



Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química

**ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS EN LA
ELECTRODEPOSITACIÓN DE COBRE SOBRE
CÁTODOS PERMANENTES**

Autor:

Rodrigo Schrebler Arratia

Tesis Entregada a la Pontificia universidad Católica de Valparaiso para la
obtención al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

Profesores:

Horacio Aros Meneses - Maria Angélica del Valle - Jose Torres Titus - Jorge
Santana Cardo

2007

A mis Padres, a mi Familia y en especial a mi esposa Nadia

Agradecimientos

Quiero en primer lugar agradecer a mis padres Ricardo y Adriana, por su gran apoyo y ayuda en la madurez y el perfeccionamiento de mis conocimientos a lo largo de mi carrera de pregrado y postgrado.

En segundo quiero agradecer a mi querida esposa Nadia por su apoyo durante el periodo que pase en el postgrado y por toda la comprensión y ayuda en las metas de nuestras vidas.

En tercer lugar quiero agradecer a todos los que forman parte del laboratorio de electroquímica, y en especial a Eduardo Muñoz C., Paula Grez, Rodrigo Henríquez, Rodrigo del Río Q., por su apoyo y ayuda a entender y hacer uso de las técnicas y equipos, parte importantísima en mi tesis de postgrado.

Quiero agradecer a los profesores de la escuela de Ingeniería Química por darme la posibilidad de realizar el postgrado y de entregarme el apoyo y materiales para la realización de esta tesis.

Quiero agradecer a DI-UCV (Proyecto N° 125712), recursos otorgados para la realización de esta investigación y del mismo modo, agradezco a la beca de Magíster financiada por la PUCV.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia y a la participación de la Dra María Angélica del Valle de la Cortina en la comisión de mi tesis.

Resumen

En la industria de electro obtención o electro refinación de Cobre, los aditivos usados en los baños electrolíticos representan un factor importante a tener en cuenta, dado que ellos permiten controlar, entre otros aspectos, la eficiencia en corriente del proceso y la calidad del electro depósito metálico. Esto último, en cuanto a que algunos de los aditivos mejoran las propiedades morfológicas del electro deposito (rugosidad, brillo, porosidad), todo lo cual conlleva a que el producto final presente una mejor calidad.

Por otra parte, la industria del cobre ha planteado la necesidad de realizar algunas modificaciones al proceso electrolítico. Una de ellas lo constituye el reemplazo de los cátodos de placas madres de cobre, por el uso de cátodos permanentes. Para estos cátodos se ha utilizado acero inoxidable 316 L. Indudablemente, este reemplazo trae como consecuencia que los aditivos que se encuentran en los baños electrolitos de cobre deban modificarse, ya sea en cuanto a su composición, eliminación, o bien reemplazo de alguno de ellos por otro que cumpla su función de una manera más eficiente, durante el proceso de electro formación de cobre sobre este nuevo material.

Las razones arriba señaladas permitieron proponer los objetivos de esta investigación, los que en primer lugar se centraron en establecer que el empleo de un cátodo permanente de acero inoxidable 316 L, en una celda de electro refinación de cobre, era compatible con el uso de los aditivos tradicionales, como lo son Tiourea, Cola, Cloruro y Avitone, los que están habitualmente presentes en el electrolito de electro refinación de cobre. En segundo lugar, determinar las concentraciones óptimas de estos aditivos tradicionales para este nuevo material catódico y en tercer lugar, analizar la influencia del aditivo Polietilenglicol como aditivo no tradicional en la electrodeposición de cobre sobre acero inoxidable 316 L. Este aditivo puede reemplazar a alguno de los aditivos tradicionales, particularmente a la Cola.

Para el logro de estos objetivos fueron considerados tres criterios de optimización para fijar la influencia de los diferentes aditivos estudiados. El primero de ellos, fue la determinación de la eficiencia faradaica del proceso de electro refinación de cobre. Para este efecto se utilizó la técnica de voltametría cíclica. El segundo criterio fue establecer la influencia de los aditivos, ya sea en forma individual o bien en mezclas de ellos, sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento de la fase metálica de cobre. En la consecución de este criterio se empleo la técnica de escalones de potencial. En último lugar, se consideró como tercer

criterio, el análisis morfológico de los depósitos de cobre, crecidos bajo diferentes condiciones de composición y concentración de aditivos. En este caso, la morfología superficial de la fase de cobre fue analizada mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (A.F.M).

Todas estas medidas fueron realizadas en una celda electroquímica convencional a tres electrodos. Como electrodo de trabajo se empleó discos intercambiables de acero inoxidable 316 L. Como auxiliar, uno de cobre de gran área y como referencia uno de sulfato mercurioso saturado. La solución electrolítica base estuvo siempre constituida por 100g/L CuSO_4 + 150g/L H_2SO_4 . En esta solución se variaron las concentraciones de los cinco aditivos, ya sea en forma individual o en mezclas de ellos. Además, todas las medidas relacionadas con el logro de los objetivos planteados, fueron llevadas a cabo a temperatura constante de 60 °C y bajo atmósfera controlada de argón.

Finalmente, se realizaron experiencias de electrólisis a potencial controlado empleando electrodos de mayor área (40 cm^2), a objeto de realizar un depósito metálico de mayor espesor y estudiar la morfología que éste alcanza en las mejores condiciones obtenidas de los estudios de eficiencia y de los mecanismos de nucleación y crecimiento. Asimismo, se realizó una prueba de comparación entre un baño electrolítico que contenía los cuatro aditivos tradicionales, con otro que cambiaba el aditivo cola por PEG. Esta prueba consistió en realizar depósitos seguidos cada dos horas, sin cambiar las condiciones del baño electrolítico y observar la pérdida de la calidad del depósito en el tiempo.

En general, los resultados experimentales del estudio de la eficiencia en corriente con los aditivos individuales indicaron que tiourea seguido por PEG y cola, fueron los aditivos que alcanzaron las mejores eficiencias del proceso de electrodeposición (81% a 5,0 ppm; 70% a 25,0 ppm, 65% a 30,0 ppm, respectivamente). En todos los casos el principal mecanismo de nucleación y crecimiento de la fase metálica fue uno progresivo con crecimiento tridimensional controlado por difusión. Sin embargo, las rugosidades de los depósitos medidas a través de la técnica de AFM en las diferentes condiciones estudiadas indicaron que en términos individuales el aditivo Cola (80,314 nm), seguido por Tiourea (81,722 nm), Avitone (155,42 nm), PEG (350,46 nm) y Cloruro (478,71 nm) presentan una importante inferencia en la rugosidad, que permite determinar una relación en la calidad de los depósitos a tiempos de 3 minutos. En términos individuales, a tiempos de 5 horas los resultados mostraron cambios debido a la capacidad de permanecer en forma activa al

aditivo durante la electrólisis obteniendo que el aditivo Tiourea (261,80 nm), es seguido por PEG (277,19 nm), Cola (943,4 nm), Avitone (325,16 nm) y Cloruro (341,85 nm). Continuando con los resultados, las mezclas elegidas para comparar el efecto de los aditivos Tiourea, Cloruro, Avitone junto a Cola y PEG, la mezcla Tiourea, Cloruro, Avitone, Cola presentó una rugosidad de (484,16 nm) a tiempos de 3 minutos. Sin embargo, las experiencias de electrólisis con esta mezcla de aditivos, perdió su efectividad a las tres horas, alcanzando una rugosidad superior a 1000 nm. En cambio, la mezcla constituida por Tiourea, Cloruro, Avitone, PEG, se mantuvo ligeramente constante, alcanzando un valor de rugosidad cercano a 400 nm.

Junto con los buenos resultados de los aditivos normalmente usados en la industria y dados los promisorios resultados encontrados con el aditivo PEG para el proceso de electrorefino de cobre, estudios posteriores deberían centrarse en establecer el efecto de otras propiedades de esta molécula, como por ejemplo “el peso molecular”, lo cual guarda relación con el largo de cadena de este aditivo polimérico. La modificación de la viscosidad del medio por la presencia de esta sustancia, está en directa relación con el control difusional del proceso de electrodeposición de Cobre.

Por otra parte, es conocido que las condiciones hidrodinámicas del proceso, como también la distribución de corriente, son factores que juegan un papel importante cuando los tamaños de las celdas electrolíticas adquieren mayores tamaños. Por esta razón, también es necesario probar a distintitas escalas de tamaño de celdas las virtudes o defectos de este nuevo aditivo.

Introducción

El estudio del efecto de aditivos en el proceso de electrodeposición de cobre ha sido una constante en este último tiempo, estos agentes son introducidos en el electrolito para influir en la morfología del depósito, principalmente en el tamaño y refinación del grano del depósito [1, 2, 23, 26]. Se han realizado numerosas investigaciones con el objeto de dilucidar cómo estas sustancias se comportan sobre el cátodo, afectando el electrodepósito desde el punto de vista físico (morfología, brillo, textura y distribución de corrientes en la celda de electrolisis) y químico (procesos de nucleación y crecimiento y rendimiento en corriente) [3, 20, 21, 24, 27].

Los aditivos de los baños electrolíticos para la electro refinación y electro obtención de cobre que cumplen con las acciones arriba señaladas, han sido Tiourea, Cola, Cloruro y Avitone. La Tiourea es uno de los aditivos principales en este proceso, cuya acción sobre el depósito, es su adsorción, tanto en los sitios activos de nucleación del sustrato, como sobre los cristales de cobre depositados sobre la superficie del cátodo durante el proceso. Esta acción trae consigo una disminución del tamaño de grano, dando lugar a depósitos más lisos y brillantes. Esta cualidad ha sido explicada en términos de la formación de especies estables con iones de cobre en solución, fenómeno físico – químico que ocurre en la interfase electrodo-electrolito [3, 5, 6, 15, 29] y que será desarrollada más adelante.

Otro aditivo que acompaña normalmente a la tiourea corresponde a la Cola. Esta sustancia, que se obtiene específicamente de huesos y tejidos animales, es un compuesto orgánico polimérico, de elevado peso molecular y formado por una gran cantidad de péptidos. Su acción es la de coadyuvar al alisamiento de los depósitos de cobre. Estos péptidos que contienen en sus cadenas un grupo terminal constituido por oxígeno y nitrógeno (-CO-NH-) son químicamente adsorbidos sobre los cristales de cobre recientemente formados en el cátodo, incrementando la densidad de corriente límite de difusión y disminuyendo la densidad corriente de intercambio del proceso de transferencia de carga [1, 8, 9, 12, 15].

Con relación al cloruro, su presencia en el medio electrolítico puede asistir a la adsorción de la tiourea en la superficie del electrodo por alteración de la estructura de la doble capa eléctrica. Esto debido a que los iones cloruro interaccionan con los grupos amino

protonados en el medio fuertemente ácido de la molécula de tiourea. Todo esto trae consigo que baños que contienen tiourea y cloruro presenten una electrodeposición de cobre con una fuerte tendencia a disminuir los tamaños de grano del cobre depositado [5,18].

Otro aditivo comúnmente presente en los baños de electrodepositos, lo constituyen un conjunto de hidrocarburos (corte del petróleo) denominado avitone [43]. Los pocos estudios existentes en la literatura indican que el avitone tiene una influencia indirecta en la calidad del depósito, mejorando la acción de la Cola. Además, permite reducir la cantidad de cola que se debe agregar a la solución electrolítica, lo cual disminuye los costos que involucra el uso de este aditivo.

Sumado a lo mencionado anteriormente, en el último tiempo se ha propuesto el uso de cátodos permanentes de acero inoxidable en celdas de electro obtención de cobre desde un baño ácido. Esto, en reemplazo del cátodo de cobre tradicional, el que se utiliza como placa madre para realizar la electrodeposición. La ventaja de este cambio radica en que las placas de acero se pueden separar del depósito de cobre, mientras que en la placa madre (cobre), no se puede desprender, para volver a reutilizarse [1]. Esta mejora en el proceso hace necesario el estudio de nuevos aditivos que superen las falencias de los aditivos clásicos actualmente en uso (Tiourea, Cola, Cloruro y Avitone).

En la búsqueda de otros aditivos que mejoren la calidad de la electrodeposición de cobre sobre acero, se encuentra el polietilenglicol, que ya ha sido estudiado en otros sustratos tales como Silicio [22, 30]. El PEG es un polímero de alto peso molecular, que ayuda a mejorar la deposición de cobre coadsorbiéndose al cobre junto al cloruro y mejorando la deposición de cobre al sustrato. Kondo et al. [30] observaron que estas moléculas de alto peso molecular se adsorben preferentemente en sitios de borde e inhiben crecimientos laterales de cobre electrodepositado controlando la formación de dendritas.

Otra cualidad que deben presentar estos aditivos y que es necesario destacar, es su acción depolarizante sobre la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Esto está relacionado directamente con la eficiencia faradaica del proceso de electrodeposición de cobre. Dado que el medio electrolítico es fuertemente ácido, la REH estará siempre presente y los aditivos deben procurar un mecanismo para inhibir esta reacción. Así, Tiourea, Cola y PEG presentan esta característica.

1.1 Mecanismos de acción de los aditivos durante el proceso de electrodeposición de Cobre

El análisis bibliográfico acerca de la electrodeposición de cobre muestra que se han realizado numerosos intentos por establecer los mecanismos de acción de los aditivos presentes en el baño electrolítico y como participan en este proceso. Estos estudios se han realizado ya sea en forma individual, o bien, en mezclas de ellos. A continuación, se presenta un análisis de los mecanismos que han sido propuestos para explicar la participación de los aditivos en el proceso de electrodeposición de cobre.

1.1.1 Tiourea

La Tiourea es uno de los aditivos más conocidos utilizados en la electro refinación o electro obtención de cobre. Este compuesto ha sido empleado como agente refinador del tamaño de grano, principalmente, debido a un proceso de adsorción en los sitios activos de nucleación que se encuentran en toda el área del cátodo durante la deposición [3]. La calidad y rugosidad de un depósito de metal depende de la distribución de las líneas de corriente y de la presencia de inhibidores que incrementan el poder nivelador del electrolito, reforzando la generación de superficies lisas y tamaño de grano pequeño. La adición de Tiourea es un componente efectivo en el control de procesos de enchapado por ayudar al brillo del depósito y el poder nivelador del electrolito [6].

Este agente, así como sus derivados, forman especies estables con los iones cobre en solución. Tal formación de especies y su interacción con el cátodo permiten la capacidad de afectar los procesos químicos y físicos que ocurren en la interfase electrodo / electrolito.

La tiourea es una molécula orgánica de color blanco, de cristales pulidos o sólidos escamosos, soluble en agua, etanol y casi insoluble en éter. En electrolitos de ácido sulfúrico con sulfato de cobre, la Tiourea (TH) reduce Cu^{2+} a Cu^+ , formando disulfuro de formamida (DSF) y además, forma en el proceso complejos con Cu^+ del tipo $[\text{CuTH}]^+$ o $[\text{CuDSF}]^+$. Lo importante de la formación del complejo $[\text{CuTH}]^+$ es que esta molécula se degrada lentamente en orden de días y esto le permite permanecer como agente activo una mayor cantidad de tiempo. Al igual que la Tiourea, la formación del complejo y su interacción con la superficie del electrodo de trabajo, afectan los procesos físicos y químicos que ocurren en la interfase electrodo- electrolito [5].

La Tiourea se adsorbe uniformemente en toda la superficie del cátodo, es fuertemente selectiva para cobre y tiene un efecto inhibitorio para la reacción de descarga de hidrógeno. Esto es, porque las moléculas de tiourea se orientan durante el proceso de adsorción, cambiando la configuración del dipolo del agua en la doble capa eléctrica, modificando el potencial eléctrico de la interfase.

Las estructuras de la tiourea y del disulfuro de formamida se pueden observar en la figura 1.1

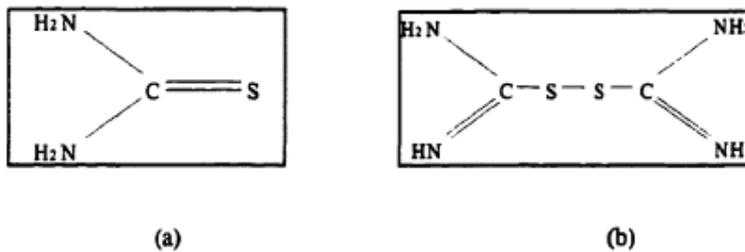


Figura 1.1 Estructura molecular de (a) Tiourea; (b) Disulfuro de formamida.

En literatura existe una gran variedad de estudios con respecto al efecto de la tiourea sobre el sobrepotencial. Chia y Su [12] mostraron que la tiourea incrementa drásticamente el sobrepotencial, incluso más que la Cola. Krzewska et al [15] encontraron que a temperaturas más altas de 40°C el efecto de la concentración de la tiourea en la polarización catódica fue insignificante. A 200 A/m² Winand et al [7, 10] reportaron que los sobrepotenciales de transferencia de carga decrecieron a concentraciones bajas (< 1 ppm) y aumentaron a altas concentraciones (> 2 ppm).

En otros estudios, se ha mostrado que a cantidades pequeñas de tiourea en electrolitos de electro refinación, el tamaño de grano y la rugosidad del depósito disminuyeron significativamente, demostrando con esto, su efectividad sobre el depósito como aditivo.

1.1.2 Cola

La Cola es una mezcla de productos orgánicos poliméricos constituido en mayor proporción por péptidos de variados pesos moleculares y alto número de proteínas. En mayor cantidad, es obtenido de huesos y tejido animal. En estudios anteriores, se ha planteado que sólo aquellas moléculas de Cola de masa molar mayor a 10000 unidades, son útiles en la electrodeposición y que se comportan como Cola activa en la solución. Por

definición, la Cola activa se refiere a aquellas moléculas que tienen la habilidad de formar una capa resistiva en el cátodo. Al igual que la Tiourea, interactúa en la interfase facilitando la formación de monocapas con baja rugosidad. Esto permite obtener granos más finos.

Como se muestra en la figura 1.2 la estructura típica de una proteína similar a la Cola es:

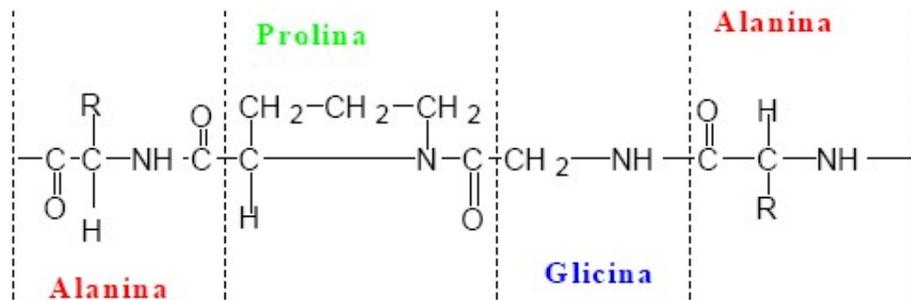


Figura 1.2 Estructura típica de una proteína

La Cola es adsorbida a través de los oxígenos o nitrógenos terminales de su cadena peptídica (-CO o NH-), por los sitios más activos de crecimiento en la superficie del cátodo. Este hecho, hace disminuir la velocidad de transferencia de carga en estos sitios, favoreciendo el electrodeposición de cobre en zonas menos activas. Las moléculas adsorbidas cambian la naturaleza de la capa de difusión del cátodo y alteran los potenciales z de la superficie.

En un electrolito de sulfato ácido, la Cola es de por sí un fuerte polarizante catódico, en donde las típicas concentraciones (3 a 10 ppm) pueden incrementar la polarización de 30 a 50 [mV]. Por su parte, Blechta et al [19] indican que el sobrepotencial inducido por la adición de la cola, primero se incrementa y pasado el tiempo, las moléculas de cadena larga activa rápidamente son hidrolizadas a moléculas de menor tamaño, disminuyendo su actividad. Esto es, que luego de alcanzar un sobrepotencial máximo, éste baja en forma exponencial, debido a que las moléculas formadas por la hidrólisis de las cadenas peptídicas, no son adsorbidas sobre la superficie del cátodo. La hidrólisis de la Cola es gradual y puede demorar entre 1 hora a 6 horas. En general, el tiempo de duración de la Cola activa depende de la temperatura a la cual están sometidos los baños electrolíticos, perdiendo más rápidamente su efectividad como polarizante a mayores temperaturas.

Saban et al. [8] establecieron que después de 40 a 80 minutos en un tanque de operación normal (dependiendo de la velocidad de transferencia de masa) la Cola es degradada a moléculas de menor masa molecular (<10000 uma). Los estudios establecieron que la masa crítica de Cola se encuentra alrededor de 3700 uma para que pierda casi toda su actividad. La Cola es consumida por la incorporación dentro del depósito y por adsorción en los barros anódicos. Es por esta razón que la Cola debe ser agregada continuamente al circuito de electro refinación para mantener la cantidad deseada de actividad de este aditivo.

1.1.3 Polietilenglicol (PEG)

En la búsqueda de otros aditivos que mejoren la calidad de la electrodeposición de cobre se encuentra el polietilenglicol, estudiado ya en otros sustratos como Silicio [42]. El PEG es un polímero de alto peso molecular, que ayuda a mejorar la deposición de cobre co-adsorbiéndose al cobre junto al cloruro y mejorando la electro deposición de cobre sobre el cátodo. Kondo et al [30] observaron que estas moléculas de alto peso molecular se absorben preferentemente en sitios de borde e inhiben crecimientos laterales de cobre electrodepositado controlando la formación de dendritas. También se ha estudiado que este aditivo puede generar zonas hidrofóbicas, debido a las nubes electrónicas presentes en la cadena polimérica. Esto origina que la cadena polimérica adopte la forma estructural como se muestra en la figura (1.3) y evite que la REH afecte la electrodeposición de cobre. Esto ha de ser una ventaja de este aditivo a la reacción de electro refinación y electro obtención mejorando tanto la eficiencia faradaica, como el proceso de nucleación y crecimiento.

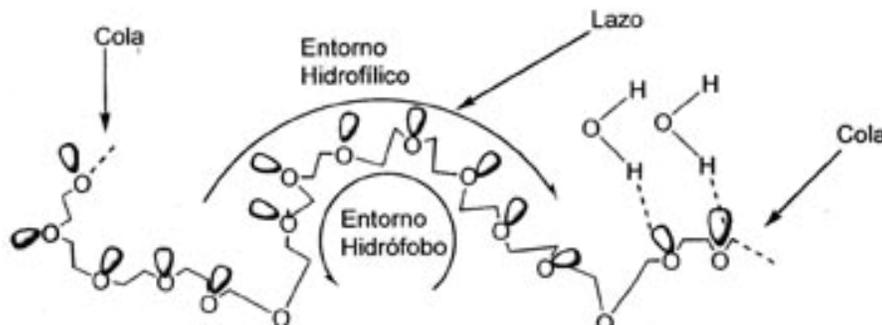


Figura 1.3: Estructura típica del PEG

1.1.4 Avitone

El avitone es un corte de petróleo que también actúa como aditivo en la refinación del cobre. Puede ser descrito como un derivado de sulfonatos hidrolizados de un hidrocarburo de parafina descrito por el proceso Henke. Se cree que su fórmula química es aproximadamente $C_{14}H_{29}SO_3Na$ aunque no sea la exacta por ser una mezcla de compuestos de hidrocarburos alifáticos. Estudios han demostrado que el Avitone tiene una indirecta influencia en la calidad del depósito, específicamente mejorando la acción de la Cola, y además, su adición reduce la cantidad de cola que debe ser adicionada a la solución electrolítica y reduce también los costos de los aditivos. Aunque este aditivo mejora la calidad de la solución electrolítica, otros estudios han demostrado que el Avitone no puede ser usado sin la presencia de Cola, ya que produce depósito de calidad totalmente nodular y rugosa y, por lo tanto, no puede reemplazar a la Cola como aditivo.

1.1.5 Cloruro

El Cloruro como cloruro sódico es un aditivo también usado ampliamente, el cual tiene la característica de formar cristales de simetría cúbica. Los cloruros (iones más grandes) forman un empaquetamiento cúbico compacto, mientras que los iones más pequeños de sodio llenan los espacios octaédricos entre los cloruros. Cada ión está rodeado por seis del otro elemento. El ión de Cloruro tiene un pequeño radio (0,99 Å vs 1,70 Å para SO_4^{2-}). La adición del ión cloruro a un electrolito de sulfato de cobre puro resulta en un decrecimiento de potencial. Su concentración es mantenida usualmente en intervalos de 10 a 50 ppm en el electrolito, con valores típicos de 20 a 30 ppm.

Hace años se creyó que la función principal de cloruro en el electrolito para electro refinación era suprimir la disolución de plata bajando su solubilidad, precipitando como AgCl. Estudios más recientes han mostrado que esa plata precipita como un seleniuro que tiene una solubilidad más baja que AgCl. De acuerdo a otro estudio, el Cloruro sirve para reducir la contaminación del antimonio, quizás por precipitación de oxiclورو de antimonio, aunque en este último caso, su postulación es meramente especulativa y puede que no sea el mecanismo real. Otra teoría es que los iones del Cloruro presentes en la doble capa eléctrica, podrían actuar como complejantes del antimonio, previniendo su co-deposición por aumentar el sobrepotencial necesario para la reducción de este elemento.

Esta estructura es muy común en varios otros minerales, y se la conoce como estructura “Halita” o “Sal de roca”. La figura 1.4 muestra la estructura del Cloruro sódico.

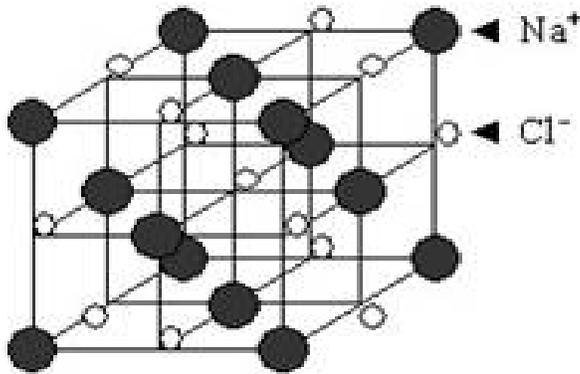


Figura 1.4. Estructura del Cloruro de sodio (sal)

El ion Cloruro tiene un efecto polarizante en la deposición del Cobre y además tienen una fuerte tendencia a disminuir los tamaños de granos del cobre depositado.

1.2 Cátodos Permanentes

Anteriormente se habló de los distintos aditivos que se usan en la refinación de cobre pero existen también al igual que esta tesis otros estudios de los cátodos que se utilizan en la electrolisis ya sea la del proceso de electro refinación o electro obtención de cobre o en otro tipo de electrolisis. Uno de estos cátodos es el llamado cátodo permanente, que se refiere al cátodo de acero inoxidable 316 L. Este material se está utilizando actualmente en algunas de las industrias del cobre en reemplazo de los cátodos de hojas madres de cobre. A diferencia de los cátodos de cobre, con los cátodos de acero inoxidable 316 L no es necesario tener un circuito especial para la obtención de las hojas madres, disminuyendo los costos propios de esta operación. Por otra parte, el uso de cátodos permanentes permite la automatización del proceso y la obtención de cátodos dimensionalmente aceptables. Por estas razones, de un tiempo a esta parte, es que algunas de las empresas del cobre hayan decidido reemplazar los cátodos de cobre ya sea por acero inoxidable 316 L u otros tipos de cátodos. En este sentido, ha sido importante el estudio de nuevos sustratos para la electrodeposición de cobre en la industria de este metal. Sumado a lo anterior, en los cátodos que presentan una composición de sustrato y una morfología distinta a los de la placa madre de cobre, también es necesario considerar las diferentes contribuciones frente

a la absorción y electrodeposición de cobre en la interfase electrodo / electrolito y la acción que puedan ejercer los aditivos en las reacciones involucradas.

La estructura molecular del acero inoxidable 316 L es distinta a la del cobre y es claro que los centros de nucleación estarán adecuados para que reaccionen con el cobre en solución y su transferencia desde el seno de la solución hasta la adsorción de cobre en la interfase y posterior adhesión a la superficie estará regulada en forma distinta por cada uno de los aditivos ya sea convencionales o no convencionales.

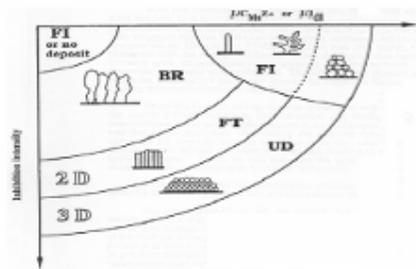
1.3 Clasificación de la cristalografía de los depósitos de acuerdo a Fischer

Los crecimientos de las fases metálicas desde un punto de vista macroscópico han sido investigados por Fischer et al. [45], quien realizó una clasificación de los depósitos metálicos, según las microestructuras observadas en metalografías, distinguiendo los distintos tipos de depósitos:

- Depósito tipo **FI** (Field-Oriented isolated o aislado-orientado según el campo): dendritas, “púas” (Whiskers) y polvos cristalinos.
- Depósito tipo **BR** (Basis reproduction structure o estructura que reproduce la base): son cristales que perpetúan la estructura cristalina de la base, y usualmente se van agrandando en extensión lateral a medida que el depósito crece. La rugosidad superficial aumenta con el tiempo. El depósito es coherente, pero puede presentar porosidades cerradas o abiertas.
- Depósito tipo **FT** (field-oriented texture o texturado-orientado según el campo): estos cristales también perpetúan la base, pero su extensión lateral permanece más o menos constante si se observa la sección transversal del depósito. La rugosidad no aumenta mucho durante la deposición y se mantiene la coherencia.

- Depósito **tipo UD** (unoriented dispersion type o disperso-sin orientación): no se mantiene la estructura, debido a que ocurre nucleación tridimensional durante todo el proceso de cristalización. La rugosidad superficial se mantiene constante o disminuye y el depósito mantiene su coherencia, a pesar de que puede quedar incluido electrolito en los poros.

El diagrama de Winand [46] representa la mayor sistematización que se ha realizado hasta el momento en lo que se refiere a la microestructura de los metales y las condiciones en que el cobre realiza su electrocristalización. Winand establece la relación de las condiciones de operación (corriente) y la naturaleza del electrolito (aditivos, inhibición) con los tipos de depósito de Fisher.



- FI** : Cristales Aislados Orientados al Campo
- BR** : Estructura que Reproduce al Base
- FT** : Texturado Orientado al campo
- UD** : Disperso sin Orientación

In abscissa : Transferencia de Masa caracterizada por J/c_{MeZ^+} or J/J_{dl}

J : Densidad de corriente.

c_{MeZ^+} : Concentración de iones metalicos en el seno da la solución

J_{dl} : Densidad de Corriente limitada difusionalmente.

In ordinate : intensidad de inhibición

2D : Nucleación Bidimensional

3D : Nucleación Tridimensional

Figura 1.5: Diagrama de Winand

Este diagrama constituye un primer intento por correlacionar en forma unificada las variables de operación en la deposición con las propiedades estructurales de los depósitos

metálicos. Si bien este enfoque representa un avance mayor, es necesaria una sistematización cuantitativa, debido al carácter esencialmente cualitativo del concepto de inhibición. El estudio cuantitativo de los procesos que conforman la electrodeposición es fundamental para lograr avances tanto en ciencia básica como en los procesos industriales.

Los aditivos o inhibidores, pueden modificar la estructura de los depósitos de cobre, polarizando o depolarizando el cátodo [1, 7, 20, 42], aumentando el brillo y nivelando las láminas de cobre por su incorporación al sustrato [1, 3, 42], favoreciendo los sitios activos, refinando el grano y cambiando la orientación cristalina. A su vez, traen como consecuencia un aumento en el sobrepotencial de reacción, donde la reducción simultánea del inhibidor provoca un decrecimiento de la densidad de corriente parcial causando cambios en la estructura cristalográfica, efecto conocido como grado de inhibición.

En general, sustancias como la gelatina, glue (Cola animal) presentan un efecto afinador de grano, nivelador de depósitos e incrementa el brillo de los depósitos. Aditivos como la Tiourea y Polietilenglicol actúan formando capas dispersas de microcristales en algunos sectores. Por otro lado, el ión Cloruro presenta un efecto afinador de grano e induce cambios en la orientación preferencial de los cristales de cobre [42]. Existe una gran variedad de estudios para uno y dos aditivos, sin embargo, son escasas las investigaciones que se han enfocado en estudios del comportamiento simultáneo para tres aditivos.

1.4 Mecanismos de Nucleación y Crecimiento en la electrocristalización

La nucleación y crecimiento electroquímico es una parte fundamental en el estudio de los aditivos ya que es posible observar las reacciones que conforman la electrodeposición de cobre en la interfase electrodo / electrolito.

1.4.1. Reacciones Electroquímicas en la superficie de electrodos

1.4.1.1. Electrocristalización

Muchas reacciones importantes de electrodo involucran la formación de una fase sólida, este es el resultado de la reducción de iones en solución, como es el caso de la deposición de metales o por oxidación del electrodo y subsecuente reacción con aniones para formar

películas anódicas. El término *electrocristalización* es usado para describir procesos de electrodo de este tipo.

La electrocristalización involucra un número de distintos de pasos los cuales forman el sujeto de este capítulo. Dentro de estos se encuentra:

1. Difusión de iones desde la solución a la superficie del electrodo,
2. transferencia de electrones,
3. pérdida parcial o total de la esfera de solvatación, resultando en la formación de ad-átomos,
4. difusión superficial de ad-átomos
5. formación de centros de crecimiento de ad-átomos para formar un núcleo crítico sobre una superficie perfectamente lisa o sobre un sustrato foráneo,
6. incorporación de ad-átomos a sitios de la red,
7. desarrollo de características cristalográficas y morfológicas de los depósitos.

Estos pasos son ilustrados esquemáticamente en la Figura 1.7.

Aunque, en términos prácticos, el último de estos pasos es el de mayor interés, es necesario mirar más cercanamente los primeros estadios del proceso de electrocristalización en orden a ganar un entendimiento fundamental de la termodinámica y la cinética de electrocristalización. Desafortunadamente, la complejidad de los procesos de electrodeposición de interés comercial, ha restringido el intento para una descripción teórica satisfactoria. No obstante el uso de métodos de simulación en computador da esperanza que pueda ser eventualmente posible una descripción cinética y mecanística del proceso.

