

ADRIANE XAVIER ARAÚJO

**NUCLEAÇÃO E EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE EM
FILMES ELETRODEPOSITADOS DE CuCo**

Florianópolis
2005

**NUCLEAÇÃO E EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE EM FILMES
ELETRODEPOSITADOS DE CuCo**

Adriane Xavier Araújo
Autor

Maria Luisa Sartorelli
Orientadora

*Dissertação apresentada à Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.*

UFSC – Florianópolis
Outubro de 2005

ADRIANE XAVIER ARAÚJO

**NUCLEAÇÃO E EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE EM FILMES
ELETRODEPOSITADOS DE CuCo**

Dissertação aprovada como requisito para
a obtenção do grau de MESTRE no curso
de Pós-Graduação em Física na
Universidade Federal de Santa Catarina.

Aprovada em ____/____/____.

Prof^a. Dra. Maria Luisa Sartorelli
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora

Prof. Dr. Paulo César Tettamanzy D'Ajello
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Bernardo de Assunção Mello
Universidade Católica de Brasília

Prof. Dr. Tarciso Antônio Grandi
Universidade Federal de Santa Catarina

DEDICATÓRIA

À minha esposa Cristina e meus pais

AGRADECIMENTOS

- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.
- À minha orientadora Prof^a. Dra. Maria Luisa Sartorelli ao empenho e suporte dado durante toda a realização do trabalho.
- Ao Prof. Dr. André Avelino Pasa pela co-orientação e ajuda para a realização deste trabalho.
- Aos membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) pelas discussões e sugestões e, ainda, por proporcionarem um bom ambiente de trabalho.
- À minha esposa Cristina, pela ajuda e companheirismo nos momentos ruins ou bons passados durante esse período.
- À minha família, pelo apoio dado em todos os momentos.
- Aos amigos Rafael, Max, Edna, Felipe, Bizetto, Alex, Renê, Douglas,... pelas discussões e por fazerem do LFFS um ambiente de trabalho saudável.
- À coordenação do Curso de Pós-Graduação de Física.

EPÍGRAFE

“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos começando;
A certeza de que precisamos continuar e;
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.
Fazer da queda um passo de dança;
Do medo uma ponte do sonho, uma escada;
Da procura um encontro.
Só assim terá valido a pena existir.”

Fernando Pessoa

ABSTRACT

This work investigates the nucleation and growth of copper films electrodeposited from a copper–cobalt sulfate electrolyte containing sodium citrate as complexing agent. Evolution of surface roughness was measured by atomic force microscopy and the images were analysed in terms of dynamic scale invariance. Different statistical functions were used to extract the scaling exponents. The variational method showed the best performance, yielding more accurate and precise values for the Hurst exponent. The interface width function, on the other hand, evaluated in a one-dimensional mode, gave reasonable values for the dynamic, growth and roughness exponents. The nucleation of copper is progressive for low values of overpotential, but switches to instantaneous nucleation as the overpotential increases. Similarly time evolution of roughness switches from normal to anomalous scaling as the value of overpotential increases. The Hurst coefficient, as determined by the variational method is lower for progressive nucleation, indicating a more irregular surface, as expected.

RESUMO

O processo de eletrodeposição de filmes de cobre a partir de um eletrólito contendo sulfatos de cobre e cobalto, além de citrato de sódio como agente complexante, foi investigado quanto ao processo de nucleação e crescimento. A evolução da rugosidade foi acompanhada por microscopia de força atômica e as imagens foram analisadas sob a ótica da teoria de invariância por escala. Diversas funções estatísticas foram comparadas, a fim de determinar a relevância ou não desse método de análise. Dentre os vários métodos investigados, o método variacional demonstrou ser o mais exato e preciso na determinação do coeficiente de Hurst. Por outro lado, o uso da função largura de interface unidimensional se mostrou adequado na determinação dos coeficientes dinâmico, de crescimento e de rugosidade. O processo de nucleação dos filmes de cobre desse sistema é progressivo para baixos valores de sobrepotencial, passando a instantâneo à medida que o valor de sobrepotencial cresce. Da mesma forma, a evolução temporal da rugosidade apresenta invariância normal, passando para anômala, quando se aumenta o valor de sobrepotencial. O coeficiente de Hurst determinado pelo método variacional é menor em filmes de nucleação progressiva, evidenciando uma superfície mais irregular, como seria de se esperar.

INTRODUÇÃO	1
PARTE I – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	2
I.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	2
I.1.1. REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO	3
I.1.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA	4
I.1.3. INTERFACE METAL/SEMICONDUTOR	6
I.1.4. INTERFACE SEMICONDUTOR/SOLUÇÃO	8
I.1.5. INTERFACE METAL/SOLUÇÃO	9
I.1.6. MODELOS DE DUPLA CAMADA	11
Modelo de Helmholtz	11
Modelo de Gouy-Chapman	12
Modelo de Stern	13
Modelo de Grahame	14
I.1.7. TRANSPORTE DE MASSA	16
I.1.7.1. Transporte por difusão	17
I.1.7.2. Transporte por convecção e difusão	19
I.1.7.3. Transporte limitado por corrente	20
I.1.8. VOLTAMETRIA E TRANSIENTES DE CORRENTE	20
I.2. MODELOS DE NUCLEAÇÃO	22
I.2.1. MODELO DE SCHARIFKER E HILLS	23
I.3. RUGOSIDADE E LEIS DE INVARIÂNCIA	28
I.3.1. DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL	30
I.3.2. INVARIÂNCIA POR ESCALA	31
I.3.2.1. Invariância por Escala Normal	33
I.3.2.2. Invariância por Escala Anômala	36
I.4. MODELOS DE CRESCIMENTO	38
PARTE II - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DE ESCALA	40
II.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	42
II.2. LIMITAÇÕES DA TÉCNICA DE AFM	46
II.2.1. RESOLUÇÃO DA IMAGEM	47
II.2.2. NÃO LINEARIDADE DO SCANNER	50
II.2.3. INCLINAÇÃO DA AMOSTRA	52
II.2.4. RUÍDO ELETRÔNICO	52
II.2.5. MODO DE VARREDURA	52

II.2.6. OUTROS FATORES	53
II.3. TRATAMENTO DAS IMAGENS	53
II.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS	54
II.4.1. DISTRIBUIÇÃO DOS ÂNGULOS DE ABERTURA	55
II.4.2. QUALIDADE DA GAUSSIANA.....	56
II.5. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ESCALA	58
II.5.1. CÁLCULO BIDIMENSIONAL DA LARGURA DE INTERFACE (MÉTODO W_{2D})	58
II.5.2. CÁLCULO UNIDIMENSIONAL DA LARGURA DE INTERFACE (MÉTODO W_{1D})	59
II.5.3. CÁLCULO UNIDIMENSIONAL DA FUNÇÃO CORRELAÇÃO DIFERENÇA DE ALTURA (MÉTODO K_{1D}).....	60
II.5.4. MÉTODO VARIACIONAL UNIDIMENSIONAL (MÉTODO V_{1D}).....	61
II.5.5. SENSIBILIDADE DAS FUNÇÕES ESTATÍSTICAS	64
II.5.5.1. Efeito da inclinação	65
II.5.5.2. Efeito da direção de análise	66
II.5.5.3. Efeito da resolução.....	68
PARTE III – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	72
III.1. ELETRODEPOSIÇÃO	72
III.1.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	72
III.1.2.1. MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO.....	73
III.1.3. ELETRÓLITOS	74
III.1.4. ARRANJO EXPERIMENTAL	75
III.1.5. VOLTAMETRIA.....	76
III.1.6. MÉTODO DE DEPOSIÇÃO	77
III.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	78
PARTE IV - RESULTADOS	84
IV.1. VOLTAMETRIA	84
IV.2. DEPOSIÇÃO E NUCLEAÇÃO	87
IV.3. CINÉTICA DE CRESCIMENTO	90
IV.4. SELEÇÃO DE IMAGENS.....	94
IV.5. FIDELIDADE DAS IMAGENS	100
IV.6. AJUSTE LINEAR vs. AJUSTE QUADRÁTICO	102
IV.7. FUNÇÕES ESTATÍSTICAS - SÉRIE A	102
IV.8. FUNÇÕES ESTATÍSTICAS - SÉRIE B	102
IV.9. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ESCALA	111
IV.9.1. Coeficiente de Hurst.....	111

IV.9.2. Coeficientes dinâmicos: β , β_{loc} , z e α	112
IV.9.3. Tabelas de coeficientes	117
PARTE V - CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
V.1. CONCLUSÃO	124
V.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

INTRODUÇÃO

A eletrodeposição direta de filmes fechados, compactos e ultrafinos de Cu em substratos de silício não é tarefa simples. O processo de nucleação de Cu em Si favorece o crescimento tridimensional do depósito, resultando em filmes com um grau de rugosidade inaceitável em aplicações tecnológicas. Por outro lado, ligas ricas em Cu, de excelente qualidade, foram obtidas a partir de um banho orgânico à base de sulfatos de cobre, cobalto e citrato de sódio. Portanto, eis aqui a motivação inicial deste trabalho: investigar a qualidade de ligas ricas em cobre, eletrodepositadas a partir de um eletrólito orgânico a base de citrato, visando a obtenção de filmes fechados, compactos e de baixa rugosidade. O sistema binário de nossa escolha foi CuCo. A qualidade dos depósitos e seu grau de rugosidade foram examinados por microscopia de força atômica. A evolução da rugosidade foi analisada sob a ótica da teoria de invariância por escala e os resultados comparados com o processo de nucleação, usando o modelo de Scharifker e Hills.

PARTE I – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

I.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

A eletrodeposição de metais em substratos semicondutores de silício tornou-se recentemente um tópico bastante investigado devido ao interesse declarado da indústria de semicondutores por esse novo processo de metalização. As vantagens do processo de eletrodeposição frente a técnicas de deposição em vácuo residem:

- na simplicidade de operação que, realizada em condições ambientes, a torna uma técnica barata;
- na possibilidade de manipulação da estrutura do depósito via alterações em parâmetros de deposição como composição do eletrólito e potencial aplicado.

A origem da eletrodeposição se confunde com a da eletroquímica. Sua descoberta deu-se quando uma barra de zinco imersa em uma solução contendo sulfato de cobre, após um intervalo de tempo, ficou revestida por um filme de cobre. Este fato é devido à solução conter íons de cobre (Cu^{2+}) que ao receber, na superfície da placa, os elétrons do átomo de zinco (redução) passam ao estado neutro dando origem ao depósito.

Historicamente, a primeira deposição de cobre ocorreu em 1810. Posteriormente metais fundidos foram recobertos com cobre, patentes de produção para revestimentos com filmes de cobre foram requeridas e trabalhos visando fins comerciais foram realizados utilizando várias soluções [1, 2, 3, 4].

A deposição de filmes metálicos em substratos semicondutores começou a despontar nas décadas de 80 e 90 [5, 6], onde o principal incentivo surgiu da indústria microeletrônica, devido à necessidade de se desenvolver métodos de fabricação de interconexões em larga escala e com técnica barata. Na década de 90 surge um novo impulso na área com a descoberta do fenômeno da magnetorresistência gigante (GMR), que é a base atual dos processos de reprodução em mídia magnética: em dispositivos fabricados sobre substratos semicondutores a corrente sensora fica confinada exclusivamente no volume do dispositivo, o que gera um maior efeito magnetorresistivo com um menor número de camadas.

I.1.1. REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Existem diversas reações na natureza onde ocorre a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Sendo os elétrons partículas com carga elétrica, torna-se então possível a interconversão de energia química em energia elétrica e vice-versa. A área que estuda os processos de conversão e transformação ou reação química e a energia elétrica é a eletroquímica.

Os processos que envolvem reações químicas através da transferência de cargas entre duas fases são tratados por semi-reações eletroquímicas, que são classificadas de oxidação ou de redução, da seguinte maneira:

- semi-reação de oxidação da espécie R :



- semi-reação de redução da espécie O :



O conjunto destas semi-reações forma a seguinte reação eletroquímica de oxi-redução:



onde n é o número de elétrons envolvidos nas reações.

Estes processos são denominados processos faradaicos e são regidos pela lei de Faraday. Já os processos de reações que não envolvem troca de elétrons são denominados de processos não-faradaicos.

As reações eletroquímicas são representadas por um potencial padrão (E^0) que é determinado em relação à reação de redução do hidrogênio ($H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$). Este potencial é definido como potencial zero, ou seja, Potencial de Referência.

I.1.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA

Na célula eletroquímica, as semi-reações de oxidação e redução ocorrem de forma heterogênea, ou seja, cada semi-reação tem lugar na interface sólido-líquido de eletrodos distintos.

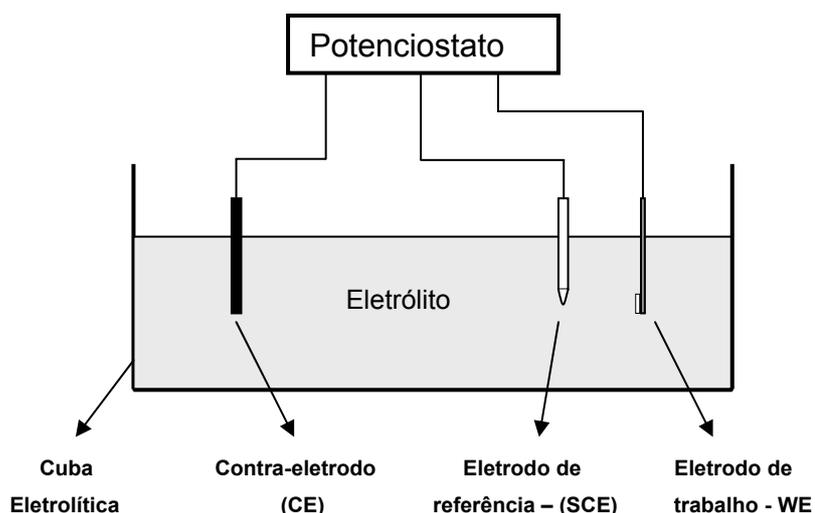


Figura I.1: Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica.

No chamado eletrodo de trabalho (WE – Working Electrode) ocorre a reação de interesse, podendo ser uma semi-reação de oxidação ou de redução. O eletrodo pode ser condutor (metal), semicondutor ou até mesmo orgânico (exemplo, polímeros). Na eletrodeposição os eletrodos de trabalho são os próprios substratos. Após ser selecionada a reação (oxidação ou redução), um potencial é estabelecido entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (CE) para ser depositado o material de interesse.

O contra-eletrodo, por sua vez, consiste de um material inerte na faixa de potencial utilizada (platina, neste trabalho) e deve possuir como principal característica uma área grande a fim de não se constituir em um fator limitante na reação geral de oxi-redução.

O potencial do WE é medido em relação a um eletrodo de referência (RE – Reference Electrode), posicionado nas proximidades do WE. O eletrodo de referência deve se caracterizar por manter seu potencial padrão inalterado durante todo o processo eletroquímico. Por definição o eletrodo padrão de hidrogênio

(Standard Hydrogen Electrode – SHE ou Normal Hydrogen Electrode – NHE) possui potencial zero, em qualquer temperatura e é chamado de eletrodo de referência primário. Devido a dificuldades na preparação e conservação de eletrodos de hidrogênio, eletrodos padrões de referência secundários são largamente empregados, sendo mais comuns os eletrodos de calomelano saturado (Saturated Calomel Electrode – SCE). Este eletrodo, que consiste de mercúrio em contato com cloreto mercurioso, $Hg_2Cl_2(s)/KCl(aq)$, apresenta a seguinte reação de equilíbrio:



O potencial medido com esse eletrodo é de $0,242 \text{ mV vs. SHE}$.

No caso em que todas as condições acima descritas sejam observadas, pode-se então atribuir qualquer alteração no comportamento do sistema ao eletrodo de trabalho.

