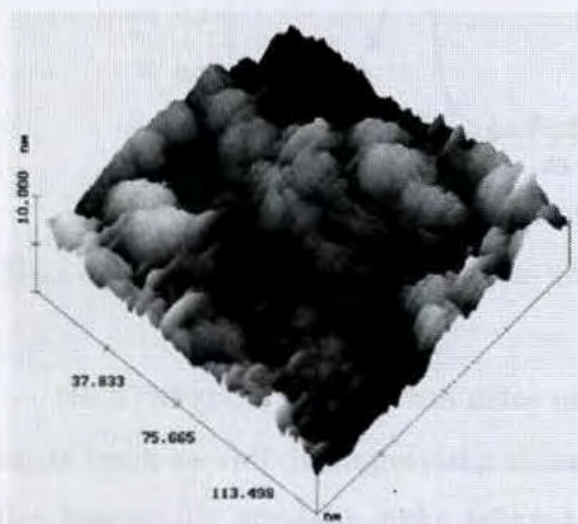
Slika 4.21. 3D STM slika (880 x 880) nm prevlake cinka istaložene sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida.



a)

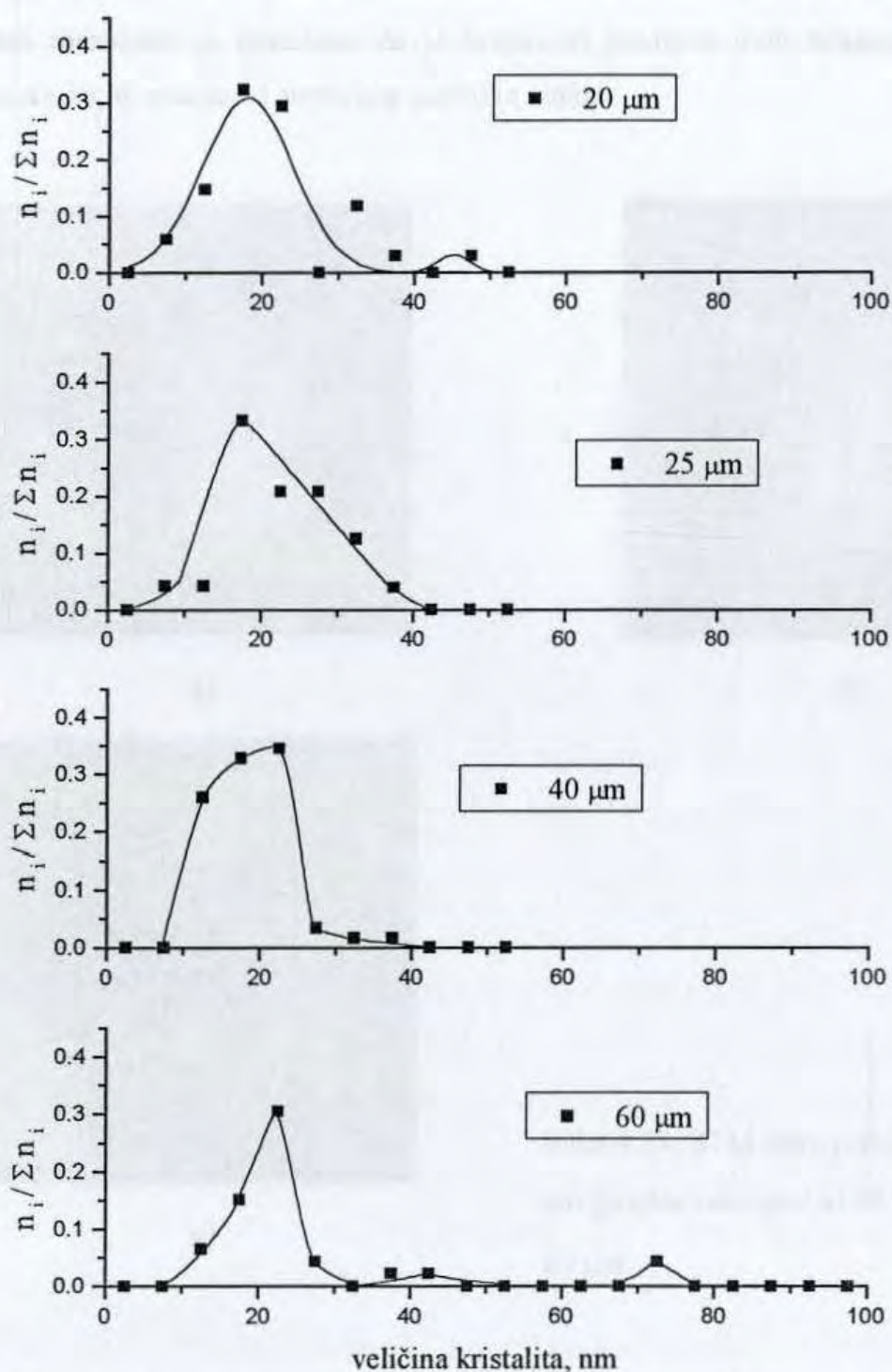


b)



c)

Slika 4.22. 3D STM slike (150 x 150) nm prevlaka cinka istaloženih sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) 60  $\mu\text{m}$ .



Slika 4.23. Tipične raspodele veličine kristalita prevlaka cinka sa površine (150 x 150) nm.

Na STM slici (50 x 50) nm datoj na slici 4.24 prikazane su tipične morfologije prevlaka cinka, sa kojih se vidi da su prevlake cinka pokrivene heksagonalnim kristalima cinka. Linijska analiza topografija prevlaka cinka (slika 4.25) je pokazala da su površine ovih heksagonalnih kristala relativno ravne, i međusobno paralelne, i da rastojanje između površine heksagonalnih

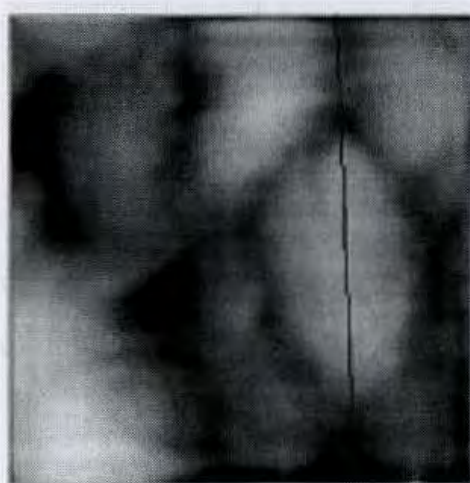
kristala i granice između susednih kristala cinka iznosi nekoliko atomskih prečnika cinka.<sup>d</sup> STM softverskim merenjem je pokazano da je hrapavost površina ovih heksagonalnih kristala na atomskom nivou, tj. manja od atomskog prečnika cinka.



a)



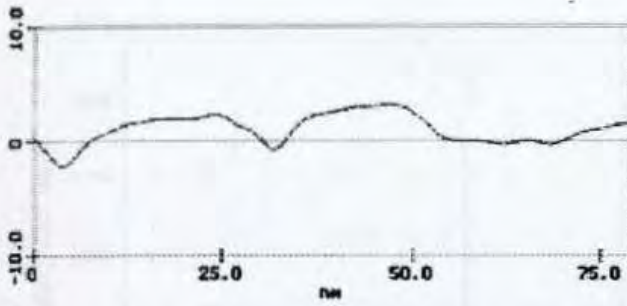
b)



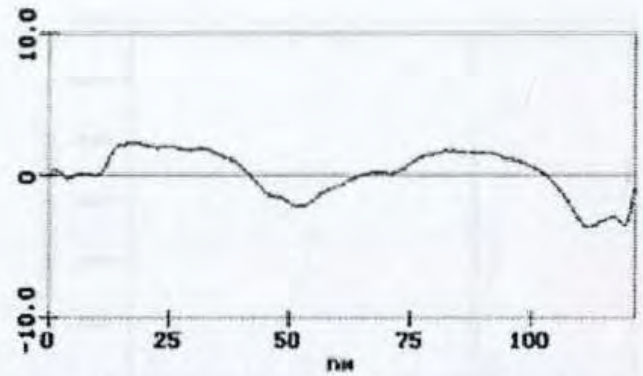
c)

Slika 4.24. STM slike prevlaka cinka (50 x 50) nm (pogled odozgo): a) 20 μm; b) 25 μm; c) 60 μm.

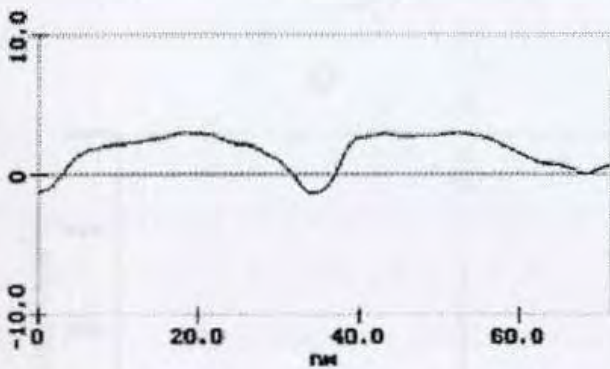
<sup>d</sup> Prečnik atoma cinka iznosi 0,274 nm, i može se izračunati prema jednačini za prečnik atoma za gusto pakovanu heksagonalnu kristalnu rešetku (vidi poglavlje 2.5.1.3.).



a)



b)



c)

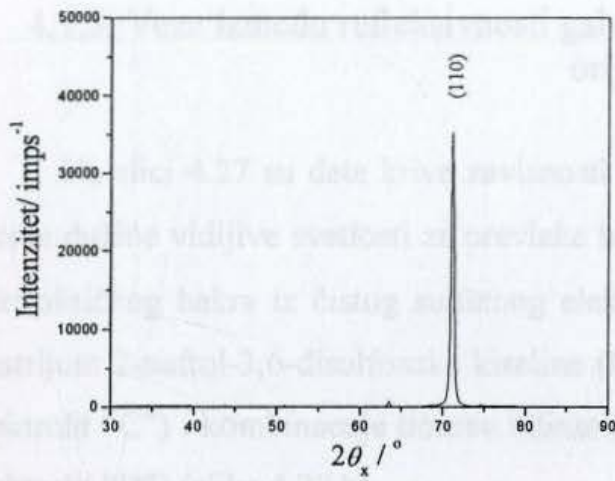
Slika 4.25. Linijska analiza prevlaka cinka sa površine (50 x 50) nm: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) 60  $\mu\text{m}$ .

Stepen razvijenosti površine prevlaka cinka sa površine (880 x 880) nm je iznosio 8,90 % za prevlaku debljine 20  $\mu\text{m}$ , 7,50 % za prevlaku debljine 25  $\mu\text{m}$  i 7,20 % za prevlaku debljine 40  $\mu\text{m}$ .

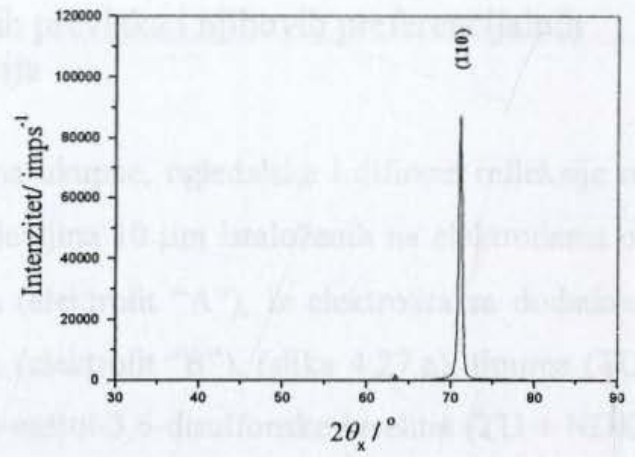
#### 4.1.4.2. Rentgensko-difrakciona analiza prevlaka cinka

Na slici 4.26 su pokazani rentgenogrami prevlaka cinka istaloženih sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida. Relativni intenziteti refleksije za (00'2), (10'0), (10'1), (10'2), (10'3), (11'0) i (00'4) ravan u ASTM standardu za prah cinka su: 53, 40, 100, 28, 25, 21 i 2, respektivno.

