

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DE COBRE SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS DE Pt

J. A. Corona Castro^{1,*}, L. H. Mendoza Huizar¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, carretera Pachuca–Tulancingo km 4.5 Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42183, México.

*Autor de correspondencia: corona.ja29@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio electroquímico para analizar el proceso de electrodeposición de cobre sobre ultramicroelectrodos (UMEs) de Pt de diferentes diámetros (10, 15 y 25 μm); a partir de una solución acuosa de CuSO_4 1 mM y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 M como electrolito soporte. A partir del estudio voltamperométrico se encontró que el proceso de reducción comienza en -0.4 V mientras que el de oxidación en 0.5 V. Para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de los electrodepósitos de cobre, se realizó un análisis cinético a partir de los transitorios obtenidos a partir del estudio cronoamperométrico. Mediante ajustes no lineales del modelo matemático propuesto por Barin et al aplicado a los transitorios potencioestáticos experimentales, se encontró que el proceso se encuentra controlado por la difusión.

Palabras Clave: Ultramicroelectrodo, Cobre, Platino, Electrodeposición, Cinética.

1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los materiales a base de cobre exhiben una alta conductividad térmica y eléctrica y a un bajo costo, razón por lo que se utiliza como contacto eléctrico o portador de corriente en casi todos los dispositivos eléctricos [1]. Estos materiales a base de cobre se pueden obtener mediante electrodeposición, la que es una técnica versátil económica y fácilmente escalable a nivel industrial. La electrodeposición de cobre ha sido durante mucho tiempo un tema importante debido al interés que tienen los recubrimientos de cobre en una amplia gama de aplicaciones. Esto se ha acrecentado aún más por el uso masivo de cobre en la industria electrónica [2]. La electrocristalización del cobre es un proceso complejo afectado por factores tales como: sustrato, aditivos, especies electroactivas, composición del baño, transporte de masa, temperatura, etc. [3]. Esto ha motivado la investigación de la electrodeposición de Cu sobre diferentes sustratos y baños, siendo electrodepositado principalmente en sustratos de GCE [2, 4–12], acero inoxidable [1, 3, 13], silicio modificado [7, 14, 15], HOPG [11, 12], ITO [16, 17], Cu [18, 19], W [20], Pt [21], Ni [22], latón [23], grafito [24]. Los principales baños son a base de sulfatos [1, 4, 5, 7, 10, 12–21, 24], cloruros [2, 3, 6, 8, 9, 22, 23], nitratos [8, 12] o percloratos [11]. Por otro lado, mediante la aplicación de modelos de nucleación y crecimiento a los datos existentes, se ha encontrado que el proceso de la electrodeposición de cobre generalmente está controlado por la difusión [3–6, 8–12, 15, 22–24]. Sin embargo, el tipo de nucleación varía dependiendo de los sustratos y baños que se utilicen, algunos trabajos reportan que la nucleación es de tipo progresivo [4, 8, 9, 15,

20, 22], otros que es instantánea [2, 3, 6, 13, 23] y algunos reportan que no es posible identificar el tipo de nucleación [11, 12, 24]. Aquí es importante resaltar que la mayoría de los sustratos utilizados en los experimentos electroquímicos son electrodos de diámetro superior a 1 mm, en donde existe un control cinético que corresponde a una mezcla de procesos difusivos y de migración [1–24]. Una ventaja de los UMEs es que su uso permite obtener un proceso controlado exclusivamente por la difusión. Más aún, debido a sus dimensiones micrométricas es posible la formación y crecimiento de un número reducido de núcleos o incluso núcleos individuales, reduciendo al mínimo la interferencia entre núcleos vecinos. Además, los efectos de pequeños cambios en el estado superficial del sustrato pueden detectarse en las mediciones electroquímicas fácilmente [25, 26]. Sin embargo, solo unos pocos estudios de electrodeposición se han llevado a cabo utilizando UME, a pesar de las ventajas reportadas en comparación con los electrodos convencionales [25–29]. Por lo tanto, en el presente trabajo analizamos el proceso de electrodeposición de cobre sobre UMEs de Pt con la intención de identificar la influencia del diámetro del electrodo en el proceso de nucleación y crecimiento del cobre.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico provistos por la compañía Sigma-Aldrich. La solución electrolítica de estudio estuvo compuesta por CuSO_4 en una composición 1 mM, y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 M como electrolito soporte. Los electrodos de trabajo fueron UMEs de Pt de la marca Uniscan de 10, 15 y 25 μm de diámetro, se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y uno de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura controlada de 25°C. La solución fue desoxigenada mediante burbujeo de N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. Los UMEs de Pt se pulieron en una lija de agua marca Fandeli del número B-99 2000 con agua desionizada y después lavados con agua destilada antes de cada experimento.