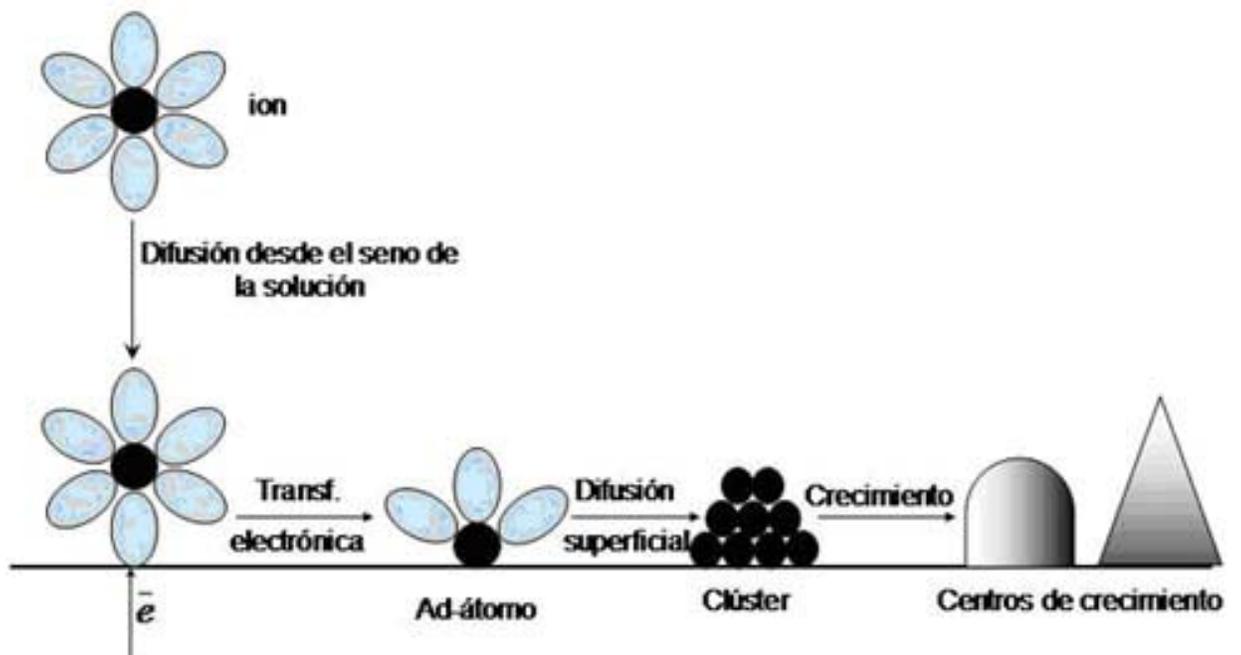


Figura 1.6: Algunos de los pasos involucrados en la electrocristalización de un metal sobre un sustrato de un material diferente tal como carbón.

1.4.1.2. Aspectos microscópicos de la formación de fases.

A nivel microscópico, el proceso de crecimiento de fase involucra la incorporación de átomos a los sitios de la red en la superficie del sólido. Una superficie de cristal real presenta una serie de sitios muy diferenciados en los cuales un átomo puede ser incorporado; sólo en casos raros la superficie será perfectamente uniforme a nivel atómico. Incluso superficies monocristalinas tienen sitios superficiales distinguibles.

El crecimiento electroquímico de fases sólidas, bajo la mayoría de las condiciones, involucra la participación de defectos estructurales tales como dislocaciones helicoidales, escalones, esquinas, entre otros. El hecho de que el crecimiento de una fase sobre la superficie de un monocristal perfecto involucre un número diferente de sitios, fue primero discutido por Kossel y Stranski [51] en el contexto del crecimiento de cristales desde la fase vapor. La diferencia de energía asociada con la incorporación (o remoción) de átomos de diferentes sitios puede ser relacionado al número de coordinación efectivo de los sitios. La Figura 1.7 muestra que los siguientes sitios pueden ser caracterizados por su número de coordinación cúbico, m .

- (i) sitios superficiales (m_1)
- (ii) sitios de borde (m_2)
- (iii) sitios de esquinas (m_3)
- (iv) vacancias de borde (m_4)
- (v) vacancias superficiales (m_5)

- (a) Sitios superficiales $(m = 1)$
- (b) Sitios de borde $(m = 2)$
- (c) Sitios de esquina $(m = 3)$
- (d) Sitios de vacancia de borde $(m = 4)$
- (f) Sitios de vacancia superficiales $(m = 5)$

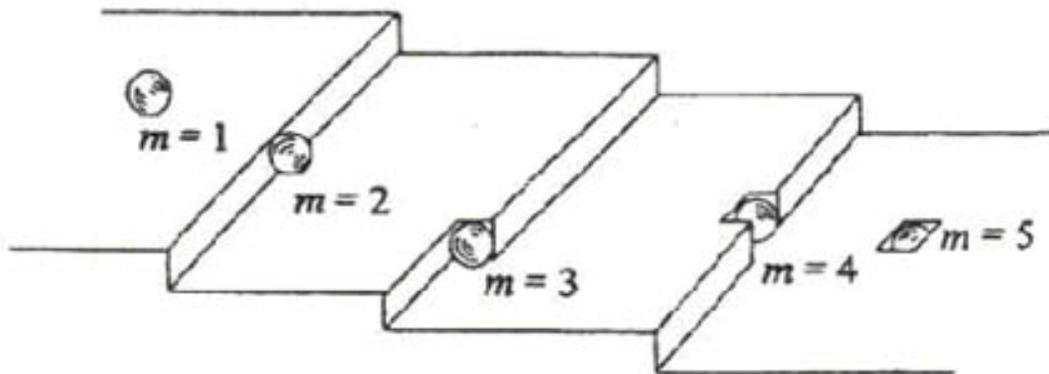


Figura 1.7: Los sitios de coordinación cúbica considerados en la teoría de crecimiento de fases de Kossel–Stranski. Los diferentes sitios son convenientemente distinguidos por su número de coordinación cúbica, m , como se muestra en la Figura.

En el caso del crecimiento de un cristal desde la fase vapor, el cambio de energía involucrado en la incorporación a la red puede ser relacionado aproximadamente con la entalpía de sublimación, y es claro que los sitios más favorables para la deposición son aquellos con altos valores de m . En el caso de la nucleación electroquímica la situación es más complicada, ya que es posible que la reacción de transferencia de carga no produzca un átomo neutro, sino más bien una especie la cual tenga alguna carga residual o parcial, y además que retenga parte de su esfera de hidratación como se muestra en la Figura 1.8. Greef y Robinson [44] han intentaron calcular los cambios de energía involucrado en la

formación de estos *ad-iones*, y han concluido que las reacciones de transferencia de carga son favorecidas sobre superficies planas, más que en escalones o esquinas. El crecimiento de redes en sitios de escalones o esquinas puede por consiguiente involucrar difusión superficial de *ad-iones* superficiales. La incorporación a la red en diferentes sitios resulta en la pérdida de la esfera de solvatación, hasta que el átomo es incorporado dentro de la superficie y llega a ser indistinguible de sus vecinos.

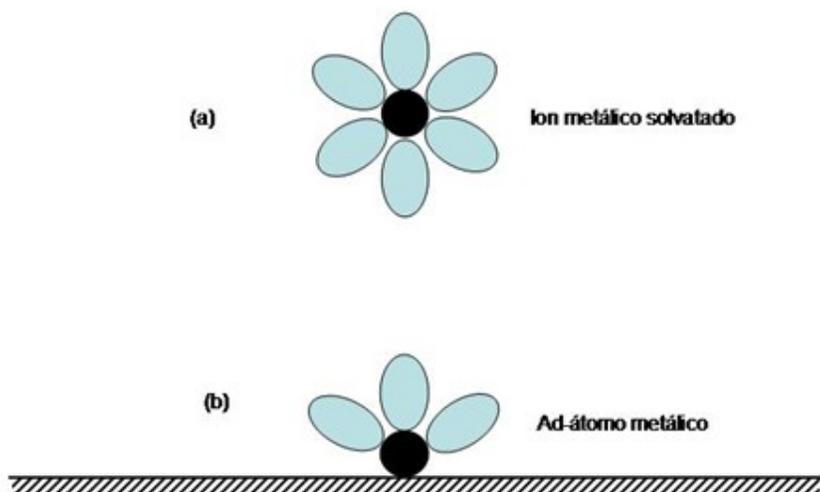


Figura 1.8: La formación de un ad-átomo por la reducción de un ión metálico solvatado en solución. El ad-átomo puede aún retener una esfera de solvatación parcial ya que puede estar asociado un dipolo con la interacción ad-átomo / sustrato.

1.4.1.3. Cinética de nucleación

El tratamiento de cinética electroquímica es más simplificado por el uso del concepto del *paso determinante de la velocidad*. En el caso de la electrocristalización, cualquiera de los primeros seis pasos listados al comienzo de la sección 1.4.1.1, puede ser él más lento. Por motivos conceptuales del paso determinante de velocidad, es conveniente considerar por el momento, que la transferencia electrónica y los subsecuentes cambios en la esfera de solvatación del ión son rápidos. Por otra parte, si es necesaria la formación de un núcleo crítico para que ocurra el crecimiento de fases, la velocidad de electrocristalización puede ser en gran parte determinada por la frecuencia con la cual aparecen nuevos centros de crecimiento. La energía libre de un centro de nucleación pasa a través de un máximo en el radio crítico r_c . Los centros con radio menor que r_c son, por consiguiente, inestables, mientras aquellos con radios superiores a r_c tenderán a crecer. La formación de un núcleo

crítico puede ocurrir por fluctuaciones térmicas del sistema, y la constante de velocidad para la nucleación es relacionado a la barrera energética ΔG_c por una expresión de la forma:

$$A = F \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

Los núcleos se pueden formar en sitios preferidos o activos sobre una superficie. Si se define el número de sitios activos bajo condiciones experimentales particulares como N_o , la velocidad de aparición de centros de crecimiento estables es esperado seguir una cinética de primer orden, con el número de densidad de centros, dado por

$$N(t) = N_o \{1 - \exp(-A \cdot t)\} \quad (1.2)$$

Cuando $At \gg 1$, la ecuación (2) llega a ser

$$N(t) = N_o \quad (1.3)$$

mientras para pequeños valores de At el número de densidad nuclear es dado por

$$N(t) = N_o A t \quad (1.4a)$$

o

$$N(t) = A' t \quad (1.4b)$$

En estas expresiones A es la constante de velocidad de nucleación de primer orden, y los casos límite descritos por las ecuaciones (1.3) y (1.4) corresponden a un mecanismo de nucleación *instantánea* y *progresiva*, respectivamente.

1.4.2. Nucleación y crecimiento de centros tridimensionales.

1.4.2.1. Incorporación a la red como paso determinante de la velocidad.

La electrocristalización de una nueva fase sobre un sustrato foráneo puede involucrar en los primeros estadios la formación de centros de crecimiento tridimensionales los cuales subsecuentemente se solapan para dar depósitos continuos. La geometría del centro de crecimiento es sensible a la interacción entre el depósito y el sustrato, determinando si el

núcleo formado es hemisférico o cónico. Supóngase, por ejemplo, que el centro de crecimiento pueda ser representado como un cono circular creciendo sobre un sustrato foráneo, como se muestra en la Figura 1.9. El crecimiento paralelo a la superficie toma lugar con una constante de velocidad k_3 , y el perpendicular a la superficie con una constante de velocidad k'_3 (las unidades de estas constantes de velocidad son $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-2}$).

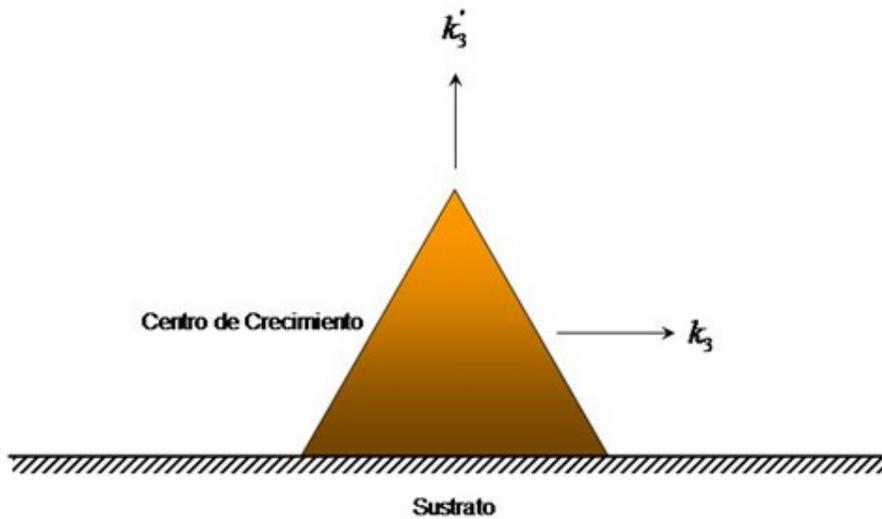


Figura 1.9: Crecimiento de centros tridimensionales: el cono circular. El crecimiento en direcciones perpendicular y paralela al sustrato está definido por las constantes de velocidad k'_3 y k_3 , respectivamente.

La corriente total dentro del cono de crecimiento puede ser obtenida por integración de las contribuciones de una pila de discos. La solución del problema que involucre el crecimiento de un número de centros discretos debe tener en cuenta su solapamiento, y las expresiones para nucleación instantánea ($N = N_0$) y progresiva ($N = At$) tienen la forma:

Nucleación instantánea

$$I = nFk'_3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (1.5a)$$

Nucleación progresiva

$$I = nFk'_3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 A_3 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (1.5b)$$

El comportamiento general de estas expresiones para la densidad de corriente neta puede verse examinando sus formas límites. A tiempos cortos, los argumentos de los términos exponenciales son suficientemente pequeños por lo que las expresiones dan:

Nucleación instantánea

$$I \approx \frac{nFk'_3 \pi M^2 k_3^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad (1.6a)$$

Nucleación progresiva

$$I \approx \frac{nFk'_3 \pi M^2 k_3^2 A_3}{3\rho^2} t^3 \quad (1.6b)$$

En ambos casos la densidad de corriente se aproxima a nFk'_3 a tiempos largos, ya que el crecimiento remanente es restringido a la dirección perpendicular.

1.4.2.2. Difusión como paso determinante de la velocidad

La discusión previa presupuso que el paso más lento de la velocidad en el crecimiento de un depósito tridimensional involucra la incorporación de material dentro de la red. En la práctica, por supuesto, esto no es lo observado, tal consideración será dada para el caso particular donde el crecimiento de los centros tridimensionales es controlado por difusión [20, 21, 41,42].

A altos sobrepotenciales la densidad de corriente en un electrodo esférico de radio constante r_0 es dada por la suma de dos términos:

$$I(t) = nFc^\infty \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{nFc^\infty}{r_0} \quad (1.7)$$

Si r_0 es suficientemente pequeño, el primer término en la ecuación (7) puede ser despreciado, y la densidad de corriente en un centro esférico microscópico puede ser, por consiguiente, escrita como

$$I(t) \cong \frac{nFDc^\infty}{r(t)} \quad (1.8)$$

La corriente instantánea es relacionada a la velocidad de cambio del volumen de los centros, ya que

$$i(t) = \frac{nF\rho}{M} \frac{dV(t)}{dt} \quad (1.9)$$

Y, por consiguiente, la corriente de un centro hemisférico aislado es dado por

$$i(t) = \frac{nF\pi(2Dc^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (1.10)$$

A más bajos sobrepotenciales, la concentración superficial de reactantes es significativamente más grande que cero, y la ecuación (1.8) llega a ser

$$I(t) = \frac{nFD(c^\infty - c^\sigma)}{r_0} \quad (1.11)$$

y ya que la razón (c^σ/c^∞) es asumida ser determinada por la ecuación de Nerst, la corriente dentro de una hemiesfera en crecimiento es

$$i(t) = \frac{nF\pi(2Dc^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{nF}{RT}\eta\right) \right]^{3/2} t^{1/2} \quad (1.12)$$

En general, sobre el sustrato son formados un gran número de centros de crecimiento, y la interacción de sus campos de difusión conduce a un problema intratable para el cual solamente han sido desarrollados tratamientos aproximados. A tiempos muy cortos la interacción de los campos de difusión pueden ser asumidos despreciables, y los dos casos límites de nucleación instantánea y progresiva de centros de crecimiento sigue directamente de la ecuación (1.12) por multiplicación del número de densidad nuclear (N_0 en el caso instantáneo o $A't$ en el caso progresivo). Un criterio de diagnóstico es la

dependencia con el tiempo de la densidad de corriente a tiempos cortos. La corriente es proporcional a $t^{1/2}$ si la nucleación es instantánea, y proporcional a $t^{3/2}$ si la nucleación es progresiva. En la práctica, sin embargo, los transientes experimentales son a menudo distorsionados a tiempos cortos por corrientes debido a la carga de la doble capa y a la formación de adátomos, y un claro análisis de los mecanismos de nucleación no es siempre posible.

El efecto del solapamiento entre los campos de difusión de una serie aleatoria de centros de crecimiento ha sido considerado por Scharifker [20, 21]. Ambos tratamientos son aproximados. Las expresiones derivadas por este autor son

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} [1 - \exp(-N_0 \pi k D) \cdot t] \quad (1.13a)$$

para nucleación instantánea, donde

$$k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2}$$

y

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A' \pi k D}{2}\right) t^2 \right] \quad (1.13b)$$

para nucleación progresiva, donde

$$k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2}$$

Otro criterio para el análisis del mecanismo de nucleación a partir de transientes de posición, se efectúa a través de las formas adimensionales, de las ecuaciones (1.13a) y (1.13b). Para la ley de nucleación instantánea 3D y crecimiento controlado por difusión, la ecuación puede ser escrita como

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right]^2 \quad (1.14a)$$

y para nucleación progresiva 3D con crecimiento controlado por difusión

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right)\right]^2 \quad (1.14b)$$

Donde I_{\max} y t_{\max} , son la corriente máxima y el tiempo en el máximo.

Por otro lado, a tiempos cortos, los transientes se aproximan a aquellos predichos para el crecimiento de centros de crecimiento no interaccionantes, mientras que a tiempos largos ellos se aproximan a la forma límite, dando lugar a la conocida ecuación de Cottrell

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (1.15)$$

correspondiendo a difusión semi-infinita a una superficie plana. El tiempo y la corriente al máximo en cada transiente son dados por

$$t_m = \frac{1.26}{N\pi kD} \quad (\text{instantánea}) \quad (1.16a)$$

$$t_m = \left(\frac{4.67}{AN_0\pi kD}\right)^{1/2} \quad (\text{progresiva}) \quad (1.16b)$$

y

$$I_m = 0.638nFDc^\infty k^{1/2}N_0^{1/2} \quad (\text{instantánea}) \quad (1.17a)$$

$$I_m = 0.462nFD^{3/4}c^\infty k^{1/4}(AN_0)^{1/4} \quad (\text{progresiva}) \quad (1.17b)$$

El producto $I_m^2 t_m$ no contiene las cantidades k , A , o N , Scharifker sugiere que es por consiguiente un diagnóstico útil como criterio para el comportamiento de nucleación, así como para la determinación del coeficiente de difusión.

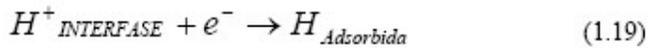
Para nucleación instantánea,

$$I_m^2 t_m = 0.163(nFc^\infty)^2 D \quad (1.18a)$$

mientras que para nucleación progresiva

$$I_m^2 t_m = 0.260(nFc^\infty)^2 D \quad (1.18b)$$

Otro efecto importante a considerar dentro de los procesos de nucleación y crecimiento estudiado por otros investigadores [41] son la REH que da lugar a la reacción de hidrógeno en el electrolito



Alterando esta reacción a la electrodeposición metálica y a la corriente se plantea lo presentado por Sharifker y Palomar como nueva expresión que une las antes señaladas

$$j_{total}(t) = \left\{ \left[z_{PR} F k_{PR} \cdot \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \right] + \left(\frac{2FD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \cdot t^{-1/2} \right\} \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right\}$$

(1.20)

Con el marco teórico presentado, es posible determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de una fase metálica sobre un sustrato foráneo, principalmente para una nucleación 3D con la difusión del ión metálico desde la solución hasta la superficie del electrodo como etapa determinante de la velocidad.

1.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La Microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que permite visualizar materiales y muchas de sus propiedades, con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. En palabras más simples se trata de una aguja de apenas 5 nanómetros que va recorriendo a cierta distancia

la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material generando una topografía de la muestra. En la figura 1.10 se muestra el equipo y sus partes.



Figura 1.10: Equipo y partes que conforman al AFM

1.5.1. Tipos de medidas, modos de operación y aplicaciones.

Sumado a lo anterior el microscopio de AFM puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En el modo de imagen la superficie es barrida en el plano de la superficie (X-Y) por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie muestral provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Este último controla un [actuador piezoeléctrico](#) que determina la altura (Z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante (normalmente introducido por el operador). Representando la altura de la punta (Z) frente a su posición sobre la muestra (X,Y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra $Z=Z(X,Y)$. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. La medida se expresa entonces representando fuerza (F) frente a altura (Z) sobre la muestra. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ej: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas), así como caracterizar la elasticidad de polímeros.

Dentro de las medidas de imagen puede distinguirse dos categorías de modos de operación: modo de contacto y modos dinámicos o de vibración. En el modo de contacto (figura 11.a.) se mantiene una fuerza constante sobre la muestra, mientras en los modos dinámicos se hace vibrar el listón a su frecuencia de resonancia, valiéndose para ello del actuador piezoeléctrico. En estos últimos, la interacción punta-superficie modifica la amplitud, frecuencia y fase de la resonancia, mientras el lazo de realimentación mantiene constante alguna de estas tres propiedades. Qué propiedad sea ésta es el criterio que determina el modo concreto de operación.

Se pueden distinguir principalmente dos modos dinámicos. A saber, modo de no contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) (figura 11.b.) y modo de repiqueteo (del inglés "tapping mode") o de amplitud modulada (AM-AFM) (figura 11.c.). En FM-AFM el lazo de realimentación mantiene constante el valor de la frecuencia de resonancia, mientras que en AM-AFM es la amplitud de ésta.

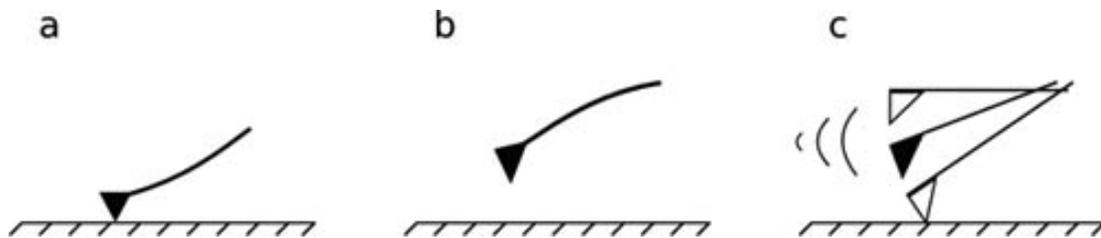


Figura 1.11: Modos de operación de las medidas de imagen del AFM: (a) Modo Contacto (b) Modo de no Contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) y (c) modo de repiqueteo (del inglés "tapping mode") o de amplitud modulada (AM-AFM).

([Fuente](#))

Originalmente el uso del modo de no contacto implicaba que la punta se encontraba siempre a distancia constante de la superficie, mientras que en el modo de repiqueteo la punta golpeaba intermitentemente la superficie. Posteriormente, se ha demostrado que ambos modos pueden ser operados tanto a distancia de la muestra como en contacto con ella.

La principal aplicación del FM-AFM es levantar topografías de superficies duras a escala atómica y operando en vacío extremo o UHV (de sus siglas en inglés Ultra High Vacuum), mientras que el AM-AFM se usa principalmente en medio líquido para obtener imágenes de muestras biológicas, que sólo son estables en soluciones acuosas.

Existen actualmente distintos sistemas para medir la flexión del listón. El más común en instrumentos comerciales es el llamado **balanza óptica**. En éste la flexión del listón se registra mediante un haz láser que se refleja en la parte posterior de la palanca, para luego alcanzar un fotodetector como se muestra en la figura (1.12). A este efecto, la mayor parte de las micropalancas (listones) de AFM se fabrican actualmente con una capa de oro de unas decenas de nm de espesor en su parte posterior, para optimizar su reflectancia al haz del láser. Sin embargo, históricamente el primer sistema de detección usado fue un microscopio de STM ([efecto túnel](#)). En este sistema una punta de STM era ajustada al listón siendo la flexión de este medida a través de la variación en la **corriente de túnel**, ya que dicha corriente es sensible a cambios subnanométricos en la distancia entre punta de STM y listón. La razón de que se pensara inicialmente en este sistema es que en su origen el microscopio de AFM se concibió como modificación del microscopio de STM para ser usado con muestras eléctricamente aislantes, ya que el microscopio de STM sólo funciona con conductores. Posteriormente se pasó a sustituir este sistema de detección por un interferómetro y finalmente se introdujo la balanza óptica. Más recientemente se han incorporado nuevos métodos de detección basados en piezorresistividad o en medidas de capacitancia. Sin embargo, ninguno de estos métodos "electrónicos" alcanza los niveles de resolución tanto espacial como temporal de la balanza óptica.

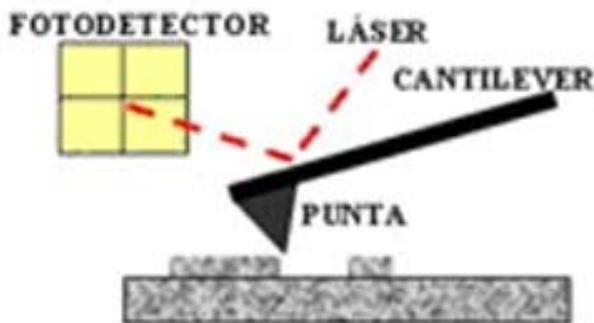


Figura 1.12: Esquema de la función del AFM

([Fuente](#))

Hipótesis

Existe la posibilidad de cambiar el aditivo Cola por el aditivo no convencional Polietilenglicol, por ser más estable frente a la temperatura en el tiempo, en la

electrodeposición de cobre sobre acero inoxidable 316 L y mejorar la depolarización de hidrógeno.

Para realizar este estudio es necesario realizar técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, escalones de potencial y AFM (Microscopía de fuerza atómica) usadas actualmente para realizar este tipo de investigaciones. Esto permite establecer relaciones de eficiencia farádica vs concentración, Corriente vs tiempo y rugosidad que posibiliten la obtención de los resultados del estudio de los aditivos y su interacción en el acero inoxidable 316 L. Lo anterior permitió establecer los objetivos de la tesis los cuales se presentan a continuación:

1.1. Objetivos

1.2.1. Establecer las concentraciones óptimas de aditivos Tiourea, Cola, Avitone y Cloruro presentes en el electrolito de electro refinación de cobre.

1.2.2. Analizar la influencia del aditivo Polietilenglicol como aditivo no tradicional en la electrodeposición de cobre sobre acero inoxidable 316L.

1.2.3. Estudiar la posibilidad de que el aditivo Cola pueda ser reemplazado por el aditivo polietilenglicol.

1.2.4. Establecer un mecanismo de nucleación y crecimiento para la electrodeposición de cobre sobre acero inoxidable 316 L.

También cabe destacar el estudio realizado a depósitos a tiempos de 5 horas para ver la diferencia en las rugosidades a tiempos menores y mayores y saber qué efecto tiene el tiempo en la nucleación y crecimiento de los depósitos.

Metodología Experimental

2.1. Materiales

2.1.1. Electrolito

Para los estudios de laboratorio se utilizaron principalmente ácido sulfúrico 160 g/L (H_2SO_4), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) (40 g/L de cobre), los aditivos Tiourea, Cola, Cloruro, Avitone usados comúnmente en la industria del cobre para electro refinación y electro obtención y el aditivo polietilenglicol (PEG) como aditivo alternativo a los usados comúnmente y que podría mejorar la calidad de los depósitos.

2.1.2. Celda Electrolítica

Para las mediciones de Voltametría Cíclica (VC), Escalones de Potencial y AFM se utilizó una celda electrolítica no convencional de tres electrodos: electrodo de referencia de Hg/HgSO_4 , un contraelectrodo de alambre de cobre y un electrodo de trabajo de acero inoxidable 316 L de un área de $0,196 \text{ cm}^2$ utilizado actualmente como cátodo permanente en la industria del Cobre. Sumado a esto, se utilizó una celda electrolítica de mayor volumen, con la configuración utilizada en la industria de 2 ánodos y 1 cátodo para la técnica de AFM a tiempos de 5 horas en un vaso precipitado de 250 mL. La razón de esto fue comparar los datos obtenidos en el laboratorio, para ver su efecto en la nucleación y crecimiento a tiempos cortos y largos de depósito.

2.1.3. Electrodo

Durante la investigación, se ocupó acero inoxidable 316 L como electrodo de trabajo, un alambre de cobre como electrodo auxiliar o contraelectrodo y un electrodo de referencia Hg/HgSO_4 . Se pudo comprobar que los tratamientos al electrodo de trabajo, la composición del electrolito, el montaje de la celda y los aditivos fueron factores fundamentales en la obtención de resultados significativos y reproducibles en la electro reducción de cobre.

Estos factores a considerar se deben al hecho de que en la obtención de depósitos de alta calidad morfológica es necesario que la reducción del cobre se produzca en un sustrato que posea una superficie lisa y que las condiciones de trabajo sean las adecuadas. La composición del electrolito constituye un punto vital en la formación de núcleos en los sitios activos y el crecimiento de los depósitos de cobre. Sumado a esto, el aditivo incorporado a la composición del electrolito también actúa sobre el cátodo, contribuyendo a que la nucleación y crecimiento de los depósitos en los sitios activos del sustrato sea la adecuada para obtener depósitos de finos granos y alta calidad morfológica. El montaje de la celda también constituye una parte importante en la electrodeposición de cobre, ya que sin éste, al estar en contacto el sustrato con el electrolito se produce una pequeña película de burbuja que impide el contacto y la reacción de reducción de cobre en la interfase electrodo/electrolito. Para esto, se hizo un tratamiento al electrodo de trabajo y se montó la celda de tal modo que no quedaran burbujas en el sustrato y no interfirieran en la electrodeposición de cobre.

2.1.4. Tratamiento al cátodo empleado

2.1.4.1. Experimentos a tiempos cortos de electro deposición

El tratamiento de la superficie de acero inoxidable 316 L constituye una parte importante en la electro deposición de cobre y el tratamiento al sustrato se realizó de la siguiente manera:

Un trozo de acero inoxidable 316L de 1 cm^2 de área, fue cortado en forma tubular y puesto en un portaelectrodo de teflón, obteniendo superficies de trabajo de $0,196 \text{ cm}^2$ para los experimentos a cortos tiempos (1 a 3 minutos).

El sustrato unido al portaelectrodo, fueron limpiados mediante la siguiente secuencia:

1. El pulido del sustrato se hizo mediante lijas de metal al agua de distintas porosidades empezando por pulir con lijas de mayor porosidad hasta una porosidad baja.
2. El sustrato pulido se enjuaga con abundante agua, para eliminar impurezas que hayan dejado las lijas.
3. El sustrato tratado se pule nuevamente mediante un manto con una solución de alúmina, para dejar al sustrato lo más espejo que se pueda.

4. El sustrato se vuelve a enjuagar con agua destilada para eliminar restos, quedando listo para su uso.

El sustrato obtenido unido al portaelectrodo queda listo para las pruebas

Para la primera etapa se utilizó un electrodo fijo al sustrato de teflón, pero para la etapa de las AFM se utilizó un portaelectrodo, para sacar la muestra y llevarla a su posterior análisis en el microscopio de fuerza atómica.

En la etapa final se utilizaron electrodos de acero inoxidable 316 L con un área de trabajo de 16 cm^2 con la configuración industrial de 3 electrodos (1 cátodo x 2 ánodos de cobre) durante electro deposiciones de 5 horas a 60°C a 300 A/m^2 a través de una fuente de poder, como se describe en la Figura 2.4. El tratamiento a estos cátodos fue similar al empleado en la celda electrolítica de menor volumen.

2.2. Protocolos

2.2.1. Estudio por Voltametría Cíclica (VC)

Dentro de las investigaciones realizadas para los estudios de nucleación y crecimiento se encuentra la técnica de Voltametría Cíclica, la cual consta de la aplicación de una perturbación a través de un Potenciostato, equipo que permite generar voltamogramas que contribuyen en el estudio de nucleación y crecimiento. La voltametría cíclica genera una corriente a través de la celda electrolítica, cambiando el potencial a través del tiempo desarrollado a través de una perturbación controlada por computador y esto permite obtener información acerca de los aditivos y su influencia en la reducción del cobre sobre el cátodo y, específicamente, la eficiencia en corriente que posea la composición del electrolito y su contribución de corriente en la electro reducción y electro oxidación de cobre en la interfase electrodo / electrolito en el cátodo.

Para las etapas de la investigación se utilizó la técnica de Voltametría Cíclica que permitió establecer las curvas Corriente (I) – Potencial (E), que entregó los resultados de la eficiencia faradaica, la cual se usó como referencia para establecer la concentraciones de cada uno de los aditivos Tiourea, Cola, Cloruro, Avitone y Polietilenglicol en electrolito, que se utilizarían en las siguientes etapas de experimentación electrolítica. Las medidas fueron registradas con un equipo:

Potenciostato/ Galvanostato: EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 273-A, conectado a PC, incluyendo software Power Suite para experiencias de voltametría cíclica, pulsos galvanostáticos y potenciostáticos.