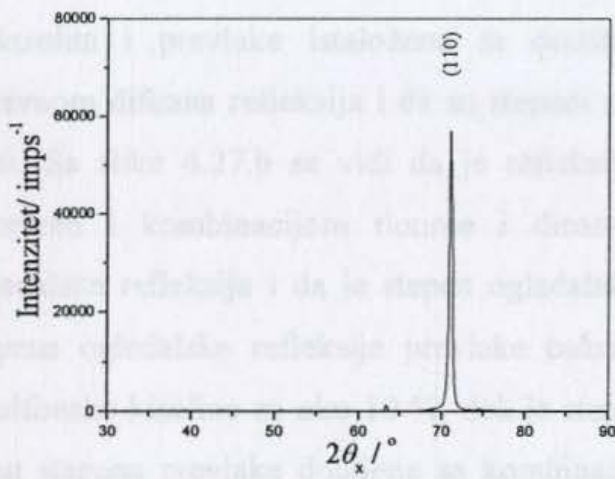
Sa ovih difraktograma se jasno vidi da su kristaliti cinka orijentisani samo u (11'0) ravni, tj. postoji visoka uredenost kristalita cinka u prevlakama istaloženim iz kiselog sulfatnog elektrolita sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida.



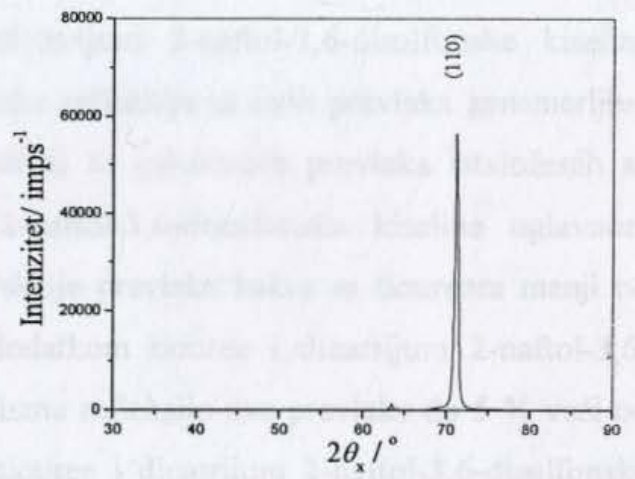
a)



b)



c)



d)

Slika 4.26. Rentgenogrami prevlaka cinka istaloženih sa dodatkom dekstrina i salicil aldehyda, debljina: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) 40  $\mu\text{m}$ ; d) 60  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.5. Veza između refleksivnosti galvanskih prevlaka i njihovih preferencijalnih orijentacija

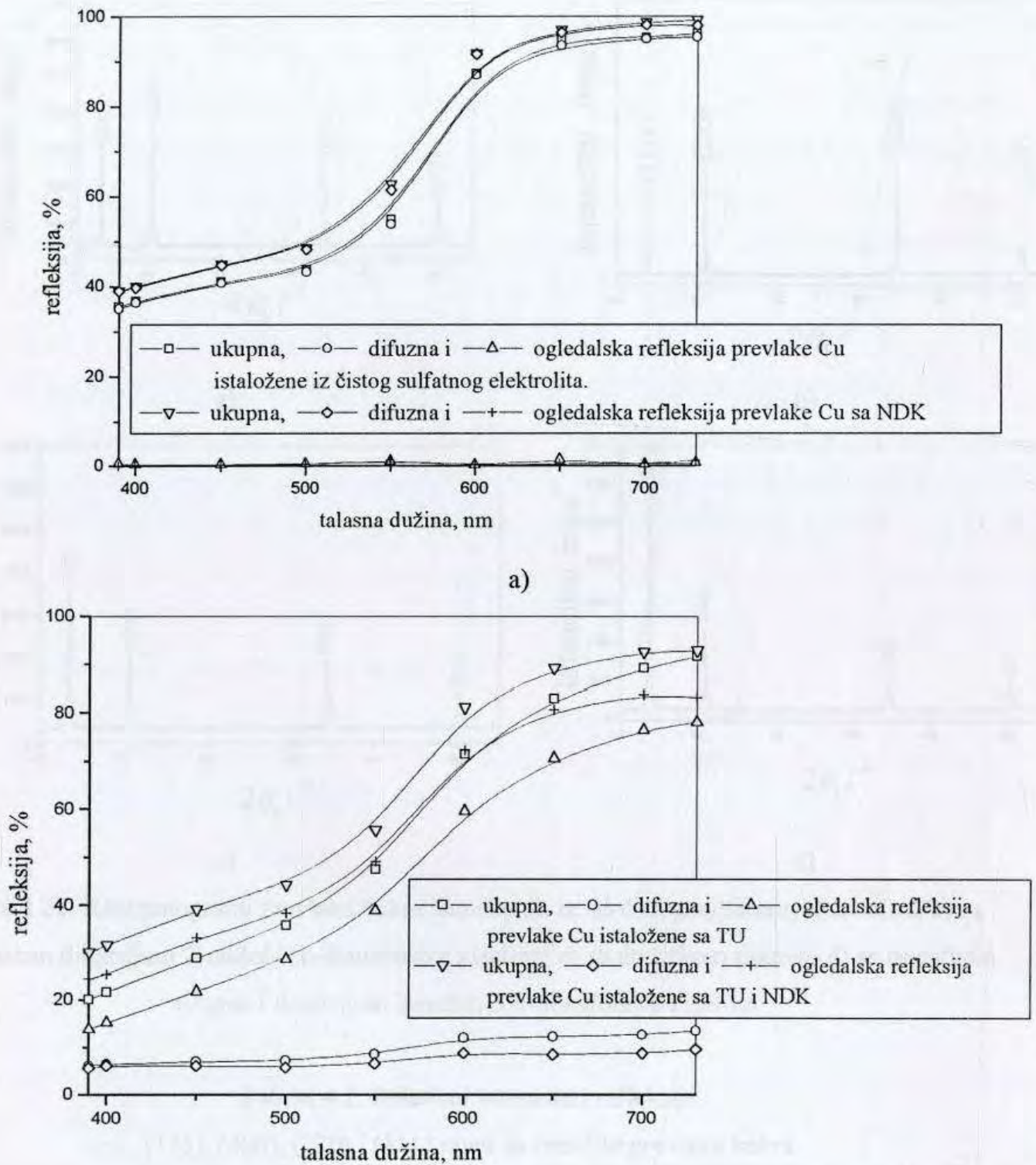
Na slici 4.27 su date krive zavisnosti stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije od talasne dužine vidljive svetlosti za prevlake bakra debljina 10  $\mu\text{m}$  istaloženih na elektrodama od elektrolitičkog bakra iz čistog sulfatnog elektrolita (elektrolit "A"), iz elektrolita sa dodatkom dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline (NDK), (elektrolit "B"), (slika 4.27.a), tiouree (TU) (elektrolit "C") i kombinacije tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline (TU + NDK) (elektrolit "D") (slika 4.27.b).

Sa slike 4.27.a se vidi da je refleksija svetlosti sa prevlake istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita i prevlake istaložene sa dodatkom dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline uglavnom difuzna refleksija i da su stepeni ogledalske refleksije sa ovih prevlaka zanemarljivo mali. Sa slike 4.27.b se vidi da je refleksija svetlosti sa galvanskih prevlaka istaloženih sa tiouream i kombinacijom tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline uglavnom ogledalska refleksija i da je stepen ogledalske refleksije prevlake bakra sa tiouream manji od stepena ogledalske refleksije prevlake bakra sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline za oko 10 %, dok je stepen difuzne refleksije ove prevlake do 5 % veći od istog stepena prevlake dobijene sa kombinacijom tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline.

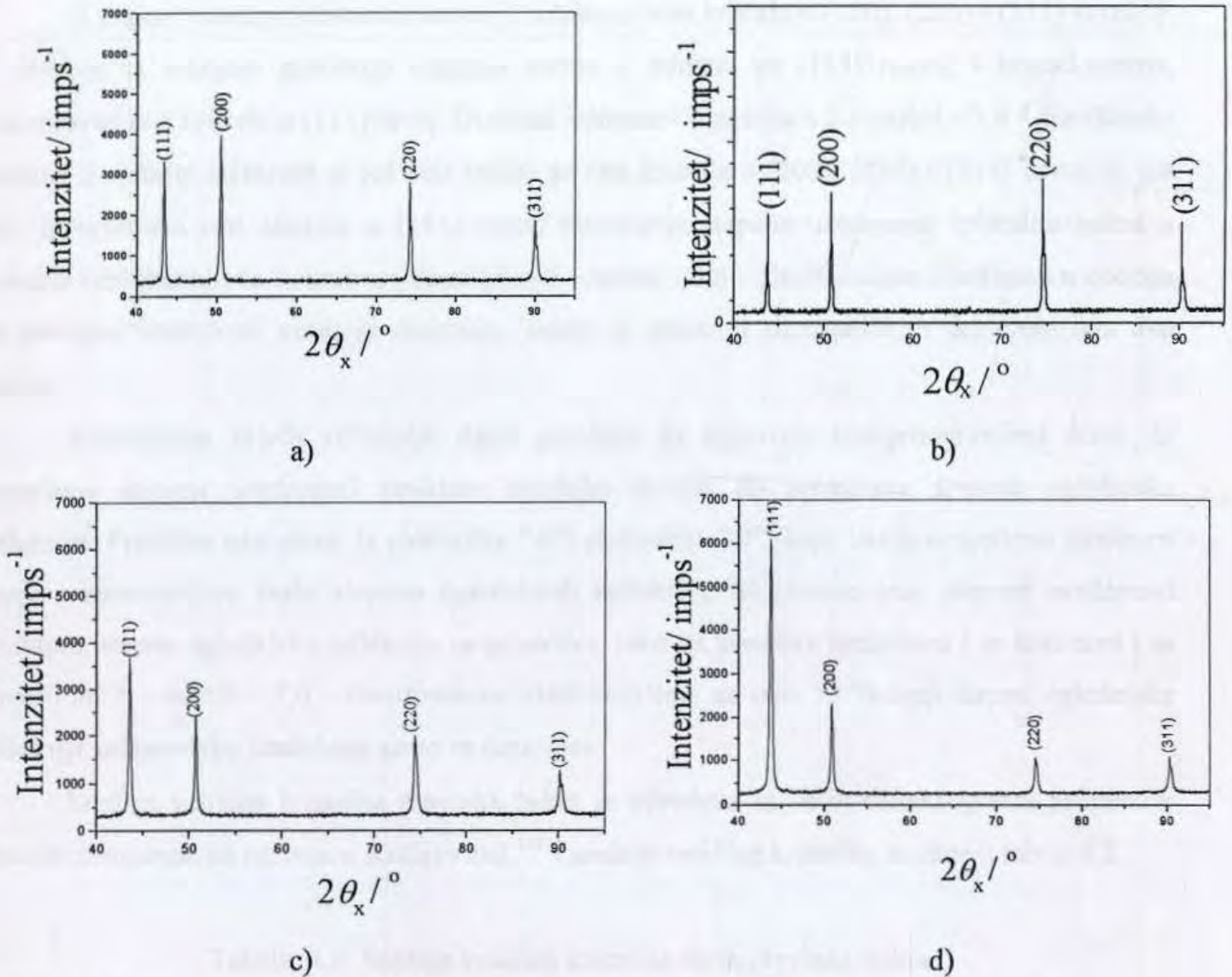
Na slici 4.28 su pokazani rentgenogrami prevlaka bakra istaloženih iz elektrolita "A" (slika 4.28.a), elektrolita "B" (slika 4.28.b), elektrolita "C" (slika 4.28.c) i elektrolita "D" (slika 4.28.d).