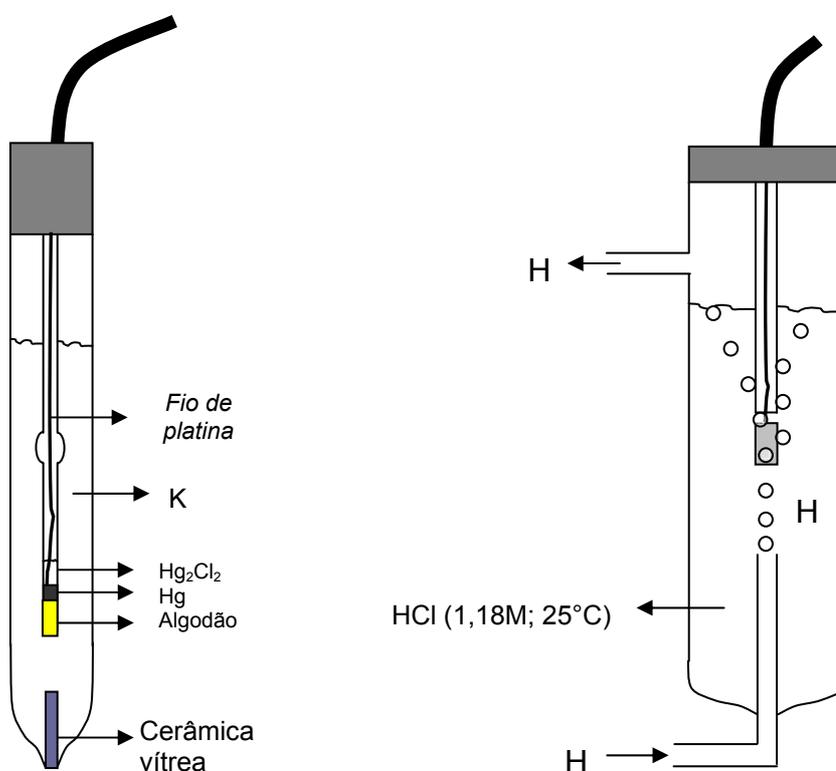


Figura I.2: Figura do eletrodo de referência e padrão.

I.1.3. INTERFACE METAL/SEMICONDUTOR

Uma junção formada por dois materiais diferentes intrinsecamente é denominada de heterojunção. Nesse caso o diagrama de energia exibe uma descontinuidade na interface dos dois materiais. O comportamento de um material em uma heterojunção depende de sua função trabalho, que é a mínima energia necessária para que um elétron vença as forças de atração internas e atravesse a superfície desse material.

Na Figura I.3 vê-se que a função trabalho para um metal é dada por

$$E_0 - E_F = e\phi_m, \quad (1.2)$$

onde E_0 é a energia do elétron no vácuo, E_F é a energia de Fermi e ϕ_m o potencial elétrico do metal. Já para o semicondutor, a função trabalho também é $E_0 - E_F = e\phi_s$ mas não é a energia mínima necessária para arrancar o elétron do semicondutor pois não existem elétrons no nível de Fermi. Como os elétrons de mais alta energia estão na banda de condução, a energia necessária para removê-los é

$$E_0 - E_c \equiv e\chi, \quad (1.3)$$

onde $e\chi$ é chamada de afinidade eletrônica. Nota-se, ainda, na Figura I.3 que o nível de energia E_0 de um elétron no vácuo é o mesmo, quer ele tenha sido removido do metal ou do semicondutor. Assim, quando os dois materiais estão separados, seus níveis de Fermi têm posições relativas diferentes que dependem exclusivamente de suas funções trabalho.

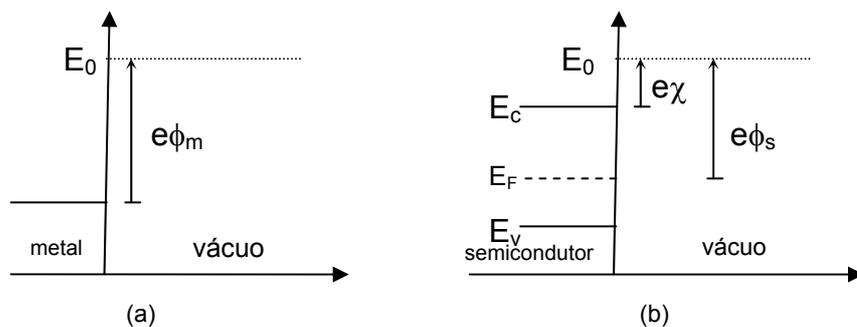


Figura I.3: Ilustração das funções trabalho nos diagramas de energia de: (a) um metal e; (b) um semicondutor.

Em um contato entre metal e semiconductor forma-se uma junção semelhante à junção p-n, que é caracterizada por ser retificadora de corrente. Nessa junção ocorre uma transferência de cargas de um lado para o outro, onde essa transferência tende a igualar os níveis de Fermi e cria camadas de cargas nos dois lados da junção, resultando em uma barreira de potencial denominada barreira Schottky.

A Figura I.4 mostra a junção de um metal com um semiconductor tipo-n de função trabalho menor, ou seja, com $\phi_s < \phi_m$. Se $e\phi_m$ é a energia necessária para arrancar um elétron do metal e $-e\chi$ a energia para introduzi-lo no semiconductor, então a altura da barreira de energia que um elétron precisa vencer para passar do metal para o semiconductor é $e\phi_B = e(\phi_m - \chi)$. Fazendo uma análise das Figuras I.3 e I.4, vê-se que a diferença de energia entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução é $e(\phi_m - \phi_s)$, que caracteriza o potencial de contato entre o metal e o semiconductor em equilíbrio, $\phi_m - \phi_s = V_0$. Este potencial impede a passagem de elétrons do semiconductor para o metal e, pode ser reduzido ou aumentado com a aplicação de uma tensão externa com polarização direta ou reversa, respectivamente.

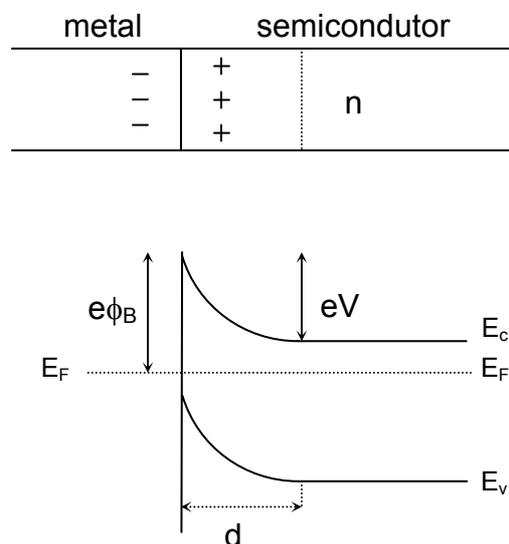


Figura I.4: Diagrama de energia de interface metal-semiconductor em equilíbrio. Semiconductor tipo-n com $\phi_s < \phi_m$.

É importante ressaltar que no caso de contato metal-semiconductor tipo-n com $\phi_s > \phi_m$ o potencial de contato é negativo e não há formação de barreira de potencial.

A resistência deste tipo de contato não depende do sentido da corrente e, por isso, são chamados de contatos ôhmicos.

I.1.4. INTERFACE SEMICONDUTOR/SOLUÇÃO

Os aspectos termodinâmicos e cinéticos da deposição de metais em semicondutores a tornam diferente da deposição em metais, pois a primeira depende da posição energética dos estados aceitadores na solução em relação às bandas de energia do semicondutor. Em semicondutores, o processo de deposição pode ocorrer via banda de condução, banda de valência ou via estados de superfície, como mostra a Figura I.5 [7]

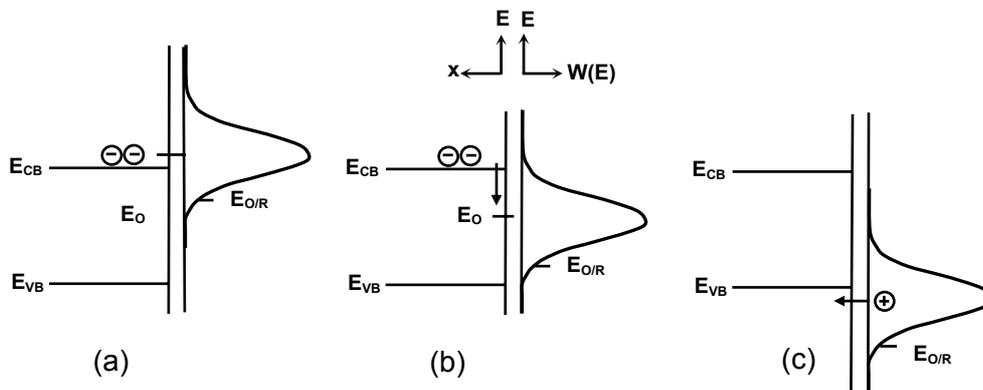


Figura I.5: Diagrama de energia mostrando os mecanismos para eletrodeposição sobre superfícies semicondutoras por (a) banda de condução, (b) estados de superfície e (c) banda de valência.

Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução contendo um par redox, a transferência de elétrons ocorre entre as espécies das fases sólida e solução até que o potencial eletroquímico das duas fases seja igual. Quando o equilíbrio é estabelecido o semicondutor terá ganho uma quantidade de carga positiva ou negativa. Essa carga localiza-se em uma região próxima da superfície do sólido e cria um campo elétrico no interior do semicondutor. Essa região é conhecida como camada de carga espacial e tem uma espessura típica entre 2 e 500 *nm*, dependendo da condutividade do sólido.

Para descrever a distribuição de carga dentro do semicondutor, as bandas do semicondutor são idealizadas como encurvadas. Isso implica em um excesso de

carga negativa na superfície se as bandas estão encurvadas para baixo, ou um excesso de buracos positivos na superfície se elas estiverem encurvadas para cima, como mostra a Figura I.6 [8].

Quando um potencial é aplicado em um semicondutor, a energia das bandas de condução e valência, no volume do semicondutor, podem mudar. Em consequência, a curva estendida da banda no sólido pode ser mudada e portadores de carga acumularão ou serão removidos da camada de carga espacial, permitindo que a eletrólise ocorra na interface semicondutor/solução. A aplicação de um potencial negativo em um semicondutor tipo-n incentivará o acúmulo de portadores de carga na superfície do eletrodo e pode ocorrer a redução das espécies na solução. Ao contrário, a aplicação de um potencial positivo, removerá portadores de carga e os processos de oxidação são realçados. Para um semicondutor tipo-p, potenciais negativos esvaziarão a camada de carga espacial de portadores de carga (buracos) enquanto potenciais positivos conduzirão ao acúmulo deles.

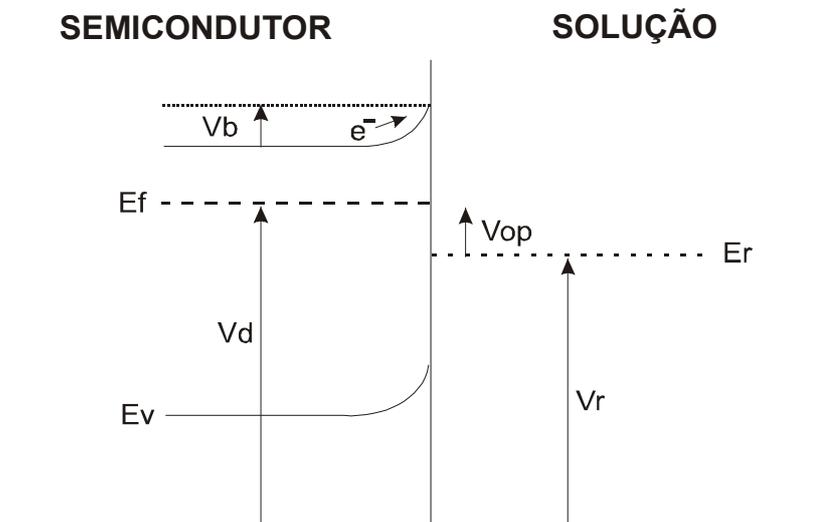


Figura I.6: Diagrama de bandas de energia de um semicondutor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica com um potencial externo aplicado. V_d é o potencial de deposição aplicado, V_r o potencial redox, V_{op} o sobrepotencial, V_b o potencial elétrico devido à curvatura das bandas, E_r a energia de redução do eletrólito.

I.1.5. INTERFACE METAL/SOLUÇÃO

O processo de eletrodeposição ocorre numa região muito fina onde existe um campo elétrico alto (10^6 - 10^7 V/cm). A característica básica do processo de

eletrodeposição é que ele ocorre nessa região, denominada interface metal-solução, que possui um campo elétrico alto que pode ser controlado por uma fonte de corrente externa.

A formação da interface metal-solução dá-se da seguinte maneira: se um metal M é imerso em uma solução aquosa contendo um sal MA, ambas as fases, metal e solução iônica, contêm íons M^+ . Na interface metal-solução haverá uma troca de íons M^+ entre as duas fases, como mostra a Figura I.7.

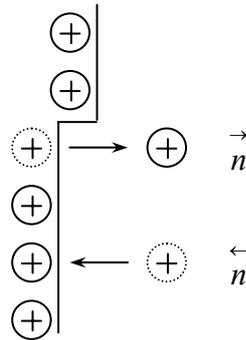


Figura I.7: Formação da interface metal-solução; estado de equilíbrio: $\vec{n} = \overleftarrow{n}$.

Alguns íons M^+ partem do metal para a solução e vice-versa. Se o fluxo de íons M^+ do metal para a solução for maior que da solução para o metal, então se formará um excesso de carga (elétrons) no metal e este terá uma carga negativa q_m^- (carga no metal por unidade de área). Em resposta haverá um rearranjo de cargas na interface no lado da solução, ou seja, íons M^+ serão atraídos enquanto que íons A^- serão repelidos, resultando em um excesso de íons M^+ na solução nas vizinhanças da interface do metal. O excesso de carga de espécies iônicas i na interface é dado por:

$$\Delta n_i = n_i - n_i^b, \quad (1.4)$$

onde, n_i = n° de espécies/cm² na interface e; n_i^b = n° de espécies/cm² na solução.

Nesse caso, o lado da interface da solução adquire uma carga igual e oposta ao do metal q_s^+ (carga por unidade de área na interface do lado da solução). No equilíbrio a região da interface é neutra, ou seja, $q_m = -q_s$.

A seguir é mostrado como esses excessos de carga são distribuídos na interface metal-solução, através de alguns modelos propostos.

I.1.6. MODELOS DE DUPLA CAMADA

Modelo de Helmholtz

O contato entre um eletrodo sólido e um eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface.

Uma descrição teórica da estrutura metal/solução foi proposta por Helmholtz [9]. Segundo ele, as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, que é determinada pelas esferas de íons hidratados. A distância do centro desta esfera ao eletrodo (X_H) origina o Plano de Helmholtz (*Helmholtz Plane - HP*).

Assim, a interface metal/solução consiste de duas camadas iguais de cargas opostas. Essas camadas carregadas são conhecidas como Dupla Camada de Helmholtz e é equivalente a um capacitor de placas paralelas (Figuras I.8 e I.9).