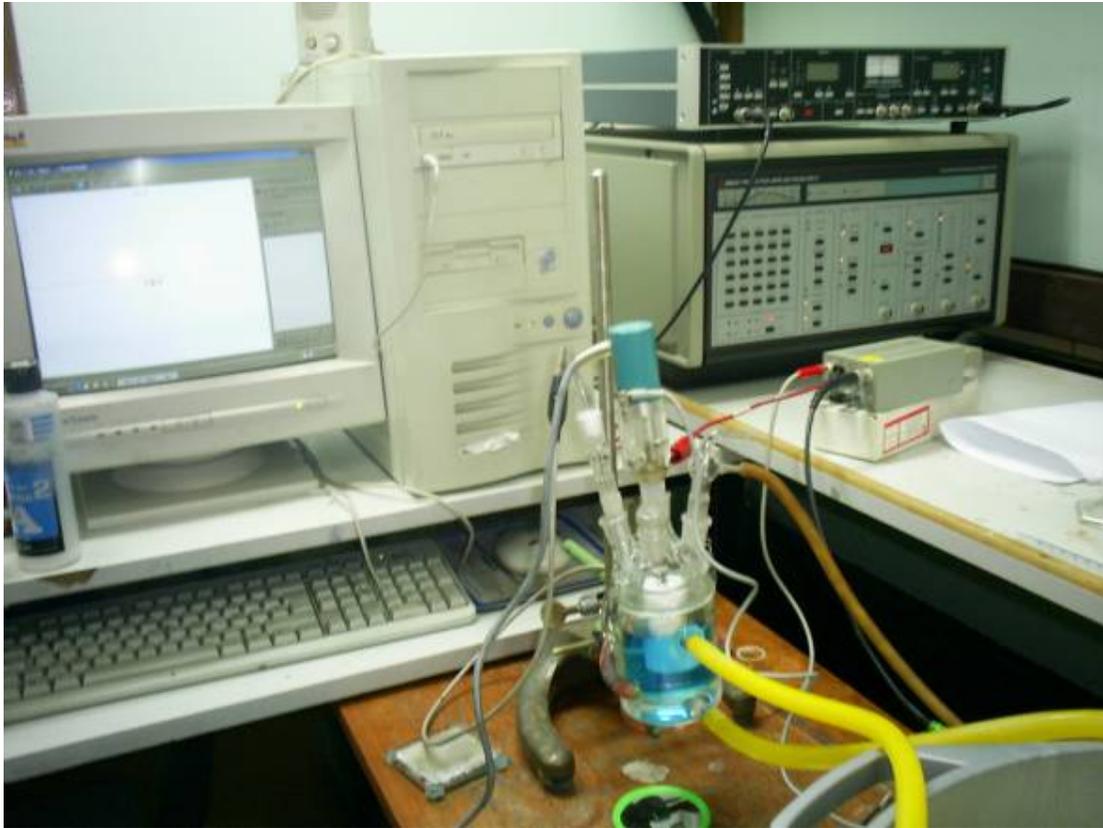


Figura 2.1 Foto Potenciostato

Una vez tratado el electrodo de trabajo como lo muestra la sección 2.1.4, fueron sumergidos en la solución de trabajo, previamente desaireada mediante Argón por 30 minutos, con el objeto que no existan interferencias por hidrógeno en las mediciones. Para proporcionar una atmósfera inerte, la corriente de argón se mantuvo sobre la solución durante el periodo de las experiencias, el contraelectrodo y el electrodo de referencia se colocaron dentro de la solución y fueron conectados al Potenciostato, de manera de dejar la celda electrolítica sellada y el sistema listo para las experiencias. Mediante el programa Power Suite, que controla las mediciones de voltametría cíclica a través del computador y escalón de potencial, se estableció un programa de perturbación $E(t)$ como muestra la figura 2.2

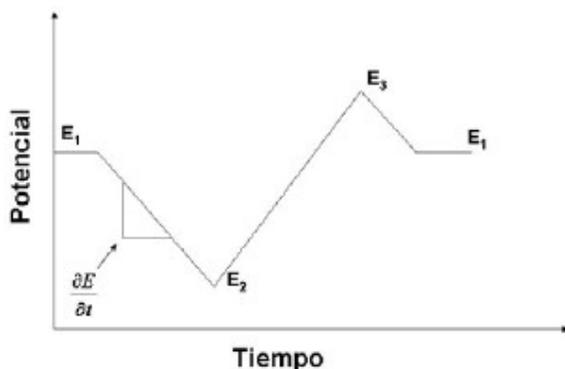


Figura 2.2: Programa de perturbación empleado en cada experiencia de lo estudiado. La velocidad de barrido anódica y catódica fue la misma, utilizando el valor de velocidad de $dE/dt = 0.05 \text{ V / s}$. E_1 = Potencial de partida y final del voltamograma. E_2 = Potencial del primer vértice. E_3 = Potencial del segundo vértice.

2.2.2. Estudios por Escalones de Potencial.

Al igual que la Voltametría Cíclica, el escalón de potencial se realiza mediante un tipo de perturbación, en donde a un potencial constante se mide la corriente a través del tiempo. Esto permite obtener ecuaciones de la influencia de los aditivos en la nucleación y crecimiento del proceso de electro reducción, haciendo un ajuste de curvas de pulsos de potencial a ecuaciones planteadas por otros investigadores de los conceptos estudiados en literatura dentro de lo que es la cinética de nucleación y crecimiento.

Para la investigación también fue necesario utilizar la técnica de escalones de potencial que establecen la curva Corriente (I) – Tiempo (t), que dan resultados de la nucleación que genera el depósito y cómo ésta es afectada en el tiempo por la corriente. Esto permite obtener una ecuación que es ajustada a los mecanismos de nucleación y crecimiento ya estudiados anteriormente por otros investigadores en electroquímica y así presentar una ecuación que establezca relación corriente – tiempo de acuerdo a las condiciones de la composición del electrolito, el electrodo y así saber cuáles son los mecanismos de nucleación y crecimiento que acompañan a los aditivos, junto con su contribución en esta. Se utilizaron los mismos sistemas antes mencionados y se establecieron perturbaciones de acuerdo a lo que se muestra en la figura 2.3

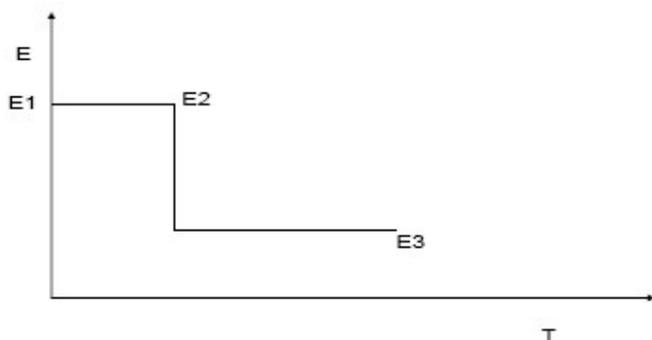


Figura 2.3: Programa de perturbación empleado en cada experiencia de lo estudiado. La velocidad de barrido anódica y catódica fue la misma, utilizando el valor de velocidad de $dE/dt = 50 \text{ mV / s}$. E1 = Potencial de partida y final del voltamograma. E2 = Potencial del primer vértice. E3 = Potencial del segundo vértice.

2.2.3. Serie de mezclas para escalones de potencial

Se prepararon 4 series de mezcla de aditivos donde se hicieron las mezclas de 2, 3, 4 y 5 aditivos adicionados en la solución del electrolito mostrados en las tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4. Para realizar las mezclas de aditivos, ya sea convencionales o no solo, se tomaron las mezclas donde no se hace la repetición de una misma mezcla de aditivos agregados.

Tabla 2.1 Serie de dos aditivos

	Tiourea	Cola	Cloruro	Avitone	Polietilenglycol
Tiourea					
Cola					
Cloruro					
Avitone					
Polietilenglicol (PEG)					

(-) Mezclas de aditivos realizadas

(-) Mezclas de aditivos no realizadas

Tabla 2.2 Serie de 3 aditivos

	Tiourea	Cola	Cloruro	Avitone	PEG
Tiourea-Cola					
Tiourea-Cloruro					
Tiourea-Avitone					
Tiourea-PEG					
Cola-Cloruro					
Cola-Avitone					
Cola-PEG					
Cloruro-Avitone					
Cloruro-PEG					
Avitone-PEG					

(-) Mezclas de aditivos realizadas

(-) Mezclas de aditivos no realizadas

Tabla 2.3 Serie de 4 aditivos

	Tiourea	Cola	Cloruro	Avitone	PEG
Tio-Cola-Cloruro					
Tio-Cloruro-Avitone					
Tio-Avitone-PEG					
Cola-Cloruro-Avitone					
Cola-Cloruro-PEG					
Cloruro-Avitone-PEG					
Tio-Cola-Avitone					
Tio-Cola-PEG					
Tio-Cloruro-PEG					
Cola-Avitone-PEG					

(-) Mezclas de aditivos realizadas

(-) Mezclas de aditivos no realizadas

Tabla 2.4 Serie de 5 aditivos

	Tiourea	Cola	Cloruro	Avitone	PEG
Tio-Cola-Avitone-PEG					
Tio-Cola-Avitone-Cloruro					
Tio-Cloruro-Cola-PEG					
Cola-Avitone-Cloruro-PEG					
Cloruro-Tio-Avitone-PEG					

(-) Mezclas de aditivos realizadas

(-) Mezclas de aditivos no realizadas

2.2.4. Medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM)

Microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica basada en la construcción de imágenes digitales a partir de la medición de las fuerzas de atracción y de repulsión entre los átomos de una punta y los de una superficie a analizar. Esta técnica permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen, que informan sobre propiedades funcionales, tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico, rugosidad.

Esta técnica fue empleada para comparar los resultados mostrados con la técnica de escalón de potencial y ver a través de la técnica de AFM la topografía de los depósitos obtenidos en las repuestas con mejor eficiencia farádica y que están directamente relacionados con los objetivos de esta tesis. Para esto se utilizó un portaelectrodo de teflón colocando al cátodo dentro de éste, para así luego de realizar las pruebas de esta muestra, analizarlas en el equipo mediante AFM.

2.3. Esquema del equipo y de la celda electroquímica

2.3.1. Primer Montaje Electroquímico

Durante las etapas iniciales del análisis de los depósitos se utilizó una celda electrolítica de un volumen de 80 mL con una chaqueta térmica para mantener la temperatura constante, conectada a un termostato para dar las condiciones de temperatura para las experiencias junto a la incorporación de un gas inerte (argón) para mejorar el control de la reacción y la mejor obtención de resultados, como se muestra en la figura 2.4. A esto también se unen los electrodos de trabajo (Cátodos), electrodos de referencia Hg/HgSO₄ y un electrodo auxiliar o contraelectrodo (Ánodo de cobre), que se conectaron al Potenciostato mostrado en la sección 2.2.1. para las experiencias de laboratorio.

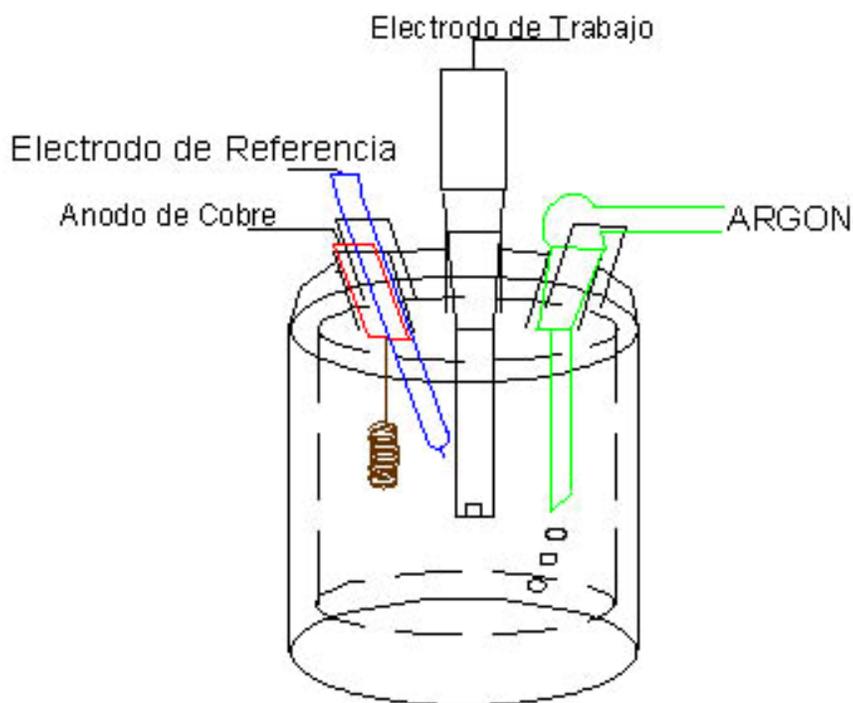


Figura 2.4: Primer Montaje Electroquímico

2.3.2. Segundo Montaje Electroquímico

Con el objeto de acercar el proceso de electro reducción de cobre a lo que se realiza en la industria, se montó una celda de 250 mL con un electrodo de trabajo de un área de 16 cm² y dos contraelectrodos de Cobre de la misma área y se conectaron a una fuente de poder,

de donde se aplicó una densidad de corriente 300 A/m^2 para las experiencias, como se muestra en la figura 2.5:

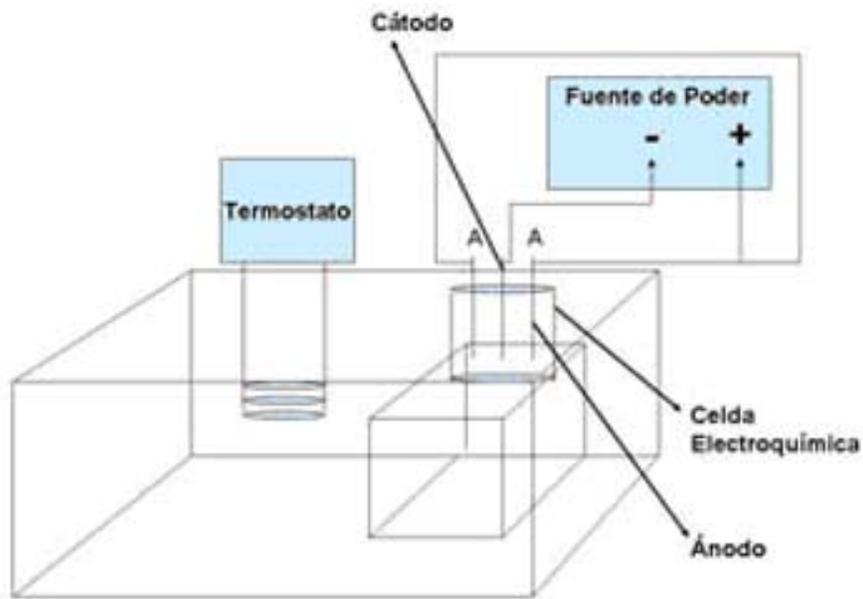


Figura 2.5: Segundo Montaje Electroquímico

La celda electrolítica es mantenida en baño de agua, para establecer una temperatura adecuada junto a un termostato para las experiencias realizadas a 5 horas de electro depósito y que se utilizaron para comparar la capacidad de los aditivos de permanecer activos y que sigan cumpliendo con su función de mejorar la calidad morfológica de electrodeposición de cobre en acero inoxidable 316 L.

Resultados y Discusión

3.1. Estudio de la eficiencia en corriente por voltametría Cíclica.

Elección de la concentración de aditivo en el electrolito

El estudio de la eficiencia en corriente del proceso de electro refinado de cobre fue realizado por Voltametría Cíclica. Para este efecto, a una solución electrolítica que contuvo siempre 100 g/L CuSO_4 + 160 g/L H_2SO_4 , se agregaron concentraciones crecientes de cada uno de los aditivos elegidos en este estudio. Entonces, a la interfase Cu / solución electrolítica, se aplicó el programa de perturbación mostrado en la figura 2.2. A partir de las cargas eléctricas (anódicas y catódicas) involucradas en los perfiles I/E potenciodinámicos de la voltametría cíclica, se determinaron las correspondientes eficiencias faradaicas, para cada aditivo en particular, así como también, en mezclas de ellos.

3.1.1. Tiourea

La figura 3.1 muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 (curva roja)

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 5 ppm Tiourea (curva negra).

En ella se observa que ambos perfiles durante el barrido de potenciales en sentido negativo desarrollan un proceso catódico complejo, caracterizado por una contribución en presencia de Tiourea (pico de corriente $C1'$) o dos en su ausencia (picos de corriente $C1$ y $C2$). Las contribuciones $C1$ (-0.68 V) y $C1'$ (-0.84 V) están asociadas al proceso de reducción de cobre, en ausencia y en presencia de Tiourea, respectivamente. El pico de corriente $C2$ (-0.88 V) está asociado a la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Durante el hemicycle de retorno se observa un aumento de la corriente catódica lo cual, está asociado a un fenómeno de nucleación y crecimiento. Posteriormente, se observa un pico de oxidación asignado como $A1$ y $A1'$ asociados a la electrodisolución del cobre depositado en ausencia y presencia de Tiourea, respectivamente. Es importante destacar que la presencia de tiourea

en el medio electrolítico, por una parte, desplaza el proceso catódico C2 hacia potenciales más negativos y por otra, aumenta notablemente la carga de oxidación de cobre de A1 (-0.29 V) hasta A1' (-0.13). Estos hechos pueden ser atribuidos a que este aditivo depolariza la REH aumentando la carga de reducción de cobre. En efecto, el inserto de la Figura 3.1, muestra el % de eficiencia en corriente del proceso a diferentes concentraciones de tiourea, determinada por la ecuación 3.1:

$$\% Ef = \frac{Q_A}{Q_C} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Ef: Eficiencia Faradaica

Q_A: Carga Anódica

Q_C: Carga Catódica.

Donde Q_A y Q_C corresponden a las cargas eléctricas de oxidación y reducción respectivamente. En el inserto se observa que la eficiencia alcanza un máximo a 5 ppm de tiourea (81 %), luego de lo cual, este rendimiento comienza a disminuir debido a que la tiourea puede sufrir problemas de polimerización en la superficie lo cual puede bloquear los sitios de crecimiento de cobre.

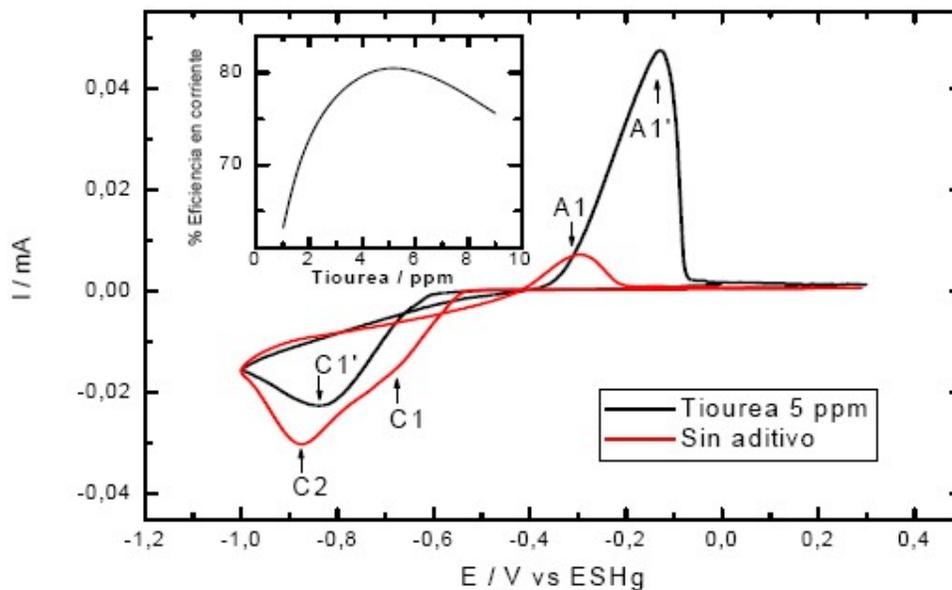


Figura 3.1: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfaces: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄

+ 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea (curva negra). Inseto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de tiourea agregada.

3.1.2. Cola

La Figura 3.2 muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 30 ppm Cola (curva negra).

En este caso, el proceso de electrodeposición en presencia de Cola presenta contribuciones muy parecidas a las mostradas en la figura 3.1. Al igual que en el caso de tiourea, el proceso catódico asociado a la reducción de cobre presenta un desplazamiento en potencial desde -0.68 V en ausencia de Cola (contribución C1) hasta -0.85 V (contribución C1') en presencia de este aditivo. El pico de corriente C2 (-0.88 V) asociado a la reacción de evolución de hidrógeno (REH) desaparece en presencia de Cola, lo que es atribuido a la adsorción de los péptidos del aditivo sobre la superficie del electrodo. Además, esto trae como consecuencia un aumento de la carga anódica en la electro oxidación de cobre. En efecto, en el inserto se observa que la eficiencia alcanza un máximo a 30 ppm de Cola (65 %). Luego de lo cual, este rendimiento comienza a disminuir debido a que la Cola puede adsorberse, bloqueando los sitios de deposición de cobre.

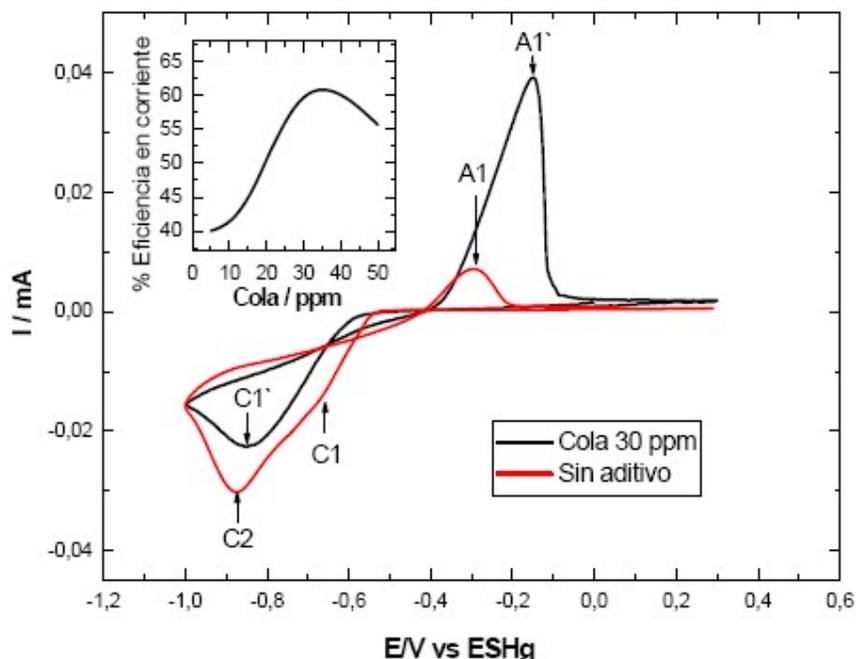


Figura 3.2: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfaces: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 35 ppm Cola (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de Cola agregada.

3.1.3. Polietilenglicol (PEG)

La Figura 3.3 muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfaces

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm PEG (curva negra).

Al igual que en el caso de la Tiourea, en ella se observa que ambos perfiles durante el barrido de potenciales en sentido negativo, desarrollan un proceso catódico complejo. En general, se presentan las mismas contribuciones que con el aditivo tiourea, pero en este caso, no existe un desplazamiento en potenciales hacia valores más negativos. En efecto, tanto en presencia como en ausencia de PEG, el proceso catódico se inicia al mismo potencial (punto b1), luego de lo cual hay un aumento de la corriente, haciéndose más pronunciado en presencia de este aditivo. Esto se pone de manifiesto por el aumento del pico de corriente asociado al proceso de electrodeposición de cobre C1'. En el hemiciclo

de retorno, además de existir un aumento de la corriente catódica, existe un mayor desplazamiento de la curva cuando el barrido pasa por el mismo punto en donde comienza el proceso catódico, indicando que el aditivo PEG, cumple una acción en el proceso de nucleación y crecimiento de cobre, como también en la depolarización de la REH. A partir de -0.40 V, se inicia la electro oxidación de cobre depositado y, al igual que con Tiourea, también existe un desplazamiento a potenciales más positivos en el proceso anódico A1 (-0.29 V) y A1' (-0.15 V). Además, existe un aumento notable de la carga de oxidación de cobre. En efecto, este aumento alcanza su valor máximo a 25 ppm de PEG, tal como se aprecia en el inserto de la figura 3.3, donde el porcentaje de eficiencia faradaica alcanza un 70 %, a esta concentración de aditivo.

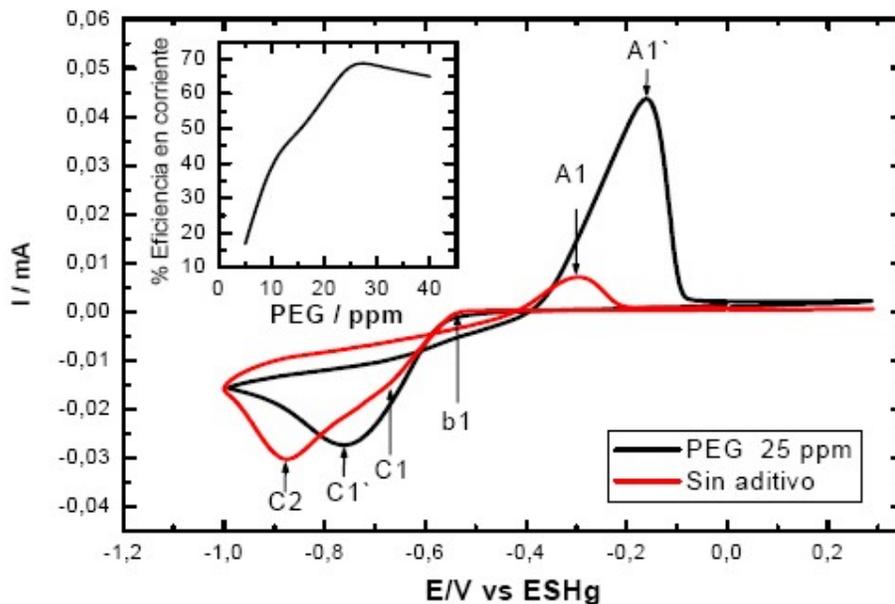


Figura 3.3: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a $0,050$ V/s y a 60 °C, de las interfases: Cu / $100,0$ g/L CuSO_4 + $160,0$ g/L H_2SO_4 (curva roja) y Cu / $100,0$ g/L CuSO_4 + $160,0$ g/L H_2SO_4 + 25 ppm PEG (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de PEG agregado.

3.1.4. Avitone

La Figura 3.4 muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60 °C, para las interfases

Cu/ $100,0$ g/L CuSO_4 + $160,0$ g/L H_2SO_4 (curva roja)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm Avitone (curva negra).

En general, las características de estos perfiles son similares a las de los aditivos anteriormente ensayados. Sin embargo, en este caso la influencia de este aditivo, tanto en el proceso de electrodeposición (pico de corriente C1') como sobre la REH, no es tan importante como en los casos de Tiourea, Cola o PEG. En efecto, la eficiencia máxima alcanzada con este aditivo fue de un 40 %. Esto indica que es baja la participación del aditivo Avitone en la electrodeposición de cobre, principalmente, durante los procesos de la nucleación y crecimiento. De hecho, como ha sido propuesto por algunos autores [43], han atribuido su participación en una acción floculante de los barros anódicos en la electro refinación o electro obtención de cobre. Por otra parte, también ha sido propuesto que Avitone cambia las condiciones de la doble capa eléctrica, potenciando la acción de otro aditivo en la interfase. Debido a las razones antes mencionadas, la posibilidad de eliminación de este aditivo depende de las condiciones experimentales que se ponen en juego durante el proceso. En el caso de electro refinó, no es posible su eliminación debido a que su acción es la de flocular los barros anódicos que se producen en el proceso. En cambio, en el caso de electro obtención puede no estar presente en el baño electrolítico de este proceso de electrolisis.

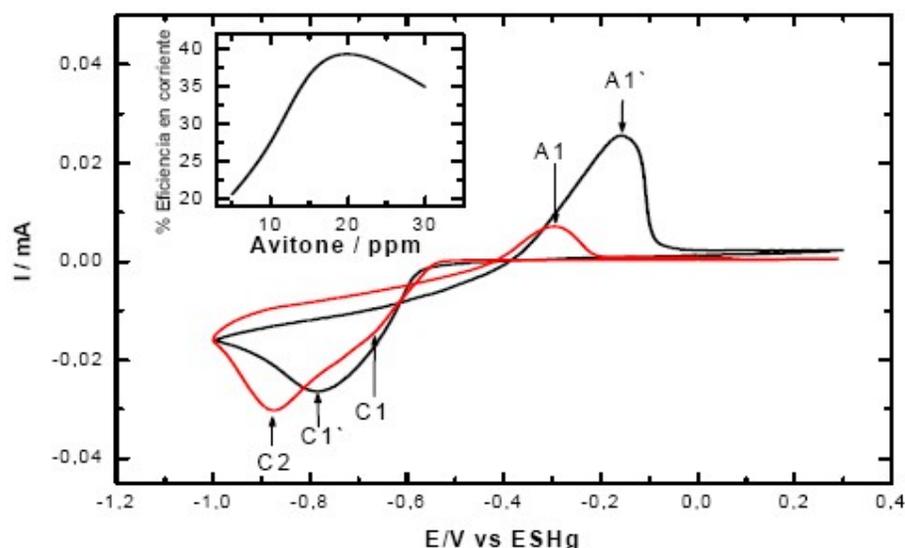


Figura 3.4: Perfiles I / E potenciales obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfases: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm Avitone (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de PEG agregado.

3.1.5. Cloruro

La Figura 3.5 muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 15 ppm Cloruro (curva negra).

En este caso se presentan características similares a las de PEG, con la diferencia que en el proceso de reducción existe un aumento de la carga catódica, afectando la eficiencia en corriente y las contribuciones asociadas al proceso de nucleación y crecimiento de la fase metálica de cobre. Su mejor resultado se presenta a una concentración de 15 ppm de Cloruro (30 %) de eficiencia en corriente y, al igual que en Tiourea también presentó un aumento notable de la carga anódica asociada al pico de corriente A1' en relación a la de A1, esto es en presencia y ausencia de Cloruro, respectivamente.

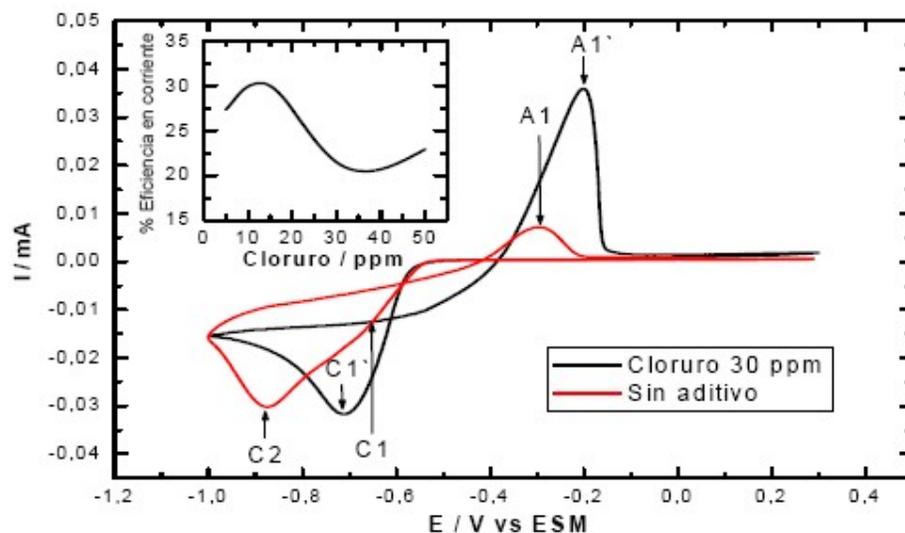


Figura 3.5: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfases: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva roja) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 15 ppm cloruro (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de cloruro agregado.

3.1.6. Resumen de los resultados de las eficiencias en corriente (EF) encontradas con los aditivos actuando individualmente a las concentraciones seleccionadas.

En estas experiencias se ha podido calcular la EF máxima para cada aditivo actuando en forma individual. La concentración a la cual se logra este parámetro, fue utilizada como base para elegir las concentraciones de aditivos que se usaran en las etapas posteriores de la investigación. Los resultados más relevantes se resumen en la figura 3.6 en donde se presentan las EF de cada aditivo agregado en forma individual.

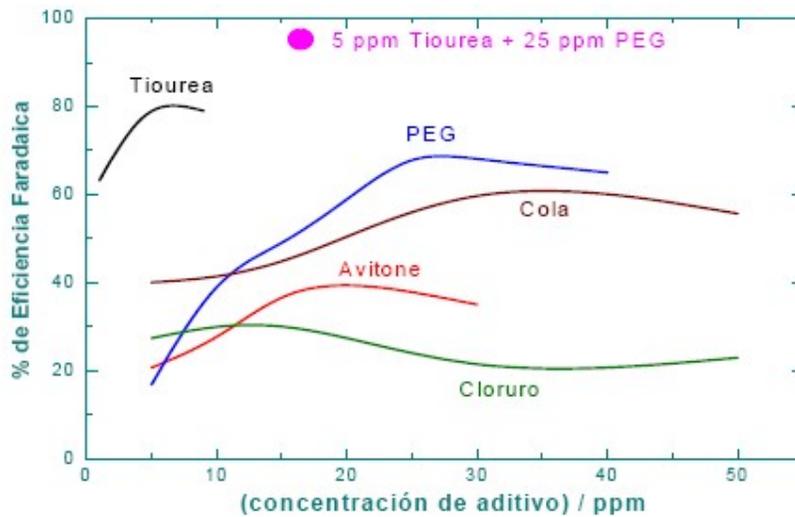


Figura 3.6: Eficiencia Faradaica del proceso de electrodeposición en función de la concentración de cada uno de los aditivos en el baño electrolítico ácido de cobre actuando en forma individual (curva negra) Tiourea, (curva azul) PEG, (curva café) Cola, (curva roja) Avitone, (curva verde) Cloruro.

En la Figura 3.6 se observa en todos los casos que la variación de la EF alcanza un valor máximo (EF_{MAX}) con la concentración de aditivo. Los intervalos de concentración fueron elegidos considerando tanto los utilizados en la literatura [1], como también, de las concentraciones utilizadas en la industria. En este sentido, se estableció el parámetro EF_{MAX} como criterio para obtener indirectamente las concentraciones óptimas de estos aditivos que se usaran para formular las mezclas de ellos y establecer si una determinada mezcla presenta efecto sinérgico entre dos o más aditivos. Las concentraciones de trabajo a las cuales se encuentran las EF_{MAX} se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Concentraciones de trabajo de los aditivos

Aditivos	Concentración	EF _{MAX}
Tiourea	5 ppm	81 %
Polietilenglicol	25 ppm	70 %
Avitone	25 ppm	40 %
Cola	30 ppm	65 %
Cloruro	15 ppm	30 %

Además, estos resultados permitieron escoger las condiciones para realizar la determinación de los mecanismos de nucleación y crecimiento (MNC) de

la fase metálica de cobre. Los transitorios I/t se obtuvieron a partir de la aplicación de un escalón de potencial. De esta manera, se pudo visualizar desde los primeros estados de la formación de la fase de cobre, la influencia de estos aditivos.

3.2 Estudio de las eficiencias faradaicas para mezclas de aditivos

Con el propósito de mostrar la influencia de la presencia de dos o más aditivos en la eficiencia faradaica, se realizaron las mezclas como se señala en la sección 2.2.3

3.2.1. Tiourea + Cola

En la Figura 3.7 se muestra los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 30 ppm Cola (curva azul),

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea (curva roja) y

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 30 ppm Cola (curva negra).

En ella se observa que la presencia de aditivos, tanto por separado como en la mezcla de ellos, se produce un aumento de la carga de redisolución, lo que se manifiesta en un aumento del pico de corriente asignado como A1'. Esto está indicando que ambos aditivos

favorecen al proceso de electrodeposición de cobre por sobre la REH. Sin embargo, se aprecia sólo un pequeño efecto sinérgico entre ellos. En efecto, se puede apreciar en el inserto de la Figura 3.7, un aumento de la EF, desde 81 % para tiourea sola, hasta 86 % en presencia de ambos aditivos para las concentraciones óptimas elegidas para cada uno de ellos.