Preferencijalna orijentacija datih prevlaka je određena poređenjem relativnih intenziteta refleksije (111), (200), (220) i (311) ravni sa relativnim intenzitetima u ASTM standardu za bakarni prah. Relativni intenziteti datih ravni, kao i normirani intenziteti u odnosu na (111) ravan su dati u tabeli 4.1.

Sa slika 4.28.a i b i tabele 4.1 se vidi da prevlake istaložene iz elektrolita "A" i "B" imaju povećane udele kristalita bakra orijentisanih u (200), (220) i (311) ravni. U prevlaci istaloženoj iz elektrolita "C" kristaliti bakra su u većoj meri orijentisani u (111) ravni, mada je i kod ove prevlake uočljivo povećanje udela kristalita bakra orijentisanih u ostalim ravnima. Prevlaka bakra istaložena iz elektrolita "D" je pokazala dominantno prisustvo kristalita bakra orijentisanih u (111) ravni, tako da ova površina teži (111) preferencijalnoj orijentaciji.



Slika 4.27. Zavisnost stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije u funkciji talasne dužine vidljive svetlosti za prevlake bakra istaložene iz kiselog sulfatnog elektrolita: a) bez dodatka i sa dodatkom dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline (NDK); b) sa dodatkom tiouree (TU) i kombinacije tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline (TU + NDK).



Slika 4.28. Rentgenogrami prevlaka bakra istaloženih iz: a) čistog sulfatnog elektrolita; b) sa dodatkom dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline; c) sa dodatkom tiouree; d) sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonske kiseline.

Tabela 4.1. Relativni intenziteti refleksije (111), (200), (220) i (311) ravni za različite prevlake bakra.

Prevlaka bakra	Relativni intenziteti			
	(111)	(200)	(220)	(311)
iz čistog sulfatnog elektrolita	95,10	100	91,53	63,23
sa dodatkom dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	100	105,15	109,25	66,49
sa dodatkom tiouree	91,65	97,02	100	72,09
sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	100	105,86	109,11	78,66
sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	100	65,78	54,99	34,88
sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	100	38,26	17,85	18,01



U svakom slučaju, dodatak tiouree je inhibirao rast kristala u (200), (220) i (311) ravni, tj. u ravnima sa manjom gustinom slaganja atoma u odnosu na (111) ravan, i konsekventno, favorizovao rast kristala u (111) ravni. Dodatak i tiouree i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline u sulfatni elektrolit je još više inhibirao rast kristala u (200), (220) i (311) ravni, tj. još više favorizovao rast kristala u (111) ravni. Povećanje stepena uređenosti kristalita bakra u prevlaci istaloženoj i sa tiouream i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonskom kiselinom u odnosu na prevlaku istaloženu samo sa tiouream, može se objasniti sinergetičkim dejstvom ova dva aditiva.

Poređenjem krivih refleksije datih prevlaka sa njihovim rentgenogramima sledi da povećanje stepena uređenosti strukture prevlaka dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije. Prevlake istaložene iz elektrolita "A" i elektrolita "B", koje imaju neuređenu strukturu imaju i zanemarljivo male stepene ogledalskih refleksija. Sa povećanjem stepena uređenosti strukture, stepen ogledalske refleksije se povećava, tako da prevlaka istaložena i sa tiouream i sa dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonskom kiselinom ima za oko 10 % veći stepen ogledalske refleksije od prevlake istaložene samo sa tiouream.

Srednja veličina kristalita prevlaka bakra je određena sa datih difraktograma primenom metode zasnovane na razvoju u Košijev red,<sup>107</sup> i srednje veličine kristalita su date u tabeli 4.2.

Tabela. 4.2. Srednje veličine kristalita datih prevlaka bakra.

Prevlaka bakra	Srednja veličina kristalita, $\mu\text{m}$
iz čistog sulfatnog elektrolita	0,051
sa dodatkom dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	0,14
sa dodatkom tiouree	0,085
sa dodatkom tiouree i dinatrijum 2 – naftol - 3,6 - disulfonske kiseline	0,039

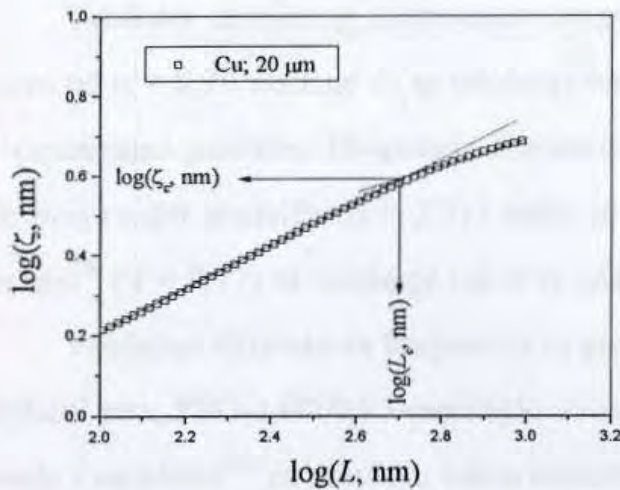
Iz tabele 4.2 se vidi da je srednja veličina kristalita prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita (sa zanemarljivim stepenom ogledalske refleksije) manja od srednje veličine kristalita prevlake istaložene sa tiouream (relativno visok stepen ogledalske refleksije), čime je potvrđena činjenica da je mala veličina potreban, ali ne i dovoljan uslov za sjaj.

#### 4.1.6. Analiza galvanskih prevlaka određivanjem zavisnosti $\log[\zeta, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$

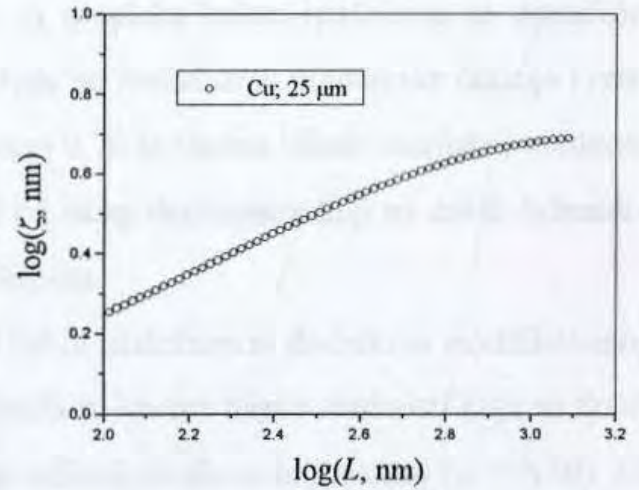
Na slici 4.29 su date logaritamske zavisnosti  $\log[\zeta, \text{nm}] - \log[L, \text{nm}]$  za prevlake bakra istaložene sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata, debljine 20  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$  (slike 4.29.a i b), prevlaku bakra istaloženu sa tioureom, debljine 20  $\mu\text{m}$  (slika 4.29.c) i prevlaku cinka istaloženu sa dodatkom dekstrina i salicil aldehida, debljine 20  $\mu\text{m}$  (slika 4.29.d). Nagib dobijenih zavisnosti je eksponent hrapavosti, ili statički eksponent,  $\alpha$ . Analizirana površina datih prevlaka bakra i cinka je iznosila (880 x 880) nm. Dobijene vrednosti datih eksponenata su potom upoređene sa vrednostima koje predviđaju razni modeli (*videti poglavlje 2.6 i tabelu 2.4*).

Eksponent rasta, ili dinamički eksponent,  $\beta$  može da se odredi iz logaritamske zavisnosti hrapavosti zasićenja od vremena taloženja (ili debljine taloga).<sup>29,98</sup> Vrednost ovog eksponenta u raznim modelima je procenjena za početne etape rasta površine. Za deblje taloge metala, vrednosti hrapavosti zasićenja se malo menjaju sa porastom debljine taloga, tako da su vrednosti ovog eksponenta kod debljih prevlaka uvek bliske nuli. Zato, ovaj eksponent ne može da bude procenjen na relevantan način kod debljih taloga.<sup>29</sup>

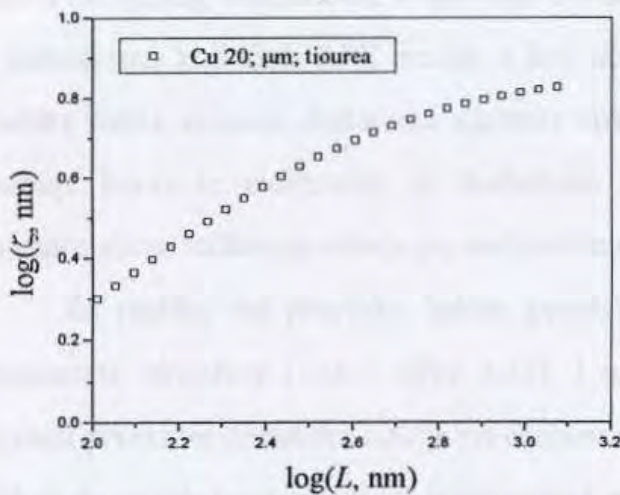
U tabeli 4.3 su date vrednosti eksponenta hrapavosti,  $\alpha$ , hrapavosti zasićenja,  $\xi_c$ , i dužine skale pri kojoj nastaje zasićenje,  $L_c$  za prevlake bakra i cinka. Način određivanja hrapavosti zasićenja,  $\xi_c$ , i kritične dužine pri kojoj dolazi do zasićenja,  $L_c$  je pokazan na slici 4.29.a. Sa ordinate se očitava logaritamska vrednost  $\log \xi_c$  čijim antilogaritmovanjem se dobija hrapavost zasićenja,  $\xi_c$ , a sa apscise logaritamska vrednost  $\log L_c$ , i posle antilogaritmovanja kritična dužina pri kojoj dolazi do zasićenja,  $L_c$ .