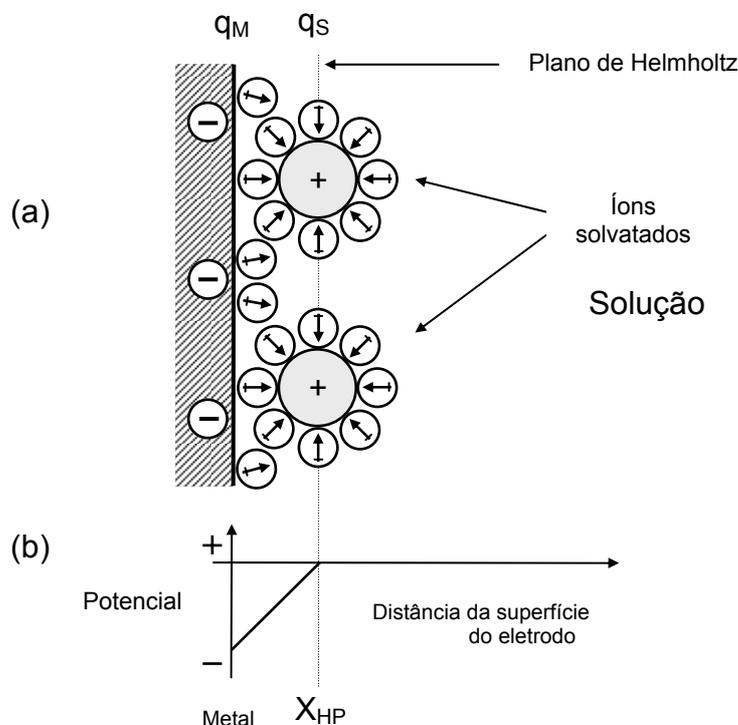


Figura I.8: (a) modelo de Helmholtz para a dupla camada onde: q_M , é a densidade de carga em excesso no metal e q_S , a densidade de carga em excesso na solução; (b) variação do potencial elétrico na solução em função da distância ao eletrodo.

A capacitância por área de um capacitor de placas paralelas é definido como:

$$c = \frac{\varepsilon}{4\pi d}, \quad (1.5)$$

onde ε é a constante dielétrica do material entre as placas e d é a distância entre as placas. O modelo de Helmholtz prediz que para valores constantes de ε e d a capacitância independe do potencial, o que não condiz com a realidade dos experimentos.

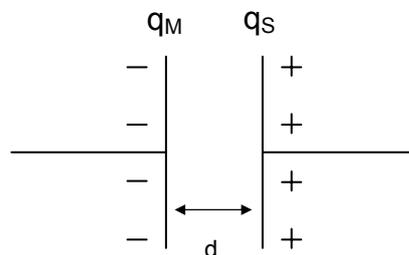


Figura I.9: Equivalente elétrico da dupla camada de Helmholtz: um capacitor de placas paralelas.

Modelo de Gouy-Chapman

Então um novo modelo foi proposto, independentemente, por Gouy [10] e Chapman [11]. Eles consideraram a possibilidade de as cargas estarem distribuídas de maneira difusa na região da solução próxima do eletrodo, assumindo uma distribuição estatística destas cargas dependente do potencial. Assumiram que os íons podem ser considerados como cargas pontuais e que a distribuição obedece à lei de Boltzmann (Figura I.10a).

A capacitância total, para este modelo, depende da distribuição do potencial na dupla camada, ou seja, $C=f(\Psi_{(x)})$ (Figuras I.10b e I.10c). Experimentalmente, para soluções muito diluídas e potenciais baixos o modelo de Gouy-Chapman funcionou. Já para soluções concentradas e potenciais altos o modelo está em desacordo com os dados experimentais.

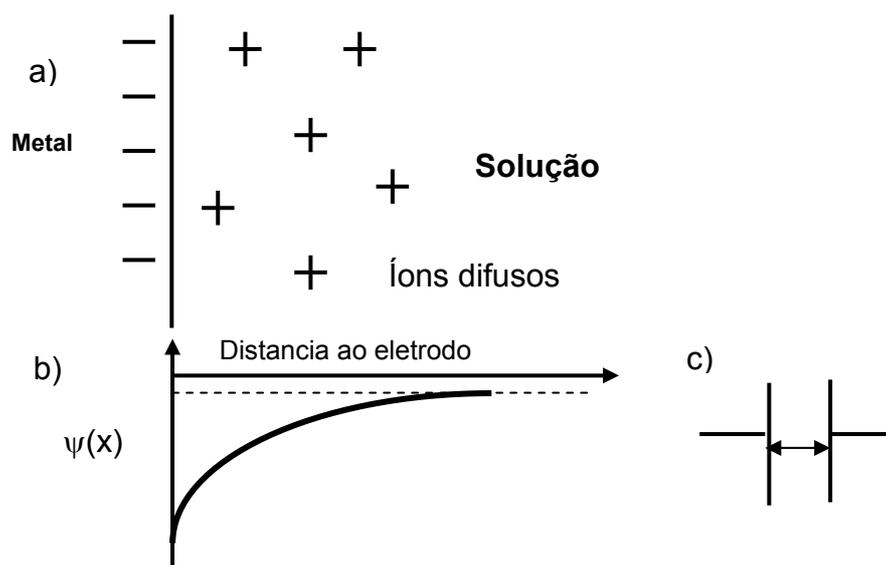


Figura I.10: Modelo de Gouy-Chapman: (a) O modelo; (b) Variação do potencial com a distância do eletrodo; (c) capacitor equivalente.

Modelo de Stern

O modelo de Stern [12] é uma combinação da dupla camada de Helmholtz e da camada difusa de Gouy-Chapman. De acordo com esse modelo, alguns íons estão fixos em um plano muito próximo do eletrodo (q_H) e outros estão distribuídos estatisticamente na solução (carga de Gouy-Chapman, q_{GC}). Então, a dupla camada está dividida em duas regiões: a dupla camada difusa e a dupla camada compacta, ou seja,

$$q_{\text{solução}} = q_H + q_{GC}. \quad (I.6)$$

A dupla camada compacta estende-se do eletrodo até as cargas fixas ($X=X_H$) e a dupla camada difusa a partir de X_H em direção ao volume da solução (Figura I.11).

Neste modelo, os íons não podem aproximar-se do eletrodo mais que o plano de Helmholtz. Este postulado elimina a aproximação de carga pontual da teoria de Gouy-Chapman. A separação da interface em duas regiões é equivalente à separação da capacitância total devido a duas contribuições: capacitância de

Helmholtz, C_H e de Gouy-Chapman, C_{GC} . Assim, segundo Stern, a capacitância total é equivalente a dois capacitores em série, ou seja,

$$C = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1}. \quad (1.7)$$

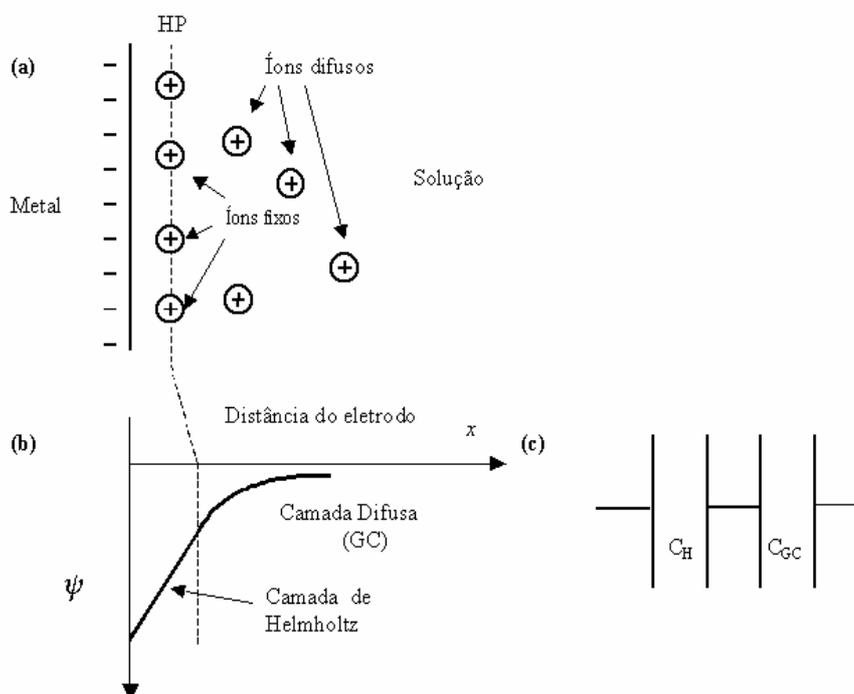


Figura I.11: Modelo de Stern: (a) O modelo; (b) Variação do potencial com a distância do eletrodo; (c) capacitor equivalente

Modelo de Grahame

De acordo com as teorias de Gouy-Chapman e Stern, todos os eletrólitos univalentes teriam o mesmo comportamento. No entanto, isso não era observado experimentalmente. Soluções de diferentes eletrólitos (por exemplo, NaCl, NaBr, NaI, KI) mostraram comportamentos específicos das espécies. Para interpretar esses comportamentos específicos, Grahame [13] propôs um novo modelo de interface: o modelo da tripla camada. A idéia básica na interpretação do comportamento específico dos íons é que ânions, quando atraídos na interface,

podem tornar-se desidratados e então juntar-se ao eletrodo. Cada ânion passa desse para um grau diferente. Essa diferença no grau de desidratação e a diferença no tamanho dos íons resulta no comportamento específico dos ânions. Os íons que são parcialmente ou totalmente desidratados estão em contato com o eletrodo.

Grahame modificou o modelo de Stern pela introdução do plano de Helmholtz interno (inner Helmholtz plane-IHP), que está localizado a uma distância X_1 do eletrodo (Figura I.12).

O plano de Helmholtz interno é formado pelos centros dos íons adsorvidos parcialmente ou totalmente desidratados. O plano formado pelos centros dos íons totalmente hidratados é chamado de plano de Helmholtz externo (outer Helmholtz plane-OHP), onde estes íons não podem aproximar-se do eletrodo mais do que a distância X_2 . O modelo de Grahame difere dos anteriores devido aos dois planos, pois somente um plano foi postulado por Stern e Helmholtz. Uma comparação dos dados teóricos e experimentais, mostram que este modelo apresenta um melhoria em relação aos anteriores.

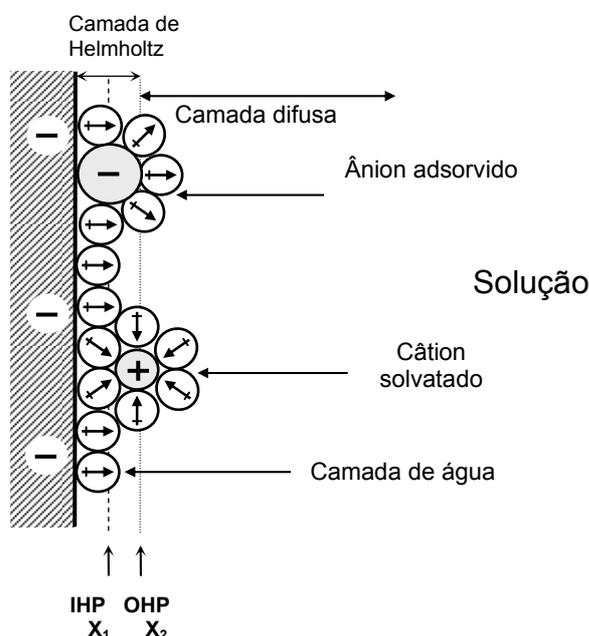


Figura I.12: Modelo da tripla camada (Grahame): IHP - plano de Helmholtz interno; OHP - plano de Helmholtz externo

O efeito da orientação dos dipolos de água sobre o eletrodo e sobre as propriedades da interface foi estudado por Macdonald [14], Mott e Watts-Tobin [15] e

Bockris *et al.* [16]. Este último fez uma modificação no modelo de Grahame considerando a adsorção dos íons completamente hidratados no eletrodo com a camada de dipolo de água presente [17].

I.1.7. TRANSPORTE DE MASSA

O processo de redução eletroquímica de M^+ para M^0 , ou seja, $M^+ + e^- \rightarrow M^0$, pode ser compreendido através do movimento de M^+ através da solução até um ponto entre 10-20 Å da superfície do eletrodo, onde a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução induz a transferência de elétrons (por tunelamento) do eletrodo para M^+ . Fora dessa região o material pode ser transportado por difusão e/ou convecção.

Normalmente são obtidas informações sobre as reações no eletrodo através de determinação da corrente em função do potencial. Previsões teóricas são obtidas através da equação de corrente-sobrepotencial ($i-\eta$):

$$i = i_0 \left[\frac{C_{M^0}(0,t)}{C_{M^0}^b} e^{(1-\alpha)zf\eta} - \frac{C_{M^+}(0,t)}{C_{M^+}^b} e^{-\alpha zf\eta} \right]; \quad (1.8)$$

onde:

i_0 é a corrente de troca;

z é o número de elétrons envolvidos na reação;

$$f = \frac{F}{RT} \text{ e } \alpha=0 \text{ a } 1.$$

$\frac{C_{M^0}(0,t)}{C_{M^0}^b}$ e $\frac{C_{M^+}(0,t)}{C_{M^+}^b}$ é a razão da concentração de M^0 (M^+) no eletrodo pela concentração de M^0 (M^+) no volume.

O primeiro termo da equação descreve a componente catódica da corrente total em qualquer potencial enquanto, o segundo termo, fornece a contribuição anódica.

A relação de corrente-sobrepotencial de Butler-Volmer para o caso de processos lentos de transferência de carga, ou seja, $\frac{C(0,t)}{C^b} \rightarrow 1$, é dada por:

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha)zf\eta} - e^{-\alpha zf\eta} \right]. \quad (1.9)$$

Nesse caso a taxa de reação no eletrodo é determinada pelo sobrepotencial de transferência de carga (η_{ct}). Esta relação possui um limite quando a taxa de reação é limitada por transporte ao eletrodo. Uma relação geral de corrente-potencial é mostrada na Figura I.13.

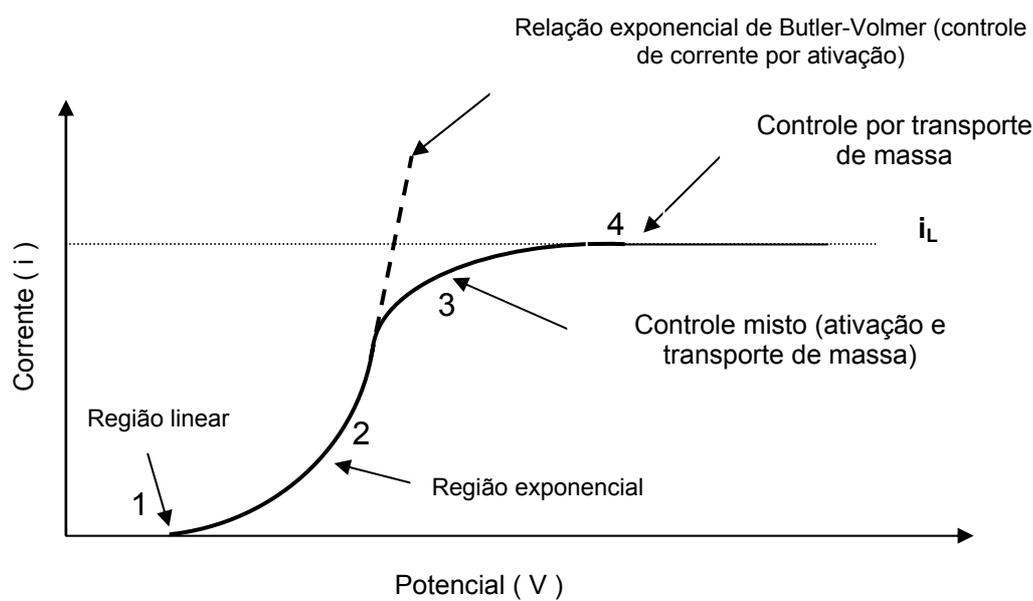


Figura I.13: Regiões na relação geral corrente-potencial: 1-linear; 2-exponencial; 3-controle misto; 4-região de densidade de corrente limite.

I.1.7.1. Transporte por difusão

Inicialmente, em um tempo t_0 , a concentração da solução é homogênea para qualquer distância x do eletrodo. Então, pode-se dizer, rigorosamente, que a concentração da solução é homogênea sobre o plano de Helmholtz externo, ou seja, em $x = x_{OHP}$.