Los experimentos electroquímicos se realizaron con la ayuda de un potenciostato/galvanostato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software BASi EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos. Utilizando la técnica de voltamperometría cíclica de barrido, se determinó la ventana de potencial, en la cual, es posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización de Cu sobre los UMEs de Pt. La ventana de potencial resultante fue de 0.6 a -0.8 V. En todos los experimentos se aplicaron velocidades de barrido que variaron de 0.01 hasta 0.3 Vs^{-1} . Para determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica se empleó la técnica cronoamperométrica; los transitorios potenciostáticos se obtuvieron en un rango de potencial de -0.4 a -0.8 V e iniciaron en un escalón de potencial de 0.6 V.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se observan voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos sobre un UME de 10 μm de diámetro, a partir del sistema I (UME Pt/ CuSO_4 1 mM + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 M), con una temperatura constante de 25°C, a diferentes velocidades de barrido, comparado con el blanco (sistema II, UME Pt/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 M). El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, empezando en un valor de potencial de 0.6 V. Se continuó el barrido en dirección catódica, en [-0.35 a -0.6 V] se observa el inicio de la disminución de corriente (E_{crist}), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0.8 V se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica. El barrido de potencial continúa y en [0.45 a 0.55 V] se registró la formación del pico

A, el que se asocia a la disolución del Cu previamente electrodepositado. Note que el electrolito soporte no interfiere con el sistema de interés en ningún voltamperograma. Además, el potencial de cristalización y el potencial del pico A se mantienen prácticamente constantes, lo que indica que el efecto de la velocidad de barrido no influye significativamente en el sistema.

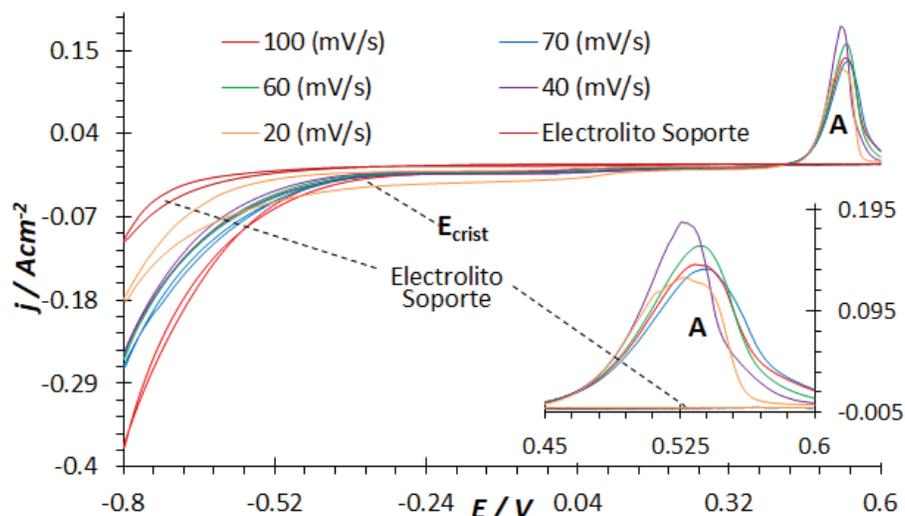


Figura 1. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de $10 \mu m$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de $25^{\circ}C$.