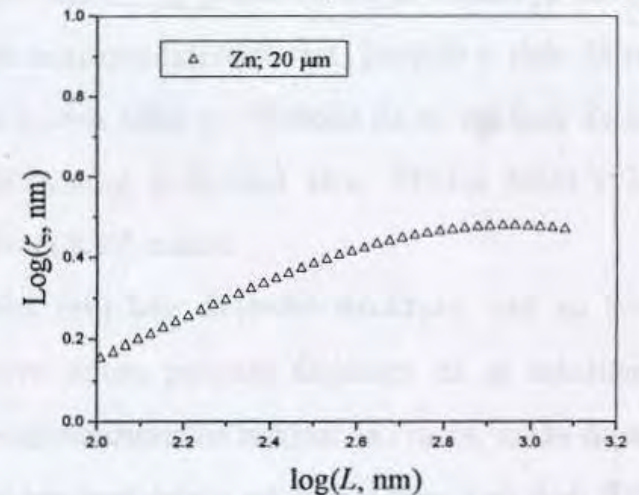
a)



b)



c)



d)

Slika 4.29.  $\log[\xi_c, t] - \log[L, \text{nm}]$  zavisnost za prevlake bakra istaložene sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkpto alkan sulfonata: a) 20  $\mu\text{m}$ ; b) 25  $\mu\text{m}$ ; c) prevlaka bakra istaložena sa tiouream, 20  $\mu\text{m}$ ; d) prevlaka cinka istaložena sa dekstrinom i salicil aldehidom, 20  $\mu\text{m}$ .

Tabela. 4.3. Rezultati analize prevlaka bakra i cinka.

Prevlaka	EkspONENT hrapavosti, $\alpha$	Hrapavost zasićenja, $\xi_c$ , nm	Kritična dužina, $L_c$ , nm
bakra sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkpto alkan sulfonatom; 20 $\mu\text{m}$	0,51	4,17	577,15
bakra sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkpto alkan sulfonatom; 25 $\mu\text{m}$	0,49	4,30	601,32
bakra sa tiouream; 20 $\mu\text{m}$	0,70	5,62	444,63
cinka sa dekstrinom i salicil aldehidom; 25 $\mu\text{m}$ .	0,50	2,88	549,54

Vrednost dobijenog eksponenta hrapavosti za prevlaku bakra istaloženu sa dodatkom tiouree od  $\alpha = 0,70$  ukazuje da se taloženje bakra odvija po mehanizmu površinske difuzije i rasta na stepenicama površine. Eksponent hrapavosti od  $\alpha = 0,70$  je veoma blizak teorijskoj vrednosti koju ovaj model predviđa ( $\alpha = 2/3$ ) i nešto je manji od istog eksponenta koji su dobili Schmidt i saradnici<sup>96</sup> ( $\alpha = 0,77$ ) za taloženje bakra sa istim dodatkom.

Vrednosti eksponenta hrapavosti za prevlake bakra istaložene sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata su veoma bliske vrednosti koju su dobili Iwasaki i saradnici<sup>101</sup> za prevlaku bakra istaloženu sa sulfonijum-alkan-sulfonatom ( $\alpha = 0,50$ ). Na osnovu dobijenog eksponenta hrapavosti Iwasaki i saradnici<sup>101</sup> su predložili da se taloženje odvija po mehanizmu koji sledi KPZ model, a koji uključuje značajan lateralni rast. Imajući u vidu da su prevlake bakra sa ovim dodacima slojevite strukture (*videti sliku 4.17*) može da se zaključi da se taloženje bakra iz elektrolita sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata odvija po mehanizmu koji sledi KPZ model.

Za razliku od prevlaka bakra, prevlake cinka nisu bile slojevite strukture, već su bile sitnozrnaste strukture (*videti sliku 4.22*), i na osnovu dobro poznate činjenice da se taloženje metala u prisustvu dodataka odvija po mehanizmu dvodimenzionalne nukleacije i rasta, može da se zaključi da se taloženje cinka sa dekstrinom i salicil aldehidom odvija po mehanizmu koji sledi EW model. Ovaj model ne uključuje lateralni rast i za  $(d) = 2$  predviđa  $\alpha = 0,50$ .

## 4.2. Opšta diskusija prikazanih rezultata

Refleksiona analiza površine srebrnog ogledala je pokazala visok stepen ogledalske refleksije koji je bio veoma blizak idealnoj refleksivnosti srebra. Stepem difuzne refleksije sa ove površine je bio veoma mali.

Refleksiona analiza površina bakra je pokazala da je svetlost sa površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski, prevlaka bakra istaloženih sa tioureom i kombinacijom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata u visokom stepenu ogledalski reflektovana svetlost. Stepem ogledalske refleksije sa ovih površina je bio veoma blizak idealnoj refleksivnosti bakra.

Na osnovu navedenih činjenica sledi da se ogledalski sjaj metalnih površina može povezati sa visokim stepenom ogledalske refleksije koji se približava idealnoj refleksivnosti istog metala, uz što manji stepen difuzne refleksije.

STM analiza površine srebrnog ogledala je pokazala da su strukturne karakteristike koje su omogućile visok stepen ogledalske refleksije: ravni i međusobno paralelni delovi površine, glatki na atomskom nivou, sa rastojanjima između susednih ravnih delova koja su iznosila nekoliko atomskih prečnika srebra.

Strukturne karakteristike površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski i prevlaka bakra koje su omogućile visoke stepene ogledalske refleksije su: ravni i međusobno paralelni delovi površine koji su glatki na atomskom nivou, sa rastojanjima između susednih ravnih delova koja su iznosila nekoliko atomskih prečnika bakra i koja su uporediva sa rastojanjima između susednih ravnih delova kod površine srebrnog ogledala. Ravni i međusobno paralelni delovi površine ukazuju na slojevitou strukturu ovih površina.

Strukturne karakteristike prevlaka cinka koje su omogućile visoke stepene ogledalske refleksije su: međusobno paralelne površine heksagonalnih kristala cinka, glatke na atomskom nivou, sa rastojanjima između površina heksagonalnih kristala i granice sa susednim kristalima cinka koja su iznosila nekoliko atomskih prečnika cinka i koja su uporediva sa rastojanjima između susednih ravnih delova kod površine srebrnog ogledala.

Navedene strukturne karakteristike jasno objašnjavaju ogledalski sjaj datih površina.

U svakom slučaju, na osnovu refleksione i strukturne analize sledi da ravni delovi površine ogledalski reflektuju svetlost. Difuzna refleksija je dobijena sa delova površine između ravnih delova. Ukoliko je rastojanje između susednih ravnih delova više, utoliko je viši i stepen

difuzne refleksije. Takođe, ukoliko je manje rastojanje između susednih ravnih delova, utoliko je i stepen ogledalske refleksije viši.

Sjaj metalnih površina može da se objasni i pomoću stepena razvijenosti površine. Uticaj ovog parametra najlakše se može uočiti na primeru glačanih površina bakra. Smanjenje stepena razvijenosti površine elektrohemijским glačanjem mehanički glačane površine od oko 10 puta dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije za 15-20 %. Prevlake bakra i cinka koje imaju visoke stepene ogledalskih refleksija, imaju stepene razvijenosti površine istog reda veličine kao i površina srebrnog ogledala.

Dobijeni rezultati se odlično slažu sa istraživanjem Bockris-a i Razumney-a,<sup>108</sup> koji su sjaj definisali kao sposobnost površine da reflektuje svetlost pod uglom koji je jednak upadnom uglu svetlosti na površinu (pristup "idealnog ogledala") i koji su pokazali da će površina biti utoliko sjajnija ukoliko je odstupanje stvarne od idealne površine manje.

Predstavljeni rezultati mogu da se ilustruju i jednostavnim modelom, koji je pokazan na slici 4.30 i kojim se sjaj objašnjava samo principima geometrijske optike.

Na slici 4.30.a je pokazana skica koja simulira površinu bakra glačanu i mehanički i elektrohemijским i prevlake bakra i cinka istaložene sa odgovarajućim dodacima za sjaj, slika 4.30.b simulira površinu bakra glačanu samo mehanički, i slika 4.30.c neglačanu površinu metala i površinu prevlake istaložene iz elektrolita bez dodataka za sjaj.

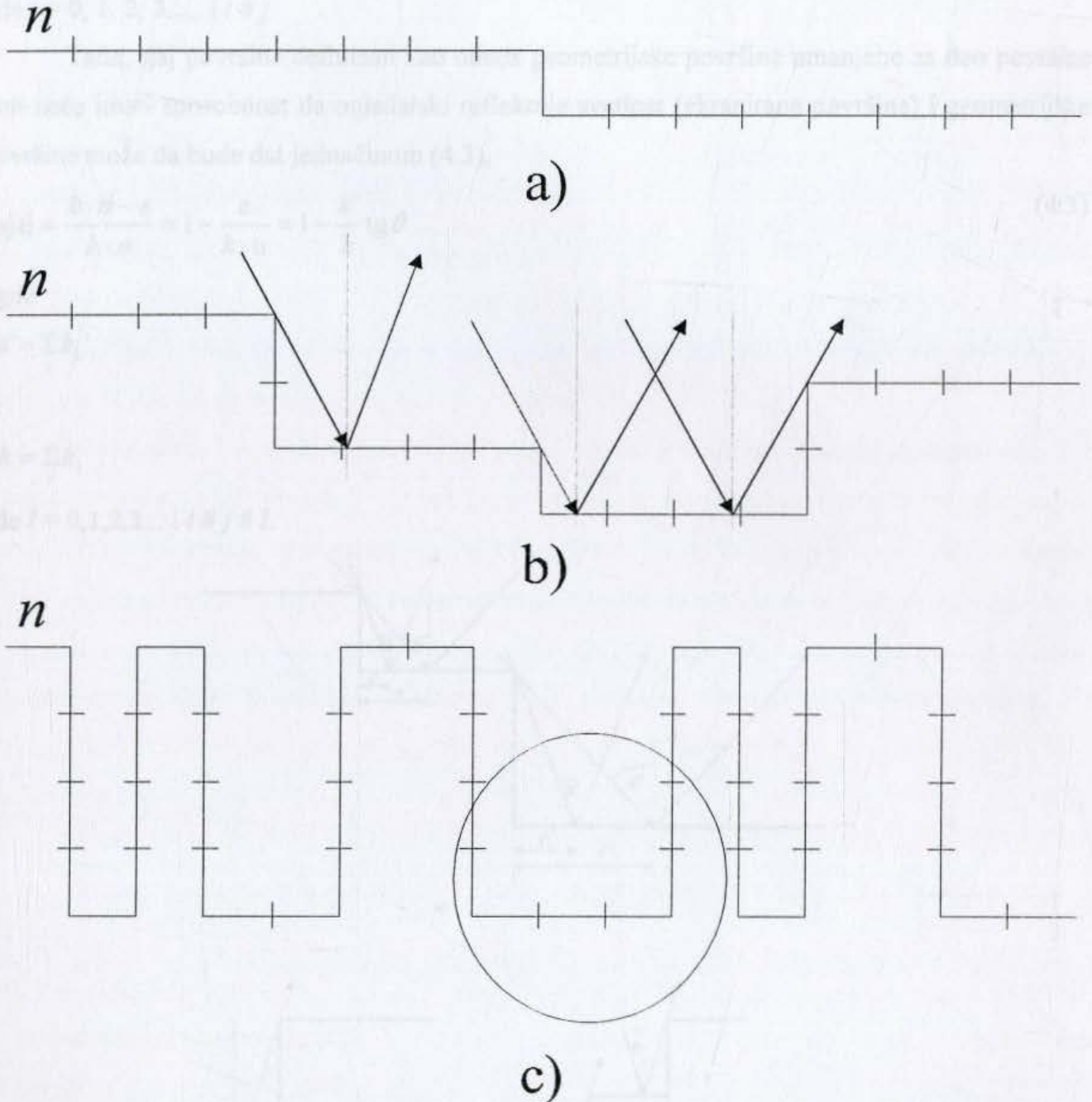
Prema ovom modelu, površine su podeljene na  $n$  međusobno jednakih delova, gde je  $k \cdot n$  površina ravnih delova,  $k' \cdot n$  površina bočnih delova i  $k$  i  $k'$  celi brojevi koji mogu da imaju vrednosti od 0 do  $\infty$ . Svetlost pada na površinu pod određenim uglom, i reflektuje se sa površine pod uglom koji je jednak upadnom uglu svetlosti na površinu.