Quando um potencial constante é aplicado, com a reação de redução ocorrendo no eletrodo, o reagente M^+ é consumido pelo eletrodo e, por consequência, a concentração na interface decresce. Conclui-se então, que a concentração do reagente M^+ é uma função da distância do eletrodo e do tempo, ou seja, $C_{M^+} = f(x, t)$. Consequentemente a concentração do produto M^0 cresce com o tempo.

O cálculo do perfil da concentração das espécies a serem reduzidas na superfície do eletrodo envolve a solução da equação diferencial da Lei de Fick:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{M^+}(x,t) = D_{M^+} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_{M^+}(x,t). \quad (I.10)$$

Weber (1879) e Sand (1901) resolveram esta equação, tomando as seguintes condições de contorno:

- a) $C_{M^+}(x,0) = C_{M^+}^b$, concentração na superfície em $t=0$ é igual à do volume;
- b) $\lim_{x \rightarrow \infty} C_{M^+} = C_{M^+}^b$ e;
- c) $C_{M^+}(0,t) = 0$ para $t > 0$, ou seja, todo M^+ é consumido na superfície do eletrodo ao aplicar um potencial. Como solução obtiveram

$$C_{M^+}(x,t) = C_{M^+}^b \operatorname{erf} \left[\frac{x}{\sqrt{2(D_{M^+}t)}} \right]. \quad (I.11)$$

A Figura I.14 mostra a variação do reagente M^+ em função da distância ao eletrodo para diferentes tempos.

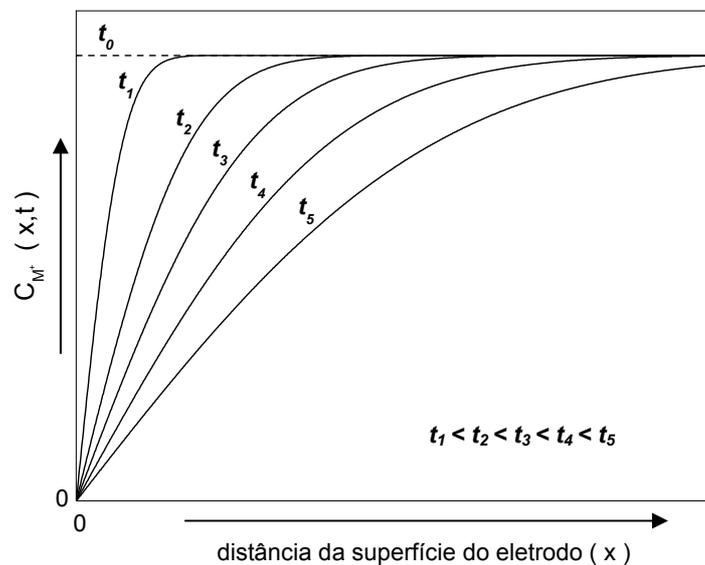


Figura I.14: Crescimento da espessura da camada de difusão em função do tempo

A variação da concentração do reagente M^+ no eletrodo ($x=0$) é dada pela equação:

$$C_{M^+}(0,t) = C^b - \frac{2J\sqrt{t}}{zF\sqrt{\pi D_{M^+}}} \quad (1.12)$$

onde D_{M^+} é o coeficiente de difusão de espécies M^+ .

Modelo de Nernst da camada de difusão

Nernst assumiu que M^+ possui uma concentração no volume $C_{M^+}^b$ acima de uma distância δ (estacionária) da superfície do eletrodo e, que essa concentração cai linearmente a zero no eletrodo ($x=0$), negligenciando o efeito da dupla camada. Segundo ele, o gradiente de concentração no eletrodo é dado por

$$\left(\frac{\partial C_{M^+}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_{M^+}^b - C_{M^+}(0,t)}{\delta} \quad (1.13)$$

e a taxa de reação (densidade de corrente) é dada por

$$J = zFD_{M^+} \frac{(C_{M^+}^b - C_{M^+}(0,t))}{\delta} \quad (1.14)$$

Então das equações 1.12 e 1.14, pode-se obter a espessura da camada de difusão δ com o tempo:

$$\delta = 2\sqrt{\frac{D_{M^+}t}{\pi}} \quad (1.15)$$

para polarização de gradiente constante.

1.1.7.2. Transporte por convecção e difusão

Em sistemas onde a convecção ocorre com a difusão, o material extra é trazido à superfície do eletrodo e a corrente que flui é maior que aquela observada quando ocorre apenas difusão. A espessura da camada de difusão, δ_d , é menor que

anteriormente e agora depende da taxa de convecção. O transporte ao eletrodo é dado pela convecção e difusão, mas o efeito do último é permitido devido à dependência da convecção de δ_d [18].

I.1.7.3. Transporte limitado por corrente

A partir da equação I.14 fica claro que aumentando-se o potencial do eletrodo gradualmente, a concentração $C_{M^+}(0,t)$ (concentração de M^+ na superfície) eventualmente será igual a zero, ou seja, quando o valor do gradiente de concentração for $\frac{C_{M^+}^b}{\delta}$, a densidade de corrente atinge seu valor máximo:

$$J_L = \frac{zFD_{M^+}C_{M^+}^b}{\delta}. \quad (I.16)$$

Nessas condições todo o material eletroativo transportado ao eletrodo é convertido em produto e a taxa de reação é controlada pela taxa de transporte de M^+ para o eletrodo.

I.1.8. VOLTAMETRIA E TRANSIENTES DE CORRENTE

O termo eletrodeposição corresponde ao processo de deposição eletrolítica, tradicionalmente ligado ao crescimento de filmes metálicos. No processo de eletrodeposição, os íons solvatados no meio aquoso chegam à superfície de um eletrodo através de migração ou difusão e, dependendo das condições experimentais, por convecção. No eletrodo, o íon é reduzido ou oxidado. A agregação contínua de átomos aos núcleos formados resulta em depósitos com propriedades estruturais e morfológicas dependentes dos parâmetros de deposição (por exemplo, eletrólito, potencial aplicado, pH). A alteração do dinamismo do sistema fora do equilíbrio é de fundamental importância para aplicações tecnológicas e interessante para a descrição teórica.

Para realizar a eletrodeposição, o equipamento necessário, além dos eletrodos, da cuba e do eletrólito, é apenas uma fonte de corrente ou de tensão,

acoplada a um gerador de ondas no caso de deposições com potencial ou corrente variável. Essa fonte, conhecida comumente por potenciostato, é projetada para aplicar uma corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo com uma intensidade tal que a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência seja controlada pelo equipamento. O potencial de redução de um íon (neste trabalho Cu^{2+} e/ou Co^{2+}) é determinado através de uma varredura de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência. Através desta varredura de potencial obtém-se uma curva de densidade de corrente *versus* potencial aplicado, que é conhecida como voltamograma ou curva de polarização (Figura I.15).

Na eletrodeposição pode-se variar a forma com a qual é controlada a corrente elétrica aplicada ao sistema de deposição. As mais comuns são a deposição potenciostática, a galvanostática e a pulsada.

A deposição potenciostática consiste em manter o potencial entre o eletrodo de trabalho e de referência constante durante a deposição. A espessura do filme é determinada pelo tempo de deposição, ou seja, o intervalo de tempo no qual o sobrepotencial é aplicado. O controle sobre as propriedades morfológicas do filme, como tamanho de grão e porosidade, é obtido com a alteração do valor do sobrepotencial ao qual o eletrodo está sujeito. Através da curva de densidade de corrente *versus* tempo, denominada “transiente de corrente” (Figura I.16) é possível obter informações sobre a eletrodeposição de um filme, como por exemplo, a sua carga nominal.

Na deposição galvanostática a corrente é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, ou seja, a corrente que flui pela célula eletroquímica é mantida constante. A espessura do filme também é controlada pelo tempo de deposição. Sua vantagem é que o filme tende a ficar uniforme, uma vez que a taxa de deposição é constante, pois esta é diretamente proporcional à corrente que flui na célula.

Já no método pulsado, a deposição ocorre através de pulsos de tensão (corrente) e tempo de duração controlado entre os eletrodos de trabalho e de referência ou eletrodo de trabalho e contra-eletrodo. O método pulsado é a única forma de se obter camadas com diferentes composições utilizando-se uma mesma solução. Por exemplo, a partir de um eletrólito contendo íons de Cu^{2+} e Co^{2+} , utilizados neste trabalho, é possível formar uma camada com maior concentração de

cobre (Cu^0) sobre uma outra camada que contenha maior concentração de cobalto (Co^0).

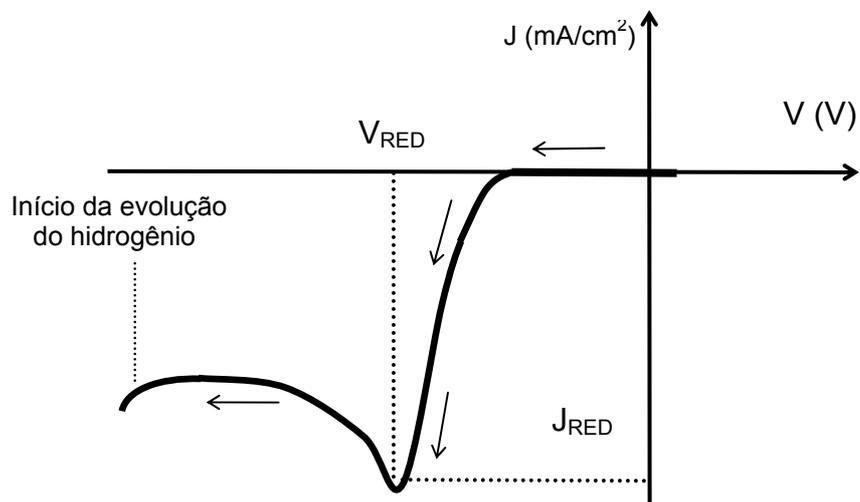


Figura I.15: Figura de um voltamograma.

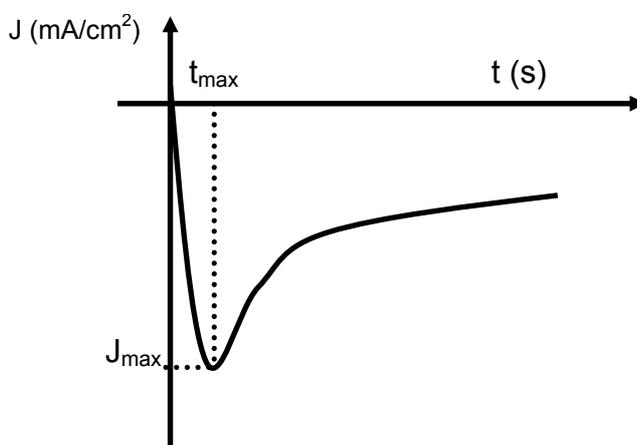


Figura I.16:- Representação de um transiente de corrente obtido pelo método potenciostático.

I.2. MODELOS DE NUCLEAÇÃO

A maioria dos modelos desenvolvidos para descrever os processos de nucleação e crescimento de filmes eletrodepositados visam a obtenção de uma expressão analítica para a descrição dos transientes de corrente (curvas densidade de corrente *versus* tempo) [19, 20, 21, 22].

I.2.1. MODELO DE SCHARIFKER E HILLS

Um modelo importante foi desenvolvido por Scharifker, Hills *et. al.* que obtiveram expressões analíticas para a nucleação instantânea e progressiva seguidas de crescimento limitado por difusão [23, 24]. As suposições desse modelo impõem algumas restrições para uma descrição geral dos mecanismos de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

O modelo de Scharifker e Hills (modelo SH) assume a existência de sítios ativos (locais onde pode ocorrer a formação de núcleos), cuja densidade de núcleos formados N pode ser descrita por,

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)], \quad (I.17)$$

onde N_{∞} é a densidade de sítios, t é o tempo de eletrodeposição e A é a taxa de nucleação. Quando os valores de t e A são grandes a variação temporal de N tende ao valor zero e o valor de $N(t)$ aproxima-se de N_{∞} . Para valores finitos de t e A o limite de N será o da sobreposição das zonas de difusão, que são provenientes do gradiente de concentração que se forma em torno de cada núcleo. Na Figura I.17 são mostradas zonas de difusão formadas em torno de núcleos formados na superfície do eletrodo e que estão em fase de crescimento.

A taxa de transferência de carga para a reação que ocorre nas eletrodeposições metálicas é suficientemente alta para favorecer o crescimento continuado de núcleos estabelecidos. Após a formação inicial destes núcleos, admitindo-se que crescem sem superposição, e sob condições de controle de transferência de carga, a densidade de corrente para um número fixo de núcleos N , formados instantaneamente na superfície do eletrodo em $t = 0$ pela aplicação de um potencial externo é dada por:

$$J_i(t) = zF\pi(2Dc)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} Nt^{\frac{1}{2}}, \quad (I.18)$$

onde zF é a carga molar da espécie depositada;

D é o coeficiente de difusão; c é a concentração em $mol.cm^{-3}$;

M é a massa molar e; ρ é a densidade.

A dependência linear de J com $t^{1/2}$ é freqüentemente observada não só para grãos de forma hemisférica, mas também para outras morfologias devido ao fato de que as zonas de difusão em torno dos núcleos avançam radialmente muito mais rapidamente que o perímetro dos mesmos. Isto faz com que o fluxo de massa tenha simetria hemisférica.

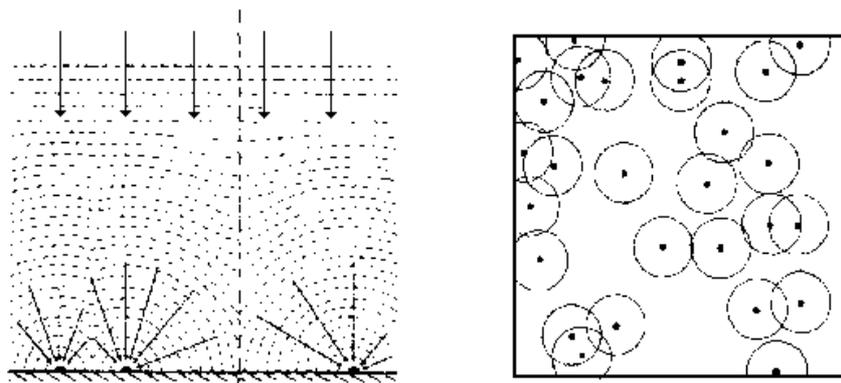


Figura I.17: (a) representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições; (b) Vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo. Os círculos representam as zonas de difusão.

Se a taxa com que os núcleos são formados na superfície não for instantânea, ou seja, no caso de nucleação progressiva, novos núcleos são formados continuamente, e a densidade de corrente será dada por,

$$J_p(t) = \frac{2zF\pi AN_\infty (2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}}{3\rho^{\frac{1}{2}}} t^{\frac{3}{2}}. \quad (I.19)$$

As expressões para densidade de corrente para os dois tipos de nucleação (I.18 e I.19) são restritas para o caso em que os núcleos crescem independentemente, o que não ocorre na realidade devido à sobreposição das zonas de difusão de vários núcleos próximos.

Em transientes obtidos experimentalmente, a densidade de corrente cresce rapidamente nos instantes iniciais devido ao crescimento da área eletroativa do eletrodo (crescimento dos núcleos). A superposição de zonas vizinhas de difusão é a responsável pela redução do aumento da densidade de corrente, levando o sistema

a um máximo. Para densidades de núcleos relativamente altas, as zonas de difusão de cada núcleo resultam em colunas que coalescem de tal forma que, para uma dada distância do eletrodo, o processo de difusão pode ser considerado unidimensional, ou seja, a frente de difusão é planar, como mostrado na Figura I.17. O fenômeno de superposição de zonas de difusão é tratado analiticamente pelo teorema de Avrami para a obtenção da densidade de corrente para nucleação múltipla em eletrodos sólidos.