En la Figura 2 se muestra una comparación de los voltamperogramas obtenidos a partir de los sistemas I y II con los diferentes diámetros del UME de Pt. Note que el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme aumenta el diámetro del UME, esto indica un mayor requerimiento energético para electrodepositar Cu con electrodos de mayor diámetro.

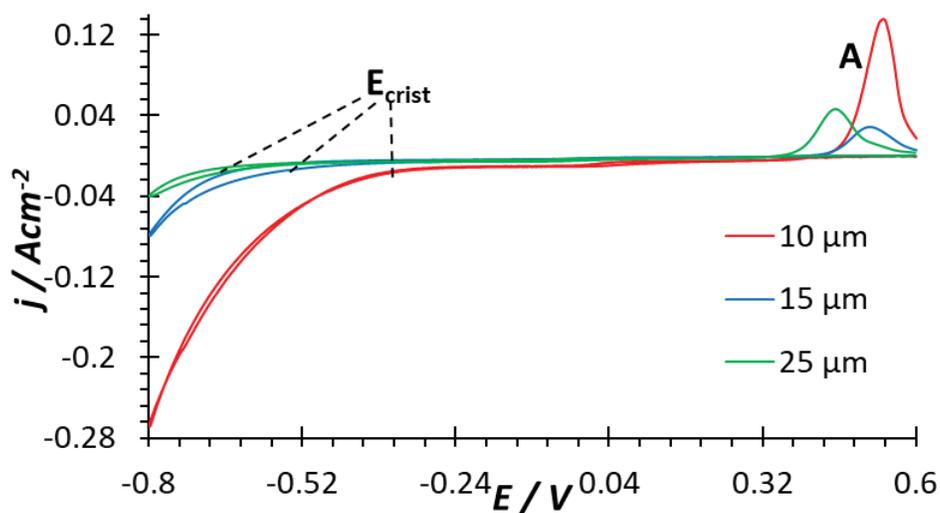


Figura 2. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, utilizando UMEs de diferentes diámetros, a una velocidad de barrido de $0.1 V s^{-1}$ y a una temperatura de $25^{\circ}C$.

En la Figura 3 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -0.4 a -0.8 V con la técnica de cronoamperometría de un pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 32 segundos por pulso e iniciaron en un escalón de potencial de 0.6 V a partir del sistema I a 25°C, utilizando un UME de 10 µm de diámetro.

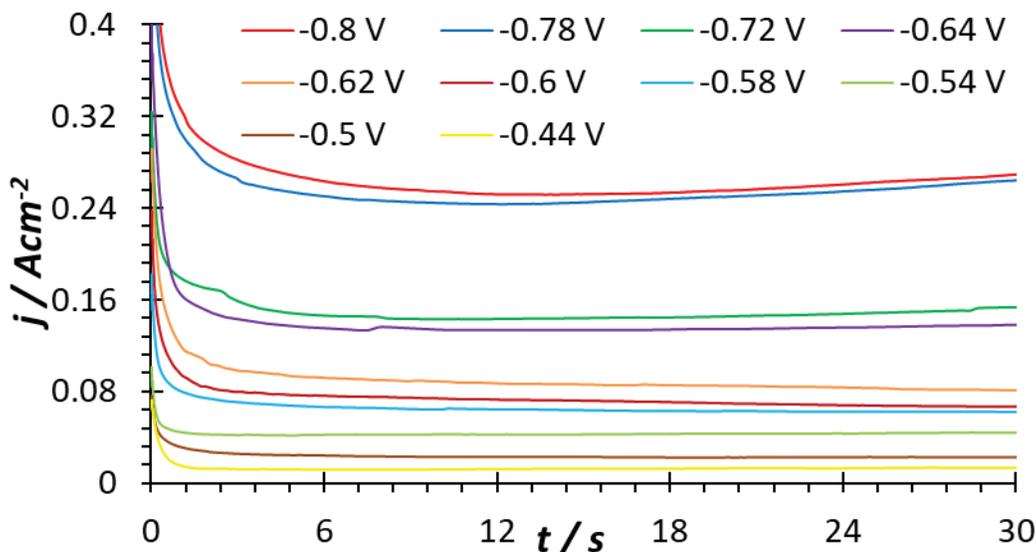


Figura 3. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -0.4 a -0.8 V a partir del sistema I a 25°C con un UME de 10 µm de diámetro.