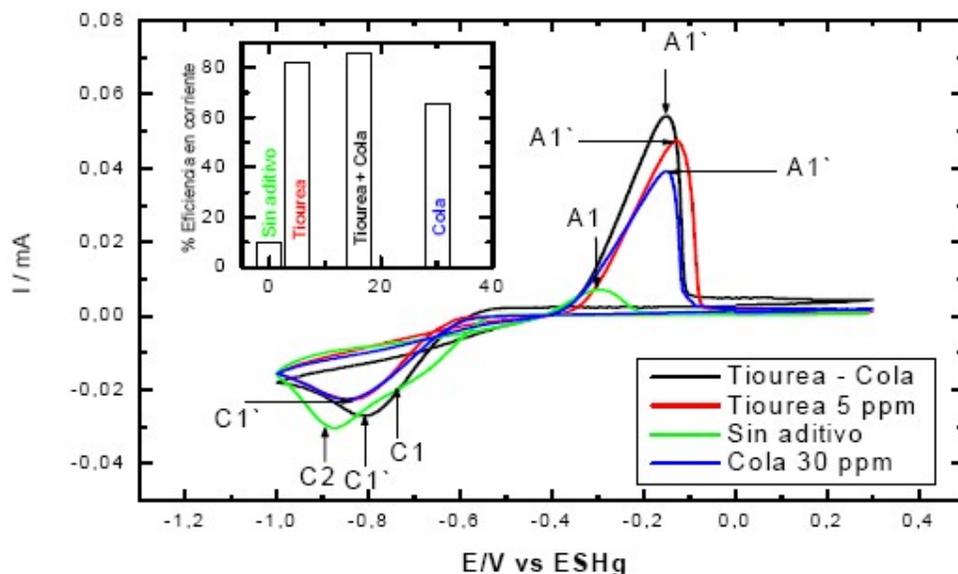


Figura 3.7: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfaces: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 30 ppm Cola (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de la mezcla agregada.

3.2.2. Tiourea + Polietilenglicol (PEG)

En la Figura 3.8 se muestran los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva azul)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm PEG (curva verde),

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea (curva roja)

Cu/100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm PEG (curva negra).

En ella se observan dos hechos importantes de hacer notar. El primero de ellos corresponde al desplazamiento que muestran los picos catódico y anódico, hacia potenciales más negativos y positivos respectivamente, cuando están presentes ambos aditivos. Este hecho está indicando que hay una mayor adsorción de ambas sustancias, tanto sobre el sustrato (como lo muestra el desplazamiento del pico catódico) como también, sobre el cobre que se deposita. Esto último, está relacionado con la inhibición que presenta el proceso anódico, puesto que la electrodisolución del cobre depositado requiere de una mayor energía en presencia de los aditivos.

El segundo hecho es que, no obstante que el pico de redisolución de la combinación de 5 ppm Tiourea + 25 ppm PEG presenta un menor valor de corriente que los aditivos por separado, la mezcla de ellos presenta la mejor eficiencia en corriente (95 %), superando a la obtenida por Tiourea + Cola (86 %).

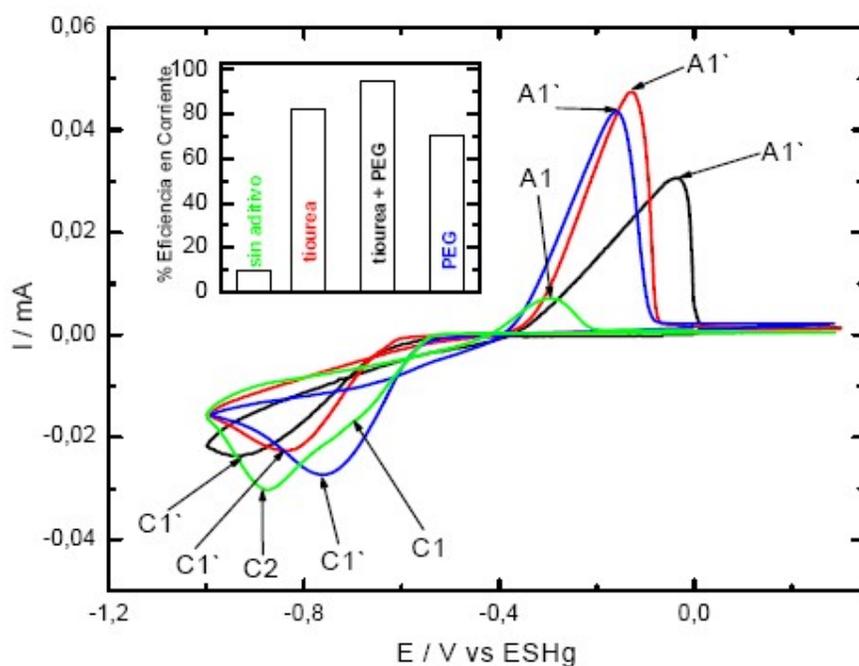


Figura 3.8. Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfaces: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde), Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm PEG (curva azul), Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea (curva roja) y Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm PEG (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de la mezcla agregada.

3.2.3. Tiourea + Avitone + Cola + Cloruro

En la figura 3.9 se muestran los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases:

Cu | 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde)

Cu | 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm Avitone + 30 ppm Cola + 15 ppm Cloruro (curva negra).

En el inserto de la figura 3.9 se presentan los % de eficiencia en corriente obtenidos con los aditivos usados en forma individual, los que son comparados con el obtenido con la mezcla de ellos.

En este caso, la mezcla de aditivos que se analiza corresponde, aproximadamente, a la mezcla de aditivos usada en la industria. El perfil I/E presenta un comportamiento similar al de las otras mezclas, tanto en el proceso de electro reducción de cobre, como en la electro oxidación del depósito de cobre formado. Esto es, aumenta la relación de cargas Q_A/Q_C , respecto a aquella observada en ausencia de aditivos. Sin embargo, es necesario indicar que en la mezcla completa se observa una disminución de la eficiencia en corriente (59 %), con respecto a aquellas que presentaban los dos aditivos principales Tiourea (81 %) y Cola (64 %), por separado. Este hecho es debido posiblemente a que al estar presentes todo los aditivos en el medio electrolítico, exista una mayor adsorción de éstos sobre la superficie del sustrato. En estas condiciones, no sólo existirá una mayor inhibición para la REH, sino que además, los aditivos se encontrarán controlando los sitios donde se deposita cobre.

Por otra parte, en presencia de la mezcla, el pico de corriente catódica se genera con un aumento importante de corriente, lo que puede ser atribuido a una mayor velocidad de nucleación. Esto, de acuerdo a la teoría de precipitación, significa que en estas condiciones habrá un mayor número de núcleos, pero de menor tamaño, lo que conduce, como era de esperar, a un depósito más homogéneo y brillante. Una prueba de este efecto, se verá cuando se analicen las morfologías de los depósitos.

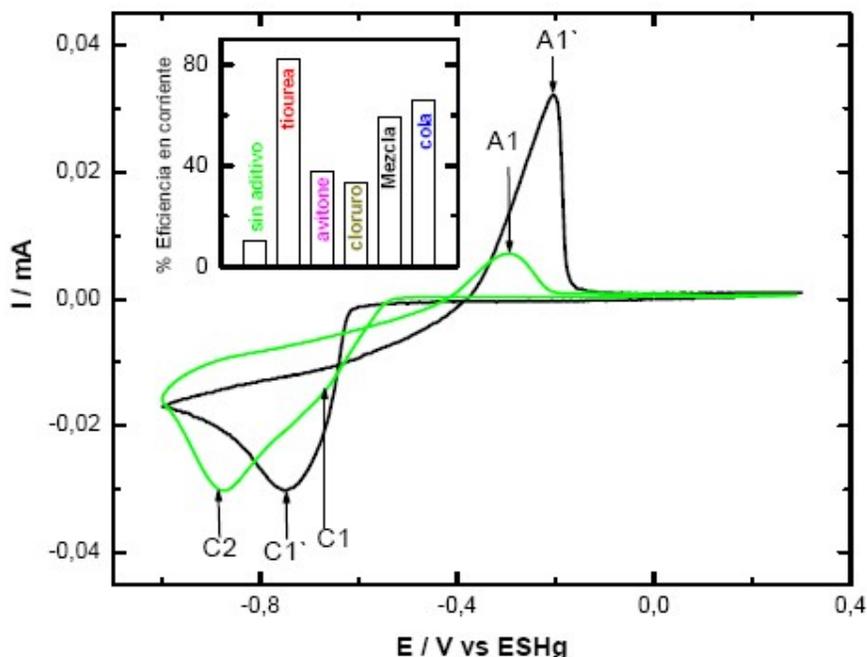


Figura 3.9: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a 0,050 V/s y a 60 °C, de las interfases: Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde), Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm Avitone + 30 ppm Cola + 15 ppm Cloruro (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de la mezcla de aditivos agregada.

3.2.4. Tiourea + Avitone + PEG + Cloruro

En la figura 3.10 se muestran los perfiles I/E potenciodinámicos obtenidos a 0.050 V/s y 60°C, para las interfases:

Cu | 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ (curva verde)

Cu | 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm Avitone + 15 ppm Cloruro + 25 ppm PEG (curva negra).

Al igual que en el caso anterior, la mezcla que contiene PEG, en reemplazo de Cola, presenta un comportamiento electroquímico similar al de la mezcla que contiene Cola como aditivo (figura 3.9). Sin embargo, como se observa en la gráfica de barra del inserto, la eficiencia alcanzada en presencia de PEG (65 %) fue ligeramente superior al encontrado en presencia de Cola.

Considerando exclusivamente el criterio de la eficiencia faradaica, estos resultados estarían indicando que el aditivo PEG en el baño electrolítico de electro refinado de cobre, presenta un mejor desempeño que el aditivo Cola. Sin embargo, es importante destacar que la medida de las eficiencias faradaicas sólo está indicando que la presencia de uno u otro aditivo favorece una de las dos reacciones que están ocurriendo sobre la superficie del electrodo. Esto es, el cambio de PEG por Cola, favorecería más la electrodeposición de cobre que la REH y esto cobra importancia, por ejemplo, si se desea aumentar las corrientes de depósito en un baño electrolítico.

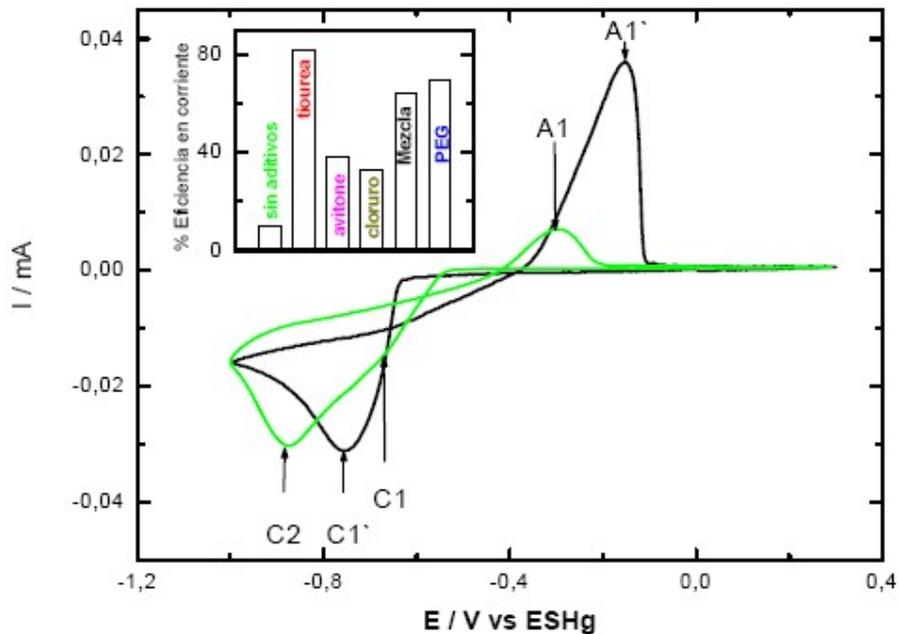


Figura 3.10: Perfiles I / E potenciodinámicos obtenidos a $0,050 \text{ V/s}$ y a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, de las interfases: $\text{Cu} / 100,0 \text{ g/L CuSO}_4 + 160,0 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ (curva verde), $\text{Cu} / 100,0 \text{ g/L CuSO}_4 + 160,0 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ ppm Tiourea} + 25 \text{ ppm Avitone} + 25 \text{ ppm PEG} + 15 \text{ ppm Cloruro}$ (curva negra). Inserto: Eficiencia Faradaica del proceso en función de la concentración de la mezcla de aditivos agregada.

Por otra parte, esto no implica que los electrodepositos logrados, con uno u otro aditivo, muestren las otras propiedades que se desean de ellos, como por ejemplo de rugosidad y brillantez, entre otras. Por lo que una conclusión definitiva solo se logrará después de analizar los resultados de los otros criterios (mecanismos de nucleación y crecimiento, morfología de los depósitos y estabilidad de los respectivos baños electrolíticos).

3.3. Estudio de los procesos de nucleación y crecimiento de la fase cobre sobre acero inoxidable 316 L, en presencia de Aditivos

3.3.1. Acción de los Aditivos de forma individual.

El estudio de los procesos de nucleación y crecimiento (PNC), se realizó mediante el análisis de los transitorios I/t , obtenidos mediante la técnica de escalones de potencial (sección 2.2.2). Esta técnica consistió en aplicar a la interfase SS | solución electrolítica, un salto de potencial desde un valor donde los procesos de electrodeposición no tienen lugar (0.3 V), hasta un valor de potencial donde ocurre la electrodeposición de cobre sobre la superficie del electrodo (ver Figura 2.3).

Los valores de potencial de electrodeposición, E_D , fueron escogidos de las curvas voltamétricas, obtenidas para cada uno de los aditivos o de las mezclas ensayadas. Estos valores de E_D se ubicaron en el intervalo comprendido entre -0.6 V y -0.7 V, esto es, en la zona de potenciales donde se desarrolla el pico de corriente catódica, todo esto con el fin de poder visualizar el efecto de los aditivos desde los primeros estados del proceso de nucleación y crecimiento. La Figura 3.11 muestra los transitorios I/t correspondientes a la respuesta de las interfases constituidas por:

Cu | 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + Y ppm de aditivo

Donde Y corresponde a la concentración óptima de aditivo, indicada en la Tabla 3.1.

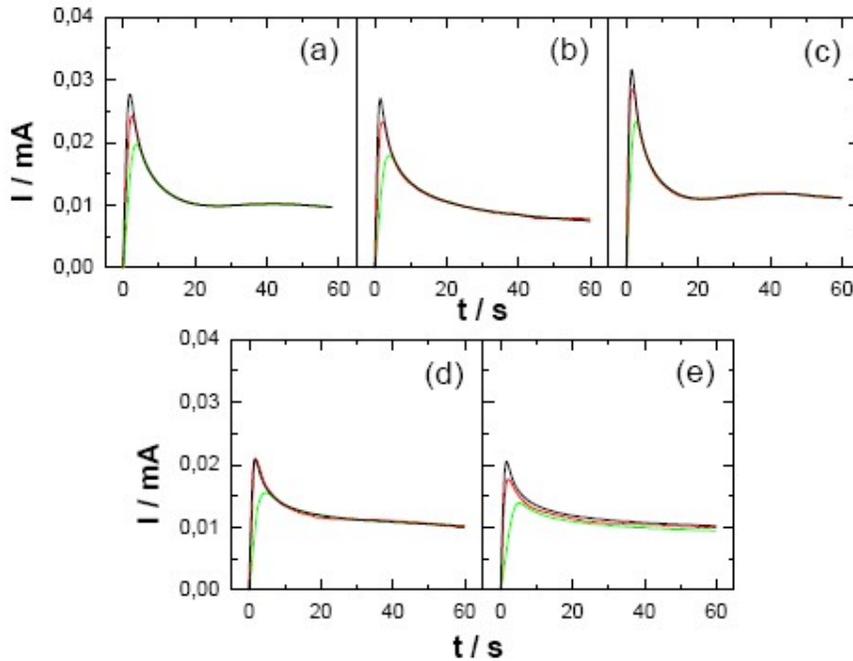


Figura 3.11: Transientes I/t para la electrodeposición de cobre sobre acero 316 L, en 100 g/L CuSO_4 + 160 g/L H_2SO_4 , para $E_D = -0.65$ V (—); -0.63 V (—) y -0.60 V (—), en presencia de los aditivos agregados en forma individual de (a) Tiourea, (b), Cola (c) PEG, (d) Avitone y (f) Cloruro.

En general, los transitorios de corriente I/t obtenidos, mostraron inicialmente el proceso de carga de la doble capa eléctrica, caracterizado por un alto valor de la corriente a $t = 0$, luego de lo cual ésta cae hasta alcanzar un mínimo. Este mínimo indica que sobre la superficie se han formado núcleos de crecimiento de la fase metálica [48,49]. Por su parte, el tiempo que se demora en alcanzar este valor se conoce como tiempo de inducción (τ). Con el objeto de analizar los procesos de nucleación y crecimiento, los transitorios I/t que son mostrados, fueron corregidos de la contribución que ejerce la carga de la doble capa eléctrica. Esto equivale a restar a todos los valores de corriente, este valor mínimo y considerar el tiempo τ como un nuevo tiempo cero. De esta manera, los graficas I/t que se presentan, siempre partirán de un punto $(0, 0)$ y en ella se observa, en su parte inicial, un abrupto aumento de corriente hasta alcanzar un máximo lo que indica que a partir de $t = 0$, los núcleos al inicio del proceso se comportan individualmente y comienzan a crecer, aumentando con el área externa del núcleo. Cuando la corriente alcanza el valor máximo, los núcleos comienzan a coalescer y su área disminuye nuevamente y con esto el valor de la

corriente. Luego de lo cual, en el caso particular de la electrodeposición de cobre, la corriente disminuye hasta un valor aproximadamente constante, lo que está indicando que el proceso de crecimiento de los núcleos es controlado por difusión. De acuerdo a la teoría de nucleación y crecimiento, dos son los modelos que pueden ser aplicados para describir estas curvas. Estos modelos son el de nucleación instantánea tri-dimensional, NI3D_{DIF} o el de nucleación progresiva tri-dimensional NP3D_{DIF}, ambos desarrollados para núcleos hemisféricos que crecen bajo control de difusión [47, 50]. Las ecuaciones I(t) que describen ambos modelos son las siguientes:

Modelo NI3D_{DIF} (47,50),

$$I = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \cdot [1 - \exp(-N_0 \pi k \cdot t)] \quad (3.2)$$

donde D y C[∞], corresponden, respectivamente, al coeficiente de difusión y a la concentración en el seno de la disolución de la especie que se está depositando. F es la constante de Faraday y n es el número de electrones que se ponen en juego. N₀ es el número de núcleos que se forman, en este caso, instantáneamente a tiempo cero y k es una constante que involucra a C[∞], la masa molar M y a la densidad del depósito, de acuerdo con la relación:

$$k = \left(\frac{8 \pi C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Modelo NP3D_{DIF} (47,50),

$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A^0 \pi k D}{2} \cdot t^2\right) \right] \quad (3.4)$$

donde A⁰ corresponde a la velocidad de aparición de núcleos y k al igual que en el caso anterior, involucra a C[∞], a la masa molar M y a la densidad del depósito, de acuerdo con la relación:

$$k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Por otra parte, si se observa la zona de los transitorios I/t en la zona de corriente límite, aparecen pequeños máximos que están indicando que se ha desarrollado una nueva contribución de corriente. Esta situación es típica de procesos de electrodeposición que ocurren en presencia de aditivos, donde puede aparecer un crecimiento bi-dimensional de terrazas. Por esta razón, en la ecuación que describe el transitorio se incluirá una segunda contribución que puede corresponder a una nucleación instantánea (NI2D) o una progresiva (NP2D), ambas bi-dimensionales. Las ecuaciones que describen este tipo de contribución son las siguientes:

Ecuaciones

Modelo NI2D [47,50]:

$$I(t) = \frac{2\pi n N_{2D} F K_{2D}^2 h M}{\rho} t \times \left[\exp\left(-\frac{\pi M^2 N_{2D} K_{2D}^2}{\rho^2} t^2\right) \right] \quad (3.6)$$

Modelo NP2D [47,50]:

$$I(t) = \frac{2\pi n N_o F K^2 h M}{\rho} t^2 \times \left[\exp\left(-\frac{\pi M^2 N_{2D} K_{2D}^2}{\rho^2} t^3\right) \right] \quad (3.7)$$

Además, en el caso particular de la electrodeposición de cobre en medios fuertemente ácidos y como fue establecido por el estudio de eficiencias en corriente, este proceso ocurre siempre en presencia de la reacción de evolución de hidrógeno, cuya contribución a la corriente se adiciona a aquellas de la electrodeposición. En este sentido, Palomar-Pardave et al. (41) desarrollaron una ecuación para procesos de electrodeposición que ocurren simultáneamente con la REH, la cual es planteada como sigue:

$$I(t)_{REH} = A \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-B \cdot \left(t - \frac{1 - \exp(-C \cdot t)}{C}\right)\right] \right\} \quad (3.8)$$

En este caso, A, B y C son parámetros que dependen tanto de la REH, como del metal que se está depositando, de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$A = (n_{\text{REH}} \cdot F \cdot k_{\text{REH}}) \cdot \left(\frac{2C^{\infty}M}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

$$B = N_0 \pi D \cdot \left(\frac{8\pi C^{\infty}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

$$C = A^0 \quad (3.11)$$

donde n_{REH} y k_{REH} corresponden al número de electrones y la constante de velocidad asociados a la REH, respectivamente. Los demás símbolos fueron previamente definidos.

En resumen, la ecuación que describirá el transitorio I/t deberá contener al menos tres términos:

$$I(t)_{\text{total}} = I(t)_{\text{DIF}} + I(t)_{\text{2D}} + I(t)_{\text{REH}} \quad (3.12)$$

De esta manera, se podrá, además de establecer la dependencia de los procesos de nucleación y crecimiento de los aditivos, la contribución real de la REH. En efecto, como se analizará a continuación, la ecuación que permitió seguir la totalidad de los transitorios I/t con un error menor al 5 %, correspondió a una que contenía una $NP3D_{\text{DIF}}$ como la principal contribución. Sumado a ella, se encuentra, en menor proporción, aquella asociada a la REH. En cuanto a la contribución 2D, ésta aparece en ciertas circunstancias con un porcentaje mucho menor. La figura 3.12 muestra los transientes I/t experimentales para un ED común de $-0,63$ V y el simulado con la ecuación 3.12. Asimismo, se presentan las diferentes contribuciones que, sumadas, dan cuenta del proceso global.

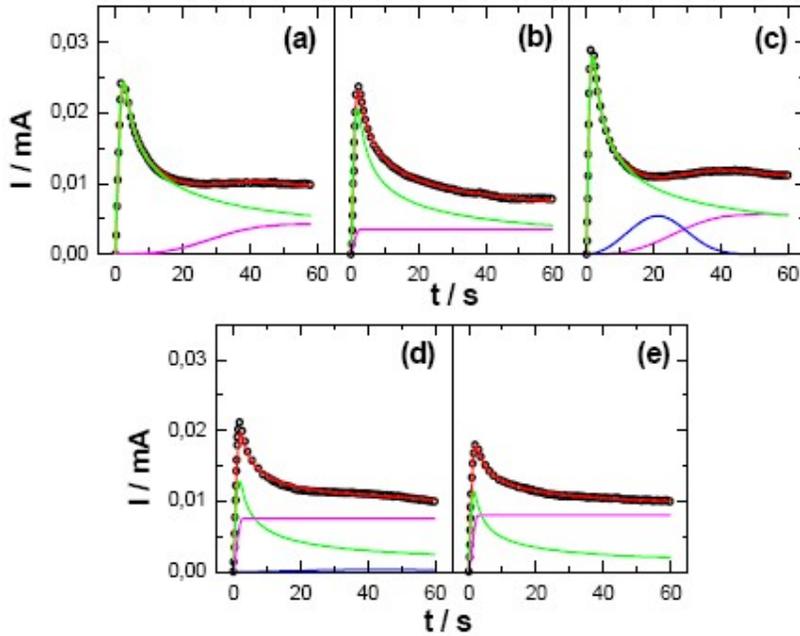


Figura 3.12: Transientes I/t experimental (o) y simulado (curva roja) mediante la ecuación 3.12, para la electrodeposición de cobre sobre acero 316 L, en 100 g/L CuSO₄ + 160 g/L H₂SO₄, para un E_D = -0,63 V en presencia de los aditivos agregados en forma individual de (a) Tiourea, (b), Cola (c) PEG, (d) Avitone y (e) Cloruro. Contribución NP3D_{DIF} (curva verde); contribución REH (curva magenta) y contribución NP2D (curva azul).

En general, en la mayor parte de los casos se presenta la contribución difusional como la importante, pero es destacable que sólo en el caso de PEG se presenta claramente una nucleación de tipo NP2D. En el caso de Tiourea y PEG la contribución de REH aparece a tiempos mayores de 15 segundos y en los otros aditivos aparece inmediatamente al comienzo de la reacción. Esto muestra que Tiourea y PEG están bloqueando los sitios activos para REH y en el caso de Avitone y Cloruro aparece en forma inmediata y con una importante contribución de REH compitiendo con la reacción de reducción del Cu⁺² pasando a Cu sobre acero inoxidable 316 L.

Estos resultados fueron concordantes con los que se observan por Voltametría Cíclica, como se puede apreciar en la tabla (3.2) dado que la eficiencia en corriente esta determinada por:

$$E_f = \frac{Q_{NP3D} + Q_{NP2D}}{Q_T} \times 100 \quad (3.13)$$

E_f : Eficiencia faradaica

Q_{NP3D} : Carga de la nucleación progresiva 3D

Q_{NP2D} : Carga de la nucleación progresiva 2D

Q_T : Carga total

Donde

$$Q_t = \int_0^t i(t) dt \quad (3.14)$$

$$Q_{NP3D} + Q_{NP2D} = \int_0^t i_{NP3D} dt + \int_0^t i_{NP2D} dt \quad (3.15)$$

$$Q_{REH} = \int_0^t i_{REH} dt \quad (3.16)$$

Que se obtienen de la integración de la curva negra (Q_T), curva verde (Q_{NP3D}), Curva azul (Q_{NP2D}) y curva magenta (Q_{REH}) de la figura 3.12

Tabla 3.2 Comparación de Eficiencias en Corriente

ADITIVO	Q_T	$Q_{NP3D} + Q_{NP2D}$	Q_{REH}	E_f (Pulsos)	E_f (Voltametría)
Tiourea	0,66557	0,54149	0,12438	81,3 %	81 %
Cola	0,6275	0,42794	0,20604	68 %	65 %
PEG	0,93	0,6868	0,19106	73 %	70 %
Avitone	0,7134	0,25831	0,44375	36,2 %	40 %
Cloruro	0,6806	0,21214	0,46993	31,1 %	30 %

E_f : Eficiencia faradaica

Q_{NP3D} : Carga de la nucleación progresiva 3D

Q_{NP2D} : Carga de la nucleación progresiva 2D

$Q_{(t)}$: Carga total

Q_{REH} : Carga de reacción de evolución de hidrogeno

E_f (Pulsos) : Eficiencia faradaica calculada de los pulsos de potencial

E_f (Voltametría) : Eficiencia faradaica calculada de la voltametría cíclica

3.3.2. Acción de los Aditivos en mezclas

La figura 3.13 presenta los transientes I/t de las mezclas a valores de E_D ubicados en el intervalo comprendido entre $-0.6V$ y $-0.7V$, al igual que en las experiencias realizadas de los aditivos en forma individual y con el fin de visualizar si existen cambios en el inicio de la zona catódica para el proceso de nucleación y crecimiento.

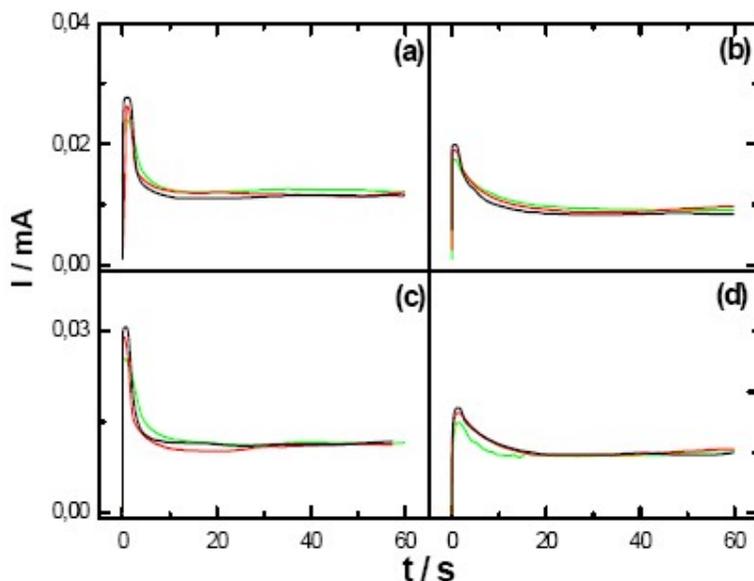


Figura 3.13: Transientes I/t para la electrodeposición de cobre sobre acero 316 L, en $100 \text{ g/L CuSO}_4 + 160 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$, para E_D (—) -0.65 V ; (---) -0.63 V y (---) -0.60 V , en presencia de los aditivos agregados en mezclas: (a) Tiourea - Cola, (b), Tiourea - PEG (c) Tiourea + Avitone + Cola + Cloruro, (d) Tiourea + Avitone + PEG + Cloruro.

En general, se presentan los mismos resultados que en las experiencias realizadas de los aditivos agregados en forma individual, con pequeñas diferencias, como la disminución del valor de corriente a $t=0$, como lo muestran (b) y (d).

La figura 3.14 muestra los transientes I/t experimentales para un E_D común de $-0,63$ V y el simulado con la ecuación 3.12. Asimismo, se presentan las diferentes contribuciones que, sumadas, dan cuenta del proceso global.

En la figura 3.14 se observa claramente que al agregar varios aditivos se hace mucho más notable la presencia de la nucleación progresiva 2D (curva azul) en la mezcla de Tiourea – PEG (a) y Tiourea – Cola (b) y que si se compara con las demás mezclas Tiourea – Avitone-Cola-Cloruro (c) y (d) Tiourea – Avitone-PEG-Cloruro esta nucleación no es destacable debido, posiblemente, a una mayor influencia de la REH, como se aprecia en la figura.

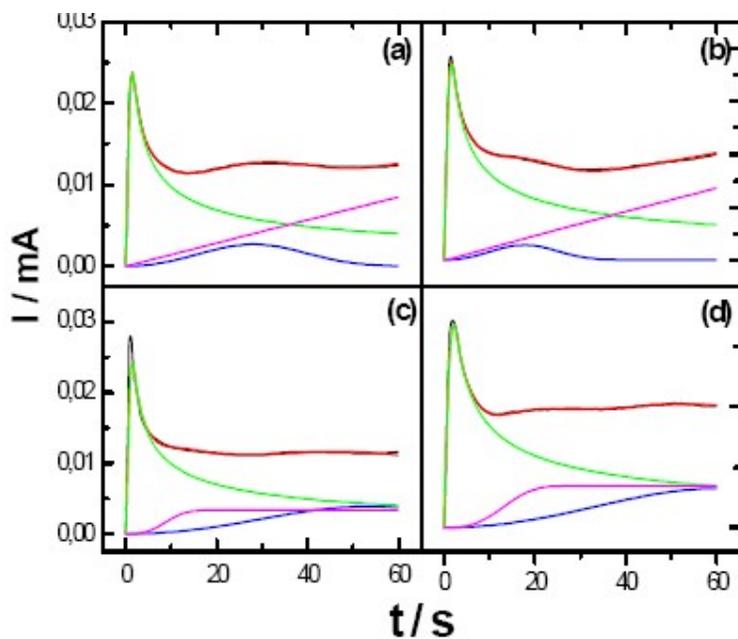


Figura 3.14: Transientes I/t experimental (o) y simulado (curva roja) mediante la ecuación 3.12, para la electrodeposición de cobre sobre acero 316 L, en 100 g/L CuSO_4 + 160 g/L H_2SO_4 , para un $E_D = -0,63$ V en presencia de los aditivos agregados en mezclas de (a) Tiourea + PEG, (b), Tiourea + Cola (c) Tiourea + Avitone + Cola + Cloruro, (d) Tiourea + Avitone + PEG + Cloruro. Contribución NP3D_{DIF} (curva verde); contribución REH (curva magenta) y contribución NP2D (curva azul)

En la tabla 3.3 se muestra las cargas:

- Total $Q_{(t)}$.
- La asociada a los procesos de electrodeposición de cobre; medidas a través de las contribuciones de corriente asignadas como nucleación progresiva 3D, Q_{NP3D} y a la nucleación progresiva 2D, Q_{NP2D} .
- La correspondiente a la REH, Q_{REH} .

Todas ellas medidas para las cuatro soluciones consideradas en la figura 3.13. Además, en la Tabla 3.3 se comparan las eficiencias en corriente determinadas por el método de escalones de potencial ($E_{F,P}$) y por voltametría cíclica ($E_{F,VC}$). En general, existe una buena concordancia entre los valores encontrados por ambas metodologías, indicando con esto que la influencia de los aditivos sobre los electrodepósitos obtenidos a tiempos cortos, no cambia debido a que estos compuestos no sufren modificaciones estructurales importantes.

Tabla 3.3 Eficiencia en Corriente de las mezclas

ADITIVO	$Q_{(t)}$	$Q_{NP3D} + Q_{NP2D}$	Q_{REH}	% $E_{F,P}$	% $E_{F,VC}$
Tiourea + PEG	0,762	0,499	0,254	65	63
Tiourea + Cola	0,583	0,378	0,204	64	65
Tiourea + Avitone + Cola + Cloruro	0,732	0,447	0,171	61	59
Tiourea + Avitone + PEG + Cloruro	0,613	0,451	0,162	74	68

3.4 Estudio de la morfología de los electrodepósitos de cobre mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM)

El estudio de la morfología de los electrodepósitos de cobre fue realizado mediante la técnica de AFM en modo tapping. Este estudio permitió observar las películas metálicas obtenidas por la técnica de escalón de potencial y contrastar la morfología del depósito con lo predicho por los mecanismos de nucleación y crecimiento implicados.