Scharifker e Hills consideraram um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo e o crescimento controlado por difusão. Cada núcleo desenvolve uma zona de difusão hemisférica que cresce com uma velocidade radial de forma que as zonas de difusão começam a se sobrepor. O transporte de matéria pelos planos de difusão em direção a superfície do eletrodo pode ser expresso em termos de difusão linear para a fração da superfície do eletrodo contida no interior de perímetros circulares determinados pelas zonas de difusão (Figura I.17).

Devido ao fato dos núcleos estarem distribuídos aleatoriamente, pode-se ter superposição e a fração de área coberta por zonas de difusão, θ , pode ser obtida pelo teorema de Avrami [25],

$$\theta_i = 1 - \exp(-N\pi KDt) . \quad (I.20)$$

A conservação de massa requer que a quantidade de material introduzido nas zonas de difusão seja igual à quantidade incorporada no núcleo crescido. Então, a densidade de corrente para a condição de difusão planar em direção à superfície do eletrodo é dada por:

$$J = zFc \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \theta \quad (I.21)$$

Das equações (I.20) e (I.21), obtém-se para a nucleação instantânea:

$$J_i = zFc \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} [1 - \exp(-N\pi KDt)] \quad \text{onde} \quad K = \left(\frac{8\pi Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (I.22)$$

No entanto, se a nucleação for progressiva, então, $N(t) = AN_{\infty}t$ e, a área coberta pelas zonas de difusão será:

$$\theta_p = 1 - \exp\left(-\frac{AN_{\infty}\pi K' Dt^2}{2}\right) \quad (1.23)$$

Substituindo a equação (1.23) em (1.21), obtém-se:

$$J_p = zFc\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 - \exp\left(-\frac{AN_{\infty}\pi K' t^2}{2}\right)\right] \quad \text{onde} \quad K' = \frac{4}{3}\left(\frac{8\pi Mc}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.24)$$

que é a equação da densidade de corrente para a nucleação progressiva.

Na Figura I.18 e Figura I.19 são apresentados gráficos para a densidade de corrente para nucleação instantânea e progressiva, respectivamente. Em ambos os casos, a densidade de corrente passa por um máximo, aproximando-se do limite de densidade de corrente controlada por difusão [26].

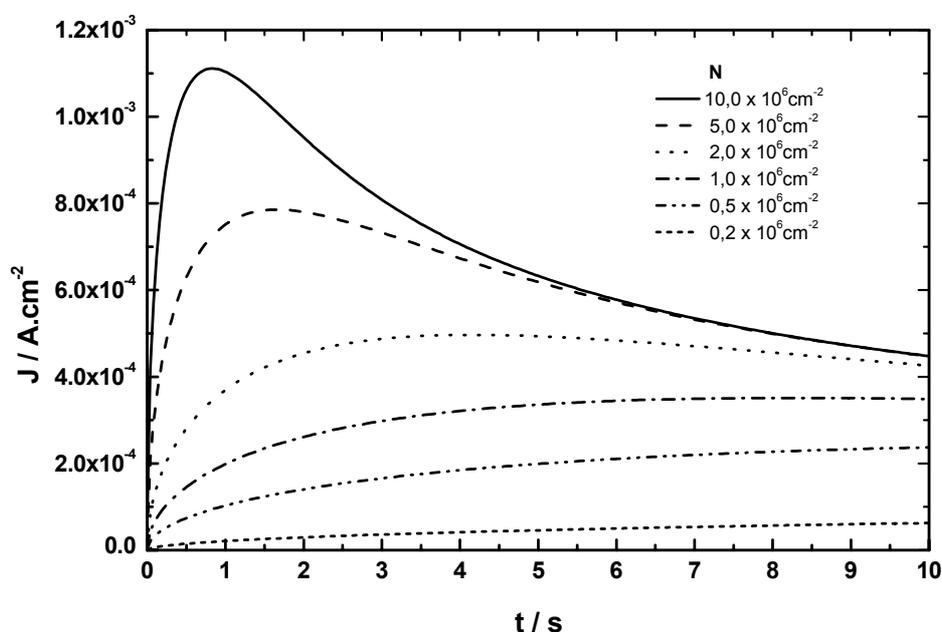


Figura I.18: Transientes de corrente calculados para nucleação instantânea com crescimento controlado por difusão, para valores de $c = 13 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e para variados valores de N .

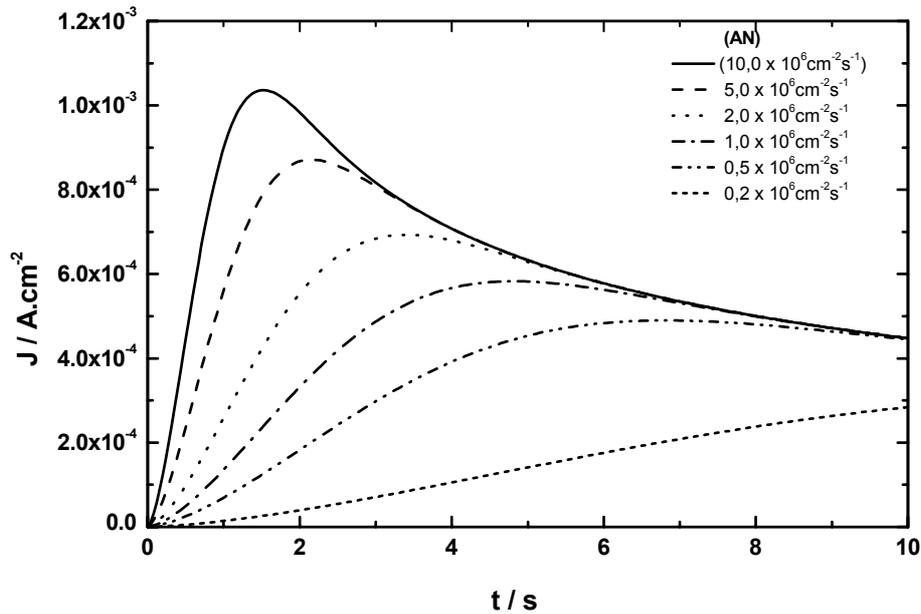


Figura I.19: Transientes de corrente calculados para nucleação instantânea com crescimento controlado por difusão, para valores de $c = 13 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e para variados valores de AN_∞ .

Para comparar os resultados teóricos com os dados experimentais, determina-se a densidade de corrente máxima J_{\max} e o tempo máximo t_{\max} , através da primeira derivada de J , em relação a t , igualando a zero. Assim, obtém-se

$$t_{\max} = \left(\frac{4,6733}{AN_\infty \pi K' D} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad J_{\max} = 0,4615 z F c D^{\frac{3}{2}} (K' AN_\infty)^{\frac{1}{4}} \quad (I.25)$$

e

$$t_{\max} = \frac{1,564}{N \pi K D} ; \quad J_{\max} = 0,6382 z F c D (KN)^{\frac{1}{2}} \quad (I.26)$$

para a nucleação progressiva e instantânea, respectivamente. Desta forma obtém-se a expressão duplamente normalizada para a nucleação instantânea

$$J^2 = 1,9542 (t')^{-1} [1 - \exp(-1,2564 t')]^2 \quad (I.27)$$

e para nucleação progressiva:

$$J'^2 = 1,2254(t')^{-1} [1 - \exp(-2,3367t'^2)]^2 \quad (1.28)$$

onde, em ambas expressões, $J' = J/J_{\max}$ e $t' = t/t_{\max}$.

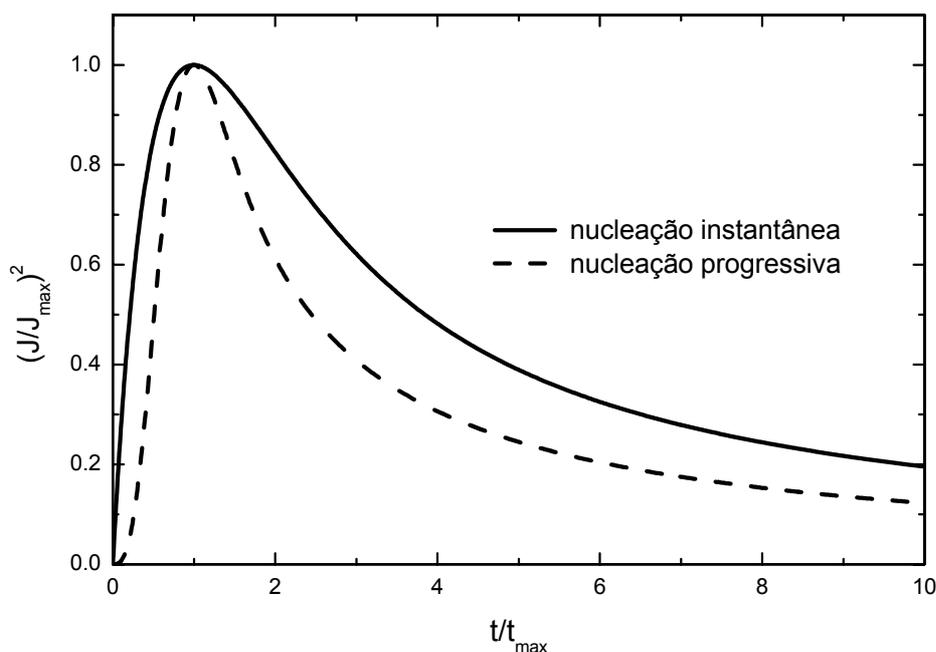


Figura I.20: Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para nucleação instantânea e progressiva.

É importante notar que estas expressões, obtidas por Scharifker e Hills, não dependem dos parâmetros de deposição ou do sistema com taxas de nucleação. Na Figura I.20 são plotadas as expressões anteriores que podem ser comparadas diretamente com os resultados experimentais.

I.3. RUGOSIDADE E LEIS DE INVARIÂNCIA

A formação de interfaces e superfícies é influenciada por um grande número de fatores e é quase impossível distinguir todos eles. A ação de leis básicas pode ser descrita em detalhes microscópicos através de modelos discretos de crescimento, determinando a morfologia e dinâmica de crescimento.

No equilíbrio termodinâmico existem três mecanismos de crescimento de depósitos em substratos planos: (1) Frank-van der Merwe (FM) ou crescimento camada a camada; (2) Volmer-Weber (VW) ou crescimento de cristalitos tridimensionais; (3) Stranski-Krastanov (SK) ou crescimento de monocamada fechada seguida pelo crescimento de cristalitos tridimensionais. Esses modelos assumem que a interface de crescimento se encontra em um estado de equilíbrio local, ou seja, os processos de transporte de massa paralelos à superfície são rápidos em comparação com o fluxo de partículas que chegam à superfície. Na maior parte das aplicações tecnológicas, no entanto, a tendência é, por um lado, aumentar as taxas de crescimento de filmes a fim de se baratear os custos de produção, e por outro, diminuir a temperatura dos substratos para evitar reações químicas indesejadas. Ou seja, na maior parte das aplicações tecnológicas as condições de crescimento de depósitos estão muito aquém do equilíbrio termodinâmico idealizado, e se aproximam mais de um limite cinético, fora do equilíbrio. Nesse limite surgem instabilidades durante o crescimento que tornam a superfície rugosa. Por outro lado, a miniaturização crescente dos dispositivos exige que o nível de rugosidade dos filmes seja o menor possível. Surge assim a necessidade de desenvolver métodos matemáticos que permitam descrever as superfícies rugosas e associar suas características morfológicas com o processo de crescimento a fim de tentar, por fim, controlar o seu grau de rugosidade.

Com a invenção da microscopia de ponta de prova, em particular, da microscopia de tunelamento (STM) e de força atômica (AFM), passamos a ter acesso direto à topografia das superfícies em crescimento. Constatou-se que os mais variados processos de crescimento (evaporação, sputtering, eletrodeposição) ou desbastamento de depósitos, cristalinos ou amorfos, dão origem a superfícies rugosas qualitativamente similares, o que sugere que as características morfológicas são conseqüências de alguns poucos mecanismos universais embutidos em cada processo de crescimento.

Dentre os vários enfoques que surgiram para tentar descrever a rugosidade superficial destaca-se a teoria de invariância por escala (*Scaling*), introduzida por Family e Vicsek [27]. Baseada no conceito de fractalidade, a teoria de invariância por escala permite a descrição da rugosidade com um número pequeno de parâmetros universais, que, por sua vez, podem ser associados a diferentes modelos de crescimento.

Descreveremos a seguir os conceitos básicos usados na descrição de superfícies rugosas e/ou fractais, além de discorrer brevemente sobre o conceito de invariância por escala.

I.3.1. DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

No limite cinético extremo, o crescimento de um depósito se dá pela adição aleatória de átomos ou partículas, sem transporte lateral. A característica principal deste modo de crescimento (ideal) é que não existe qualquer correlação entre as alturas de pontos vizinhos. A rugosidade da superfície aumenta com o tempo de deposição e o desvio quadrático médio de alturas fornece uma medida da largura da interface rugosa. Em sistemas reais, no entanto, sempre haverá algum mecanismo de transporte lateral de massa que provoca uma diminuição da rugosidade e introduz um comprimento de correlação lateral, l_c , que está relacionado à distância típica de difusão lateral das partículas. Ou seja, em sistemas físicos reais existe uma correlação entre pontos vizinhos da superfície, que resulta em uma sucessão bidimensional de picos e vales de largura finita. Assim, embora o desvio quadrático médio de alturas seja o parâmetro quantitativo mais óbvio para descrever a rugosidade de uma superfície, ele não é suficiente. A noção de rugosidade depende, muito mais, da *razão* entre a altura e largura dos picos e vales, ou seja, da corrugação da superfície. Para uma mesma largura de interface W , a superfície que apresentar o menor comprimento de correlação lateral terá a aparência mais corrugada.

Informação quantitativa a respeito da variação de alturas e do comprimento de correlação lateral pode ser obtida por uma série de funções estatísticas, dentre as quais destacamos a função correlação entre diferenças de altura $K_2(x)$ e a função largura de interface $W(l)$, definidas abaixo:

$$K_2(x) = \left\langle \left| h(x_0 + x) - h(x_0) \right|^2 \right\rangle^{1/2} \quad (1.29)$$

$$W(l) = \left\langle \left[\frac{1}{l} \sum_{j=1}^{j=l} (h_{i+j} - \bar{h}_{(i,l)})^2 \right]^{1/2} \right\rangle \quad (1.30)$$

onde:

$h(x)$ é a altura da superfície no ponto x ;

$\bar{h}_{(i,l)}$ é a altura média calculada no intervalo i a $i+l$;

$\langle \dots \rangle$ denota o valor médio da grandeza, calculado sobre todo x_0 ou sobre todo i .

I.3.2. INVARIÂNCIA POR ESCALA

Um enfoque muito utilizado na análise da evolução de superfícies usa o conceito de invariância topográfica. Dada uma superfície descrita por $h(r)$, esta será auto-similar se $kh(\kappa r)$ for indistinguível, no sentido estatístico, de $h(r)$. Se, no entanto, o eixo z se transforma por um fator distinto, isto é, se $\kappa'h(\kappa r)$ for indistinguível de $h(r)$, então h é uma superfície auto-afim. Observou-se que muitas superfícies reais apresentam auto-afinidade em um intervalo limitado de comprimento, e essa observação estimulou a aplicação de conceitos de geometria fractal para estudar o crescimento dessas superfícies.

A teoria de fractais, introduzida por Mandelbrot [28] é uma extensão da geometria euclidiana e descreve objetos geométricos de dimensões não inteiras. Por exemplo, a dimensão fractal, D_f , de pontos, segmentos e discos é, respectivamente 0, 1 e 2. Entre esses objetos com dimensão inteira existem, no entanto, objetos complexos, irregulares. A dimensão fractal desses objetos fornece uma medida de seu grau de irregularidade. Por exemplo, a dimensão fractal de uma curva tem um valor entre 1 e 2, dependendo da extensão de área preenchida pelo seu traçado irregular. A mesma idéia pode ser estendida para uma superfície: quanto mais rugosa, mais sua dimensão fractal se aproximará de 3.