Ravni delovi će reflektovati svetlost sa cele površine, izuzev delova koji su zaklonjeni visinom bočnih delova površine (ekranirani delovi). Ekranirani delovi potiču kako od upadnih zraka, tako i od reflektovanih zraka svetlosti (slika 4.30.b).

Deo ekranirane površine, odnosno deo površine koji neće imati sposobnost da ogledalski reflektuje svetlost, zavisi od upadnog ugla svetlosti i visine bočnog dela površine. Uticaj ovih faktora je ilustrovan na slici 4.31.a. Sa slika 4.31.b i c se vidi da postoji aditivnost delova površine koji nemaju sposobnost da ogledalski reflektuju svetlost, odnosno deo površine pokazan na slici 4.31.b (označen kao  $e_1$ ) je jednak zbiru delova površine pokazanih na slici 4.31.c i označenih kao  $e_2$  i  $e_3$ . Ukupna površina koja neće imati sposobnost da ogledalski reflektuje svetlost može da bude data jednačinom (4.1):

$$e = \sum_j e_j \quad (4.1)$$

gde  $j = 0, 1, 2, 3, \dots$



Slika 4.30. Simulacija različitih površina: a) površina bakra glačana i mehanički i elektrohemijski i prevlake bakra i cinka istaložene sa dodacima za sjaj; b) površina bakra glačana samo mehanički; c) neglačana površina metala i površina metala istaložena iz elektrolita bez dodataka za sjaj.

Može da se pokaže jednostavnom matematikom da je deo neke zaklonjene površine,  $e_j$ , koja neće imati moć da ogledalski reflektuje svetlost, za upadni ugao  $\theta$ , data jednačinom (4.2).

$$e_j = k_i \cdot n \cdot \operatorname{tg} \theta \quad (4.2)$$

gde  $i = 0, 1, 2, 3, \dots$  i  $i \neq j$ .

Tada, sjaj površine definisan kao odnos geometrijske površine umanjene za deo površine koji neće imati sposobnost da ogledalski reflektuje svetlost (ekranirane površine) i geometrijske površine može da bude dat jednačinom (4.3),

$$\text{sjaj} = \frac{k \cdot n - e}{k \cdot n} = 1 - \frac{e}{k \cdot n} = 1 - \frac{k'}{k} \operatorname{tg} \theta \quad (4.3)$$

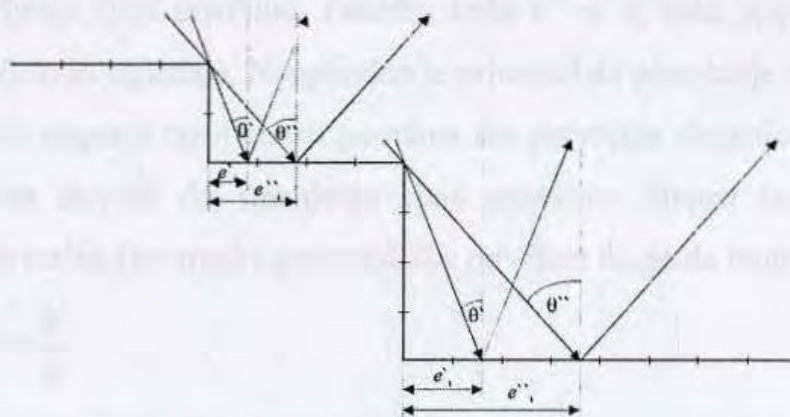
gde

$$k' = \sum_i k_i'$$

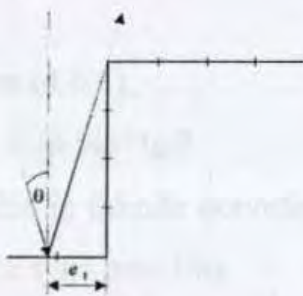
i

$$k = \sum_l k_l$$

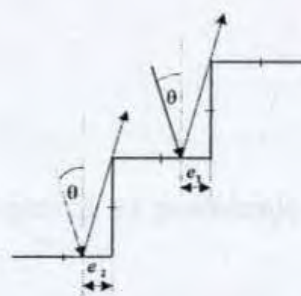
gde  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  i  $i \neq j \neq l$ .



a)



b)



c)

Slika 4.31. Uticaj različitih faktora na refleksiju svetlosti: a) uticaj upadnog ugla i visine bočnih delova površine; b) i c) aditivnost ekraniranih delova površine.



Koristeći istu logiku, sjaj površina pokazanih na slikama 4.30.a-c će biti:

-za površinu pokazanu na slici 4.30.a

$$\text{sjaj} = 1 - 1/16 \cdot \text{tg}\theta \quad (4.4.a)$$

gde  $k = 16$  i  $k' = 1$ ,

-za površinu pokazanu na slici 4.30.b

$$\text{sjaj} = 1 - 5/16 \cdot \text{tg}\theta \quad (4.4.b)$$

gde  $k = 16$  i  $k' = 5$ ,

-za površinu pokazanu na slici 4.30.c

$$\text{sjaj} = 1 - 36/16 \cdot \text{tg}\theta \quad (4.4.c)$$

gde  $k = 16$  i  $k' = 36$ .

Analiza jednačina 4.4.a-c pokazuje da za neki upadni ugao svetlosti na površinu  $\theta$ , povećanje  $k'$  dovodi do smanjenja sjajnosti površine.

Prema tome, može da se zaključi da je sjaj površine funkcija upadnog ugla svetlosti  $\theta$ , i odnosa između površine ravnih,  $k \cdot n$  i bočnih,  $k' \cdot n$  delova. Povećanje površine bočnih delova,  $k' \cdot n$  dovodi do smanjenja sjaja površine. Takođe, kada  $k' \rightarrow 0$ , tada, sjaj površine se povećava, približavajući se refleksiji ogledala. Neophodno je primetiti da povećanje bočnih delova površine,  $k' \cdot n$  prati povećanje stepena razvijenosti površine što potvrđuje činjenicu da povećanje stepena razvijenosti površine dovodi do smanjenja sjaja površine. Stepen razvijenosti površine,  $S$ , definisan kao odnos realne (stvarne) i geometrijske površine može da bude dat jednačinom (4.5).

$$S = \frac{k \cdot n + k' \cdot n}{k \cdot n} - 1 = \frac{k'}{k} \quad (4.5)$$

Tada, na osnovu jednačina (4.3) i (4.5) sjaj površine može da se definiše jednačinom (4.6).

$$\text{sjaj} = 1 - S \cdot \text{tg}\theta \quad (4.6)$$

ili, u %, jednačinom (4.6.a),

$$\text{sjaj (u \%)} = 100 - S(\text{u \%}) \cdot \text{tg}\theta \quad (4.6.a)$$

Na ovaj način je takođe potvrđena činjenica da povećanje stepena razvijenosti površine dovodi do smanjenja sjaja površine.

Granični uslov da deo površine između dva susedna dela površine (pokazan u krugu na slici 4.30.c) ima sposobnost da ogledalski reflektuje svetlost je dat jednačinom (4.7).

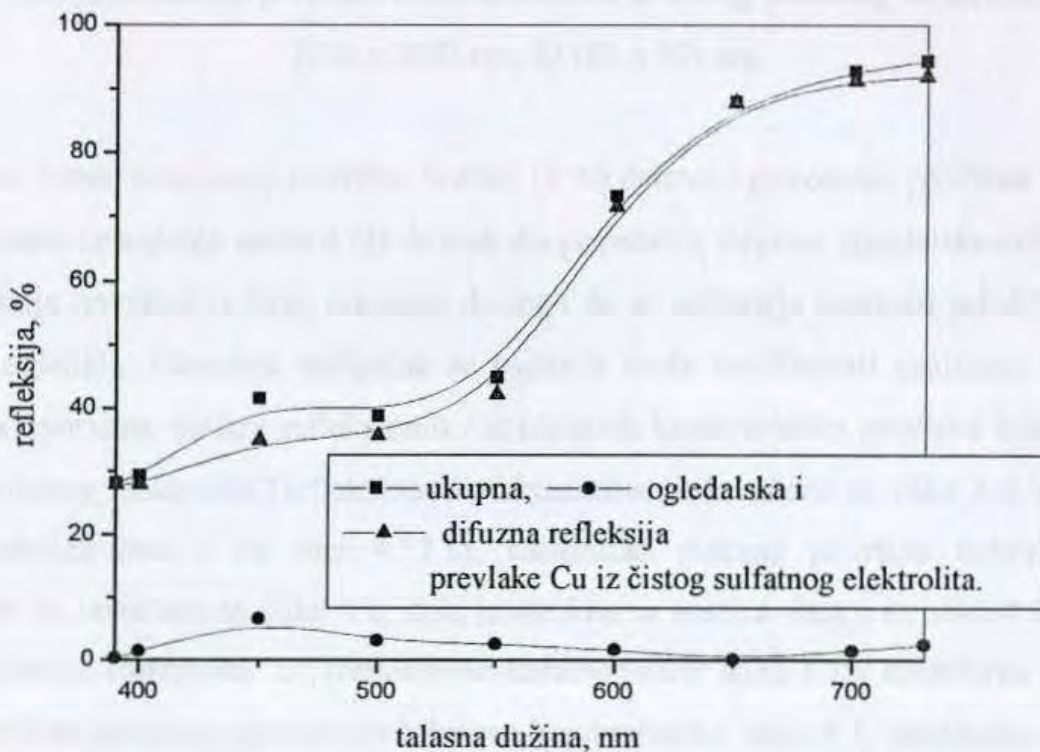
$$e_j \leq \frac{k_1 \cdot n}{2} \quad (4.7)$$

Pošto je deo površine koji neće imati sposobnost da reflektuje svetlost,  $e_j$ , dat jednačinom (4.2), tada, granični ugao  $\theta$ , za koji će deo površine između dva susedna ravna dela imati sposobnost da reflektuje svetlost može da se predstavi jednačinom (4.8).

$$\theta \leq \arctg \frac{k_1}{2 \cdot k_i} \quad (4.8)$$

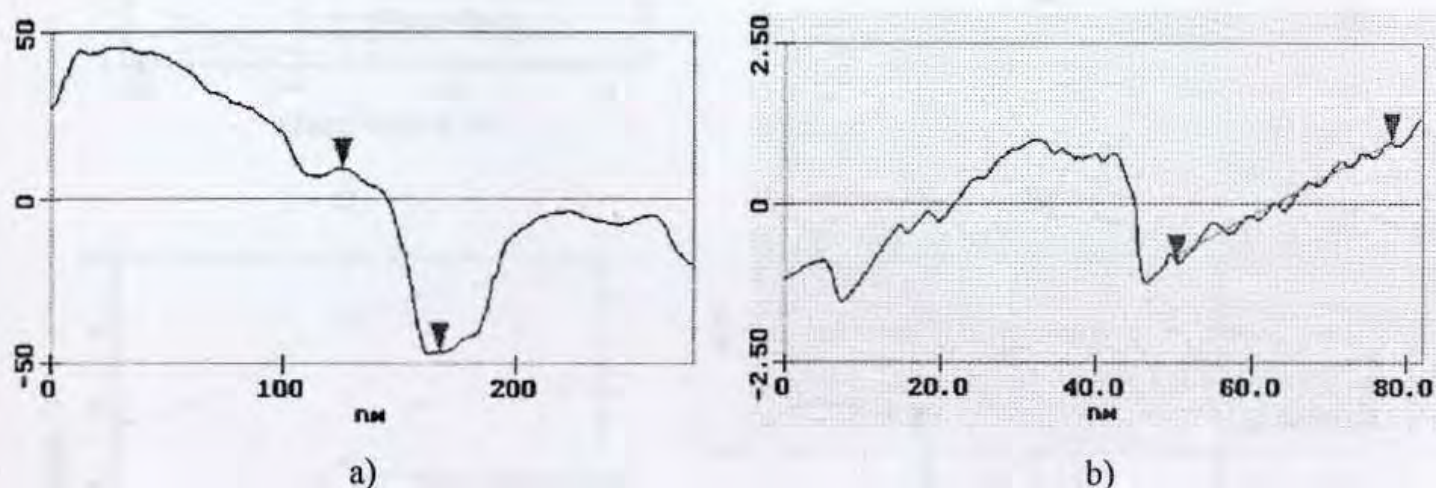
Prema predloženom modelu, sjaj površine zavisi od odnosa površine bočnih i ravnih delova i od upadnog ugla svetlosti na površinu. Uticaj odnosa površine bočnih i ravnih delova može da se verifikuje analizom prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita.