3.4.1. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica de los electrodepósitos de cobre obtenidos con los aditivos agregados en forma individual

En esta etapa se analizarán los aditivos en forma individual, utilizando las variables utilizadas en la etapa de los escalones de potencial (ver sección 2.2.2) de 60 °C ,

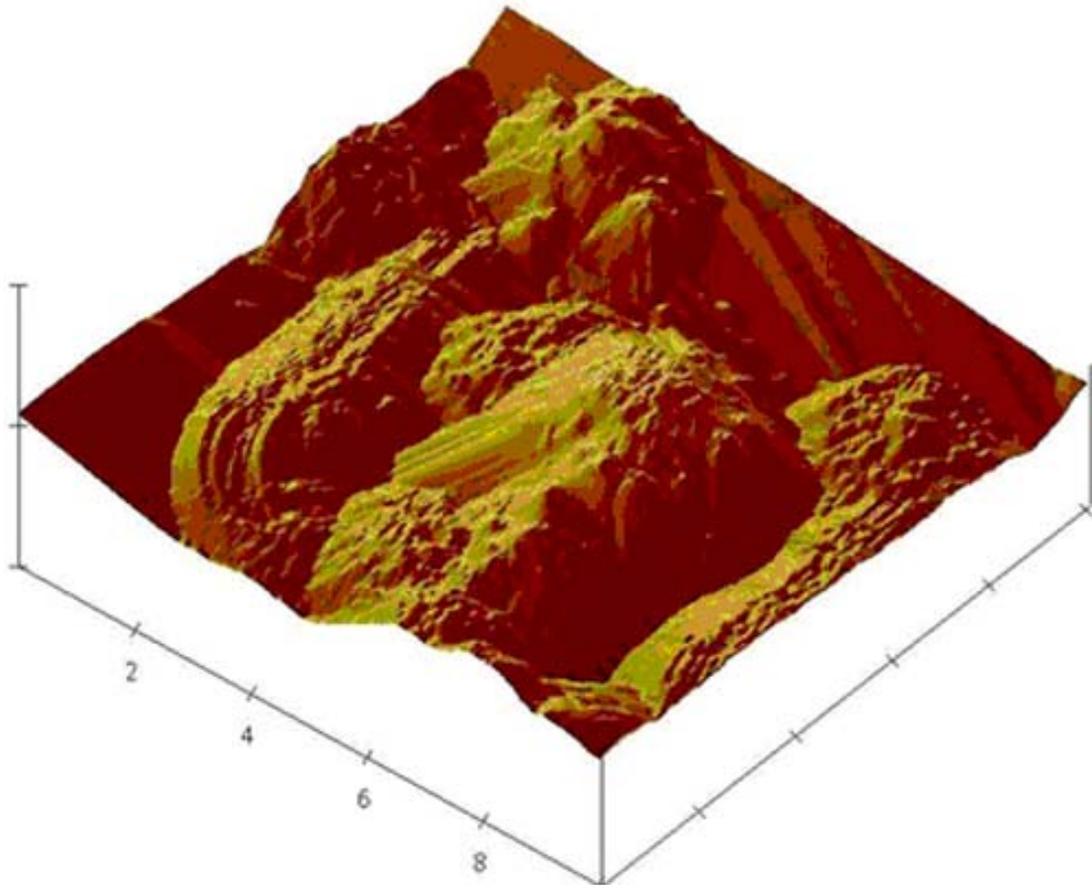
3.4.1.1. Sin aditivos

En la figura 3.15 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L en ausencia de aditivos con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄

Como se puede apreciar, la ausencia de aditivos muestra altas rugosidades de depósitos de cobre, dando como resultado la necesidad de utilizar aditivos que mejoren la nucleación y crecimiento. Además, permite comparar los resultados obtenidos para los distintos aditivos.

(a)



(b)

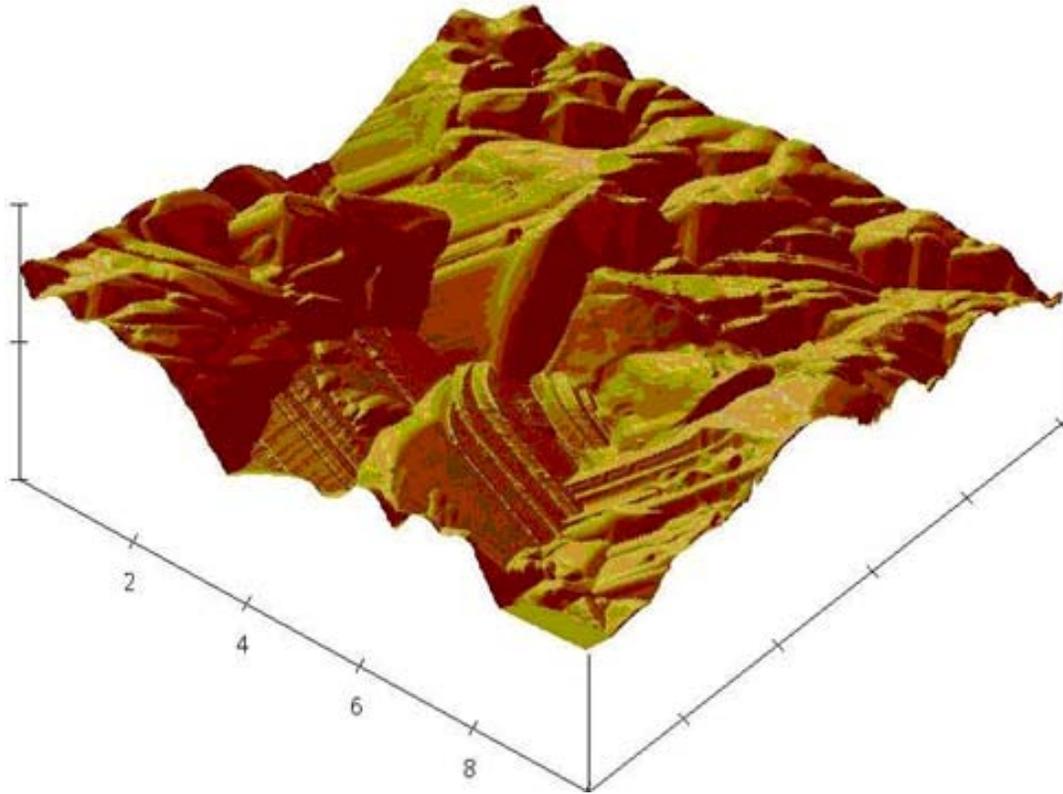


Figura 3.15: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito en ausencia de aditivos y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

3.4.1.2. Tiourea

En la figura 3.16 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

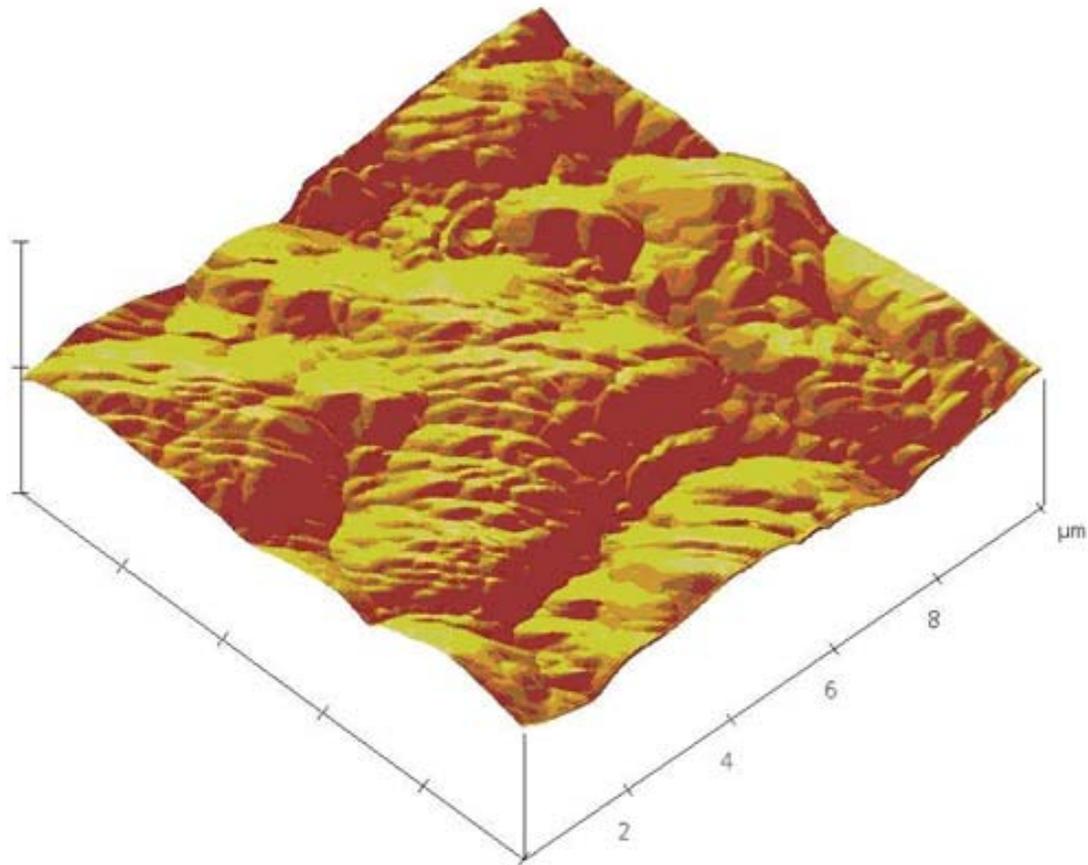
Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 .

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 5 ppm Tiourea.

Como se puede observar, la estructura de los depósitos de cobre a tiempos cortos muestran un crecimiento que, según la clasificación de Fisher (ver sección 1.3) es en mayor parte un depósito del tipo UD (disperso-sin orientación) siendo en general una rugosidad constante en toda el área de la imagen y con aumento de ésta en el tiempo con una velocidad de

deterioro diferente a otros aditivos. Cabe destacar que las imágenes fueron analizadas en AFM a tiempos cortos de depósitos para tener una apreciación del tipo de nucleación y crecimiento que experimenta el electrolito al estar en presencia del aditivo Tiourea y que las imágenes son acordes a los resultados observados en los escalones de potencial a los mismos tiempos de depósito.

(a)



(b)

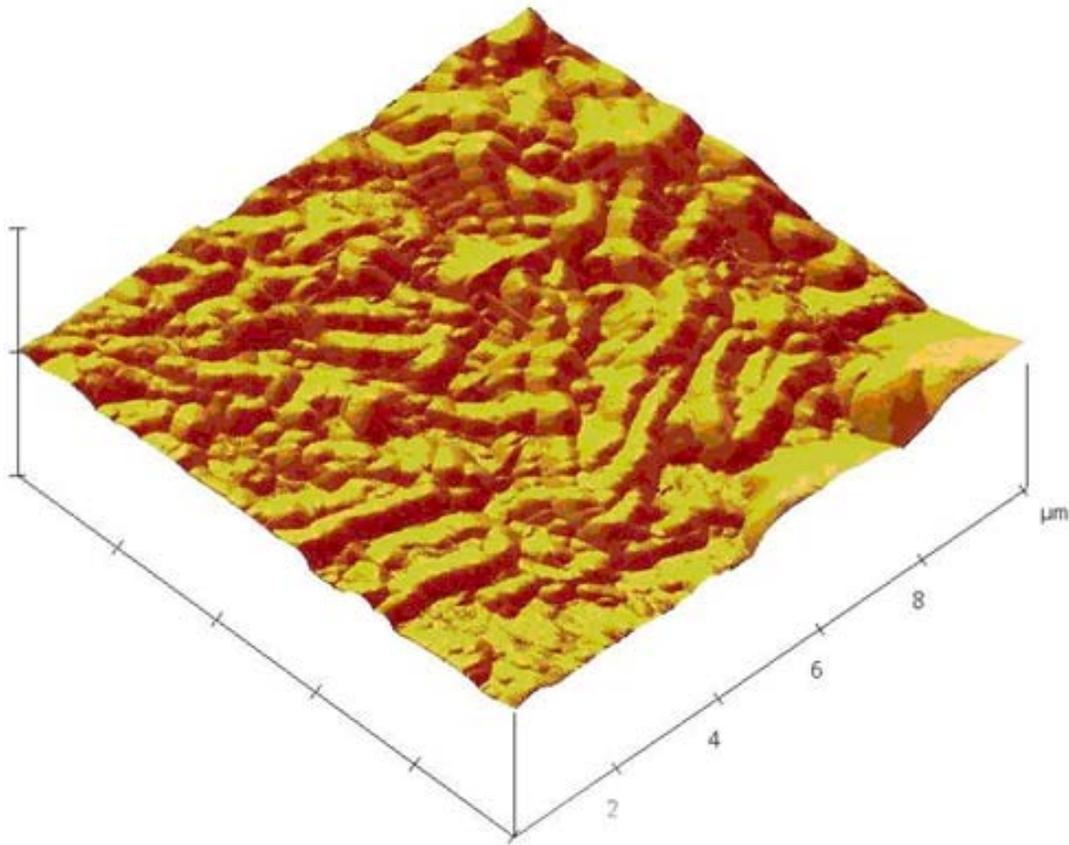


Figura 3.16: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con tiourea y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

3.4.1.3. Cola

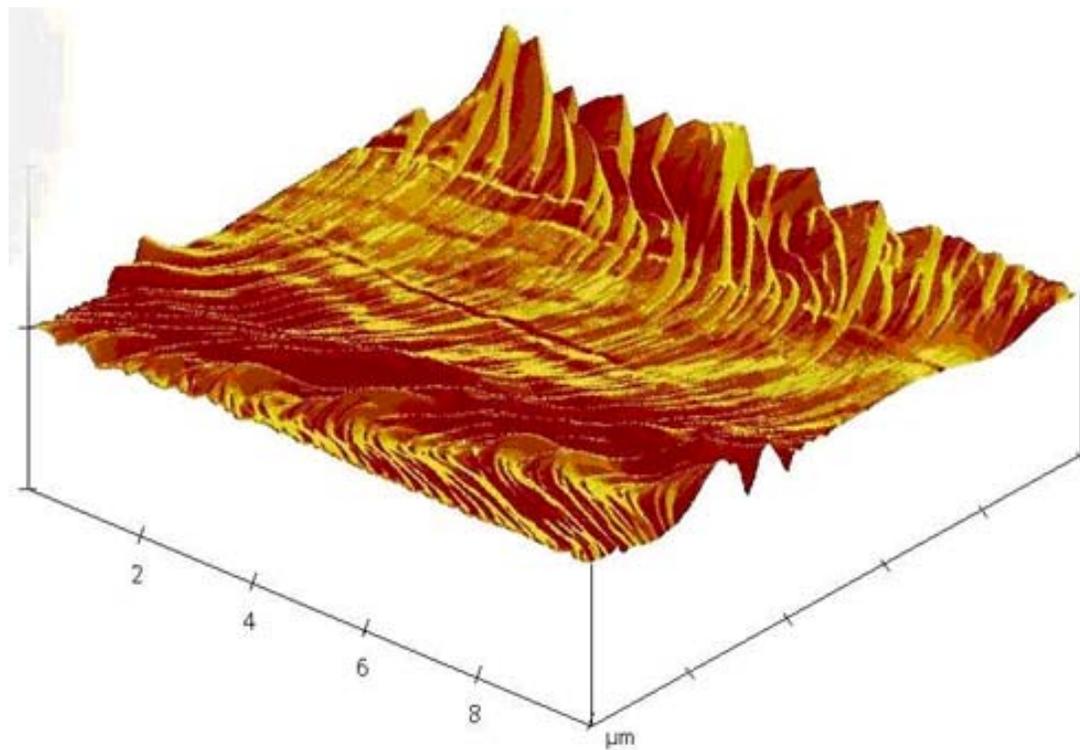
En la figura 3.17 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 30 ppm Cola.

En presencia del aditivo Cola, los depósitos mostraron un cambio en la estructura del electrodeósito, demostrando la influencia de los aditivos en la electrodeposición de cobre y en su nucleación y crecimiento. La estructura del electrodeósito es del tipo **BR** (estructura que reproduce la base), debido a que se va agrandando lateralmente y como se ve en la figura 3.17 la rugosidad superficial del depósito se va agrandando en tiempos

cortos a diferencia del caso del electrolito en presencia de Tiourea que tarda más en deteriorarse. Esto va acorde con lo observado en bibliografía de que el efecto del aditivo Cola permanece muy poco tiempo activo debido a su estructura polipeptídica y a su sensibilidad frente a la temperatura, con respecto al tiempo [9]. Cabe destacar que para tiempos cortos de electrodeposición de cobre en presencia del aditivo Cola, la rugosidad permanece constante, actuando como nivelador y pequeña frente a otros aditivos pero a medida que pasa el tiempo, la rugosidad va aumentando rápidamente.

(a)



(b)

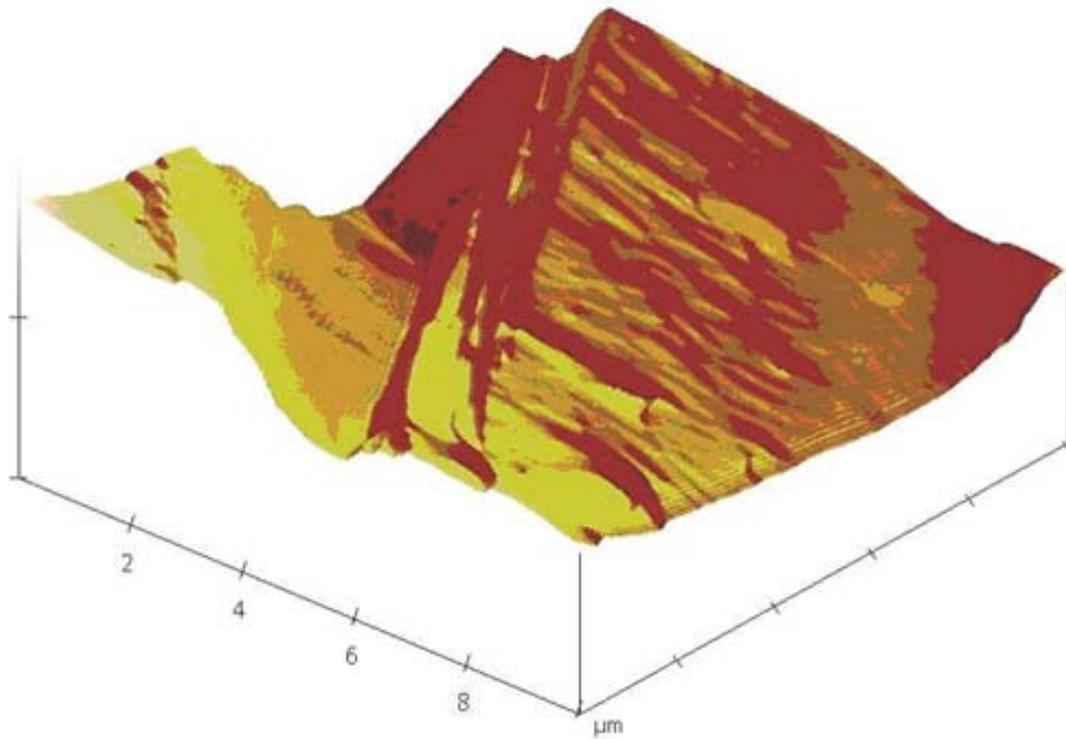


Figura 3.17: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia de Cola en el electrolito y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

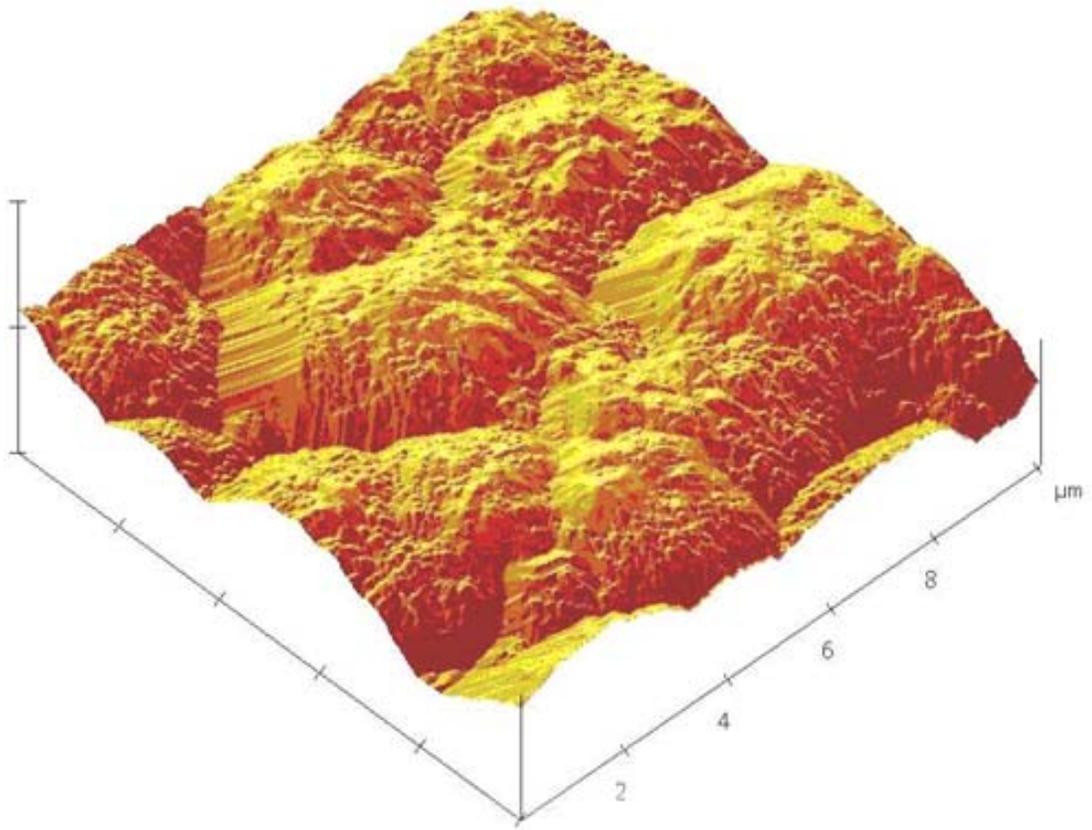
3.4.1.4. Polietilenglicol (PEG)

En la figura 3.18 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 25 ppm PEG.

La presencia del aditivo PEG muestra rugosidades que permanecen por largo tiempo constantes y a pesar que su rugosidad es en un principio mayor que la de la Cola, su actividad como aditivo permanece por mucho más tiempo estable que el de Cola. Su estructura es del tipo **FT** (texturado-orientado según el campo) por su estructura escalonada que va formando en ciertas zonas del depósito a medida que pasa el tiempo y una estructura del tipo **UD** (disperso-sin orientación) por su constancia en el tiempo de la rugosidad obtenida por los depósitos.

(a)



(b)

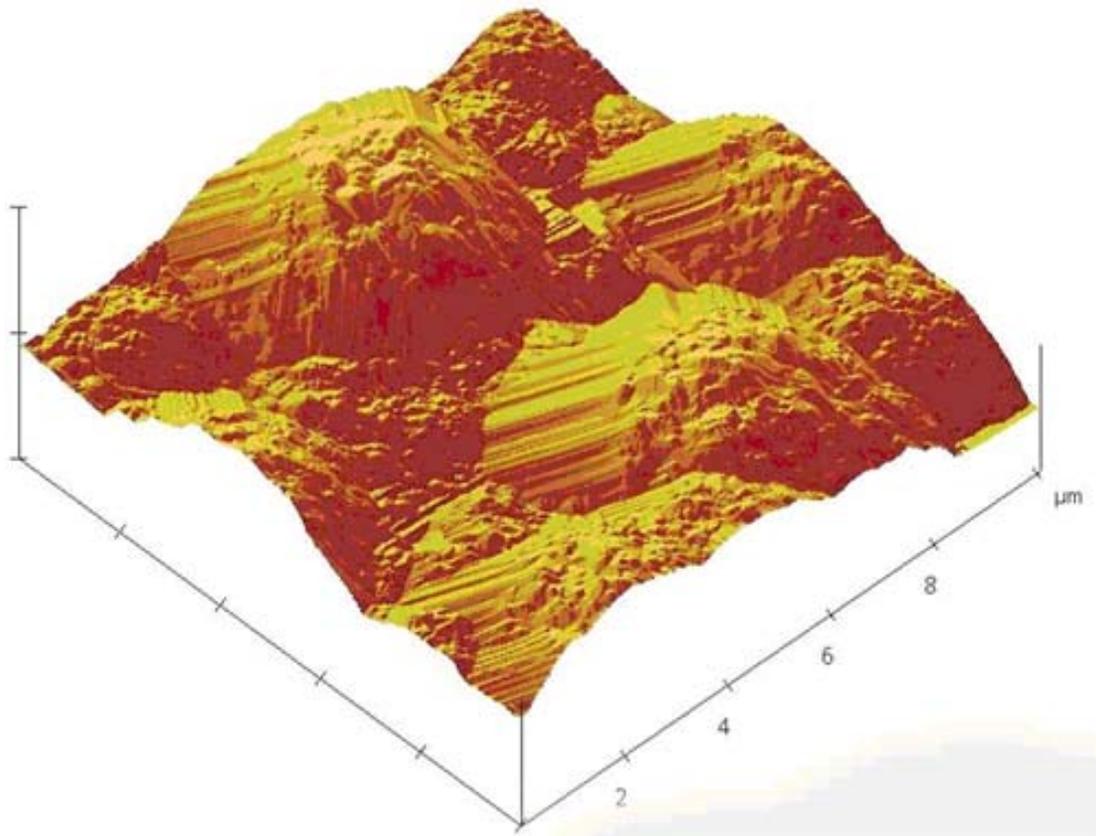


Figura 3.18: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con PEG y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

3.4.1.5. Avitone

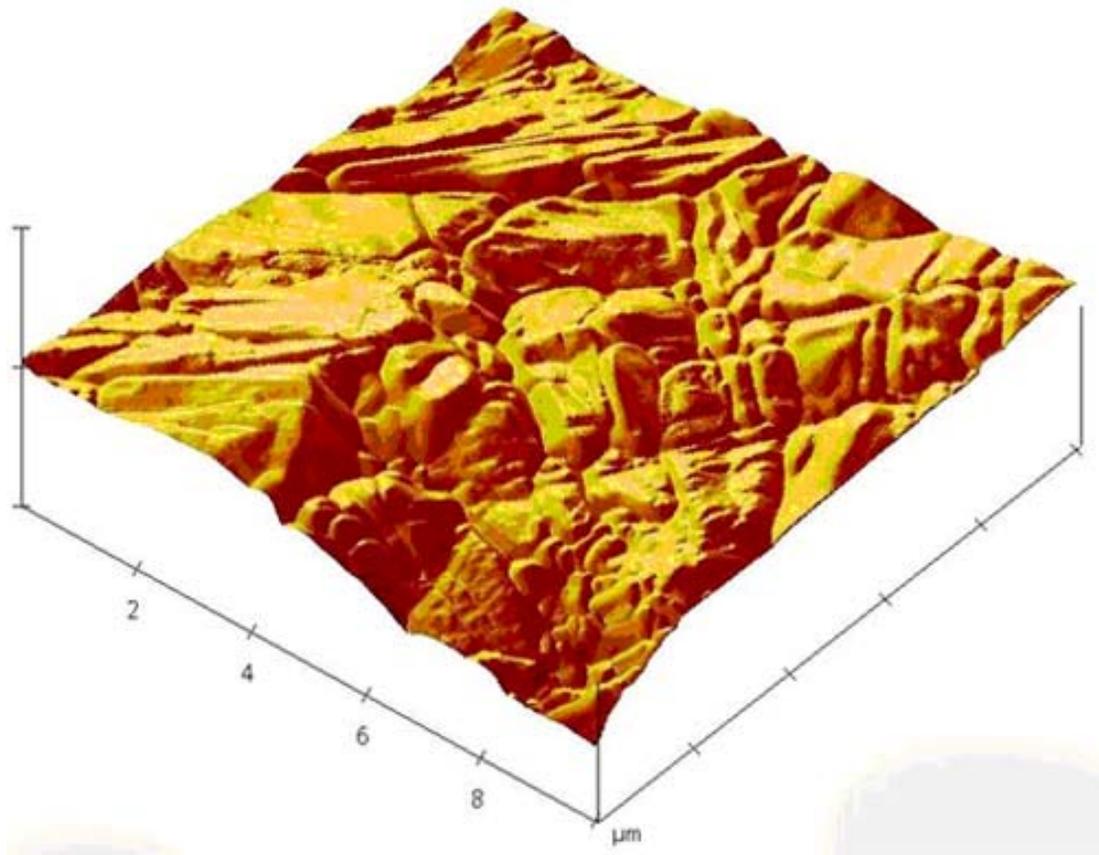
En la figura 3.19 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 25 ppm Avitone.

La estructura que presenta las imágenes son del tipo **UD** (disperso-sin orientación) por la falta de orientación del depósito, posiblemente por lo observado en bibliografía de que el Avitone sólo actúa como ayudante del aditivo Cola en el electrolito. Aunque las rugosidades fueron aumentando, existen zonas donde se mantuvo constante la morfología

del depósito, dando origen a pequeños escalones y permite mantener al aditivo para la electrodeposición de cobre.

(a)



(b)

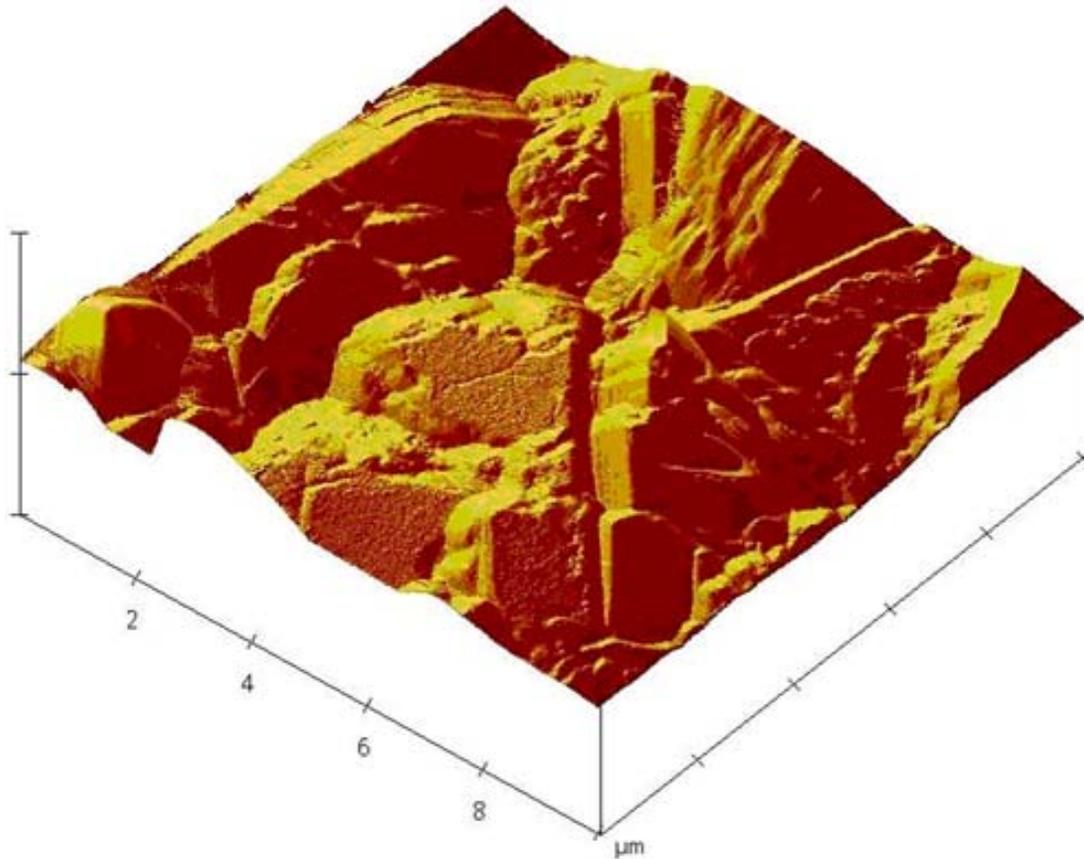


Figura 3.19: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con Avitone y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

3.4.1.6. Cloruro

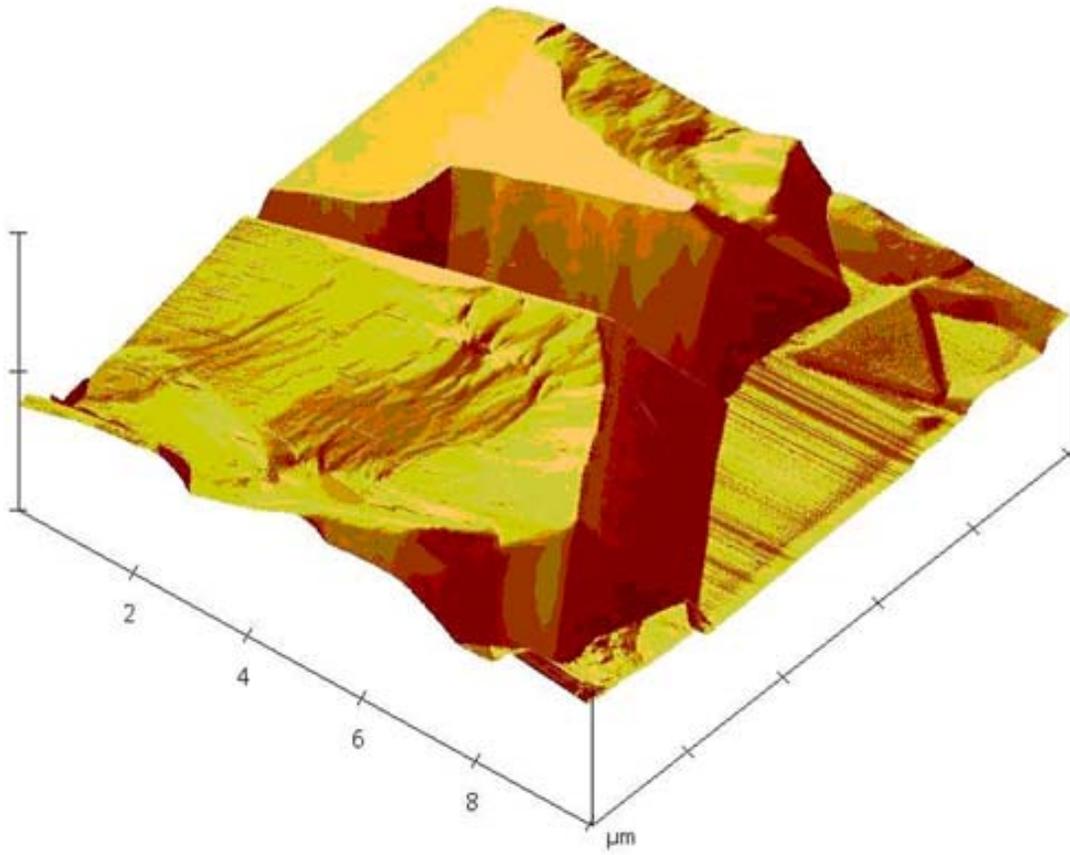
En la figura 3.20 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 15 ppm Cloruro.

La estructura representa mejor al tipo **BR** (estructura que reproduce la base), pero en este caso la deformación del núcleo del electrodepósito es evidente y no se espera un buen crecimiento a largos tiempos de electrodeposición de cobre. Esto puede ser debido a que su incorporación en el electrolito no está precisamente para mejorar la morfología de los

depósitos o su tiempo de inducción es largo para este aditivo y requiere más tiempo para actuar sobre la nucleación y crecimiento del depósito.