No caso de superfícies que se reescalam por uma transformação auto-afim, pode-se associar um expoente H a essa transformação, denominado expoente de Hurst, tal que, se as coordenadas horizontais mudam por um fator λ_x , a coordenada vertical muda por um fator $\lambda_y = \lambda_x^H$. O valor do coeficiente de Hurst descreve a corrugação da superfície. A Figura I.21 mostra três perfis de superfície com valores de H diferentes, onde quanto menor o seu valor, mais corrugada é a superfície [29, 30].

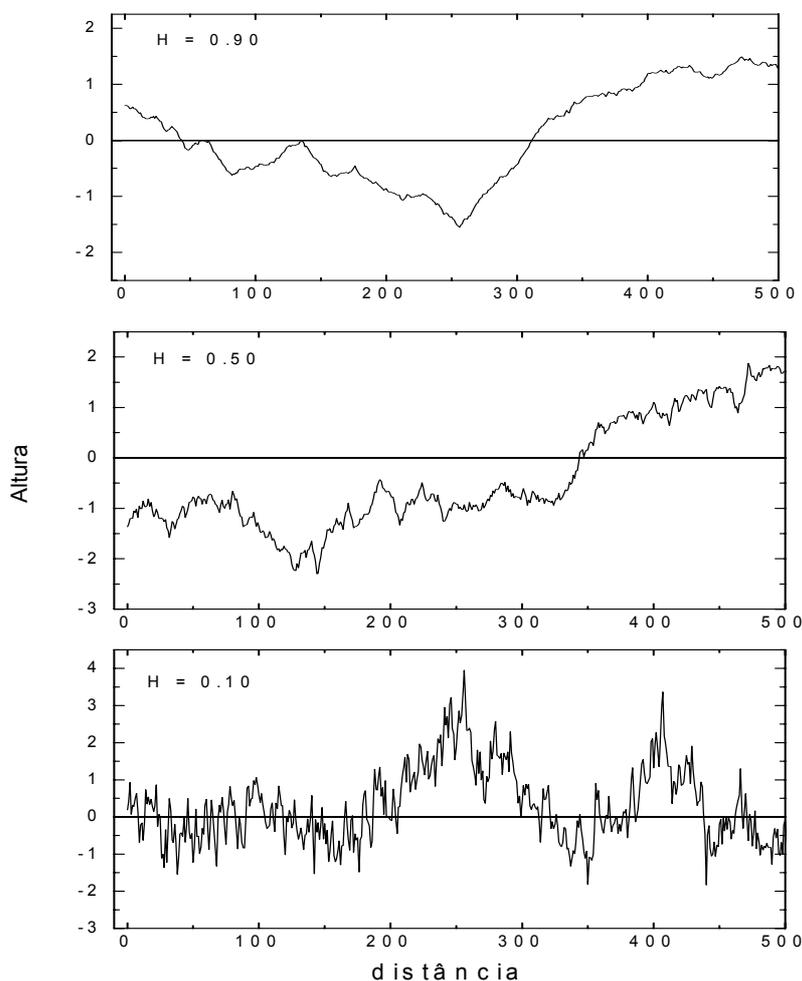


Figura I.21: Perfis de superfície obtidos pelo processo browniano com valores de H : (a) 0,90, (b) 0,50 e (c) 0,10.

Para superfícies, a dimensão fractal D_f e o coeficiente de Hurst se relacionam pela expressão:

$$D_f = 3 - H. \quad (I.31)$$

O expoente H caracteriza, por exemplo, a relação existente entre diferenças de alturas entre dois pontos separados por uma distância x no plano:

$$\langle |h(x_1) - h(x_2)| \rangle_{|x_1 - x_2| = x} \sim x^H . \quad (1.32)$$

Por outro lado, a corrugação da superfície pode ser caracterizada por um expoente α , chamado de expoente de rugosidade, que relaciona a rugosidade global ou de saturação de uma superfície, W_s , com o comprimento de correlação lateral l_c :

$$W_s \sim l_c^\alpha \quad (1.33)$$

I.3.2.1. Invariância por Escala Normal

Em 1985, Family e Vicsek analisaram o comportamento de crescimento de superfícies assumindo que elas eram auto-afim [27]. Eles observaram que freqüentemente a largura de interface $W(l)$ independe do tempo para pequenos valores de l (Figura I.22), enquanto que para l grande, $W(l)$ cresce com t^β , mas independe de l .

O expoente β , que caracteriza o comportamento temporal da rugosidade é chamado de expoente de crescimento. O ponto de transição entre os dois tipos de comportamento ocorre em $l = l_c$, que define o comprimento de correlação lateral. Por sua vez, l_c cresce com $t^{1/z}$, onde z é denominado expoente dinâmico. Esse tipo de comportamento foi denominado *invariância por escala normal* (“*normal scaling*”) e pode ser sintetizado pela seguinte expressão:

$$W(l, t) = l^H f(t/l^z) \quad (1.34)$$

onde $f(x)$ é uma função que varia como x^β para $x \ll 1$ e é constante para $x \gg 1$.

Em outras palavras, para t fixo:

$$W(l, t) \sim l^H \quad \text{para } l \ll l_c; \quad (1.35a)$$

$$W(l, t) \sim t^\beta \quad \text{para } l \gg l_c. \quad (1.35b)$$

Em $l = l_c$, $W(l_c, t) \propto l_c^H \sim t^\beta$ e $l_c \sim t^{1/z}$,

$$z = H / \beta . \quad (1.36)$$

Das expressões 1.35 obtém-se, por outro lado, que:

$$W_s \sim l_c^H . \quad (1.37)$$

Da comparação entre 1.33 e 1.37, conclui-se que, na invariância por escala normal,

$$H \equiv \alpha . \quad (1.38)$$

O comportamento de invariância por escala normal está ilustrado na Figura 1.23. Para uma superfície auto-afim, um gráfico de W vs. l em escala log-log resulta em uma reta com inclinação $0 < H < 1$ para $l \leq l_c$. Para uma superfície auto-similar, $H = 1$.

Analogamente, β é obtido a partir de um gráfico log-log de W_s vs. t . (Figura 1.23, detalhe), enquanto que z pode ser obtido a partir de um gráfico log-log de l_c vs. t . Se o crescimento de superfície é auto-similar ($H = 1$) em qualquer tempo, então o comprimento de correlação e a rugosidade média quadrática global W_s têm a mesma dependência com o tempo, e a superfície será auto-similar para todos os tempos. No entanto, se a superfície é auto-afim, então o comprimento de correlação da superfície aumenta mais rapidamente que a rugosidade média quadrática de saturação W_s . Neste caso, a razão W_s / l_c diminuirá com o tempo. A amplitude da rugosidade média quadrática de uma superfície auto-afim aumentará, mas a corrugação diminuirá com o crescimento da superfície.

A relação 1.38 é uma propriedade geométrica intrínseca da invariância por escala dinâmica de Family-Vicsek, que deriva de sua própria definição, conforme se depreende das Figuras 1.22 e 1.23.

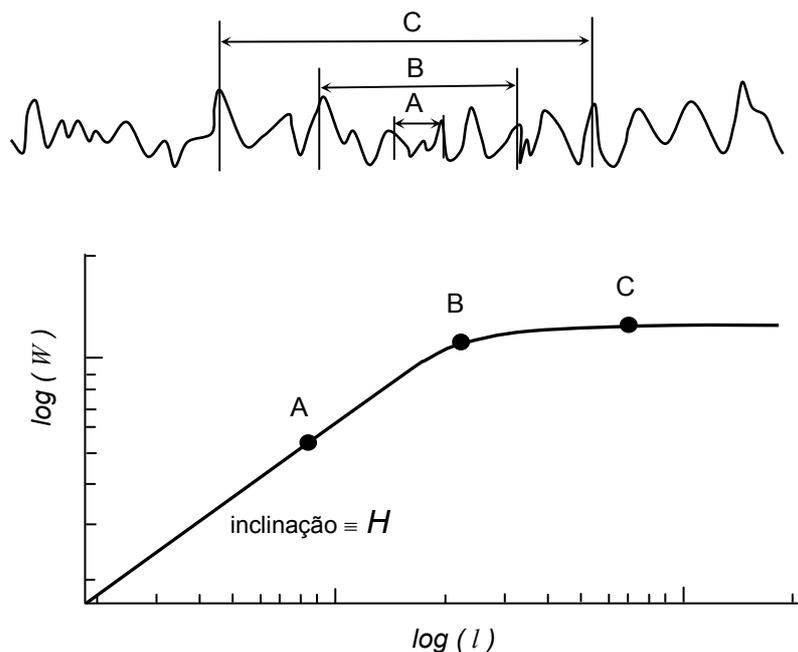


Figura I.22: Ilustração da dependência da largura da interface com o comprimento de escala utilizado para medir a rugosidade. Em pequenos comprimentos de escala, a altura média é pequena, mas largura de interface medida cresce com o comprimento de escala até atingir um valor de saturação pelo fato de que as variações na superfície são finitas.

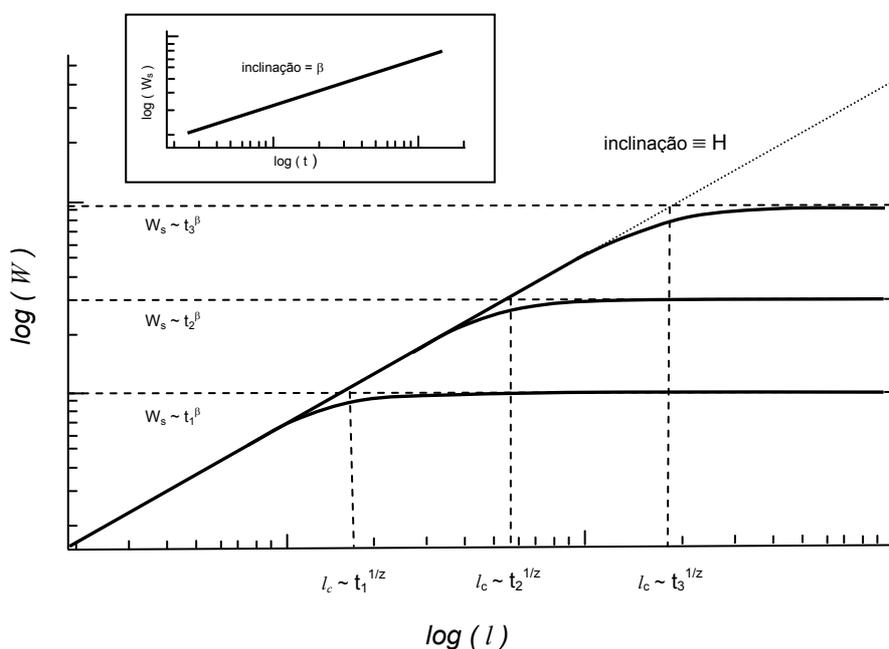


Figura I.23: Gráfico esquemático da largura da interface de uma superfície auto-similar em função do comprimento de escala para diferentes tempos de crescimento. O platô nas curvas W vs. l define o valor de saturação da rugosidade W_s , enquanto o “joelho” nas curvas é o comprimento crítico ou comprimento de correlação lateral l_c . Ambos os comprimentos de escala característicos crescem com o tempo. No detalhe é mostrado um gráfico padrão de $\log(W_s)$ vs. $\log(t)$ usado para determinar o expoente de crescimento β .

Até meados de 1990 não se conheciam outras formas de invariância dinâmica e não havia portanto a necessidade de se estabelecer uma distinção entre os expoentes de Hurst H e o de rugosidade α . Por conseqüência, H e α foram sendo usados indistintamente, inclusive em casos onde $H \neq \alpha$, gerando grande confusão e má-interpretação dos resultados.

Com a descoberta de novas formas de invariância dinâmica, a distinção entre os dois conceitos se tornou fundamental. Consideramos necessário, portanto, estabelecer de maneira enfática a diferença entre os dois conceitos.

O coeficiente de Hurst é um expoente estático, que serve para caracterizar superfícies auto-afins. H mede o quanto aumenta a flutuação em alturas em relação a um deslocamento no plano da superfície (Figura I.22).

O coeficiente de rugosidade α , por outro lado, é um coeficiente dinâmico, ou seja, está relacionado à evolução temporal da interface rugosa. Este expoente mede o quanto a largura global da interface aumenta à medida que o comprimento de correlação aumenta. Nesse sentido, α mede a evolução temporal da corrugação de uma superfície. Quando $\alpha > 1$, a superfície tende a ser tornar mais e mais rugosa, à medida que evolui no tempo.

A diferença entre os dois conceitos fica clara na próxima seção, onde será apresentada a invariância por escala anômala.

I.3.2.2. Invariância por Escala Anômala

As equações (I.34-38) representam na verdade uma classe especial de invariância por escala. Um caso mais geral e mais complexo, do qual a invariância normal é apenas um caso especial, é sintetizado pela seguinte expressão:

$$W(l, t) = l^H t^{\beta_{loc}} f(t/l^z). \quad (I.39)$$

Para t fixo, a expressão (I.39) pode ser escrita como:

$$W(l, t) \sim l^H t^{\beta_{loc}} \quad \text{para } l \ll l_C; \quad (I.40a)$$

$$W(l, t) \sim t^{\beta + \beta_{loc}} \quad \text{para } l \gg l_C. \quad (I.40b)$$

A equação (1.36) continua válida. Este tipo de invariância difere do caso normal porque $W(l,t)$ passa a depender de l e de t , para l pequeno. Tal comportamento recebeu o nome de invariância por escala anômala (“*anomalous scaling*”). Das expressões (1.36) e (1.40) tem-se que:

$$W_s \sim l_C^{\frac{H}{\beta}(\beta + \beta_{loc})}, \quad (1.41)$$

de onde se conclui que, neste caso:

$$\alpha = H(1 + \beta_{loc} / \beta). \quad (1.42)$$

Um sistema exibindo invariância por escala anômala é ilustrado na Figura 1.24, de modo esquemático. Da comparação entre as Figuras 1.23 e 1.24, fica claro que neste caso $\alpha \neq H$.

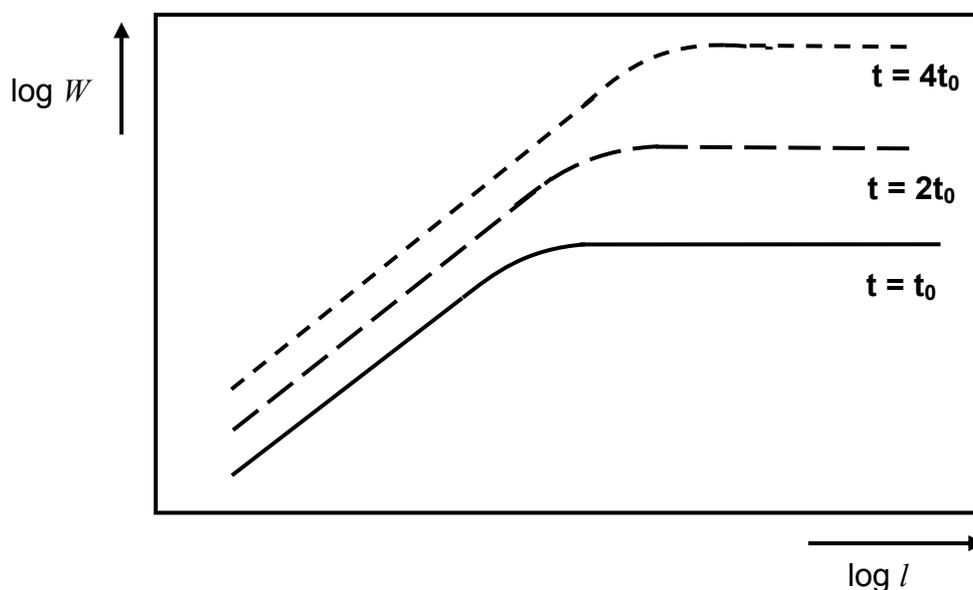


Figura 1.24: Invariância por escala anômala

I.4. MODELOS DE CRESCIMENTO

A seguir descreveremos brevemente três modelos baseados na competição entre o processo estocástico de deposição das partículas, que gera a rugosidade, e processos de transporte lateral, que tendem a minimizar a rugosidade. Esses três modelos predizem topografias superficiais caracterizadas por expoentes de escala distintos e característicos. Todos os modelos são caracterizados por uma equação diferencial que descreve o comportamento espacial e temporal da superfície. Em todos os modelos existe um termo de rugosidade representado por uma função aleatória que descreve o fluxo de partículas incidentes.