Na slici 4.32 je pokazana refleksiona analiza, tj. zavisnost stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije od talasne dužine vidljive svetlosti prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita. Sa slike 4.32 se vidi da je svetlost sa ove prevlake uglavnom difuzno reflektovana svetlost. Stepenn ogledalske refleksije sa ove prevlake je veoma mali i iznosio je do 6 %.



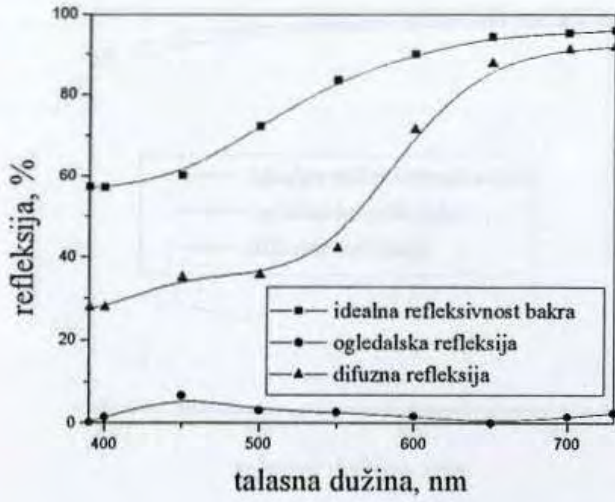
Slika 4.32. Zavisnost stepena ukupne, ogledalske i difuzne refleksije od talasne dužine vidljive svetlosti za prevlaku bakra istaloženu iz čistog sulfatnog elektrolita na prevlaci nikla, debljine 25  $\mu\text{m}$ .

Strukturna analiza ove prevlake je pokazana na slici 4.33 kroz linijsku STM analizu dela njene površine. Sa slike 4.33.a se vidi da je udeo površine bočnih delova veći od udela površine ravnih delova, i da, s toga, samo mali delovi površine imaju sposobnost da ogledalski reflektuju svetlost, što je i rezultovalo u malom stepenu ogledalske refleksije ove površine. Sa slike 4.33.b se vidi da se i ravni delovi površine sa slike 4.33.a sastoje od ravnih i bočnih delova.

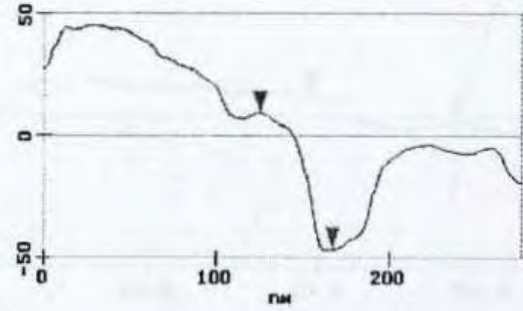


Slika 4.33. Linijska analiza prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita, 25  $\mu\text{m}$ : a) (300 x 300) nm; b) (80 x 80) nm.

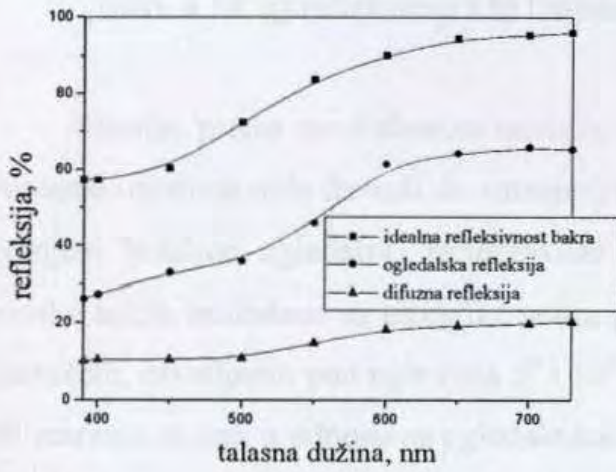
Prema tome, smanjenje površine bočnih ( $k^{\wedge}n$ ) delova i povećanje površine ravnih ( $k \cdot n$ ) delova (odnosno smanjenje udela  $k^{\wedge}/k$ ) dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije, tj. do povećanog sjaja površine metala, odnosno do toga da se refleksija svetlosti približava refleksiji svetlosti sa ogledala. Navedeni zaključak se najlakše može verifikovati analizom slike 4.34 na kojoj je data uporedna analiza refleksionih i strukturnih karakteristika prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita (refleksione karakteristike su izvučene sa slika 4.6 i 4.32, dok je strukturna analiza data i na slici 4.33.a), mehanički glačane površine bakra (refleksione karakteristike su izvučene sa slike 4.6, dok je strukturna analiza data i na slici 4.9.a), prevlake bakra istaložene iz elektrolita "E" (refleksione karakteristike: slika 4.12; strukturna analiza: slika 4.15.b) i površine srebrnog ogledala (refleksione karakteristike: slika 4.1; strukturna analiza: slika 4.3). Sa slike 4.34 se jasno vidi kako povećanje površine ravnih delova, i smanjenje površine bočnih delova dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije, i konsekventno smanjenja stepena difuzne refleksije, odnosno do činjenice da se refleksija svetlosti približava refleksiji svetlosti sa ogledala.



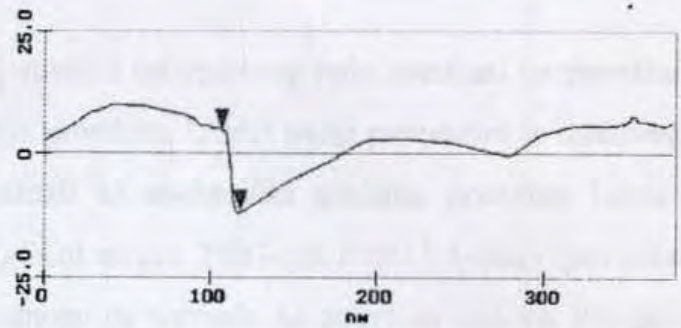
a)



b)



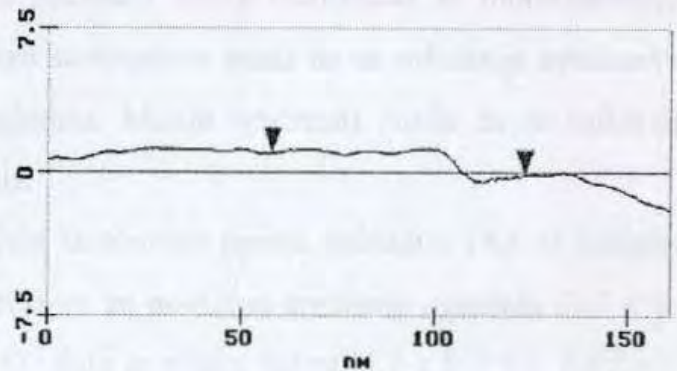
c)



d)

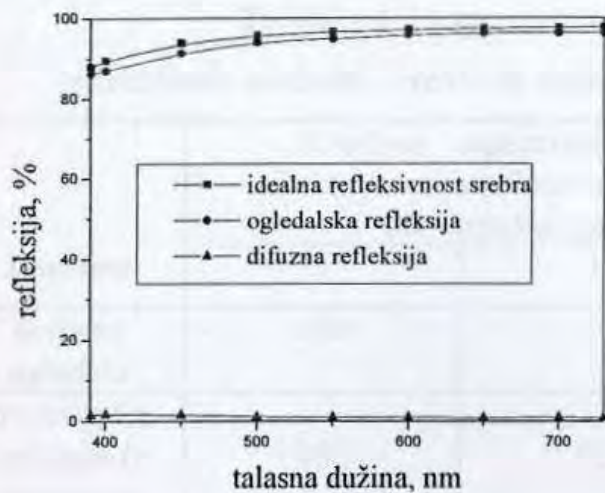


e)

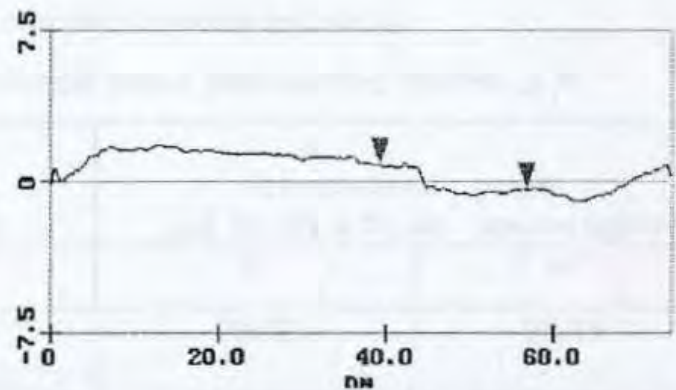


f)

Slika 4.34. a) refleksiona i b) linijska STM analiza prevlake bakra istaložene iz čistog sulfatnog elektrolita; c) refleksiona i d) linijska STM analiza mehanički glačane površine bakra; e) refleksiona i f) linijska STM analiza prevlake bakra istaložene iz elektrolita "E".



g)



h)

Slika 4.34. g) refleksiona i h) linijska STM analiza površine srebrnog ogledala.

Takođe, prema predloženom modelu, sjaj zavisi i od upadnog ugla svetlosti na površinu. Povećanje upadnog ugla dovodi do smanjenja sjaja površine. Uticaj ovog parametra je ilustrovan merenjem količine ogledalski reflektovane svetlosti sa mehanički glačane površine bakra i prevlake bakra istaložene sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom, osvetljenih pod uglovima  $5^\circ$  i  $30^\circ$  u odnosu na normalu na površinu uzorka. Rezultati ovih merenja su dati u odnosu na ogledalo kao etalon za koje je količina ogledalske refleksije 100 % i prikazani su u tabeli 4.4. Neophodno je primetiti da se rezultati ovih merenja ne mogu porediti direktno sa rezultatima pokazanim na slikama 4.1, 4.6, 4.12, 4.20, 4.27 i 4.32.

Vrednost od 100 % koja je dobijena za prevlaku bakra istaloženu sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom znači da se refleksija svetlosti sa ove površine približava refleksiji svetlosti sa ogledala. Manje vrednosti znače da se refleksija svetlosti udaljava od refleksije svetlosti sa ogledala.