(a)



(b)

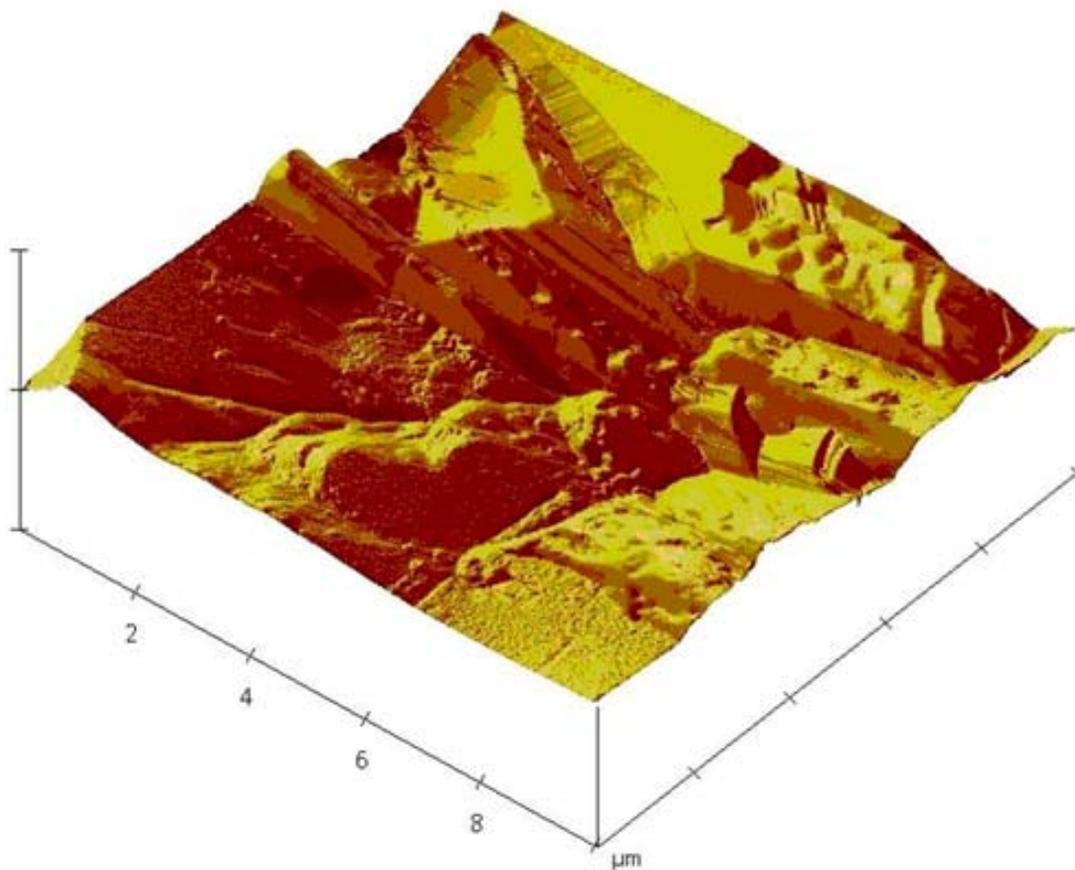


Figura 3.20: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con Cloruro y los tiempos son: (a) 120 s (b) 180 s.

3.4.2. Análisis de los electrodepósitos de cobre obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica para la mezcla de todos los aditivos en ausencia de uno de ellos

Con el objeto de comparar la diferencia entre los aditivos se preparó una serie donde se mezclaron todos los aditivos en ausencia de uno de ellos y la implicancia de las mezclas de ellos en la nucleación y crecimiento.

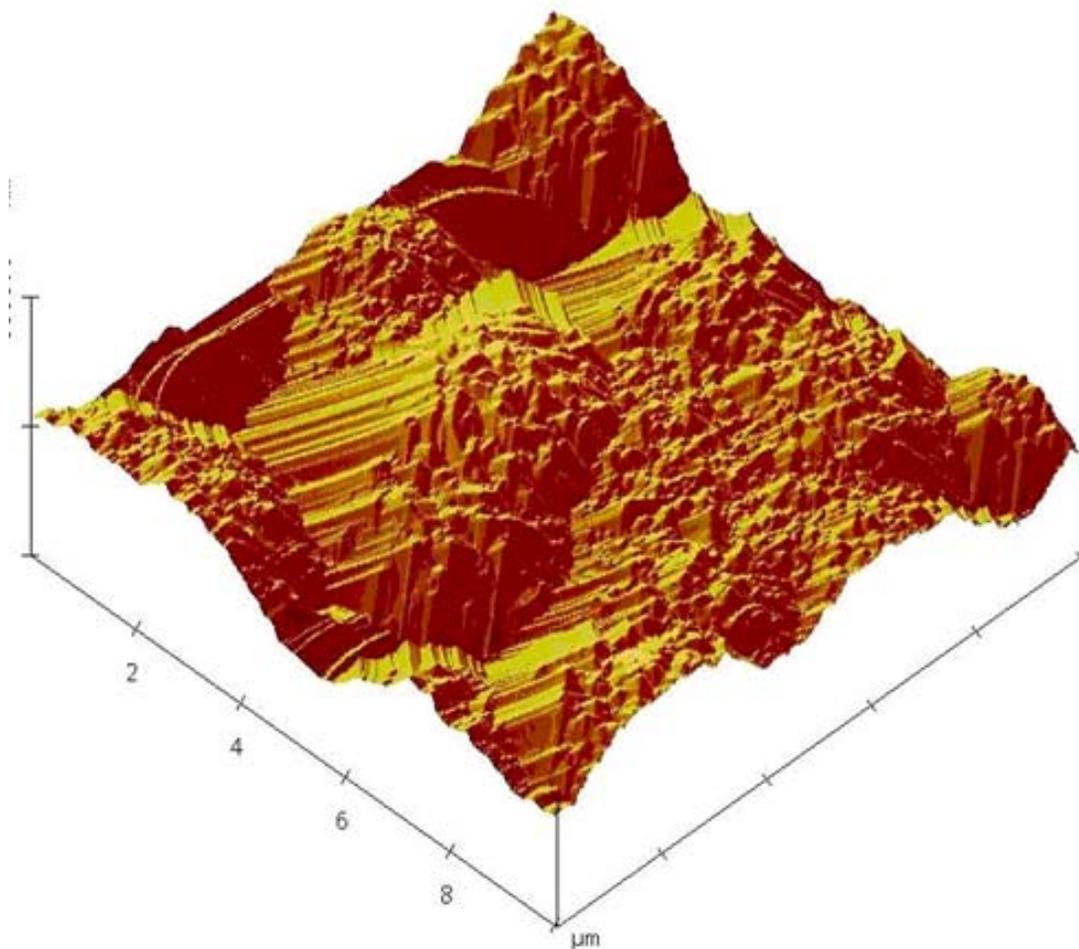
3.4.2.1. Todos los aditivos en ausencia de Tiourea.

En la figura 3.21 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

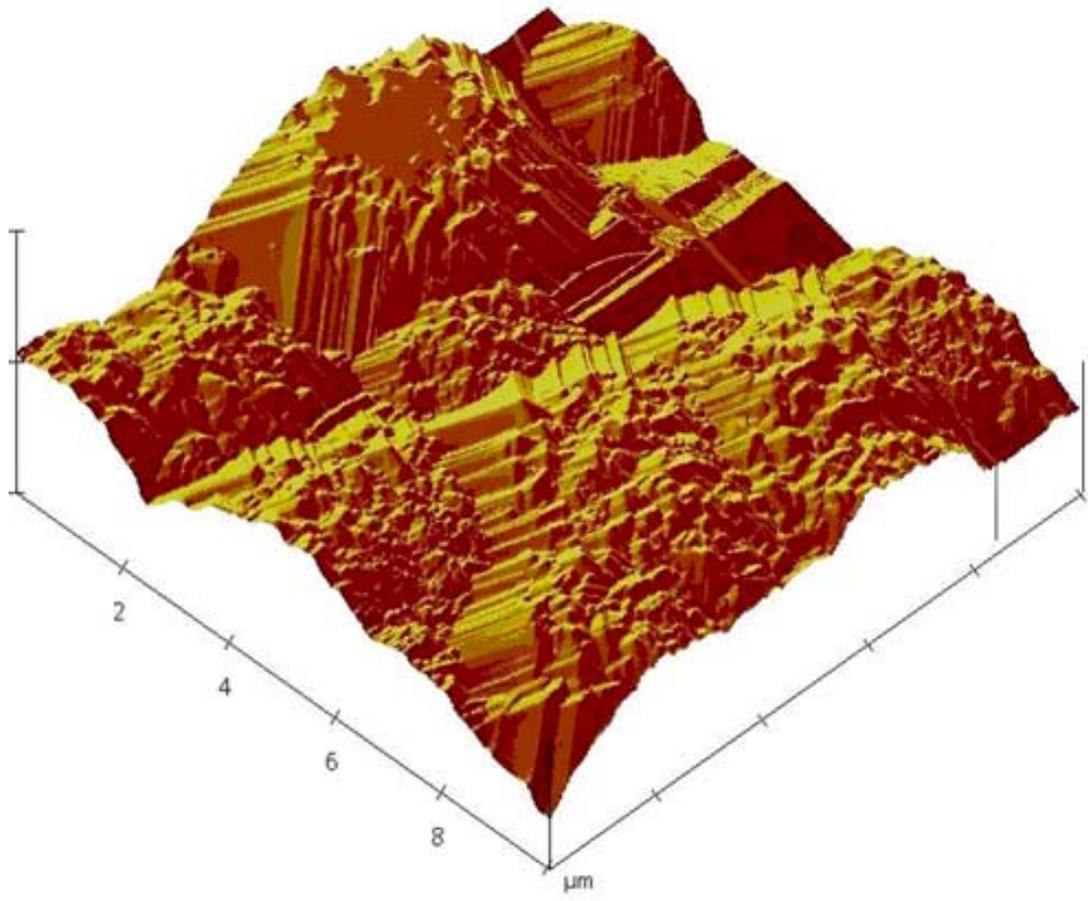
Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 30 ppm Cola + 25 ppm PEG + 25 ppm Avitone + 15 ppm Cloruro.

Como se espera, el depósito es de tipo **BR** (Basis reproduction structure o estructura que reproduce la base), ya que su rugosidad aumenta en el tiempo. El depósito es coherente, pero presenta porosidades cerradas o abiertas, que van formando escalones en forma no homogénea.

(a)



(b)



(c)

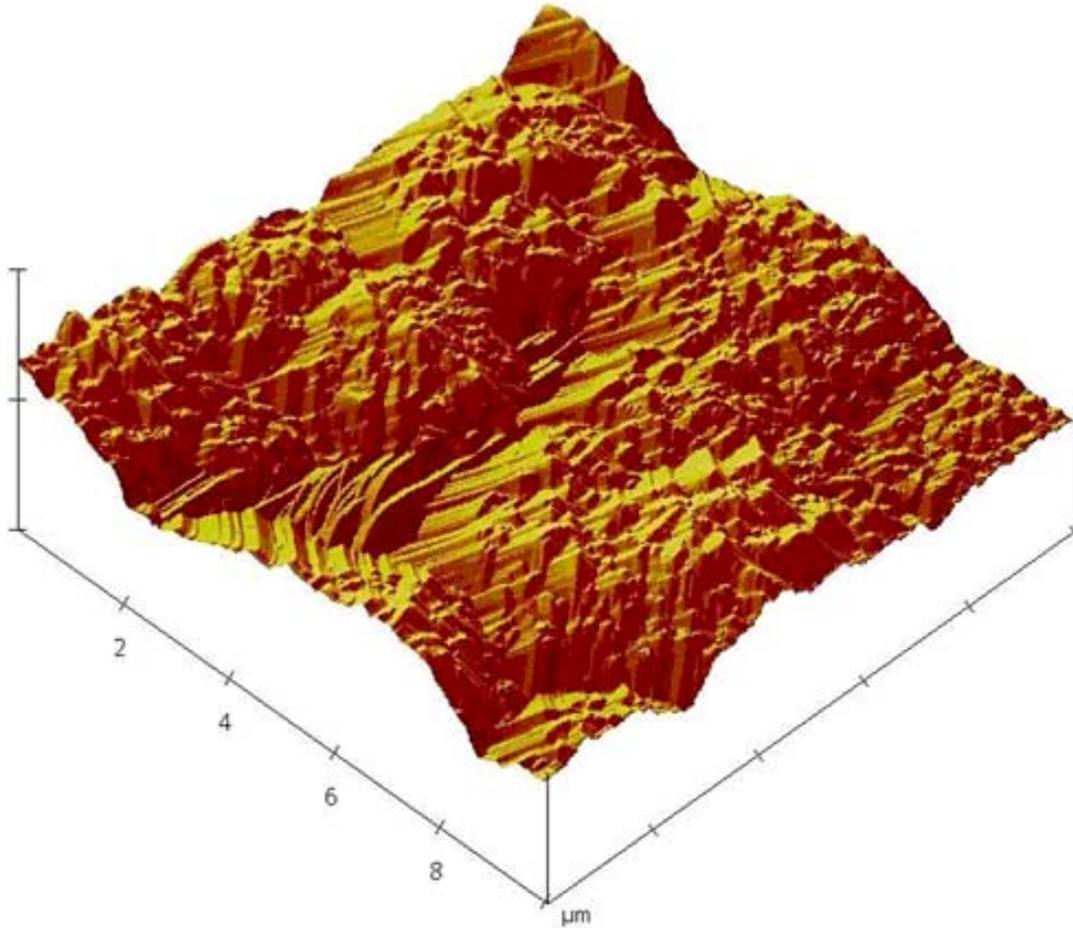


Figura 3.21: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con la mezcla de todos los aditivos en ausencia de Tiourea y los tiempos son: (a) 60 s (b) 120 s (c) 180 s.

3.4.2.2. Todos los aditivos en ausencia de Cola.

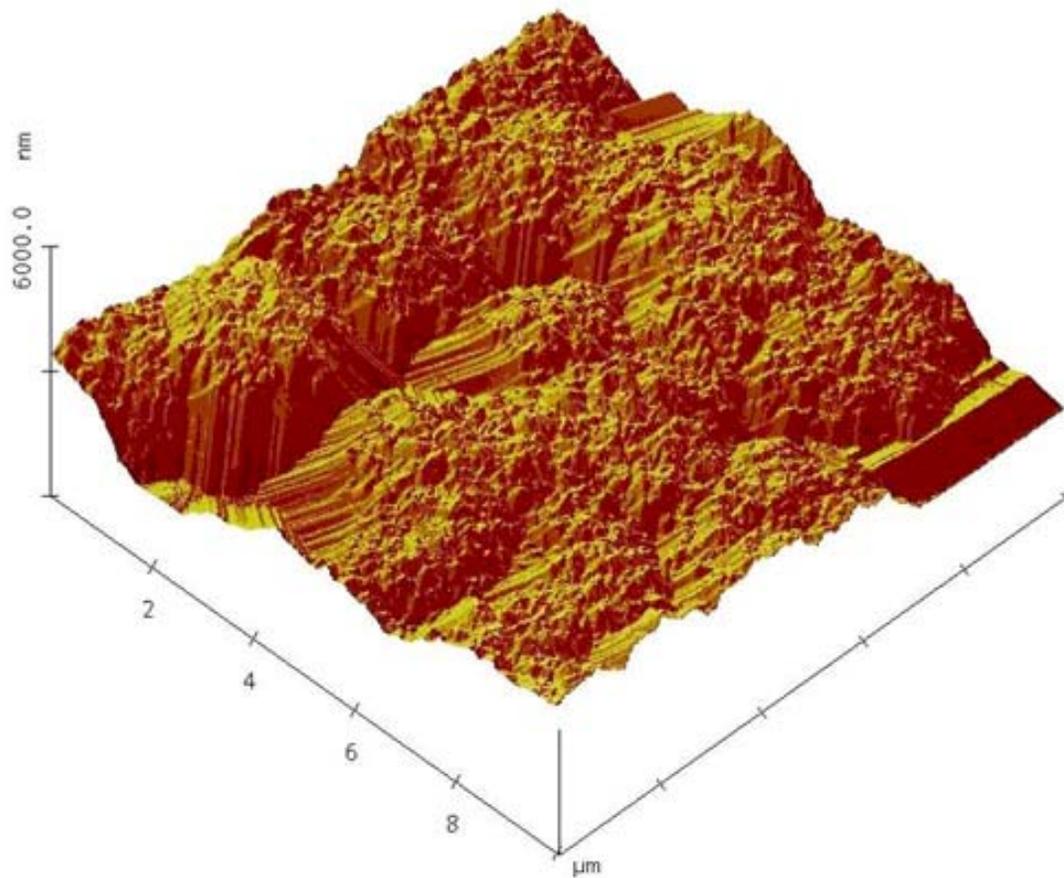
En la figura 3.22 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 5 ppm Tiourea + 25 ppm PEG + 25 ppm Avitone + 15 ppm Cloruro.

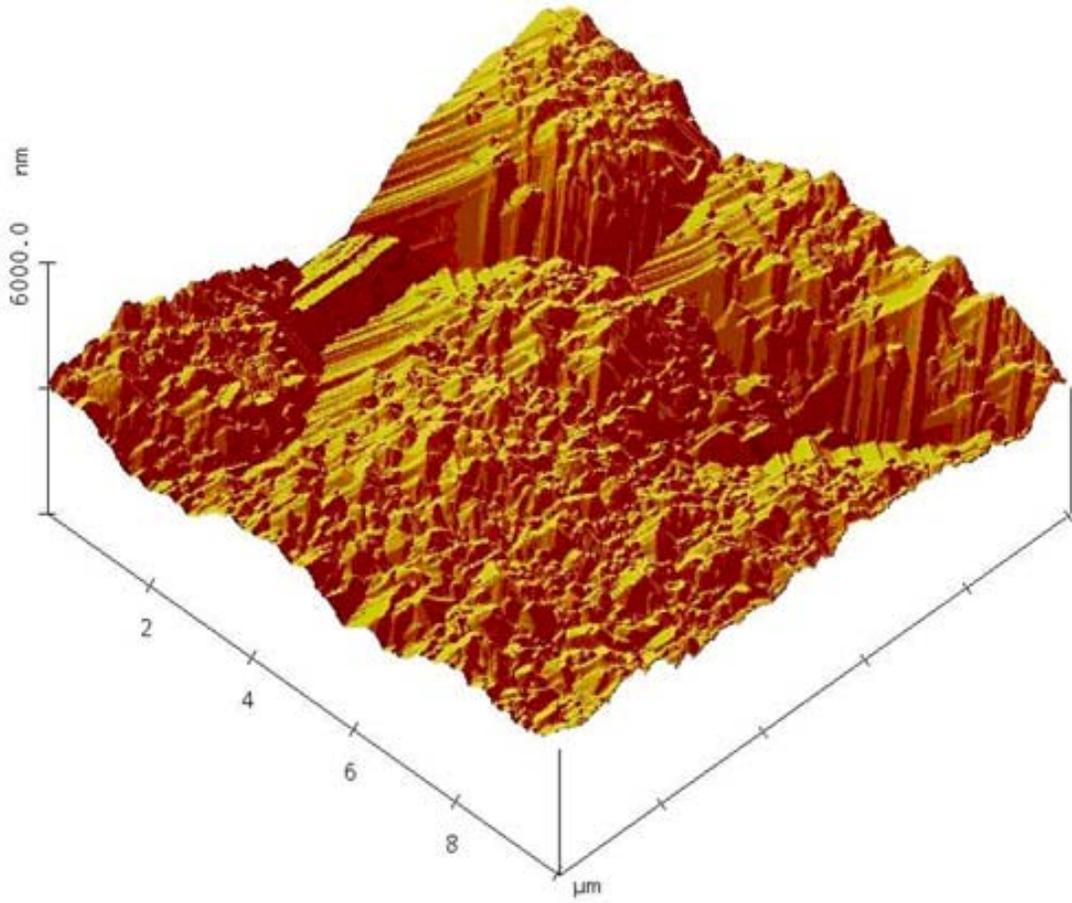
La estructura de los depósitos presenta un tipo UD (disperso-sin orientación) debido a que el depósito está orientado hacia todas partes de la electrodeposición y es claro que al estar

ante la presencia de todos los aditivos antes mencionados en el electrolito existe una gran mejora en la nucleación y crecimiento de los depósitos y que la incorporación de PEG como aditivo no tradicional en los aditivos mejorará la calidad de las deposiciones y su actividad permanece constante por un período mucho más largo que en presencia de otros aditivos. Cabe destacar la presencia de escalones que son beneficiosos para la obtención de un producto de alta calidad.

(a)



(b)



(c)

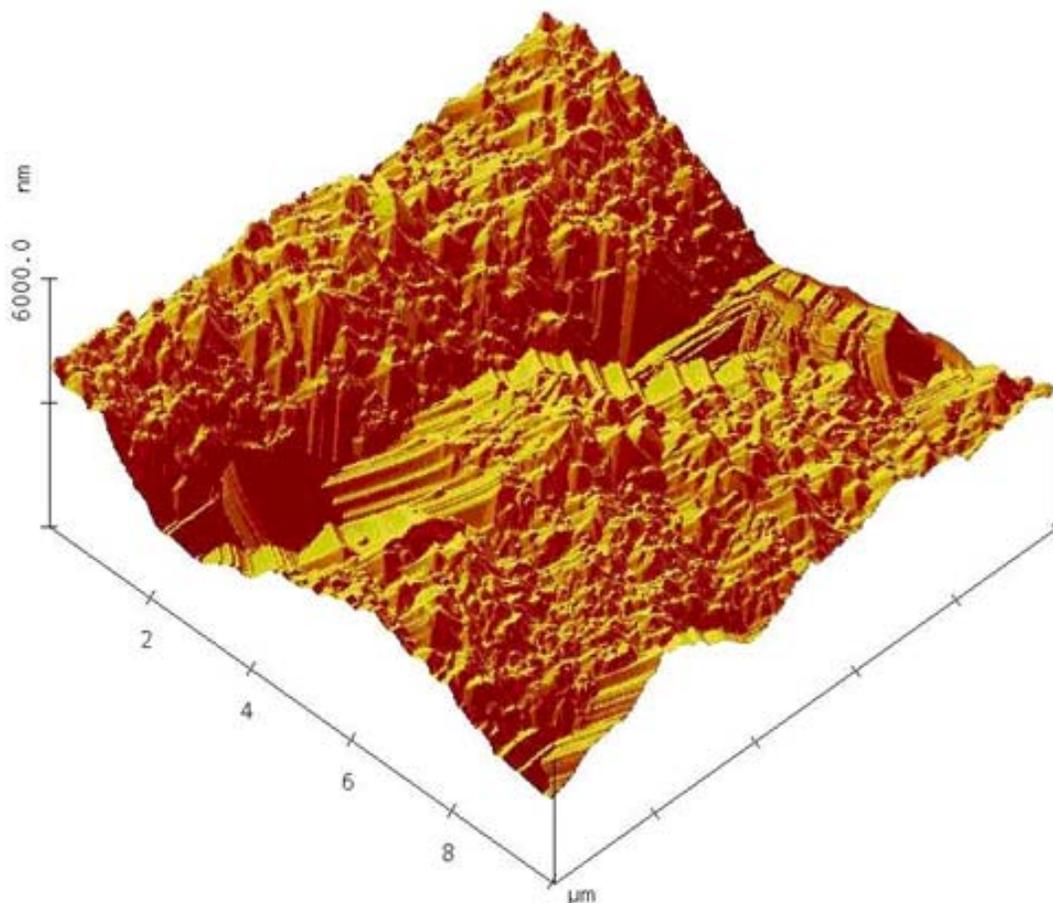


Figura 3.22: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con la mezcla de todos los aditivos en ausencia de Cola y los tiempos son: (a) 60 s (b) 120 s (c) 180 s.

3.4.2.3. Todos los aditivos en ausencia de PEG

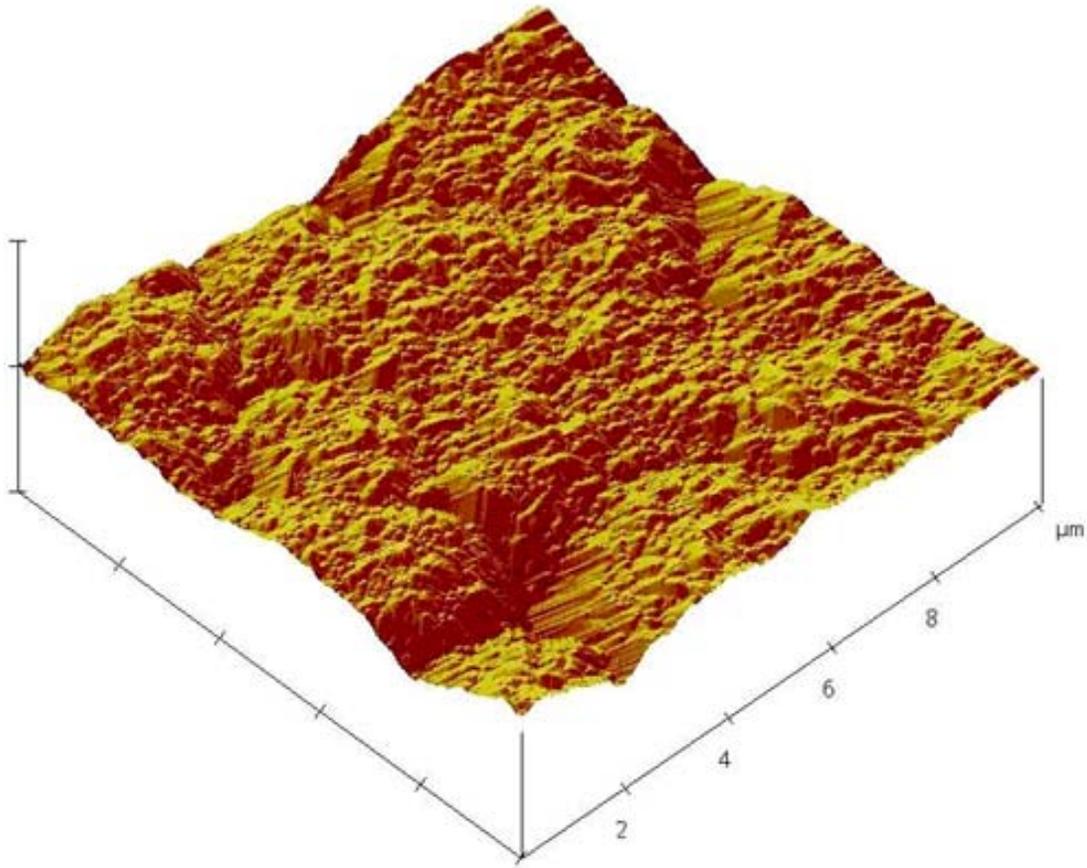
En la figura 3.23 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 5 ppm Tiourea + 30 ppm Cola + 25 ppm Avitone + 15 ppm Cloruro.

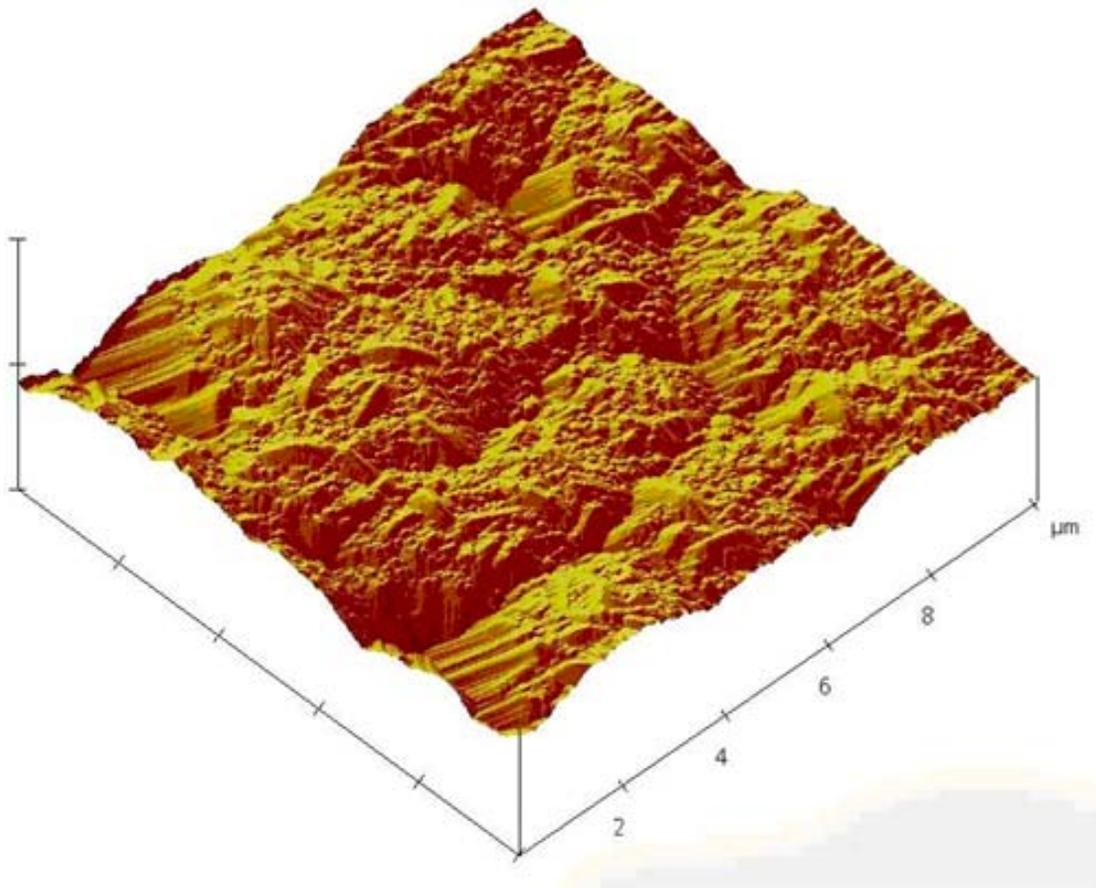
La estructura es del tipo **UD** (disperso-sin orientación) debido a su dispersión a través de toda la superficie. Se puede destacar que, usando los aditivos tradicionales, se obtienen

electrodepósitos de alta calidad morfológica, pero se ven afectados a través del tiempo y porque la cola es sensible a la temperatura y su actividad se tarda muy poco tiempo en desaparecer, por lo tanto, su incorporación en el electrolito como aditivo debe ser agregada constantemente, siendo una desventaja como aditivo y que confirma el objeto de tener un aditivo alternativo que mejore la falencia de la Cola.

(a)



(b)



(c)

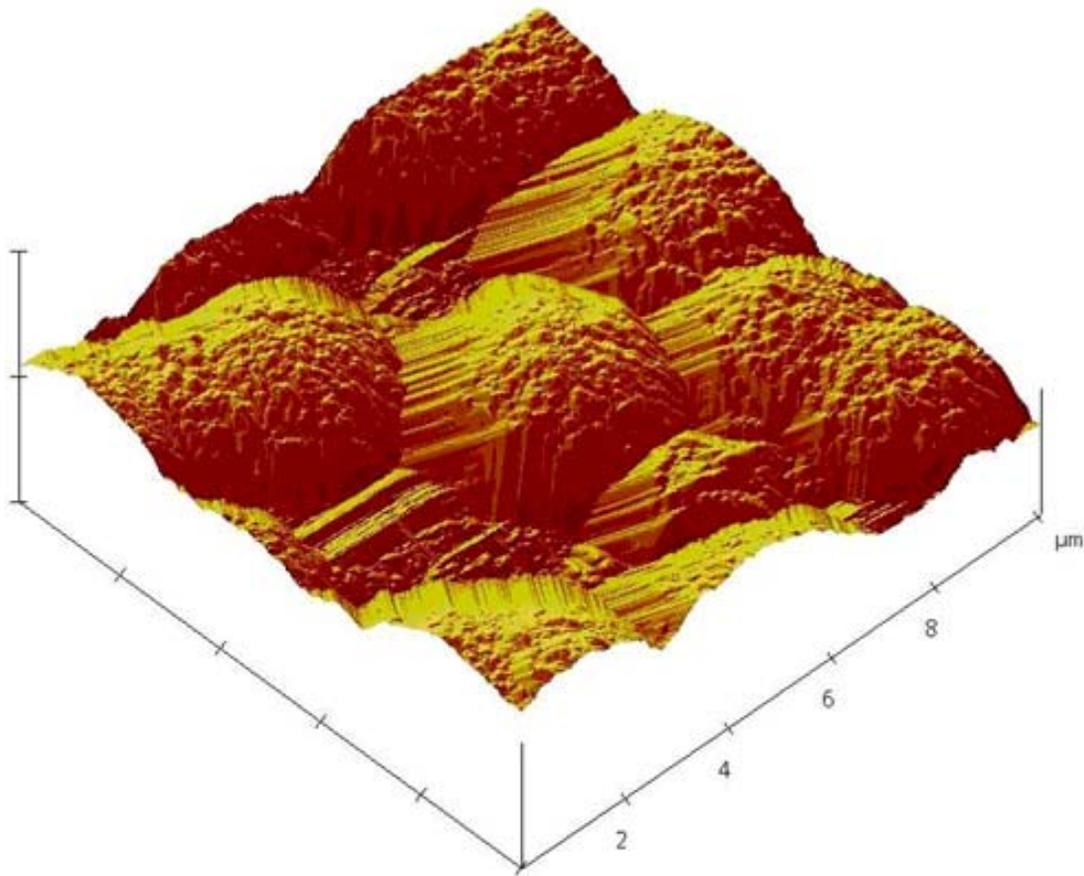


Figura 3.23: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con la mezcla de todos los aditivos en ausencia de PEG y los tiempos son: (a) 60 s (b) 120 s (c) 180 s.

3.4.2.4. Todos los aditivos en ausencia de Avitone

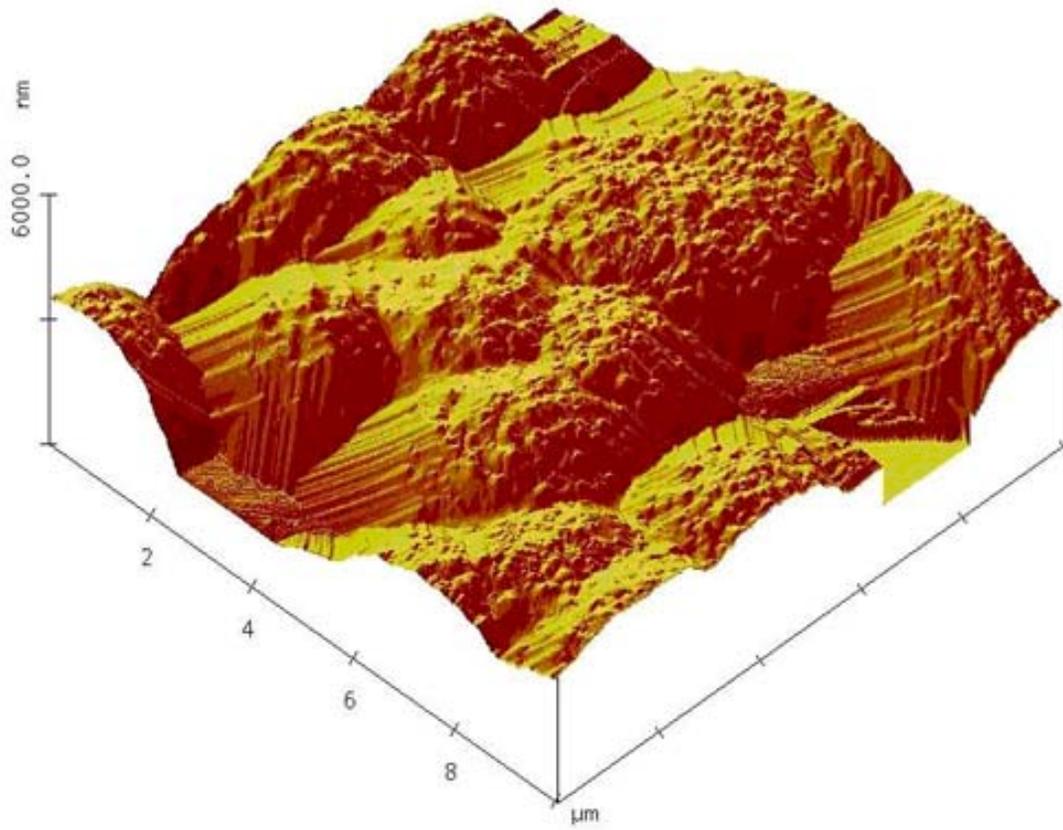
En la figura 3.24 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + 5 ppm Tiourea + 30 ppm Cola + 25 ppm PEG + 15 ppm Cloruro.