Em 1986, Kardar, Parisi e Zhang (KPZ) propuseram uma equação de movimento para descrever a evolução espacial e temporal do crescimento de uma superfície fora do equilíbrio. A equação KPZ de movimento é dada por:

$$\frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \gamma \nabla^2 H + \frac{\lambda}{2} (\nabla H)^2 + \eta(\mathbf{r}, t). \quad (I.43)$$

O primeiro termo da direita da (I.43) minimiza a área da superfície desbastando picos e preenchendo os vales, pois, esse termo é negativo em um local de máximo e, positivo em um local de mínimo, e foi previamente mostrado por Herring que corresponde ao transporte de massa via evaporação-recondensação. O segundo termo faz com que a superfície cresça longitudinalmente à normal local da superfície, o que é verdadeiro nos casos onde as partículas chegam isotropicamente. Simulações numéricas da (I.43) resultaram em $\alpha \approx 0,40$ e $\beta \approx 0,25$ em $(2+1)D$, ou seja, em crescimento de filmes 3D.

A teoria de Wolf e Villain (WV) apresenta argumentos termodinâmicos para mostrar que um termo $-\nabla^4 H$ melhoraria o modelo do processo de alisamento por difusão de superfície, que é considerada o mecanismo primário de transporte de massa lateral no crescimento de superfícies. A difusão de superfície é um processo mais curto do que evaporação e recondensação. Pela teoria WV, surge uma equação linear

$$\frac{\partial H(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nu \nabla^4 H + \eta(\mathbf{r},t), \quad (1.44)$$

que resulta em expoentes $\alpha = 1$ e $\beta = 1/4$ em (2+1)D. Mas a equação WV não conserva a corrente de difusão de superfície. Uma tentativa de fazer da difusão de superfície uma quantidade conservada foi adicionar um termo não-linear na (1.44). Com essa idéia, Villain, Lai e Das Sarma (VLS), chegaram a um modelo que resulta na equação,

$$\frac{\partial H(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nu \nabla^4 H + \lambda \nabla^2 (\nabla H)^2 + \eta(\mathbf{r},t). \quad (1.45)$$

O termo não-linear pode ser interpretado como uma fonte ou um dissipador de átomos em uma superfície que está crescendo. Villain mostrou que o termo $-\nu \nabla^4 H$ dominará em pequenas escalas de tempo, o que significa que α e β permanecerão com os mesmos valores que no modelo WV, mas com o progresso de deposição, o termo não-linear começará a dominar e α e β se aproximarão assintoticamente de 2/3 e 1/5 em (2+1)D, respectivamente.

Os três modelos de crescimento cinético discutidos acima predizem diferentes expoentes que podem ser diretamente comparados aos resultados experimentais na tentativa de determinar o mecanismo de crescimento de superfície dominante. A seguir, é mostrada a Tabela I.1 com os valores dos expoentes dos três modelos.

Modelos de contínuos em (2+1)D	α	β	z
KPZ	$\sim 0,40$	$\sim 0,25$	$\sim 1,6$
WV	1	0,25	4
VLS	$\sim 0,66$	0,20	$\sim 3,33$

Tabela I.1: Valores dos expoentes obtidos pelos três modelos discutidos anteriormente.

PARTE II - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DE ESCALA

Um aspecto essencial a ser considerado na determinação experimental dos expoentes de escala diz respeito à precisão, isto é, o grau de reprodutibilidade, e à exatidão dos valores obtidos, ou seja, o quanto os valores determinados se aproximam do valor real das grandezas.

A relevância desta questão surgiu da análise preliminar de uma série de amostras e nos obrigou a examinar com mais detalhe a metodologia usada e a significância dos expoentes determinados experimentalmente.

De maneira análoga ao que se reportava na literatura recente da época [31], examinamos a topografia de uma série de amostras, em varreduras de 1, 2 e 5 μm de lado, que eram armazenadas em matrizes de 256 x 256 *pixels*. Para uma mesma amostra, realizávamos três varreduras de um mesmo tamanho, totalizando pelo menos 9 imagens por amostra. O coeficiente de Hurst era obtido a partir de um gráfico de $\log W(l)$ vs $\log l$. Observamos que o valor de H diminuía sistematicamente com o tamanho da varredura, variando entre 0,8 e 0,5!

Ao cabo de alguns experimentos concluímos que a densidade de pixels, ou seja, a resolução da imagem, era o fator determinante do processo. A fim de ilustrar o problema observado, mostramos na Figura II.1 a função $W(l)$ calculada a partir de uma única topografia de 5 μm de lado, mas que foi digitalizada em matrizes de diferentes tamanhos (1024x1024, 512x512, 256x256, 128x128)).

Nota-se que o coeficiente de Hurst varia significativamente. Essa observação levanta as seguintes questões.

- 1) Qual o valor de H mais correto?
- 2) Existe um valor mais correto?
- 3) Qual o significado físico de um expoente cuja determinação depende de parâmetros experimentais?

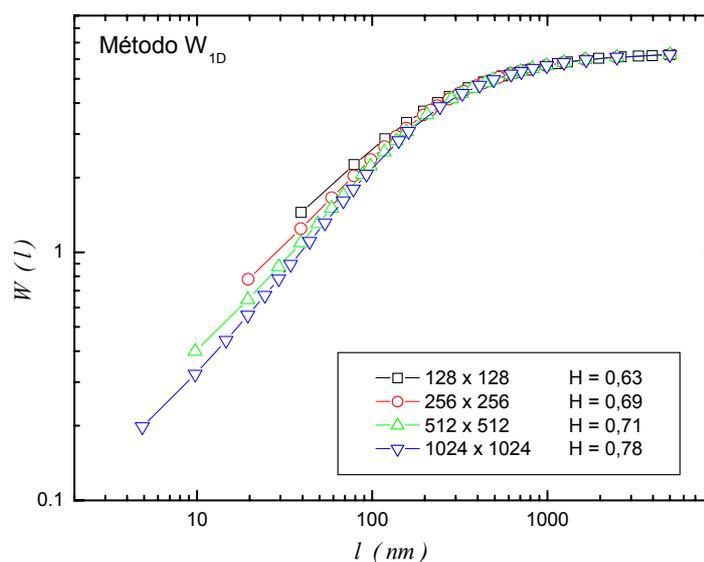


Figura II.1: Efeito de resolução em um filme com espessura de 770 nm

Buscamos na literatura respostas a essas questões. Não foi tarefa fácil encontrar o elo perdido, uma vez que os trabalhos experimentais mais recentes em que nos baseávamos inicialmente não faziam qualquer menção ao problema, limitando-se simplesmente a aplicar um método de análise, extrair os coeficientes e a partir daí tirar conclusões concernentes ao tipo de crescimento observado. Encontramos afinal uma série de trabalhos mais antigos, cada qual abordando um aspecto diferente do problema.

Pode-se dizer, em resumo, que na determinação experimental dos expoentes de escala deve-se levar em consideração, simultaneamente:

- 1) os fatores experimentais que podem falsear ou distorcer a topografia medida;
- 2) os procedimentos usados no tratamento das imagens;
- 3) as funções estatísticas usadas na determinação dos expoentes e sua robustez.

Nesta segunda parte apresentaremos uma análise sistemática de cada um desses aspectos. Introduziremos também os quatro métodos de análise que, extraídos da literatura, serão aplicados aos nossos dados experimentais, para serem comparados.

A fim de discutir os fatores experimentais que influenciam a determinação dos expoentes de escala é imprescindível descrever em detalhes o funcionamento do microscópio de força atômica, o que será feito a seguir.

II.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica da microscopia de força atômica foi utilizada, neste trabalho, com o propósito de investigar a superfície de filmes de CuCo eletrodepositados. As imagens obtidas foram tratadas e analisadas pelo Método de Invariância de Escala (Scaling).

Os microscópios de ponta de prova (scanning probe microscope – SPM) são uma família de microscópios utilizados para observar localmente diversas propriedades da superfície de uma amostra. Esses microscópios são compostos basicamente de sonda (ponta+cantilever), cerâmicas piezelétricas (scanner), circuitos de realimentação e computador. Dentre eles está o microscópio de tunelamento (scanning tunneling microscope – STM) inventado em 1981, primeiro microscópio capaz de gerar imagens de superfícies condutoras e semicondutoras com resolução atômica.

A partir de uma modificação do microscópio de tunelamento, combinado com um profilômetro (aparelho para medir rugosidade em escala microscópica) Binning, Quate e Gerber desenvolveram o microscópio de força atômica em 1986 [32]. O microscópio de força atômica (Atomic Force Microscope – AFM) consiste de uma ponta que varre a superfície da amostra, havendo registro, ponto a ponto, da interação atômica dessa ponta com a amostra.

A Figura II.2 mostra a representação esquemática de um microscópio de força atômica. Uma ponta de prova é montada numa haste flexível (cantilever). Na parte superior da haste incide-se um feixe de laser que é refletido. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que, por sua vez, depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta varia

conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura.

Vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuam durante a aquisição de uma imagem, tais como: forças de van der Waals, forças eletrostáticas, forças de tensão superficial, etc. Em geral, as forças de van der Waals são dominantes.

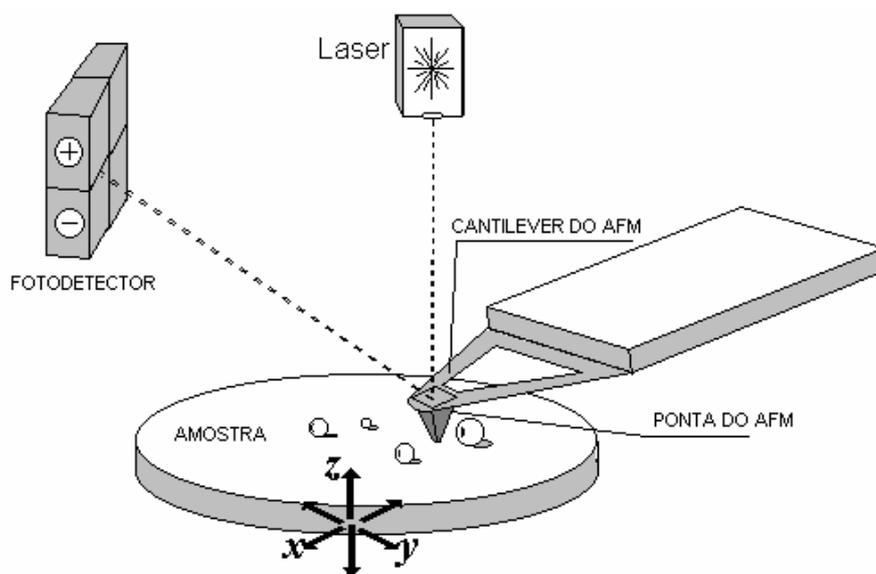


Figura II.2: Representação esquemática do AFM

Na Figura II.3 é mostrado o comportamento da força de van der Waals em função da distância ponta-superfície. Quando a distância é grande, a força de interação é praticamente nula. Quando a ponta aproxima-se da amostra, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa (negativa). Forças atrativas surgem quando a distância ponta-amostra encontra-se no intervalo de 1 nm a 10 nm , aproximadamente. Se a distância diminui, a força de interação torna-se repulsiva (positiva), provocada pelas interações entre os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da ponta e da amostra, e cresce rapidamente à medida que a distância tende a zero.

O microscópio de força atômica possui dois modos de funcionamento: modo de contato (região de forças repulsivas) e modo não-contato (região de forças atrativas).

Modo de contato

No modo de contato o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície constante, tal que a força de interação entre elas seja repulsiva, da ordem de 10^{-6} a 10^{-8} N. Durante a varredura, a ponta desliza sobre a superfície da amostra e o cantilever sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse caso, as sondas utilizadas possuem constantes elásticas baixas (de 0.01 N/m a 1.0 N/m) e, geralmente, de Si_3N_4 (nitreto de silício). O modo de contato também permite a obtenção de imagens em meio aquoso. Imagens em meios líquidos possuem, em geral, melhor resolução que imagens adquiridas em atmosfera ambiente.

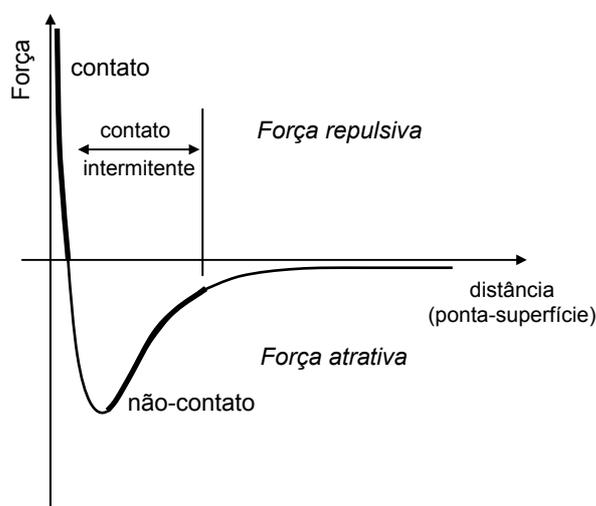


Figura II.3: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa

Modo não-contato

No modo não contato o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície constante mas, a força de interação é atrativa. Durante a varredura a ponta oscila sobre a camada de contaminação adsorvida na superfície da amostra. Neste modo a ponta não toca a amostra e, por esse motivo, não é possível obter imagens em meios aquosos. A frequência de oscilação da ponta é próxima à frequência de ressonância da sonda, também de silício, (100 Hz a 400 Hz) e a

amplitude de RMS é mantida constante. As forças de interação nesse modo são muito fracas, ou seja, da ordem de $10^{-12} N$.

Na Figura II.4 é mostrado a deflexão do cantilever no modo não-contato e no modo de contato, sendo este o modo utilizado neste trabalho.

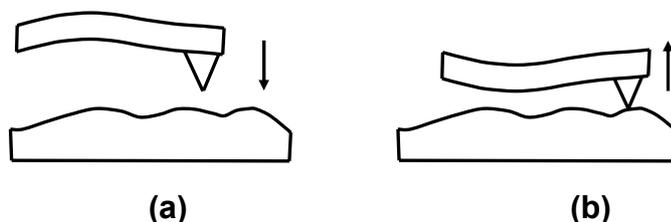


Figura II.4: Deflexão do cantilever operando em modo (a) não-contato e (b) contato

O cantilever é, sem dúvida, o componente mais importante do AFM. São necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade. Portanto, a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é preciso uma alta frequência de ressonância para minimizar as vibrações mecânicas durante a varredura.