En los transitorios reportados en la Figura 3, se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 2$ s). Después de la caída inicial de corriente, esta se mantiene constante, lo cual indica que se ha llegado a la zona de difusión planar. En todos los casos se observa que a potenciales más negativos se registra una mayor cantidad de corriente, de acuerdo con la ecuación de Faraday (ec.1), esta corriente se asocia con una mayor cantidad de Cu electrodepositado.

$$m = \frac{Q}{F} * \frac{M}{z} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde m es la masa de la sustancia producida en el electrodo, Q es la carga eléctrica total, F la constante de Faraday, M la masa molar de la sustancia y z es el número de valencia de la sustancia en la solución.

La corriente registrada después del máximo en los transitorios mostrados en la Figura 3, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [1].

$$I(t) = nFAC_0 \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $I(t)$ es la corriente con respecto al tiempo, n el número de electrones, F la constante de Faraday, A el área del electrodo, C_0 la concentración del analito, D_0 la constante de difusión y t el tiempo. En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la Figura 4, este comportamiento sugiere que el proceso de electrodeposición de Cu sobre UMEs de Pt se encuentra controlado por difusión.

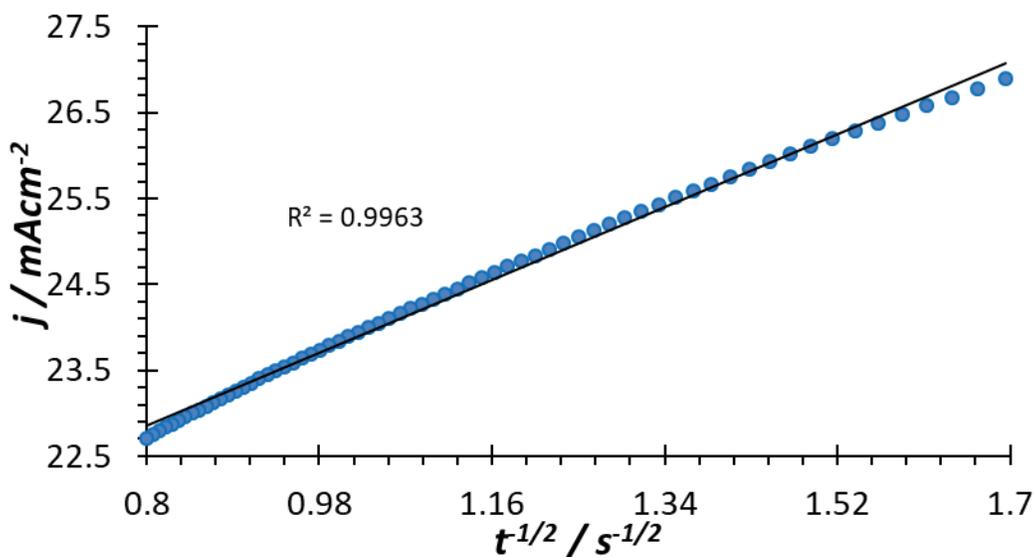


Figura 4. Gráfica de la corriente de pico vs $t^{1/2} / s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

En la Figura 5 se muestra la comparación de los transitorios experimentales obtenidos, con una curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal de los datos no lineales con el modelo matemático de Barin et al. [27].

$$j(t) = \left(4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (\text{Ec. 3})$$