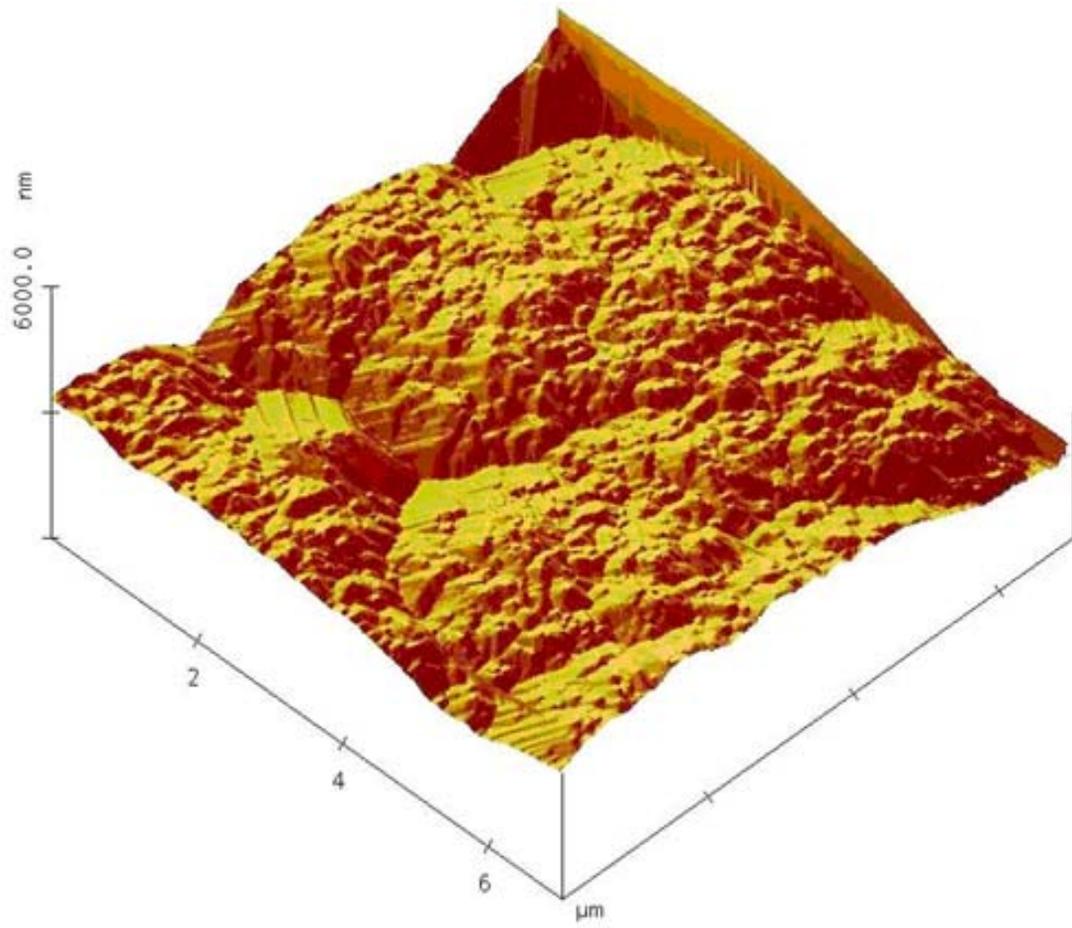
La estructura es del tipo **FT** (texturado-orientado según el campo) debido a que su morfología va aumentando de forma paulatina y en general mantiene su rugosidad

constante, pero no crece en forma ordenada y hace esperar que dé un salto grande en un punto, aumentando la rugosidad del electrodepósito considerablemente.

(a)



(b)



(c)

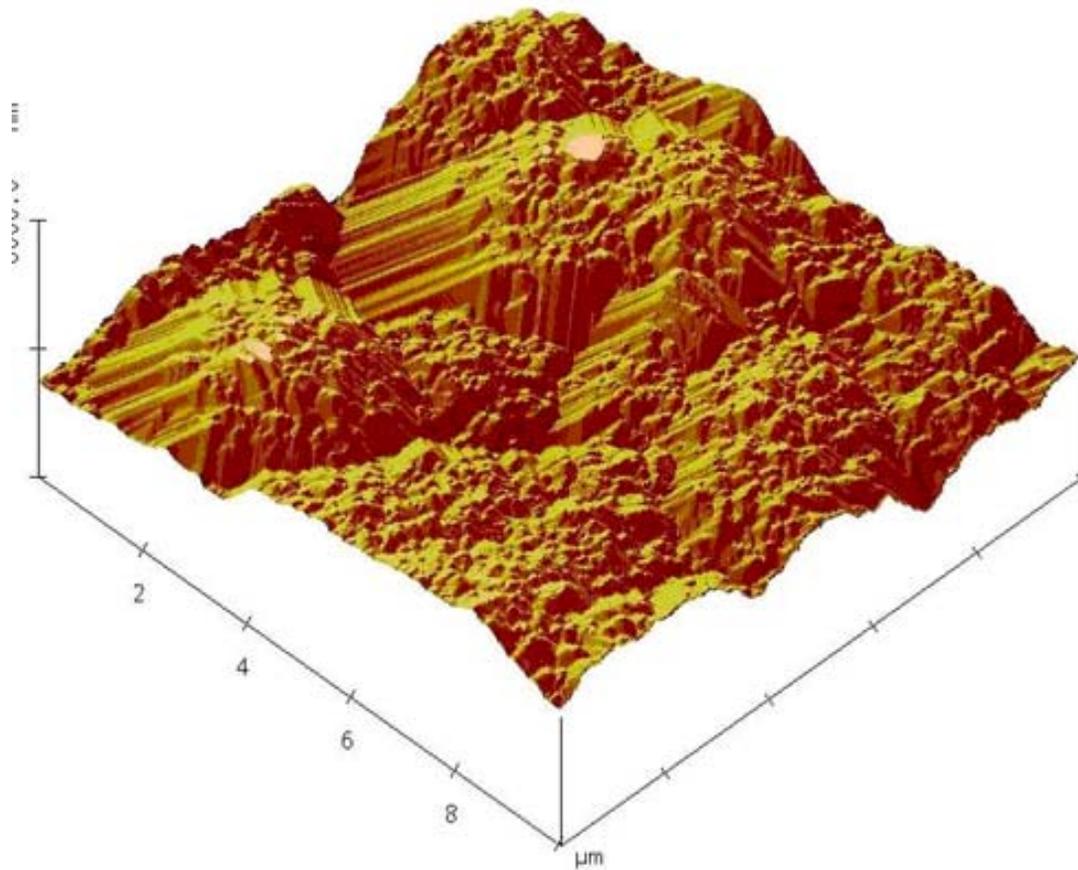


Figura 3.24: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con la mezcla de todos los aditivos en ausencia de Avitone y los tiempos son: (a) 60 s (b) 120 s (c) 180 s.

3.4.2.5. Todos los aditivos en ausencia de Cloruro.

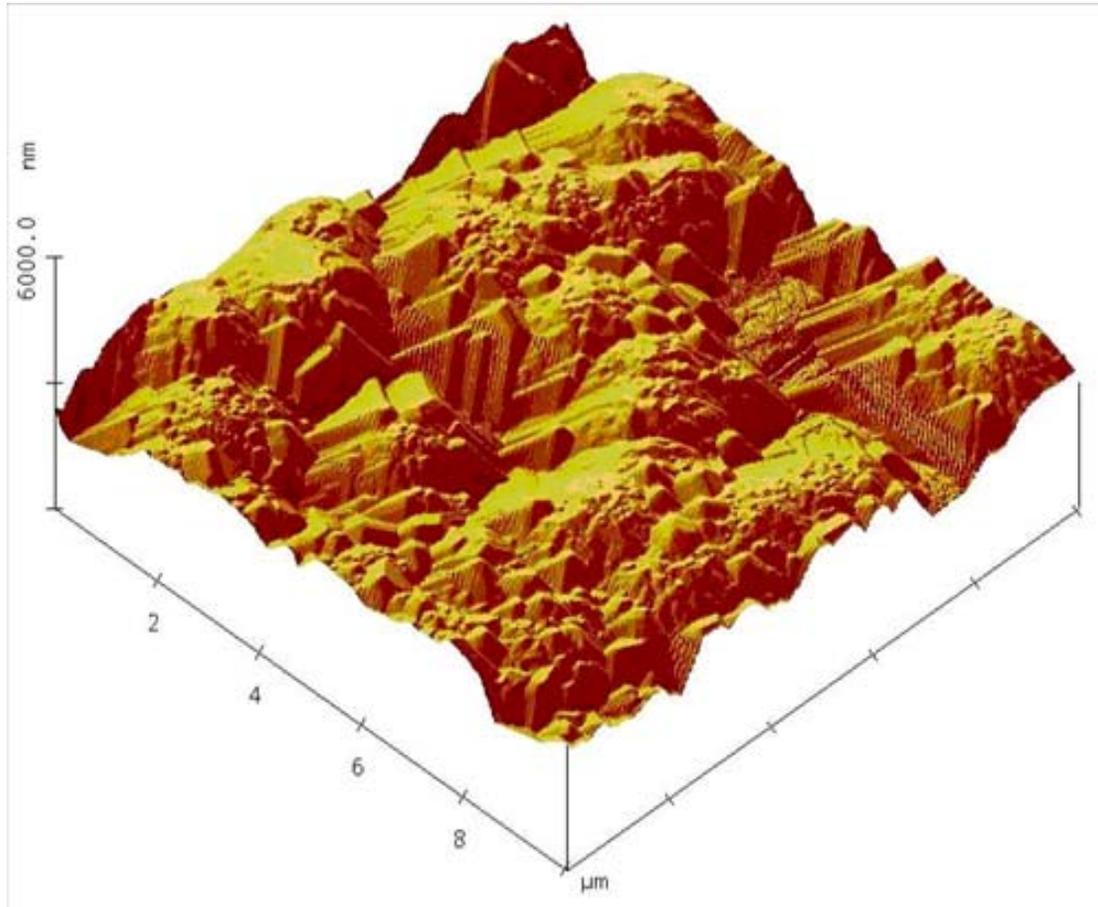
En la figura 3.25 se muestra las imágenes captadas por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / $100,0 \text{ g/L CuSO}_4 + 160,0 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ ppm Tiourea} + 30 \text{ ppm Cola} + 25 \text{ ppm PEG} + 25 \text{ ppm Avitone}$.

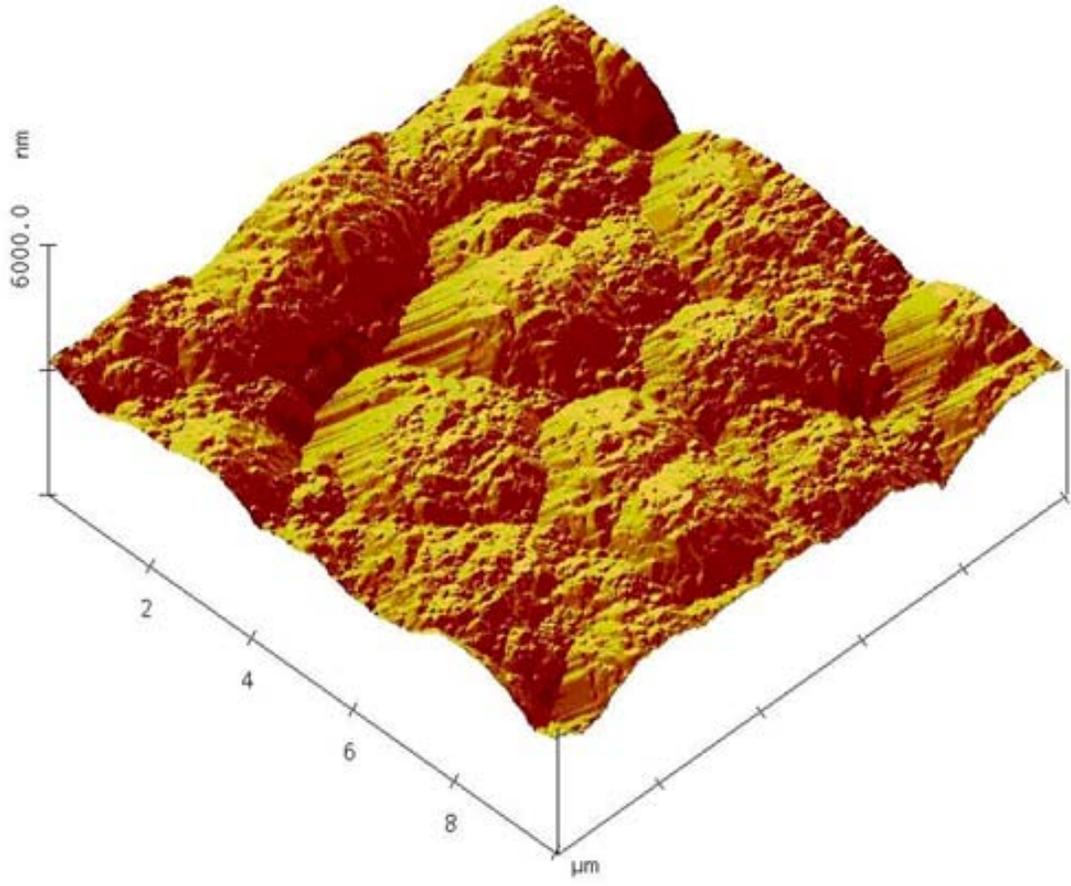
La estructura es tipo **UD** (disperso-sin orientación) con pequeñas zonas del tipo **FT** (texturado-orientado según el campo) debido posiblemente a la incorporación de PEG en el electrolito. Su estructura **UD** es debido a que su rugosidad no varía mucho en el tiempo

pero a diferencia de los otros, su estructura es más desordenada que en otros y su efecto como de inhibición de sitios activos mejora las rugosidades y la calidad de los depósitos.

(a)



(b)



(c)

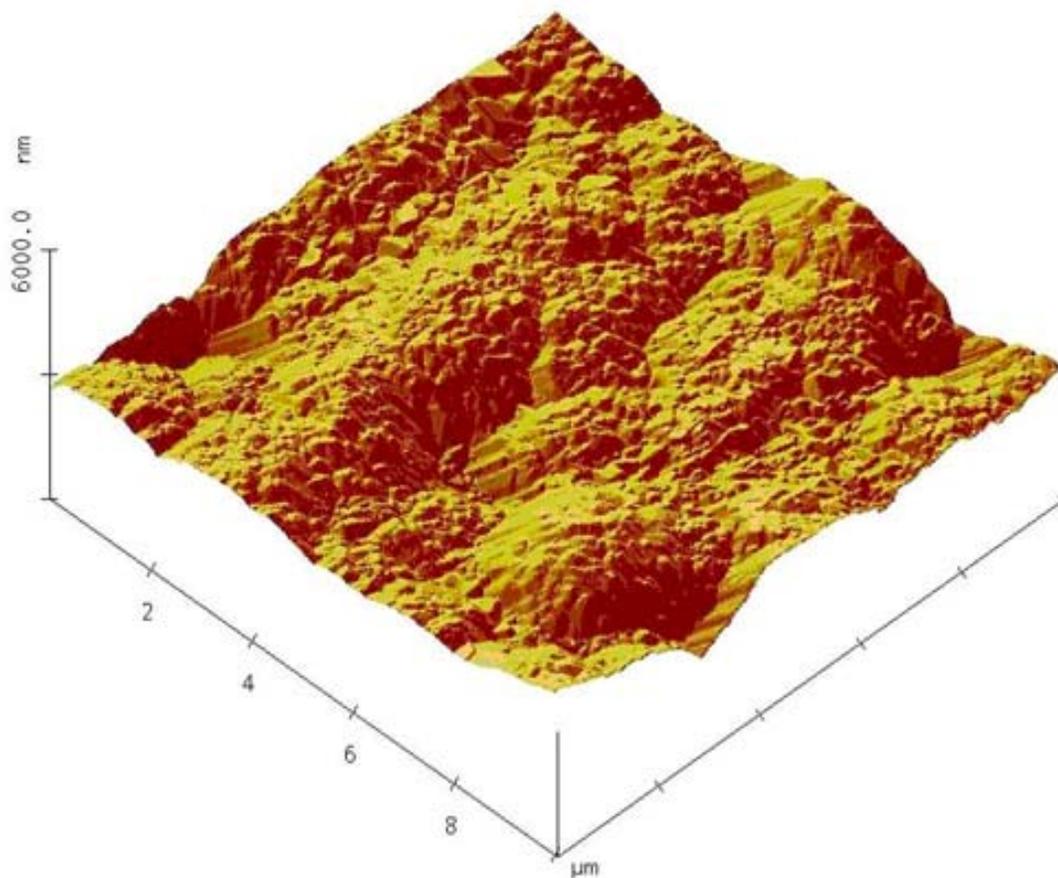


Figura 3.25: Imágenes de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de centros de crecimiento de Cu sobre acero inoxidable 316 L en presencia del electrolito con la mezcla de todos los aditivos en ausencia de Cloruro y los tiempos son: (a) 60 s (b) 120 s (c) 180 s.

3.4.3. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica de los electrodepuestos de cobre obtenidos para aditivos agregados en forma individual a las 5 horas de electrodeposición

3.4.3.1. Tiourea

En la figura 3.26 se muestra las imágenes captadas, a tiempos largos de 5 horas de electrodeposición de Cobre, por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea.

La estructura de esta imagen presenta claros efectos de que la Tiourea ya ha perdido su actividad en el tiempo y se ve reflejado en el aumento claro de la rugosidad. Cabe destacar también que aunque aumentó la rugosidad, la morfología permanece constante, lo cual indica que se debieron haber formado núcleos bastante ordenados para obtener tal electrodepósito dándole una característica FT (texturado-orientado según el campo) por el hecho de no aumentar mucho su rugosidad.

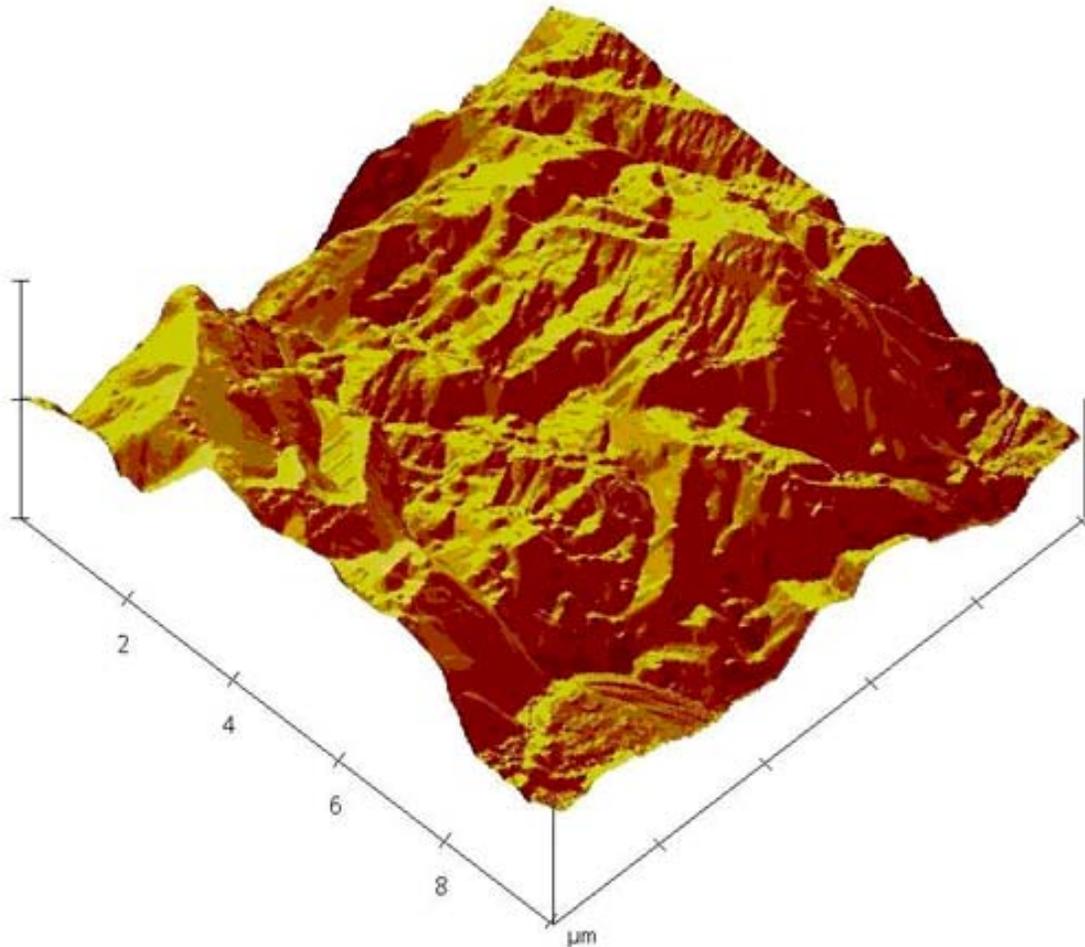


Figura 3.26: Tiourea en forma individual a las 5 horas de depósito.

3.4.3.2. Cola

En la figura 3.27 se muestra las imágenes captadas, a tiempos largos de 5 horas de electrodeposición de Cobre, por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la

morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 30 ppm Cola.

La estructura en este caso es la de escalones que se van agrandando en el tiempo con tendencia a ser un depósito del tipo **BR** (Basis reproduction structure o estructura que reproduce la base), debido a que su extensión lateral se va agrandando aumentando la rugosidad en el tiempo. Además, si se continúa la deposición también se presentarían problemas, por el hecho de la descomposición del aditivo, como lo muestran los resultados encontrados en las etapas antes mencionadas de la investigación y de las referencias que señalan los mismos resultados [9] en que está claro, la necesidad de controlar y agregar el aditivo Cola constantemente.

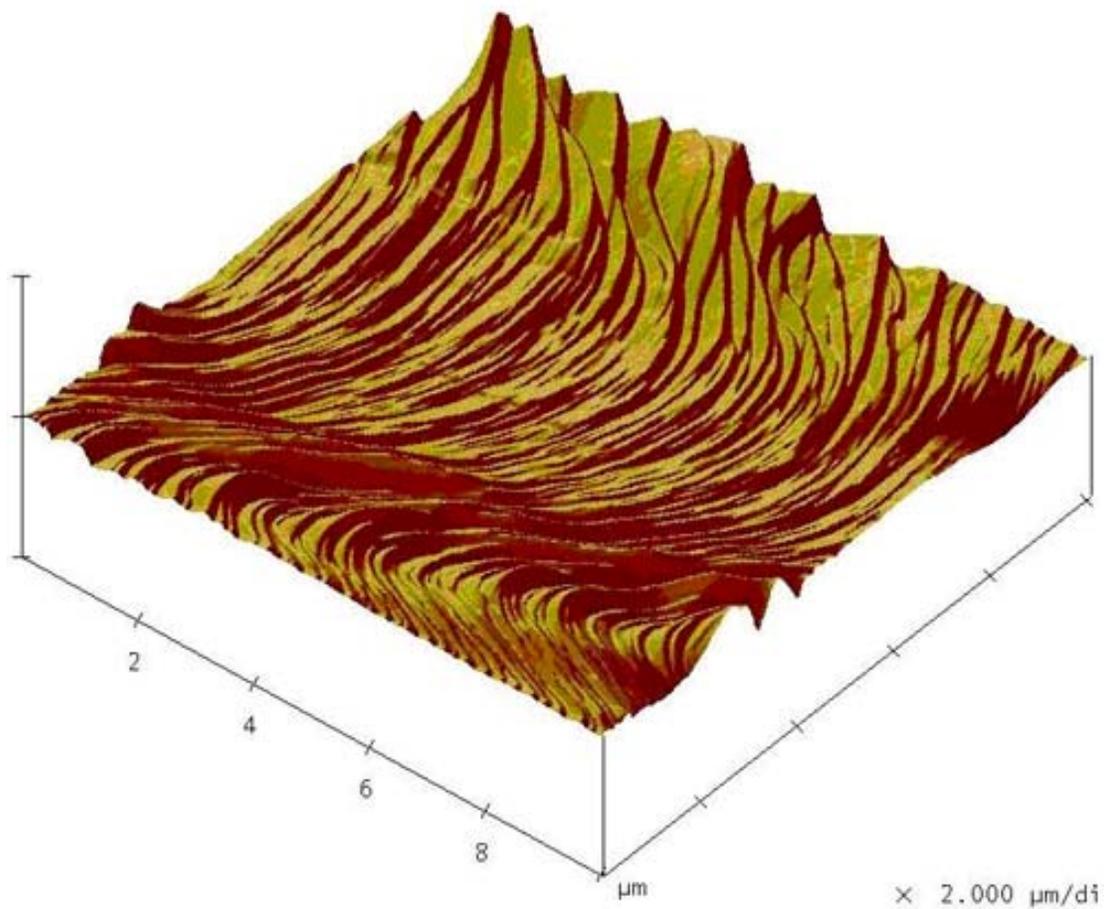


Figura 3.27: Cola en forma individual a las 5 horas de depósito.

3.4.3.3. PEG

En la figura 3.28 se muestra las imágenes captadas, a tiempos largos de 5 horas de electrodeposición de Cobre, por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm PEG.

Al igual que con Tiourea, la estructura de esta imagen presenta claro deterioro de la rugosidad, con signo de pérdida de la actividad del aditivo, pero con características de ser una morfología pareja en todas la zonas y tener en casi toda el área un signo de tener una nucleación y crecimiento de tipo escalonado y ordenado, confirmando lo visto en los electrodepósitos a tiempos cortos de 120 s y 180 s.

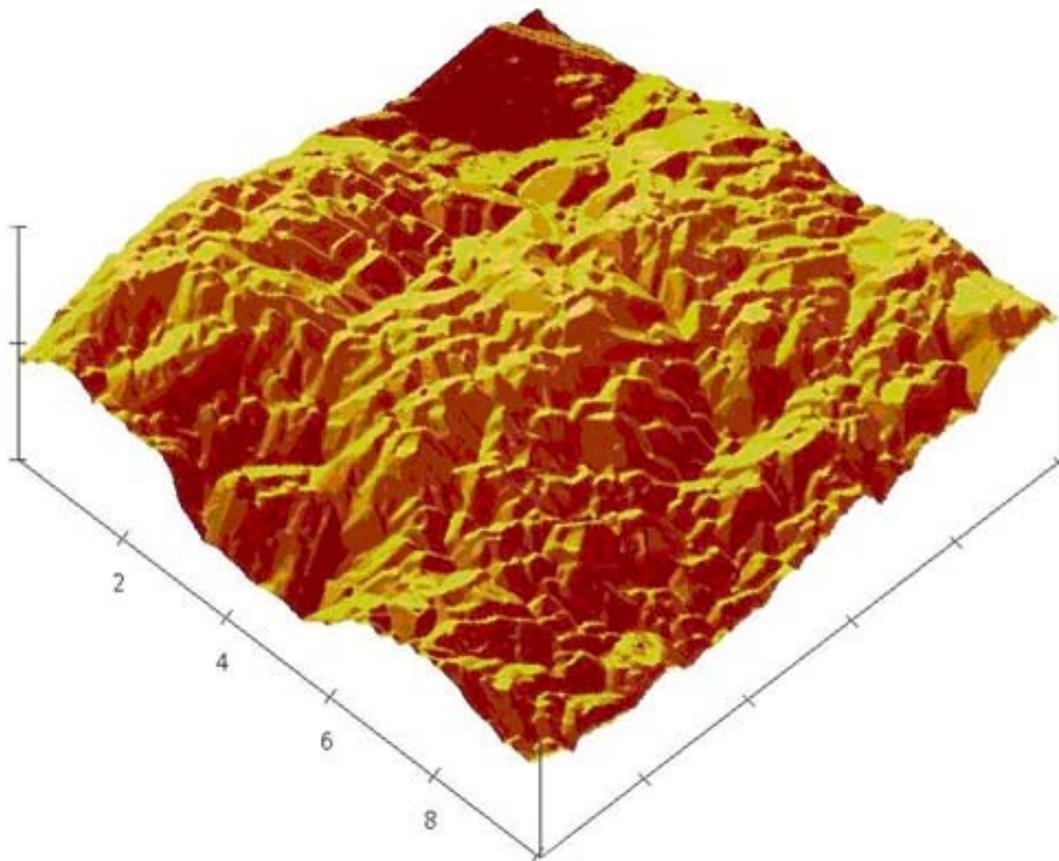


Figura 3.28: PEG en forma individual a las 5 horas de depósito.

3.4.3.4. Avitone

En la figura 3.29 se muestra las imágenes captadas, a tiempos largos de 5 horas de electrodeposición de Cobre, por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 25 ppm Avitone.

La estructura permanece en general constante en el tiempo pero el tipo de nucleación hace que la estructura termine con un aumento considerable de la rugosidad, bajando la calidad del depósito. Esto hace pensar, así como antes lo muestran los resultados mostrados en los escalones de potencial, que este aditivo no tiene mucha influencia en la nucleación y crecimiento de los depósitos de cobre y sólo actúe como nivelador de barras anódicas, como muestran otros investigadores [43].

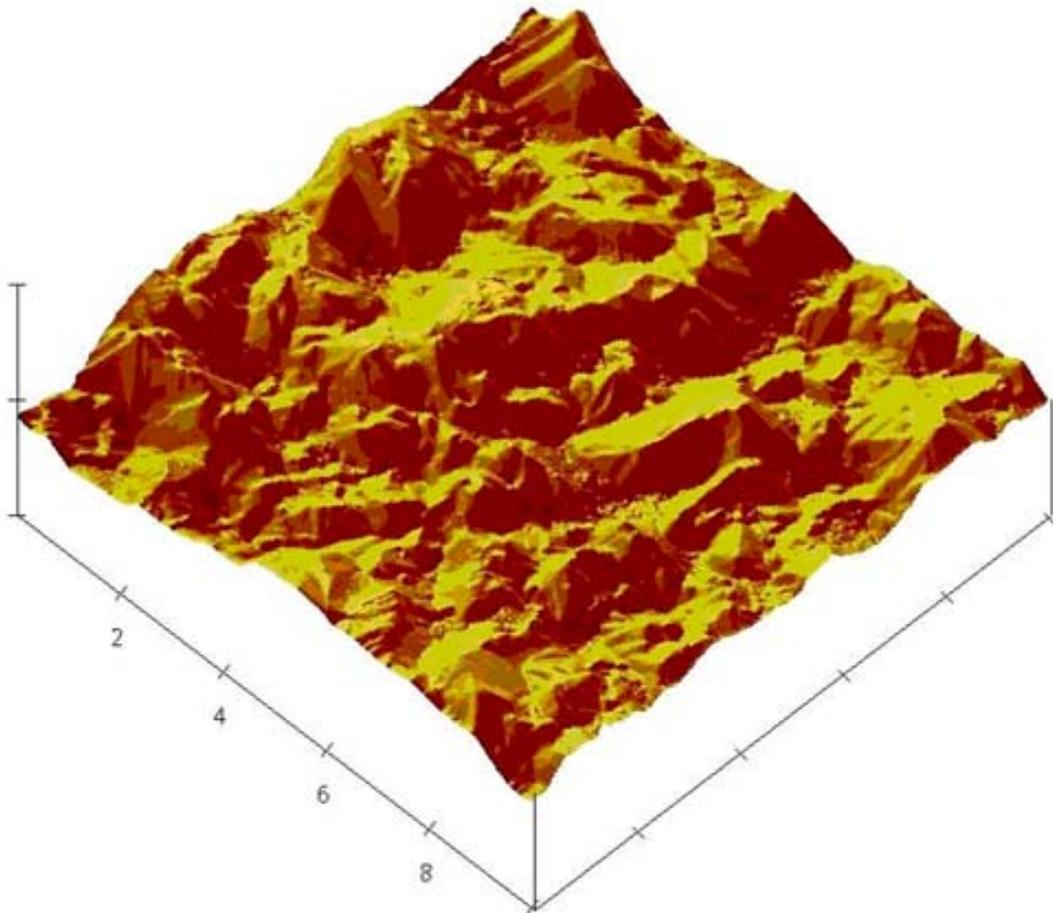


Figura 3.29: Avitone en forma individual a las 5 horas de depósito.

3.4.3.5. Cloruro

En la figura 3.30 se muestra las imágenes captadas, a tiempos largos de 5 horas de electrodeposición de Cobre, por el microscopio de fuerza atómica en el análisis de la morfología de los depósitos de Cu sobre acero inoxidable 316 L con la composición del electrolito de

Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 15 ppm Cloruro.

La estructura en este caso es diferente que en caso de la presencia en el electrolito de otros aditivos, ya que presenta rugosidades muchos más pronunciadas en el área analizada del electrodepósito. Su estructura presenta escalones, pero el depósito está muy desordenado indicando la pérdida de actividad del aditivo y una nucleación no adecuada para la obtención de depósitos de alta calidad.