U tabeli 4.4 su takođe date i vrednosti sjaja izračunate prema jednačini (4.6.a) koristeći stepene razvijenosti površine određene STM softverom za površinu srebrnog ogledala ( $3,2 \pm 0,2$  %), mehanički glačanu površinu bakra ( $94 \pm 3$  %) i datu prevlaku bakra ( $4,2 \pm 0,3$  %). Analizom dobijenih rezultata može da se zapazi slaganje unutar granice eksperimentalne greške između eksperimentalno dobijenih rezultata i izračunatih prema predloženom modelu, što predstavlja dobru polu-kvantitativnu afirmaciju predloženog modela.

Tabela 4.4. Eksperimentalno određene količine ogledalski reflektovane svetlosti i vrednosti sjaja izračunate prema predloženom modelu, u %.

Površina	Količina ogledalski reflektovane svetlosti, u %, za upadne uglove		Sjaj izračunat prema jed. (4.6a), u %, za upadne uglove	
	5°	30°	5°	30°
Srebrno ogledalo	100	100	99,72	98,15
Prevlaka Cu dobijena iz elektrolita "E", 25 μm	100	91,2	99,64	97,63
Površina glačana mehanički	88,9	51,5	91,78	45,73

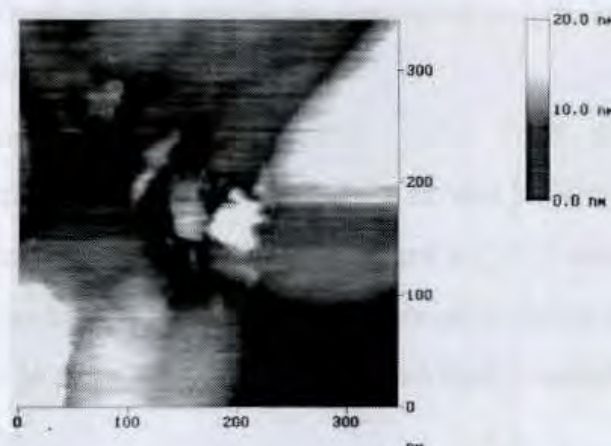
Na osnovu do sada iznetog sledi da u visokom stepenu (koji je veoma blizak teorijskoj (idealnoj) reflektivnosti bakra) ogledalski reflektuju svetlost (tj. ogledalski su sjajne) sledeće površine bakra: površina bakra glačana i mehanički i elektrohemijski i prevlake bakra istaložene sa tioureom, sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom. Analizom difraktograma datih površina sledi da visok stepen ogledalske refleksije pokazuje i relativno neuređena struktura površine bakra glačana i mehanički i elektrohemijski (sa povećanim udelom kristalita bakra orijentisanih u ravnima (200), (220) i (311)) i visoko uređene strukture prevlaka bakra sa tioureom, sa tioureom i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonskom kiselinom sa (111) preferencijalnom orijentacijom i prevlake bakra sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu alkan sulfonatom sa (200) preferencijalnom orijentacijom.

Različite preferencijalne orijentacije prevlaka bakra istaloženih sa tioureom i sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptu-alkan-sulfonatom ukazuju da mehanizam taloženja bakra zavisi od vrste korišćenih aditiva.

Na osnovu dobijenih rezultata ( $\alpha = 0,70$ ) za taloženje bakra sa tioureom je predložen mehanizam koji sledi model površinske difuzije i rasta na stepenicama površine. Isti mehanizam su predložili i Schmidt i saradnici<sup>96</sup> koji su za talog bakra sa tioureom dobili  $\alpha = 0,77$ . Prema Schmidt-u i saradnicima<sup>96</sup>, taloženje bakra iz rastvora sa tioureom 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 slici 4.35 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, i sa koje može da se zapazi dobro slaganje između dobijene morfologije i predloženog mehanizma.

Interesantno je primetiti da su isti mehanizam predložili Otero i saradnici<sup>29</sup> 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 prevlaka istaložena sa tioureom, tj. (111) preferencijalnu orijentaciju, što nedvosmisleno može da ukaže na vezu između mehanizma taloženja metala i razvoja odgovarajuće preferencijalne orijentacije.



Slika 4.35. STM slika prevlake bakra istaložene sa tioureom; 20  $\mu\text{m}$ .

Za taloženje bakra sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptan sulfonatom ( $\alpha \sim 0,50$ ) predložen je mehanizam koji sledi KPZ model. Talozenje prevlaka iz elektrolita sa hloridnim jonima, polialkoholima i sulfonatom istraživao je i Plieth<sup>109</sup> i pokazao da dodatak jedinjenja iz grupe sulfonata (ditiodecil dinatrijum sulfonat) u sulfatni elektrolit sa polialkoholima i hloridnim jonima deluje kao aktivator procesa taloženja koji omogućava talozenje fine mikrokristalne strukture sa glatkom i sjajnom površinom. Talozenje sjajnih površina sa hloridnim jonima, polialkoholima i ditiodecil dinatrijum sulfonatom je posledica sinergetičkog dejstva ovih aditiva i da bi objasnio proces taloženja, Plieth<sup>109</sup> je predložio model lokalne perforacije. Prema ovom modelu, jakom vezom između sulfo grupe i atoma bakra prekinut je površinski film polialkohola na rastućoj površini bakra. Veza između atoma bakra i

sulfo grupe sprečava kompletnu pokrivenost površine bakra molekulima polialkohola, omogućujući jonima bakra da prodru kroz film i ugrade se u kristalnu rešetku bakra.

U prevlakama cinka istaloženim sa dekstrinom i salicil aldehydom kristaliti cinka su orijentisani samo u (11'0) ravni. (11'0) ravan u heksagonalno gusto pakovanoj kristalnoj rešetki je ravan, gde je najgušće pakovan niz atoma u najgušće pakovanoj ravni kristalne rešetke normalan na katodnu površinu. Prema Finch-u i saradnicima<sup>110, 111</sup> kada su kristaliti taloga orijentisani tako da je ravan sa najvećom gustinom slaganja atoma normalna u odnosu na podlogu, tada, metal koji se taloži usvaja vertikalni (outward) tip rasta.

Na osnovu analize površine prevlaka cinka koja je pokazala da su prevlake cinka sitnozrne strukture i dobijenog eksponenta hrapavosti ( $\alpha = 0,50$ ), sledi da taloženje cinka sa ovim dodacima sledi EW model. EW model predviđa  $\alpha = 0$  za trodimenzionalni rast, ali kako se taloženje metala u prisustvu dodataka odvija po mehanizmu koji sledi dvodimenzionalni rast, sledi da za  $(d) = 2$ ,  $\alpha = 0,50$ .

Strukturne karakteristike slične prevlakama cinka imale su prevlake sjajnog hroma istaložene iz sulfatnog elektrolita.<sup>112</sup> Površina prevlake hroma je bila pokrivena kristalima hroma (20 x 80) nm, koji su u visokom stepenu bili orijentisani u (111) ravni. (111) ravan u prostorno centriranoj kubnoj rešetki (po kojoj kristališe hrom) je ravan u kojoj najgušće pakovan niz atoma u najgušće pakovanoj ravni je normalan na katodnu površinu, i metal koji se taloži, tada, usvaja vertikalni (outward) tip rasta.

Da bi objasnili taloženje sjajne površine hroma sa navedenim strukturnim elementima, Nielsen i saradnici<sup>112</sup> su predložili model koji se zasniva na Huygens-ovom principu poznatom iz geometrijske optike. Prema ovom modelu, početna površina (katoda) može da se aproksimira nizom tačaka koje emituju kružno oblikovane talase. Tada, relativno blizu ovih emitera, neinterferirani talasni front će imati grub izgled. Sa povećanjem rastojanja od ovih emitera, mali talasi bivaju preklopljeni većim talasima, i talasni front postaje sve gladi i gladi, jer krivina svakog propagirajućeg talasa postaje manja sa povećanjem poluprečnika talasa.

Koristeći navedenu logiku, Nielsen i saradnici<sup>112</sup> su objasnili taloženje sjajnih prevlaka hroma.



## 5. ZAKLJUČAK

Strukture glačanih površina bakra, galvanskih prevlaka bakra (istaloženih sa tioureom, i sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom i cinka (istaloženih sa dekstrinom i salicil aldehydom) su bile ispitane tehnikom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM) i rentgensko-difrakcionom analizom i upoređene sa strukturom srebrnog ogledala kao etalonom.

Refleksija svetlosti sa površine srebrnog ogledala je u visokom stepenu ogledalska refleksija, koja je bila veoma bliska idealnoj refleksivnosti srebra, uz mali stepen difuzne refleksije. Strukturne karakteristike koje omogućuju visok stepen ogledalske refleksije su: ravni i međusobno paralelni delovi površine sa rastojanjima između susednih ravnih delova koja iznose nekoliko atomskih prečnika srebra. Ravni delovi su bili glatki na atomskom nivou.

Refleksija svetlosti sa površine bakra glačane i mehanički i elektrohemijski, i prevlaka istaloženih sa tioureom, i sa modifikovanim poliglikol etrom, PEG-om 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonatom je u visokom stepenu ogledalska refleksija koja se približava idealnoj refleksivnosti bakra. Strukturne karakteristike koje omogućuju visok stepen ogledalske refleksije su: ravni i međusobno paralelni delovi površine, sa rastojanjima između susednih delova koja su iznosila nekoliko atomskih prečnika bakra i koja su uporediva sa istim rastojanjima kod površine srebrnog ogledala. Ravni delovi su bili glatki na atomskom nivou.

Strukturne karakteristike koje su omogućile visok stepen ogledalske refleksije prevlaka cinka su: međusobno paralelne atomski glatke površine heksagonalnih kristala cinka, sa rastojanjima između površine heksagonalnih kristala i granice sa susednim kristalima koja iznose nekoliko atomskih prečnika cinka i koja su uporediva sa istim rastojanjima kod površine srebrnog ogledala.

Prema tome, strukturne karakteristike metalnih površina koje moraju da budu ispunjene da bi one bile ogledalski sjajne su: međusobno paralelni delovi površine, glatki na atomskom nivou. Rastojanja između susednih ravnih delova (kod slojevitih struktura prevlaka bakra) ili rastojanja između atomski glatkih površina kristala i granice sa susednim kristalima (kod sitnozrnih prevlaka cinka) moraju da budu uporediva sa rastojanjima između susednih ravnih delova kod površine srebrnog ogledala kao etalona i da iznose nekoliko atomskih prečnika.

Predložen je matematički model kojim se sjaj razmatra samo sa stanovišta geometrijske optike i koji je odlično objasnio dobijene rezultate.

Ogledalski sjaj nije povezan direktno sa preferencijalnom orijentacijom površine. Visok stepen ogledalske refleksije pokazale su: relativno neuređena površina bakra glačana i mehanički i elektrohemijski (koja je težila (200) preferencijalnoj orijentaciji) i visoko uređene strukture prevlaka bakra sa (111) (iz elektrolita sa dodatkom tiouree) i (200) (iz elektrolita sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata) preferencijalnom orijentacijom.

Visok stepen uređenosti strukture imala je i prevlaka cinka u kojoj su svi kristaliti bili uređeni u (110) ravni.

Različite preferencijalne orijentacije prevlaka bakra su posledica različitog uticaja korišćenih dodataka na tok elektrohemijskog procesa, što je potvrđeno rezultatima analize ispitivanih prevlaka zasnovane na merenju linijske hrapavosti.