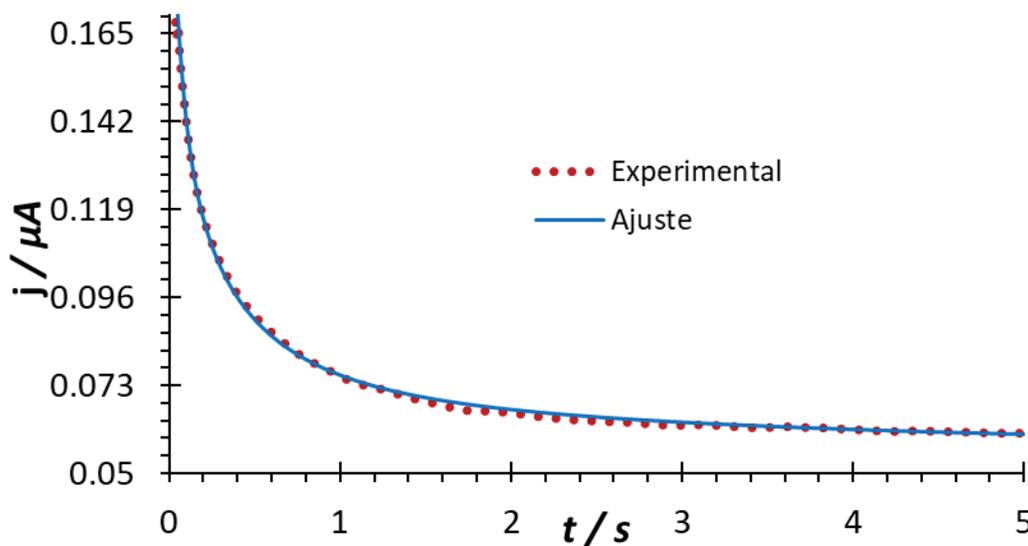


Figura 5. Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -0.540 V con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de $10 \mu\text{m}$ de diámetro.

Note que existe un buen ajuste de los datos experimentales con aquellos teóricos generados por (ec. 3), lo que indica que el modelo matemático propuesto por Barin et al, es capaz de predecir el comportamiento global de transitorio. A partir de estos ajustes se determinaron los valores de los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de Cu^0

sobre Pt. En la tabla I se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste con la (ec. 3) a los transitorios experimentales reportados en la figura anterior.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu^0 sobre Pt mediante la ec. 2 utilizando un UME de $10\ \mu\text{m}$ de diámetro.

Potencial (V)	$N_0 \times 10^{-7}$ (cm^2)	$DX10^5$ ($\text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$)	Potencial (V)	$N_0 \times 10^{-7}$ (cm^2)	$DX10^5$ ($\text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$)
-0.4	4.263	2.751	-0.6	1.788	5.570
-0.42	3.637	2.837	-0.62	1.805	7.516
-0.44	3.784	1.648	-0.64	1.057	7.516
-0.46	2.964	2.242	-0.66	1.143	7.996
-0.48	1.937	5.058	-0.68	0.863	9.441
-0.5	2.095	2.712	-0.7	0.758	9.441
-0.52	1.286	7.779	-0.72	0.800	8.444
-0.54	1.539	8.158	-0.74	0.637	9.373
-0.56	1.370	6.337	-0.76	0.602	8.595
-0.58	0.975	9.738	-0.78	0.543	7.330
Coefficiente de difusión promedio = $6.584 \times 10^{-5} \pm 2.66 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$					

En todos los casos, se observa que, conforme los valores del potencial van disminuyendo, el número de sitios activos de nucleación, N_0 , también disminuyen, además, el valor de la constante de difusión se mantiene constante. Los valores de coeficiente de difusión para los UMEs de 15 y $25\ \mu\text{m}$ de diámetro fueron de $6.972 \times 10^{-5} \pm 2.54 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$ y $1.403 \times 10^{-4} \pm 3.69 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$ respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Se determinó que el proceso de nucleación y crecimiento de Cu sobre UMEs de Pt a una temperatura constante de 25°C se encuentra controlado por difusión. De acuerdo con los ajustes matemáticos realizados a los transitorios corriente–tiempo obtenidos mediante el modelo matemático de Barin et al., se determinaron parámetros como la constante de difusión y el número de núcleos activos. La constante de difusión se mantuvo constante para cada uno de los UMEs utilizados, mostrando un incremento en su valor a medida que aumentaba el diámetro del UME. De igual forma fue posible observar que el número de núcleos activos disminuye a medida que el sobrepotencial aplicado aumenta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-2015-257823.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Lamy. Electrochimica Acta. vol. 29, nº 11, (1984) 1581-1588.
 [2] P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina y E. Gómez. Electrochimica Acta. 164 (2015) 187-195.