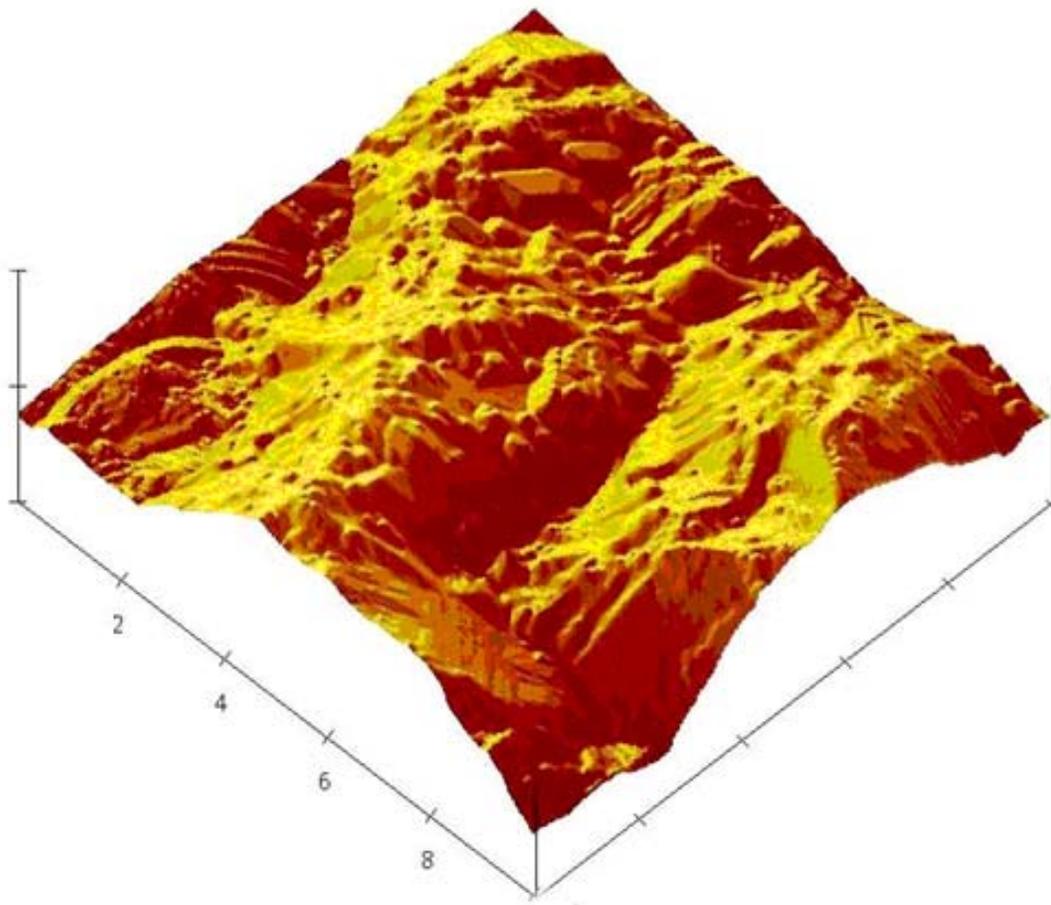


Figura 3.30: Cloruro en forma individual a las 5 horas de depósito.

3.4.4. Análisis de la rugosidad de los electrodepósitos de cobre

Una medida de la calidad de los electrodepósitos y, por tanto, de la bondad de un determinado aditivo o mezclas de ellos en un baño electrolítico, la constituye la rugosidad de la superficie. Las medidas de AFM permiten obtener una medida de este parámetro a través de la medida de la profundidad promedio encontrada en la superficie que se analiza. Este procedimiento se llevó a cabo siguiendo la misma metodología empleada en los estudios anteriores, esto es, primero se comparará el efecto de los aditivos actuando por separado, tanto a tiempos cortos (hasta 280 s), como también a tiempos largos (≥ 5 horas). Esto último, con el fin de observar si los aditivos mantienen la calidad del electrodepósito de cobre (más, o menos rugosidad) en experiencias de larga duración. Esto dará una perspectiva de lo que se espera obtener a tiempos más prolongados de electrólisis. Además, y con el fin de establecer el grado de estabilidad que presentan los baños electrolíticos ácidos a 60°C, con las mezclas principales de aditivos:

- Tiourea – **COLa** – avitone – cloruro

- Tiourea – **Peg** – avitone – cloruro

en las concentraciones óptimas de cada uno de ellos, se efectuaron experiencias donde, sin cambiar el electrolito, se realizaron electrólisis sucesivas cada 2 horas. Estas experiencias se repitieron hasta que el electrodepósito mostró una disminución notoria de su calidad.

3.4.4.1. Rugosidad de los electrodepósitos de cobre a tiempos cortos con los aditivos agregados en forma individual

La Figura 3.31 muestra las rugosidades de los electrodepósitos de cobre obtenidas en un intervalo de tiempo comprendido entre 0 y 280 s.

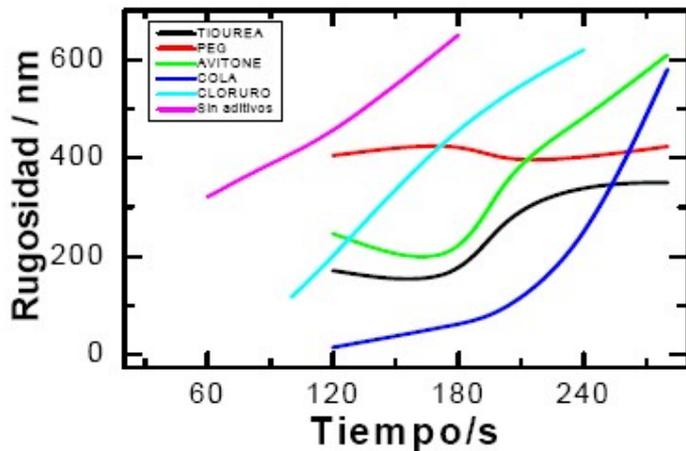


Figura 3.31: Rugosidad encontrada a tiempos cortos en electrodepositos de cobre obtenidos en baños electrolíticos conteniendo 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + los aditivos en forma individual; (curva negra) Tiourea, (curva roja) PEG, (curva verde) Avitone, (curva azul) Cola, (curva celeste) Cloruro y (curva magenta) Sin aditivos.

En ella se observa que sin aditivos se alcanza una rugosidad importante del electrodeposito en tiempos muy cortos (650 nm a 180 s). Igual comportamiento se puede ver en electrodepositos obtenidos en presencia de Cloruro (curva celeste) y Avitone (curva verde). En el caso particular del aditivo Cola, los electrodepositos obtenidos a tiempos < 180 s presentan una rugosidad muy baja, menor a la que presentan los otros aditivos Tiourea y PEG. Sin embargo, este parámetro comienza rápidamente a aumentar después de los 180 s, sobrepasando los valores obtenidos con estos otros aditivos. Para Tiourea y PEG, a tiempos cortos los electrodepositos presentan rugosidades relativamente altas, cercanas a los 400 nm. Sin embargo, este valor de rugosidad alcanza o se mantiene relativamente constante en este intervalo de tiempo. Los resultados encontrados a tiempos cortos, de alguna manera se mantienen cuando se observa la rugosidad de electrodepositos obtenidos en experiencias más prolongadas. La Figura 3.32 muestra los valores de rugosidad medidos al cabo de 5 horas de electrodeposición.

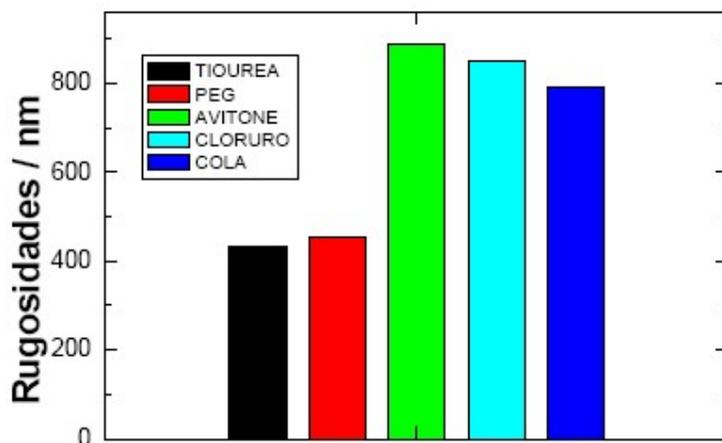


Figura 3.32: Rugosidad encontrada al cabo de 5 horas de electrodepositos de cobre en baños electrolíticos conteniendo 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 + los aditivos en forma individual; (negro) Tiourea, (rojo) PEG, (verde) Avitone, (celeste) Cloruro y (azul) Cola.

En ella se observa la rugosidad de los electrodepositos de cobre obtenidos al cabo de 5 horas de electrólisis. Los aditivos Tiourea y PEG dieron rugosidades promedio ligeramente superiores a 400 (nm), lo que concuerda con lo observado a tiempos cortos. Esto está indicando que el efecto nivelador de estos aditivos no se pierde y permanecen actuando en la interfase durante el desarrollo de la electrólisis. En cambio, la rugosidad del electrodepositos mostrada cuando se emplearon los aditivos Avitone, Cloruro y Cola, alcanzaron valores que promediaron los 800 (nm), lo que implica una disminución notable en la calidad del depósito. Esto puede deberse a que Avitone y Cloruro no participan directamente en disminuir la rugosidad de los depósitos de cobre y que su función es otra. En el caso particular de la Cola, el aumento de la rugosidad se debe principalmente a su descomposición. Estos resultados están de acuerdo con lo observado por otros investigadores que midieron el grado de degradación de este compuesto por hidrólisis ácida de estos péptidos [9].

3.4.4.2. Medidas de Rugosidad de electrodepósitos de cobre obtenidos cada 2 horas en un mismo baño electrolítico ácido con las mezclas principales de aditivos

Con el fin de establecer el grado de estabilidad que presentan los baños electrolíticos ácidos (100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 a 60°C), con las mezclas principales de aditivos:

- Tiourea – **COLa** – avitone – cloruro (Figura 3.33 a)
- Tiourea – **Peg** – avitone – cloruro (Figura 3.33 b)

en las concentraciones óptimas de cada uno de ellos, se efectuaron experiencias donde, sin cambiar el electrolito, se realizaron electrólisis sucesivas cada 2 horas. Estas experiencias se repitieron hasta que el electrodepósito mostró una disminución notoria de su calidad, medida por la rugosidad determinada mediante la técnica de afm.

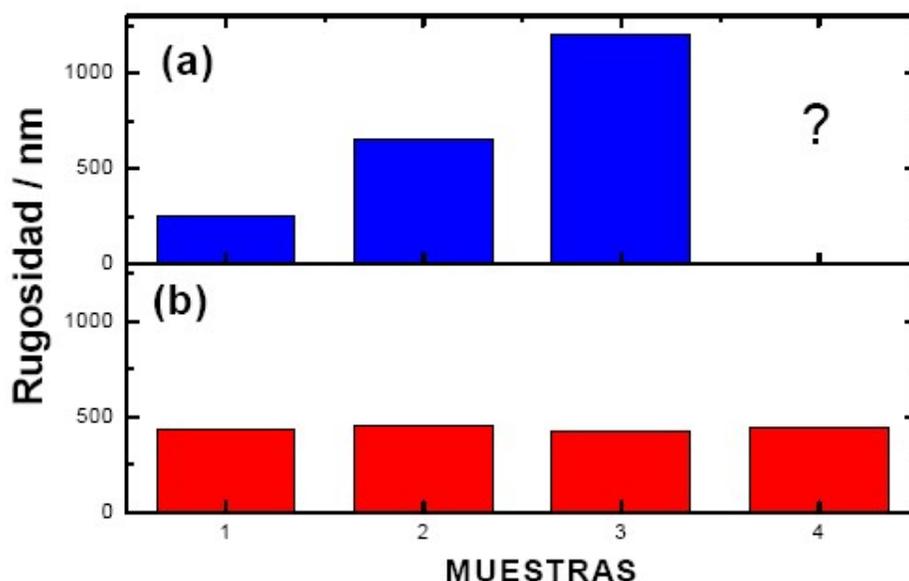


Figura 3.33: Rugosidad de los electrodepósitos de cobre obtenidos cada 2 horas en un mismo baño electrolítico 100,0 g/L CuSO_4 + 160,0 g/L H_2SO_4 a 60°C. (a) Tiourea – COLa – avitone – cloruro, (b) Tiourea – Peg – avitone – cloruro.

En la figura 3.33a se observa que la rugosidad de los electrodepósitos de cobre obtenidos en el baño electrolítico que contenía el aditivo **Cola**, fue aumentando en el tiempo. En este caso, el tercer electrodepósito se presenta visualmente como no homogéneo indicando que la calidad ha disminuido de manera importante y con la cuarta medida, no fue posible

determinar la rugosidad por la técnica AFM. Esto está indicando que las propiedades de este baño se pierden entre las 2 y las 4 horas que se ha mantenido el baño electrolítico a 60°C.

Por otra parte, en la figura 3.33b se presentan los resultados de los cuatro electrodepósitos obtenidos en el baño electrolítico que contenía el aditivo **PEG**. En este caso, a diferencia de la figura 3.33a, no se presentan grandes cambios en la rugosidad de los electrodepósitos y la calidad de los electrodepósitos de cobre se mantiene inalterable. Esto está indicando que el aditivo PEG presenta un mejor comportamiento en relación a Cola, lo cual puede ser atribuido a que en estas condiciones de medida, al menos hasta las 4 muestras obtenidas, el aditivo PEG no sufre descomposición en el tiempo. Esto último está avalando la idea que PEG puede eventualmente reemplazar a la Cola, en los baños electrolíticos de electro obtención o electro refinación que hacen uso de cátodos permanentes de acero inoxidable 316 L.

Conclusiones

Durante esta investigación se utilizaron métodos conocidos en el laboratorio para obtener los resultados de nucleación y crecimiento de cobre.

Esto permitió concluir que:

Se logró encontrar una concentración de trabajo para cada uno de los aditivos en la electrodeposición de cobre utilizando como base la eficiencia faradaica como parámetro indirecto obtenido mediante voltametría cíclica o mediante los transientes corriente tiempo.

En presencia de aditivos se encontró que el mecanismo principal de nucleación y crecimiento de cobre, fue del tipo progresivo 3D con crecimiento controlado por difusión (NP3Ddif) [1].

El análisis morfológico de los electrodepósitos de cobre obtenidos en presencia de PEG, mostraron una mejor calidad medida por su rugosidad, la que se mantiene aproximadamente constante a mayores tiempos de electrodeposición de cobre.

La presencia de PEG en el electrolito mejora la eficiencia faradaica y depolariza la REH convirtiendo al polietilenglicol en un aditivo potencialmente favorable en electrodeposición de cobre sobre el sustrato de acero inoxidable 316 L y en la calidad del producto.

Se logró ajustar los transientes I/t obtenidos de los escalones de potencial para la electrodeposición de cobre utilizando las ecuaciones de los modelos asociados a mecanismos de nucleación y crecimiento NP3Ddif y NP2D. Este ajuste permitió separar la contribución de la reacción de evolución de hidrogeno (REH).

En presencia de PEG los electrodepósitos obtenidos cada 2 horas presentan una mejor calidad a tiempos largos demostrando que el aditivo PEG puede reemplazar eventualmente al aditivo Cola en cátodos de acero inoxidable 316L.

El análisis hecho para electrodepósitos cada 2 horas mostró que los aditivos en presencia de PEG y ausencia de Cola presentan mejor rugosidad a tiempos largos

demostrando que el aditivo PEG puede reemplazar eventualmente al aditivo Cola en cátodos de acero inoxidable 316L.

Apéndice I

Cálculo de la eficiencia farádica para la elección de las concentraciones óptimas DE los aditivos

Con el objeto de ejemplificar se muestra a continuación la forma de calcular la eficiencia farádica a través de las gráficas obtenidas por la técnica de Voltametría Cíclica. En primer lugar se toma la figura (A1.1):

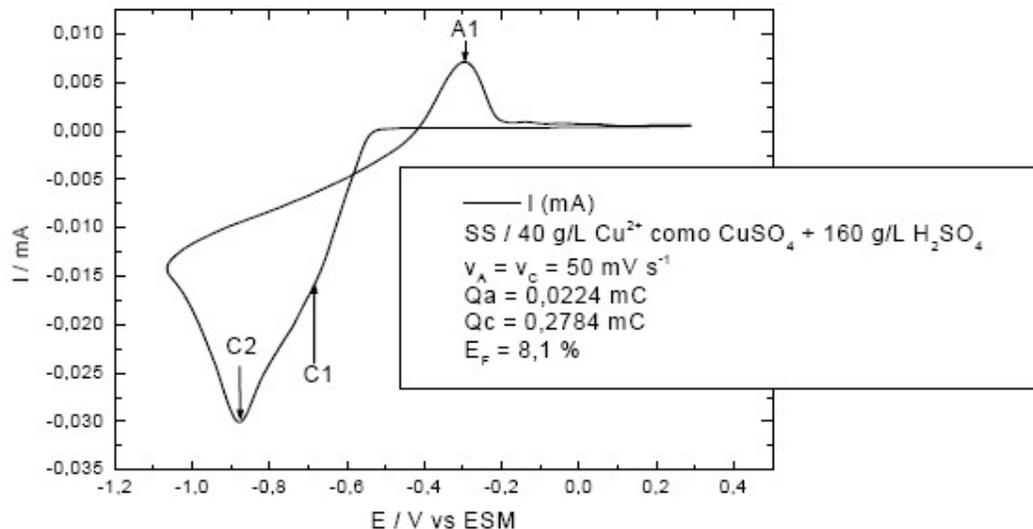


Figura A1.1. Voltamograma de Cobre en ausencia de aditivo.

Este fue el voltamograma para la electrodeposición de cobre en ausencia de aditivos. Si se observa la gráfica se puede analizar en 2 partes, de acuerdo a lo que realiza la técnica, que consiste en hacer un ciclo de una etapa catódica en donde se electrodeposita el cobre a través de la reducción de cobre (punto C1) y una etapa anódica en donde se produce una reacción de oxidación (punto A1) y se disuelve el cobre electrodepositado en la solución.

Además, se puede apreciar la REH (reacción de evolución de hidrógeno) que está marcada por C2.

Si se separan las zonas catódica y anódica se obtiene lo siguiente;

Zona Catódica

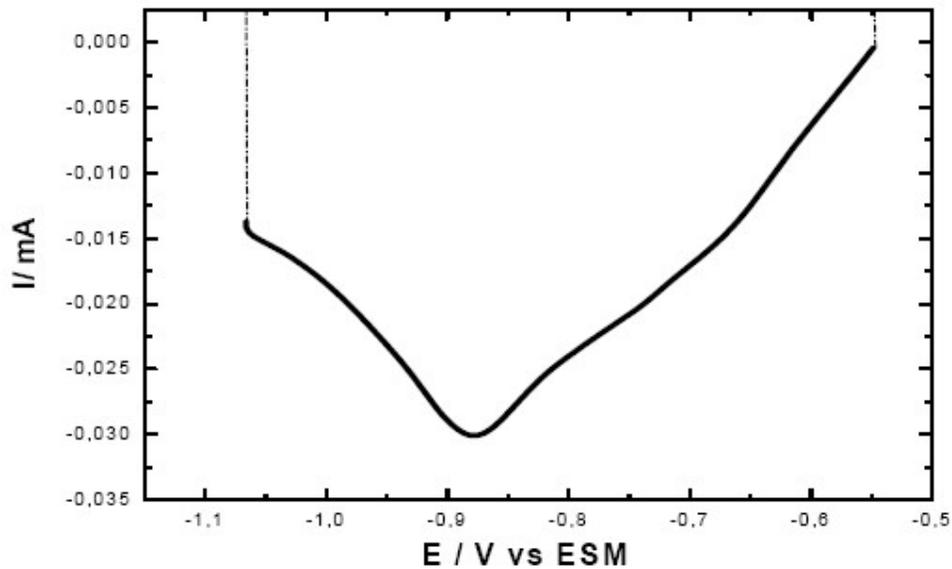
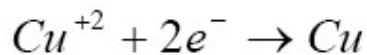


Figura A1.2: Zona catódica del ciclo de voltametría

En esta parte ocurre la reacción de reducción:



Donde el valor de la integral de esta curva se divide por la velocidad de barrido de potencial que se fija por el equipo y se obtiene la carga obtenida por la reducción de cobre en la etapa de electro reducción:

$$\frac{0,01392 [mA \times V]}{0,05 [V/s]} = 0,2784 [mA \times s]$$

$$= 0,2784 [mC] = Q_c$$

Zona Anódica

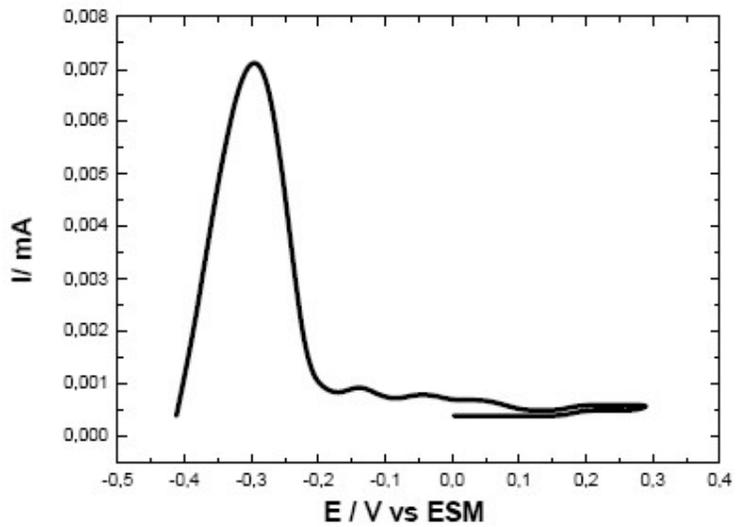


Figura A1.3: Zona anódica del ciclo de voltametría

Al igual que la zona anterior, se realizan cálculos análogos:

$$\frac{0,00112 \text{ [mA} \times \text{V]}}{0,05 \text{ [V/s]}} = 0,0224 \text{ [mA} \times \text{s]}$$

$$= 0,0224 \text{ [mC]} = Q_A$$

Realizando una relación Q_c/Q_a se obtuvo la eficiencia farádica:

$$E_f = \frac{Q_A}{Q_c} \times 100 = \frac{0,0224}{0,2784} \times 100$$

$$E_f = 8,04 \%$$

Apéndice II

Deconvolución de la gráfica de los transientes I/t en el estudio de nucleación y crecimiento.

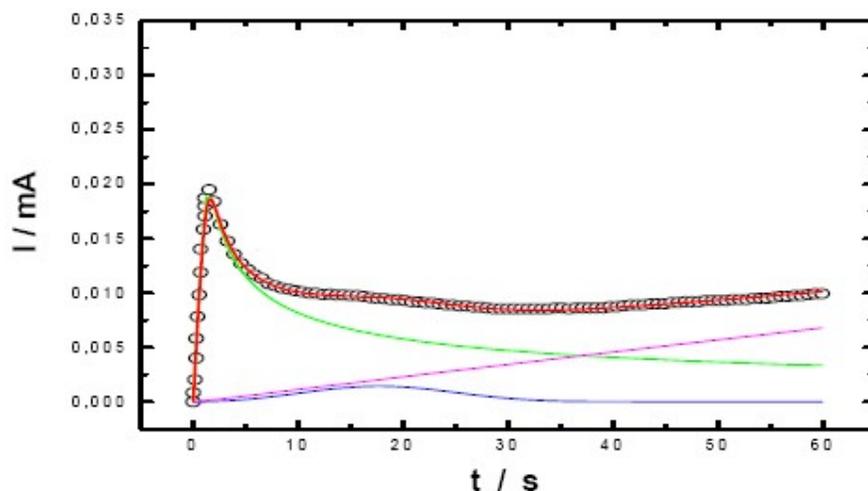


Figura A2.1: Deconvolución del transientes I/t de la mezcla Cu / 100,0 g/L CuSO₄ + 160,0 g/L H₂SO₄ + 5 ppm Tiourea + 25 ppm PEG (curva negra), Ajuste (curva roja), N3D_{difusional} (curva verde), N2D (curva azul) y REH (curva magenta).

Para analizar los gráficos de pulsos de potencial se ajustaron las curvas a modelos estudiados anteriormente y que se ajustan a los resultados obtenidos y se puede observar cómo en la figura existe una contribución de los distintos mecanismos de nucleación y crecimiento que integran los modelos propuestos. La ecuación que describe los modelos matemáticos es:

$$I(t)_{\text{total}} = I(t)_{\text{DIF}} + I(t)_{\text{2D}} + I(t)_{\text{REH}}$$

En donde:

- **Modelo de nucleación 3D difusional [$I(t)_{\text{DIF}}$]:**

a) Modelo nucleación instantánea 3D difusional:

$$I(t)_{3D} = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot [1 - \exp(-N_o \pi kt)]$$

b) Modelo nucleación progresiva 3D difusional:

$$I(t)_{3D} = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{A^0 \pi kD}{2} t^2\right) \right]$$

• **Modelo de la nucleación 2D [I(t)_{2D}]:**

a) Modelo nucleación instantánea 2D:

$$I(t) = \frac{2\pi n N_{2D} FK_{2D}^2 hM}{\rho} t \times \left[\exp\left(-\frac{\pi M^2 N_{2D} K_{2D}^2}{\rho^2} t^2\right) t^2 \right]$$

b) Modelo nucleación Progresiva 2D:

$$I(t) = \frac{2\pi n N_{2D} FK_{2D}^2 hM}{\rho} t^2 \times \left[\exp\left(-\frac{\pi M^2 N_{2D} K_{2D}^2}{\rho^2} t^2\right) t^3 \right]$$

• **Modelo de la reacción de evolución de hidrógeno (REH) [I(t)_{REH}] :**

$$I(t)_{\text{REH}} = A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-B \cdot \left(t - \frac{1 - \exp(-C \cdot t)}{C} \right) \right] \right\}$$

$$A = (n_{\text{REH}} \cdot F \cdot k_{\text{REH}}) \cdot \left(\frac{2C^\infty M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$$

$$B = N_0 \pi D \cdot \left(\frac{8 \pi C^\infty}{\rho} \right)^{1/2}$$

$$C = A^0$$

Bibliografía

- M. Sun and T.J. O' keefe. 1992. "The effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathodes. *Metallurgical Transactions*. 230: 90 – 98.
- Montecinos S, Cifuentes L. 2002. "Eficiencia de la corriente Eléctrica y calidad del depósito de electroobtención de de cobre basado en electrodiálisis reactiva". *Universidad de Chile*.
- Lukomska A, Smolinski S, Sobkowski J. 2001. "Adsorption of thiourea on monocrystalline copper electrodes". *Electrochimica Acta*. 46: 3111 - 3117.
- Szklarczyk M, Nhu Hoa N, Zelenay P. 1996. "Interaction of thiourea with silver electrodes" . *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 405: 111-116.
- Brown G.M., Hope G.A. 1996. "Confirmation of Thiourea / Chloride ion Co-adsorption at a copper electrode by in situ SERS srectroscopy " . *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 413 : 153-160.
- Reents B., Plieth W., Macagno V.A., Lacconi G.I. 1998. "Influence of Thiourea on Silver deposition: Spectroscopic investigación". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 453 : 121 – 127.

- De Maere C, Winand R., 1995. "Study of the influence of additives in copper electrorefining, simulating industrial conditions". *The Metallurgical Society*. 03 : 267 – 286.
- M.D. Saban. J.D. Scotty R.M. Cassidy. 1992. "Collagen proteins in electrorefining: rate constants for glue hydrolysis and effects of molar mass on glue activity". *Metallurgical Transactions B*. Vol 23B: 125 – 133.
- V.K. Blechta. Z.Z. Wang. y D.W.Krueger. 1993. "Glue análisis and behaviour in copper electrolyte". *Metallurgical Transactions B*. Vol 24B: 277 – 287.
- R. Winand. G. Troch. M. Degrez y P. Harlet. 1984. "Industrial electrodeposition of copper. Problems connected to the behaviour of organic additions. Applications of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition (Process Metallurgy). Vol 3 . I.Warren. Ed. Elsevier. Amsterdam. Netherlands. 133 – 145.
- J.H. Schloen y W.G. Davenport. 1995. "Electrolytic copper refining- world tankhouse operating data. Copper 95 / Cobre 95. Vol 3 . Electrorefining and hydrometallurgy of copper. 267 – 286.
- E.H. Chia y Y.Y. Su. 1987. "Organic Additives: A source of hydrogen in copper cathodes. *Journal of Metals*. Vol 39: 42 – 45.
- G. Fabricius y G.Sundholm. 1985. "The effect of additives on the electrodeposition of copper studied by impedance technique". *Journal of applied electrochemistry*. Vol 15B: 797 – 801.
- V.A. Ettel y B.V. Tilak. 1981. "Electrolytic refining and winning of metals, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. J.O`M. Brockris. B.E. Conway. E. Yeager and R.E. White. Vol 2: 327 – 379.
- S. Krzewska. L. Pajdowski. H. Podsiadly y J. Podsiadly. 1984. "Electrochemical determination of thiourea and glue in the industrial Copper electrolyte". *Metallurgical Transactions B*. Vol 15B: 451 – 460.
- C. de Maere and R. Winand. 1995. "Study of the influence of additives in copper electrorefining, simulating industrial conditions, Copper 95 / Cobre 95. Electrorefining and hydrometallurgy of copper. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein and G. Ugarte. Vol 3: 267 – 286.
- R. Winand y P. Harlet. 1992. "High current density copper electrorefining". *Transactions of the institution of mining and metallurgy*. Vol 101: 33 – 44.
- V.I. Lakamanan, J. Mackinnon y J.M. Brennan. 1977. "The effect of chloride ion in the electrowinning of copper". *Journal of applied electrochemistry*. Vol 7D: 81 – 90.

V. Blechta y Z.Z. Wang. February 1992. "Inco memorando to D.W. Krueger". CCCR Process Technology.

Graham Hills, Azar Kaveh Pour y B. Scharifker 1983. "The formation and Properties of Single Nuclei". *Electrochimica Acta* Vol 28 N° 7: 891-898.

B. Scharifker 1983. "Theoretical and experimental Studies of multiple nucleation". *Electrochimica Acta* Vol 28 N° 7: 879-889.

B. Bozzini, C. Mele y L. D'Urzo 2006. "Electrodeposition of Cu from Acidic Sulphate Solutions in the Presence of PEG". *Journal of Applied electrochemistry* Vol 36 : 87-96.

Derek C. Price y William G.Davenport. 1981. "Physico-Chemical properties of Copper electrorefining and electrowinning Electrolytes". American Society for metals and the metallurgical society of aime. Vol 12B:639-643.

Alexander Milchev, Luc Heerman. 2003. "Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects". *Electrochimica Acta*. Vol 48: 2903-2913.

Y.Fukunaka, H Dai y Y. Kondo. 1990. "Structural Variation of electrodeposited Copper Film with the addition of an excess amount of H₂SO₄". *Electrochemical Society* Vol 137 N° 1 : 88-92.

Dale P.Barkey, Rolf H. Muller y Charles W.Tobias.1989. "Roughness Development in metal electrodeposition". *Electrochemical Society*. Vol 136 N° 8 : 2199-2006.

A. Milchev, E. Michailova, R. Lacmann y B. Müller-Zülow.1993. "Electrochemical growth of single metal and alloy clusters-part 1 Galvanostatic conditions". *Electrochimica Acta* Vol 38 N° 4 : 535-539.

Aleksander Radisic, Alan C. West y Peter C. Searson. 2002. "Influence of additives on nucleation and Growth of Copper on n-Si(111) from Acidic sulphate solutions". *Journal of the electrochemical society* vol 149 (2) :C94-C99.

C.M. Juarez y A.J.B. Dutra. 2000. "Gold electrowinning from Thiourea solutions" *Minerals Engineering* Vol 13 N° 10-11: 1083 – 1096.

K.Kondo, N. Yamakawa, Z. tanaka y K. Hayashi. 2003. "Copper damascene electrodeposition and additives". *Journal of electroanalytical chemistry*. 559 :137-142.

A.E. Bolzán, R.C.V. Piatti y A.J. Arvia. 2003. "Electrochemical processes at gold | Thiourea-containing aqueous acid solution interfaces". *Journal of electroanalytical chemistry* 552 : 19-34.

A.E. Bolzán, A.S.M.A. Haseeb, P.L. Schilardi, R.C.V. Piatti, R.C. Salvarezza y A.J. Arvia. 2001. "Anodisation of copper in thiourea- and formadine disulphide-containing acid

solution. Part I. Identification of products and reaction pathway. *Journal of electroanalytical Chemistry* 500: 533-542.

A.E.Bolzán, I.B. Wakenge, R.C.V. Piatti, R.C. Salvarezza y A.J.Arvia. 2001. "The behaviour of copper anodes in aqueous thiourea-containing sulphuric acid solutions. Open circuit potentials and electrochemical kinetics". *Journal of electroanalytical* 501: 241-252.

G.M Brown, G.A. Hope, D.P. Schweinsberg y P.M. Fredericks. 1995. "Sers study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution". *Journal of electroanalytical chemistry* 380: 161-166.

J.M. Pastor y Miguel A. Rubio. 1996. "Rouge Growth and Morphological Instability of Compact Electrodeposits". *Physical Review Letters* Vol 76 N° 11 : 1848 -1850.

Andrea E. Alvarez Y Daniel R. Salinas. 2003. "Electrodeposición de Zn sobre HOPG en presencia de gelatina. Estudio por AFM". *Jornadas SAM/ CONAMET/Simposio Materia*. 501-504.

James E. Hoffmann. 2002. "Applying the Harina Cell to Monitor Blue addition".

Manming Yan, Kun Liu y Zhiyu Jiang. 1996. "Electochemical oxidation of Tiourea studied by use of in situ FTIR spectroscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol 408. Pag : 225-229.

T. Perason y J.K. Dennis. 1990. "Effect of Pulsed reverse current on the structure and hardness of copper deposits obtained from acidic electrolytes containing organic additives". *Surface and Coatings Technology*, Vol 42. Pag: 69-79.

S. N. Raicheva. 1984. "The effect of the surface state on the electrochemical Behaviour of copper electrodes". *Electrochemica Acta* Vol 29 N° 8 : 1067-1073.

M. Palomar – Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero- Romo. 2005. "Nucleation and difusión-controlled growth of electroactive centres reduction of protons during cobalt electrodeposition" . *Electrochemica Acta* Vol 50 : 4736-4745.

Eduardo C. Muñoz, Ricardo S. Schrebler, Paula K. Cury, Claudio A. Suárez, Ricardo A. Cordova. 2006. "The Influence of Poly(ethylene oxide) and Illumination on the Copper Electrodeposition process onto n-Si(100)". *American Chemical Society*.

John H.Schloen y Kurt Ekler. 1953. "Process of and electrolyte for refining copper". *United States patent office*. Corporation of Canada. Application December 20, 1950 . Serial N° 201,874.

R. Greef, R. Peat, L. Meter, D. Pletcher, J Robinson. 1991. "Electrocristalizacion: Capítulo The Instrumental Methods in electrochemistry". 1ª Edición, Editorial Boixareu , Barcelona Pag: 305-319.

45. D.J. Kemp, D.G. Shane, R.A. Shuterland, P.J. Murphy, (1995), "Improvements in the application of permanent cathode technology", Copper95-Cobre95; Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper, W.C. Cooper, D.B Dreisinger, J.E. Dutrizac, H.Hein, G. Ugarte, eds., Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Pag: 255-266.
- R. Winand, 1992."Electrocrystallization theory and applications" Hydrometallurgy Vol 29. Pag : 567-598.
- M.A. del Valle, P. Cury, R. Schrebler, 2002. "Solvent effect on the nucleation and Growth mechanisms of poly(thiophene)". Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Electrochimica Acta Vol 00. Pag: 1-9.
- H.R. Thirk, J.A. Harrison, A Guide to the Study of Electrode Kinetics (Chapter 3), Academic Press, London, 1972.
- Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry (Chapter 9), Ellis Horwood, Chichester, 1985.
- G. Hills, A.K. Pour, B. Scharifker, (1983). Electrochim. Acta 28.
- Eduardo C. Muñoz. 2005. "Estudio de los mecanismos de nucleación y crecimiento de cobre sobre silicio (100) (n,p). Efecto de la iluminación y de poli(óxido de etileno) análisis de la morfología de los depósitos mediante microscopía de fuerza atómica". Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.