Za prevlaku bakra istaloženu iz elektrolita sa dodatkom tiouree dobijen je eksponent hrapavosti od  $\alpha = 0,70$  i predložen je mehanizam koji sledi model površinske difuzije i rasta na stepenicama površine.

Za prevlake bakra istaložene iz elektrolita sa dodatkom modifikovanog poliglikol etra, PEG-a 6000 i 3-merkaptio alkan sulfonata dobijen je eksponent hrapavosti  $\alpha \sim 0,50$  i predložen je mehanizam koji sledi KPZ model.

Za prevlaku cinka dobijen je eksponent hrapavosti  $\alpha = 0,50$  i predložen je mehanizam koji sledi EW model.

Ispitivanjem strukture prevlaka bakra istaloženih sa tiouream, i sa tiouream i dinatrijum 2-naftol-3,6-disulfonskom kiselinom na elektrolitičkom bakru rentgensko-difrakcionom analizom i merenjem refleksije sa ovih površina je pokazano da povećanje stepena uređenosti strukture galvanskih prevlaka dovodi do povećanja stepena ogledalske refleksije.

## 6. LITERATURA

1. Yu. Matulis, *Blestyashchie Elektroliticheskie Pokrytiya*, Izd. "Mintis", Vilnius, (1969).
2. R. J. Nichols, D. Schroer, H. Meyer, *Scanning* 15 (1993) 266.
3. W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, H. Meyer, R. J. Nichols, *Chem. Phys. Letters*, 200 (1992) 343.
4. L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
5. O. Kardos, D. G. Foulke, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 2 (edited by C. W. Tobias), Interscience Publ., New York (1966) 145.
6. G. T. Rogers, M. J. Ware, R. V. Fellows, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 677.
7. B. Ke, J. J. Hokstra, B. C. Sison Jr., D. Trivich, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 382.
8. S. Beacom, B. Riley, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 309.
9. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, P. L. Fenn, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 1129.
10. D. R. Turner, G. R. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 798.
11. T. C. Franklin, *Surf. Coat. Technol.* 30 (1987) 415.
12. D. G. Foulke, *Metal Finishing* 54 (1956) 52.
13. D. Rolle, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 991.
14. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 983.
15. R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 171 (1984) 139.
16. T. C. Franklin, J. Darlington, R. Fierro, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 893.
17. V. Kohlschuter, *Trans. Electrochem. Soc.* 45 (1924) 229.
18. E. Liebreich, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 1188.
19. H. J. Read, R. Weil, *Plating* 37(1950)1239.
20. F. Denise, H. Leidheiser, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 100(1953)490.
21. W. Hume-Rothery, H. R. Wyllie, *Proc. Royal Soc. (London)* 181A (1943) 331.
22. W. Blum, A. O. Beckman, W. R. Meyer, *Trans. Electrochem. Soc.* 30 (1941) 249.
23. R. Weil, R. A. Paquin, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 87
24. R. Weil, H. C. Cook, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 295.
25. F. Czerwinski, K. Kondo, J. A. Szpunar, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 481.
26. K. I. Popov, M. G. Pavlović, Z. Rakočević, D. Škorić, *J. Serb. Chem. Soc.* 60(1995)873.

27. A. R. Despić, K. I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York (1972).
28. S. Zečević, S. Gojković, *Elektrohemijsko inženjerstvo, Praktikum za eksperimentalne vežbe*, TMF, Beograd, 1992.
29. T.F.Otero, J.L.Rodriguez-Jimenez, H.Martin, P.Carro, S.M.Krijer, A.Hernandez-Creus, *J. Electrochem.Soc.* 147 (2000) 4546.
30. P. A. Jacquet, *Bull. Soc. Chim. France* 3(1936)705.
31. P. A. Jacquet, *Trans. Electrochem. Soc.* 69(1936)629.
32. T. P. Hoar, G. P. Rotwell, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 135.
33. S. I. Krichmar, *Zh. Priklad. Khim.* 37 (1964) 2244.
34. S. I. Krichmar, A. Ya. Pronskaya, *Elektrokhimiya* 2 (1966) 69.
35. U. R. Evans, *Trans. Trans. Electrochem. Soc.* 69(1936)652.
36. S. I. Krichmar, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 101(1955)297.
37. G. S. Vozdvizhenskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 59(1948)1587.
38. W. C. Elmore, *J. Appl. Phys.*, 10(1939)724; 11(1940)797.
39. S. I. Krichmar, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 100(1955)481.
40. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 101(1954)225.
41. J. Edwards, *J. Electrochem. Soc.* 100(1953)189C, 100(1953)223C.
42. T. P. Hoar, J. A. S. Mowat, *Nature* 165(1950)64.
43. T. P. Hoar, T. W. Farthing, *Nature* 165(1952)324.
44. K. Huber, *Chimia*, 4(1950)54; *Z. Electrochem.* 55(1951)165.
45. W. Machu, A. Ragheb, *Z. Metallk.* 47(1956)176.
46. E. Darmois, M. I. Epelboin, *Bull. Soc. Franc. Electriciens* 4(1954)344.
47. S. I. Krichmar, *Elektrokhimiya* 2 (1966) 1103.
48. G. T. Bakhvalov, *New Technology of Electrodeposition of Metals*, Izd. Met., 1966 (in Russian).
49. J. D. Thomas, *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 43 (1956) 60.
50. S. A. Watson, J. Edwards, *Trans. Inst. Metal Finishing* 34 (1957) 167.
51. D. J. Tidke, N. Ramaswamy, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 83.
52. D.Stoychev, I.Vitanova, R.Buyukliev, N.Petkova, I.Popova, I.Pojarliev, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 987.

53. S. Đorđević, M. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, (urednici: M. Maksimović, D. Mrđenović), str. 1-529.
54. S. I. Krichmar, Zh. fiz. khim., 39 (1965) 602; Elektrokhimiya 1 (1965) 858.
55. R. Weil, Plating 61(1974)654.
56. S.Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, TMF, Beograd, 1994.
57. D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
58. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley publishing Company, 1978.
59. R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, Fres. Z. Anal. Chem. 312 (1982) 1.
60. J. I. Langford, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 10.
61. Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, J. Appl. Cryst., 15 (1982) 308.
62. H. C. van de Hulst, J. J. Reesinck, Astrophys. J. 106 (1947) 121.
63. A. K. N. Reddy, J. Electroanal. Chem. 60 (1963) 1.
64. D. J. Robinson, T. J. O'Keefe, J. Appl. Electrochem. 6 (1976) 1.
65. D. J. Mackinnon, J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 953.
66. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, R. M. Morrison, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 252.
67. D. J. Mackinnon, R. M. Morrison, J. E. Moulard, P. E. Warren, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 728.
68. D. J. Mackinnon, R. M. Morrison, J. E. Moulard, P. E. Warren, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 955.
69. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, R. S. McMillan, J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 649.
70. G.L.Clark, S.H.Simonsen, J. Electrochem. Soc., 98(1951)110.
71. V. Velinov, E. Beltowska-Lehman, A. Riesenkauf, Y. N. Sadana, S. Nageswar, Surface and Coatings Technology 29 (1986) 77.
72. H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer, Berlin, 1954.
73. J. Amblard, Evolution de depot electrolytique et des moyens d'etude des proprietes des revetements obtenus, Comm. Journees sur les traitements industriels de la surface (SURVIDI), Toulouse, 1983.
74. J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 233.
75. A. Riesenkauf, Pr. Inst. Hutn. 14 (1962) 27.

76. A. Riesenkampf, Freiberg. Forschungsh. B 83 (1963) 80.
77. A. Riesenkampf, Elektrochimica Acta 7 (1971) 1633.
78. I. Tomov, Chr. Cvetkova, V. Velinov, A. Riesenkampf, B. Pawlik, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 377.
79. D.N.Lee, G.C.Ye, Plating and Surface Finishing, (1981)46.
80. K. Karunakaran, B. Nayak, J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 154.
81. H.Schlotterer, Metalloberflache 16(1962)49.
82. Yu. Matulis, *28<sup>th</sup> ISE Meeting*, Vol. I, Varna-Bulgaria, (1977), str. 240.
83. A.L.Barabasi, H.E.Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth, Cambridge University Press, New York, 1995.
84. F.Family, T.Vicsek, Dynamics of Fractal Surfaces, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., Singapore 1991.
85. W.M.Tong, R.S.Williams, Annu.Rev.Phys.Chem. 45 (1994) 401.
86. P.Meakin, P.Ramanlal, L.M.Sander, R.C.Ball, Phys.Rev.A 34 (1986) 5091.
87. F.Family, J.Phys.A, 19 (1986) L441.
88. P.Meakin, R.Jullien, J.Physique, 48 (1987) 1651.
89. R.Jullien, P.Meakin, Europhys. Lett. 4 (1987) 1385.
90. J.M.Kim, J.M.Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2289.
91. S.F.Edwards, D.R.Wilkinson, Proc.R.Soc.London A 381 (1982) 17.
92. M.Kardar, G.Parisi, Y.C.Zhang, Phys.Rev.Lett. 56 (1986) 889.
93. J.G.Amar, F.Family, Phys.Rev.A 41 (1990) 3399.
94. D.E.Wolf, J.Villain, Europhys. Lett. 13 (1990) 389.
95. J. Villain, J.Phys.I 1 (1991) 19.
96. W.U.Schmidt, R.C.Alkire, A.A.Gewirth, J. Electrochem.Soc. 143 (1996) 3122.
97. M.H.Holzle, C.W.Apsel, T.Will, D.M.Kolb, J. Electrochem.Soc. 142 (1995) 3741.
98. T.Y.Leung, M.Kang, B.Corry, A.Gewirth, J. Electrochem.Soc. 147 (2000) 3326.
99. S. Mendez, G.Andreasen, P.Schilardi, M.Figueroa, L.Vazquez, R.C.Salvareza, A.J.Arvia, Lagmuir 14 (1998) 2515.
100. J.Morales, S.M.Krijer, P.Esparza, S.Gonzales, L.Vazquez, R.C.Salvareza, A.J.Arvia, Lagmuir 12 (1996) 1068.
101. H.Iwasaki, T.Yoshinobu, Phys.Rev.B 48 (1993) 8282.

102. A.Iwamoto, T.Yoshinobu, H.Iwasaki, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 4025.
103. K. McLaren, *The Colour Science of Dyes and Pigments* (second edition), Adam Ltd., Bristol and Boston (1986) 116.
104. B.M.Petrović, T.M.Kostić, *J. Serb. Chem. Soc.* 65 (2000) 55.
105. P.Herrasti, P.Ocon, L.Vazquez, R.C.Salvarezza, J.M.Vara, A.J.Arvia, *Physical Review*, A45 (1992) 7440.
106. A.D.Rakić, A.B.Đuričić, J.M.Elazar, M.L.Majewski, *Applied Optics* 37 (1998) 5271.
107. B.Lonnberg, *J.Mater.Sci.*, 29 (1994) 3224.
108. J.O'M. Bockris, G.A.Razumney, *Fundamental Aspects of Electrystallization*, Plenum Press, New York, 1967.
109. W.Plieth, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2115.
110. G.I.Finch, A.G.Quarrei, H.Wilman, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 1051.
111. G.I.Finch, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 457.
112. C.Bergenstof Nielsen, P.Leisner, A.Horsewell, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 141.



## Прилог 2.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

#### Структурне карактеристике сјајних галванских превлака

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 19.03.2014.

Чиковић Вебомира