- [3] J. Vázquez, R. Cruz y L. Mendoza. *Electrochimica Acta*. 2 (2006) 892-903.
- [4] J. Zheng, H. Chen, W. Cai, L. Qiao, Y. Ying, W. Li, J. Yu, L. Jiang y S. Che. *Materials Science and Engineering: B*. 224 (2017) 18-27.
- [5] D. Grujicic y B. Pesic. *Electrochimica Acta*. 47-18 (2002) 2901-2912.
- [6] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez. *Electrochimica Acta*. vol. 123, (2014) 285-295.
- [7] M. Cortés, E. Gómez, A. Pérez, C. Serre y E. Vallés. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 619 (2008) 176-182.
- [8] A. Ramos, M. Miranda y I. González. *Journal of The Electrochemical Society*. 158- 4 (2001) C315-C321.
- [9] S. Figueroa y M. Miranda. *ECS Transactions*. 15-1 (2008) 181-189.
- [10] D. Grujicic y B. Pesic. *Electrochimica Acta*. 50-22, (2005) 4426-4443.
- [11] D. García, L. Mendoza, C. Rios y M. Alatorre. *Química Nova*. 35-4 (2012) 699-704.
- [12] O. Ghodbane, L. Roué y D. Bélanger. *Electrochimica Acta*. 52-19 (2007) 5843-5855.
- [13] H. Chi-Chang y W. Chi-Ming. *Surface and Coatings Technology*. 176-1 (2003) 75-83.
- [14] A. Vicenzo y P. Cavallotti. *Journal of Applied Electrochemistry*. 32 (2002) 743-753.
- [15] C. Ji, G. Oskam y P. Searson. *Surface Science*. 492- 1-2 (2001) 115-124.
- [16] Y. Tonghui, D. Yanli, L. Chunyang, Y. Naiqiang, L. Xiaolan y L. Peng. *Journal of Alloys and Compounds*. 727 (2017) 14-19.
- [17] H. Makhlof, M. Weber, O. Messaoudi, S. Tingry, M. Moret, O. Briot, R. Chtoutou y M. Bechelany. *Applied Surface Science*. 426 (2017) 301-307.
- [18] N. Tantavichet, S. Damronglerd y O. Chailapakul. *Electrochimica Acta*. 55-1 (2009) 240-249.
- [19] N. Tantavichet y M. Pritzker. *Journal of Applied Electroch.* 36 (2006) 49-61.
- [20] C. Wang, J. Lei, C. Bjelkevig, S. Rudenja, N. Magtoto y J. Kelber. *Thin Solid Films*. 445-1, (2003) 72-79.
- [21] B. Bozzini, C. Mele, G. Giovannelli, S. Natali y L. D'urzo. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36- 7, (2006) 789-800.
- [22] J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo y Y. Meas. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 645-2 (2010) 94-102.
- [23] S. Xing, C. Zanella y F. Deflorian. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 18-6 (2014) 1657-1663.
- [24] M. Majidi, K. Asadpour y B. Hafezi. *Electrochimica Acta*. 54-3 (2009) 1119-1126.
- [25] M. Peña, R. Celdran y R. Duo. *J. Electroanalytical Chemistry*. 367-1 (1994) 85-92.
- [26] R. Duo, R. Peña y R. Celdrán. *J. Electroanalytical Chemistry*. 404-1 (1996) 99-104.
- [27] C. Barin, A. Correia, L. Avaca y S. Machado. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 11- 2, (2000) 175-181.
- [28] A. Kandory, H. Cattet, L. Saviot, T. Gharbi, J. Vigneron, M. Fregnaux, A. Etcheberry y G. Herlem. *The Journal of Physical Chemistry C*. 121- 2, (2017) 1129-1139.
- [29] A. Correia, S. Machado y L. Avaca. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 5-3 (1994) 173-177.