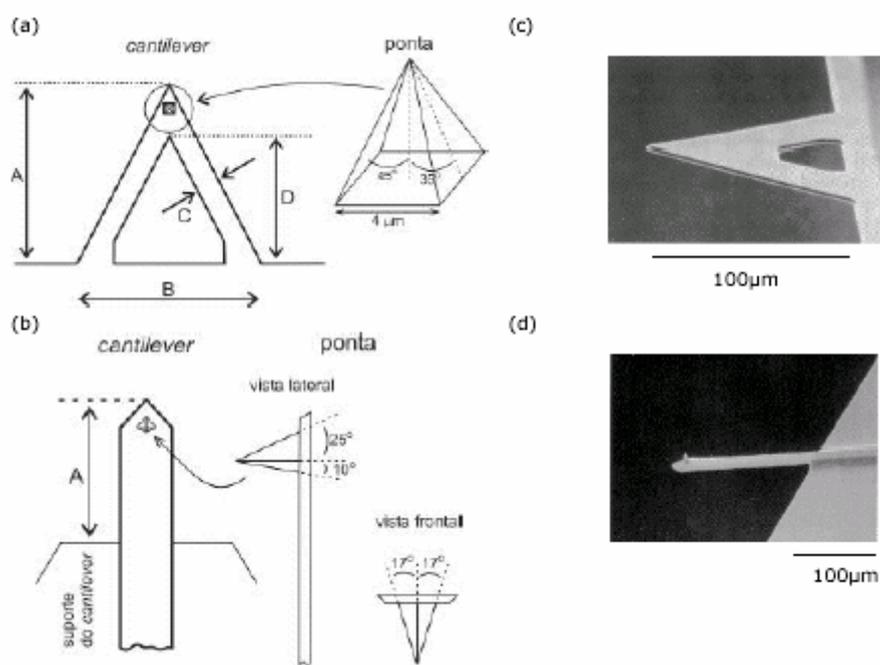


Figura II.5: Diagramas esquemáticos de sondas de (a) Si_3N_4 e de (b) Si e imagens de MEV de sondas de (c) Si_3N_4 e (d) Si utilizadas no AFM

Na Figura II.5 são mostrados diagramas esquemáticos de duas sondas utilizadas em microscopia de força atômica Figura II.5(a) e Figura II.5(b) e suas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras II.5(c) e (d)).

Na Figura II.6 são mostradas os três tipos de pontas que geralmente são usadas na obtenção de imagens. A “ponta normal” (Figura II.6a; [33]) é uma pirâmide de $3 \mu m$ de altura com aproximadamente $30 nm$ de raio final. A “super ponta” (Figura II.6b; [34]) é uma ponta normal melhorada com um depósito de material carbonáceo. Por ser longa e fina, é muito utilizada para investigar buracos e fendas. Finalmente, a “ponta ultralever” (Figura II.6c; Park Scientific Instruments) é baseada em um processo de microlitografia melhorada e possui um raio final de $10 nm$, aproximadamente.

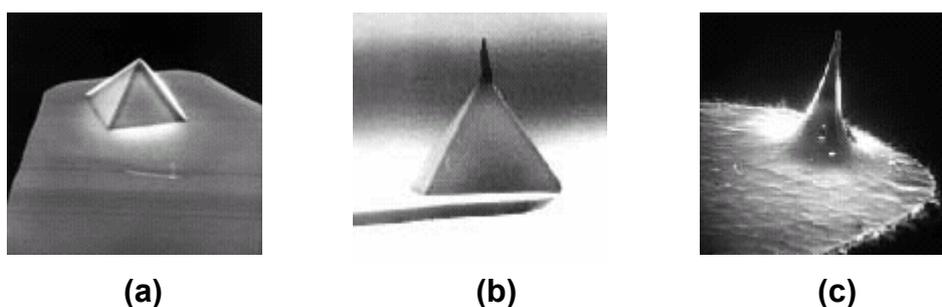


Figura II.6: Micrografias eletrônicas de três tipos de pontas para AFM
(a) ponta normal; (b) super ponta; (c) ponta ultralever

II.2. LIMITAÇÕES DA TÉCNICA DE AFM

A questão primordial que deve anteceder qualquer tipo de análise que se faça a partir de imagens topográficas de AFM, se refere à fidelidade com que os detalhes topográficos são reproduzidos, ou seja, quão realista são as imagens de superfícies obtidas por AFM.

Nesta seção serão abordados os aspectos de técnica que interferem ou limitam a reprodução fiel de uma superfície.

II.2.1. RESOLUÇÃO DA IMAGEM

A qualidade da imagem adquirida com o microscópio de força atômica depende de muitos fatores.

A resolução das imagens, por exemplo, depende fundamentalmente do raio de curvatura e do grau de afilamento das pontas. Em geral, o raio de curvatura de pontas comerciais varia de 5 nm a 60 nm (Figura II.7).

A área de interação entre a ponta e a amostra é uma fração do raio da ponta. Essa área determina a resolução mínima. De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante, a ponta utilizada neste trabalho possui um raio nominal de 10 nm podendo variar até o máximo de 40 nm . A altura da base piramidal, por outro lado, varia de 2500 nm a 3500 nm [35], com ângulos frontal e lateral de 35° , como ilustrado na Figura II.8. A partir desses dados, estimamos que a resolução mínima das imagens, em função do raio de curvatura, gira em torno de $10\text{-}15\text{ nm}$.

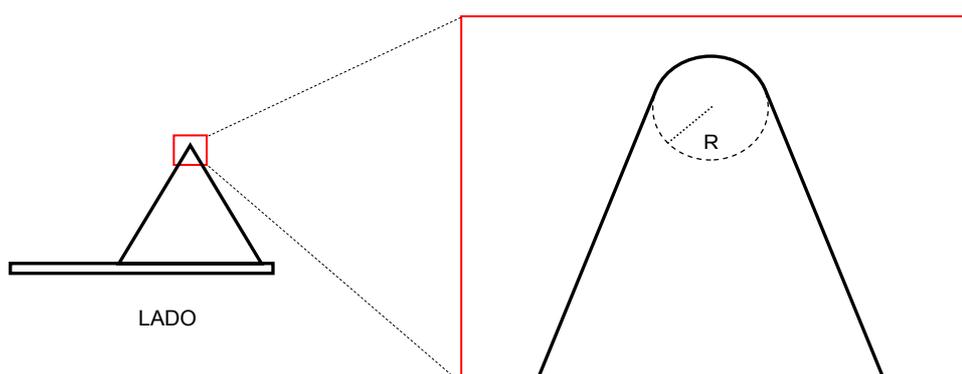


Figura II.7: Desenho esquemático de uma ponta piramidal utilizada em AFM com ampliação onde se vê o raio final da ponta

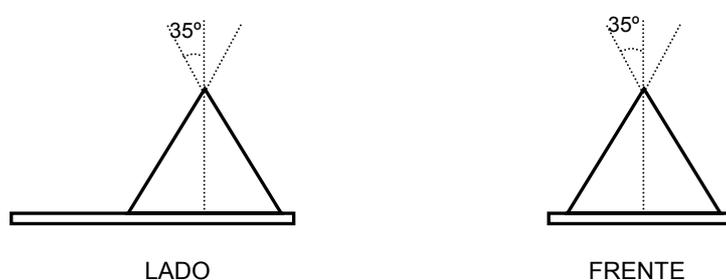


Figura II.8: Desenho de uma ponta utilizada na obtenção de imagens por AFM com ângulos lateral e frontal de 35° .

A resolução vertical e lateral depende também do ângulo de abertura da ponta. Se a ponta for mais aguda que a corrugação a ser vista têm-se, em geral, uma imagem real da amostra [36]. Caso contrário, a imagem será o resultado da convolução da geometria da ponta com a superfície. A interação ponta/amostra e a imagem resultante está representada na Figura II.9.

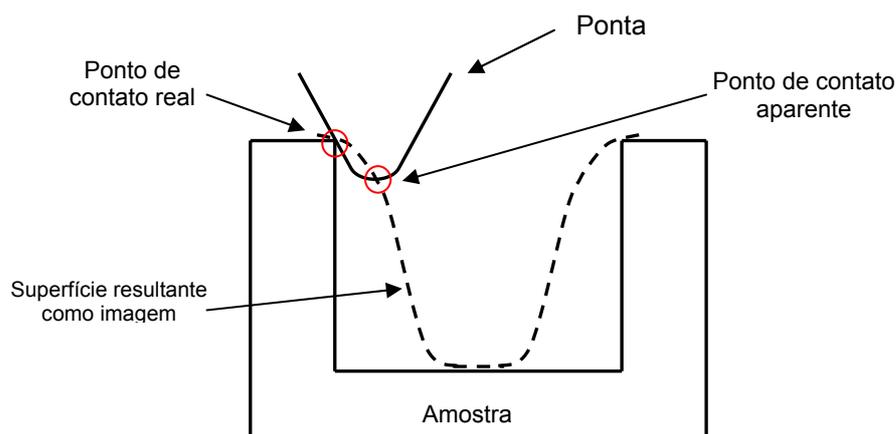


Figura II.9: Imagem gerada pela convolução da ponta com os detalhes morfológicos da amostra.

A título de ilustração, a Figura II.10 mostra as imagens de uma mesma amostra obtidas por três pontas de geometrias diferentes. A ponta apresentada na Figura II.10a, é bastante afilada e reproduz muito bem as características morfológicas da superfície da amostra.

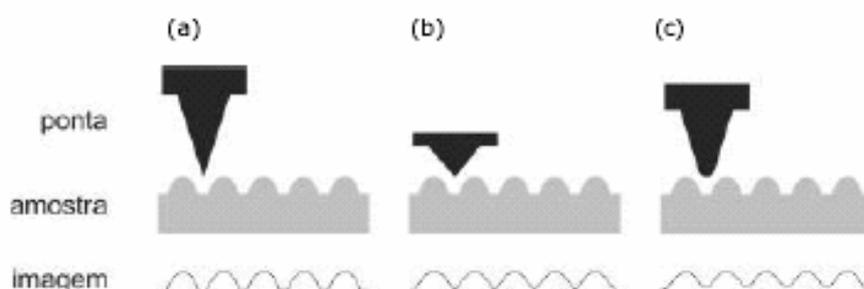


Figura II.10: Ilustrações de efeitos de convolução da ponta com a superfície da amostra em imagens de AFM. (a) ponta ideal, (b) ponta menos afilada e (c) ponta com o raio de curvatura com dimensão semelhante à das estruturas da superfície.

Na Figura II.10b a lateral da ponta, que é menos afilada que em 6(a), interage com as estruturas da superfície antes do que sua extremidade mais fina. Como o sistema de realimentação responde sempre à primeira interação, a imagem apresenta distorções nas características morfológicas da superfície da amostra. Já na Figura II.10c, o raio de curvatura da ponta tem dimensão semelhante à das estruturas da superfície e, novamente, a imagem obtida apresenta distorções.

A resolução lateral de uma imagem de AFM também pode ser limitada pela densidade de pontos utilizada na digitalização da imagem. A resolução será tanto melhor quanto menor for o tamanho do elemento de imagem (pixel = *picture element*). O tamanho de um pixel é determinado pela razão entre o tamanho lateral da imagem e o número de pontos por linha usados na digitalização da imagem. O tamanho da varredura pode variar de algumas dezenas de ângstroms até $100\ \mu\text{m}$. O número de *pixels*, por outro lado, está usualmente limitado em 1024 pontos por linha. Em geral, nos microscópios atuais o número de *pixels* por linha é igual ao número de linhas da varredura. No caso de uma imagem quadrada de $2000\ \text{nm}$ de lado, armazenada em uma matriz de 512×512 , o tamanho do pixel é de $3,9\ \text{nm}$, valor que está abaixo do limite de resolução determinado pelo raio finito da ponta de prova.

A resolução no eixo z, por outro lado, é influenciada pelo nível de vibrações entre a ponta e a superfície da amostra, que pode ser otimizado através dos parâmetros de controle do cantilever

A Figura II.11 mostra imagens obtidas por AFM no modo contato onde, no caso (a) a intensidade da força de interação ponta-superfície, usada como referência pelo sistema de realimentação, foi excessiva e em (b) a intensidade da força de referência foi insuficiente. Em ambos os casos, as informações da morfologia granular dos filmes estão corrompidas. No caso (c) a imagem obtida é resultado da convolução da superfície com a ponta quebrada e, em (d) é mostrada a topografia de uma superfície, adquirida no modo contato, que exhibe um efeito de convolução da superfície com uma ponta dupla. Neste último, percebe-se claramente a duplicidade de informações da morfologia da superfície da amostra.

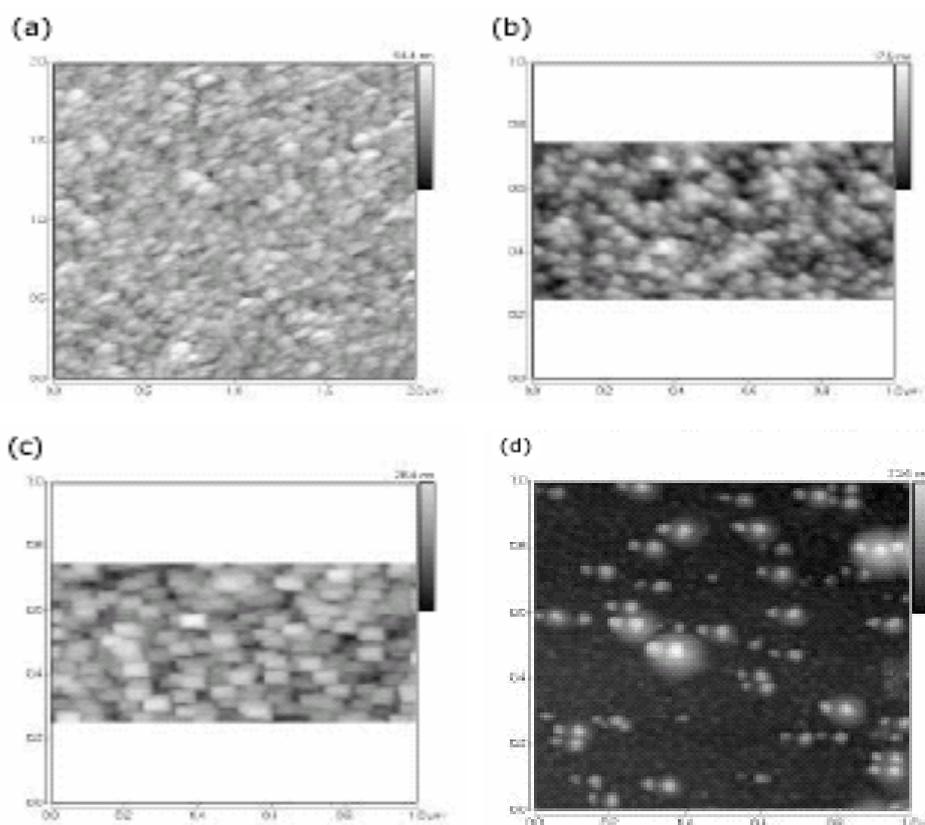


Figura II.11: Imagens de um filme adquiridas por AFM no modo de contato; (a) com força de referência da interação ponta-superfície excessiva e (b) insuficiente; (c) com uma ponta quebrada; (d) com uma ponta dupla

II.2.2. NÃO LINEARIDADE DO SCANNER

Outra limitação técnica do AFM está relacionada com a não-linearidade dos piezelétricos que compõem o scanner. Os cristais piezelétricos utilizados neste trabalho possuem forma tubular. No tubo os eletrodos para a movimentação em x e em y são posicionados ao redor de sua parte externa, como mostrado na Figura II.12. A movimentação na direção z é feita por alongamento do eixo e na direção x e y , por encurvamento. Para movimentar o tubo na direção x , aplica-se uma voltagem positiva à cerâmica $+x$ para dilatar um dos lados. A cerâmica $-x$ é contraída por um voltagem de sinal oposto. Isto causa uma deformação do tubo na direção x . O mesmo princípio é usado para gerar movimento na direção y . Estes dois movimentos são proporcionais ao potencial aplicado e ao quadrado do comprimento do tubo ($d_{(x,y)} \sim V_{(x,y)} \cdot L^2$).

O movimento na direção z é gerado pela aplicação de voltagem a um eletrodo localizado no centro do tubo. O resultado é um alongamento do tubo, proporcional ao seu comprimento e ao potencial aplicado ($d_z \sim V_z.L$).

Como resultado, o *scanner* varre a superfície da amostra em arco e não num plano. Este movimento é bastante complexo e provém de diferentes fontes, como por exemplo, da não uniformidade do campo elétrico ao longo do tubo. O maior efeito é geométrico e reflete a maneira em que o scanner é construído.

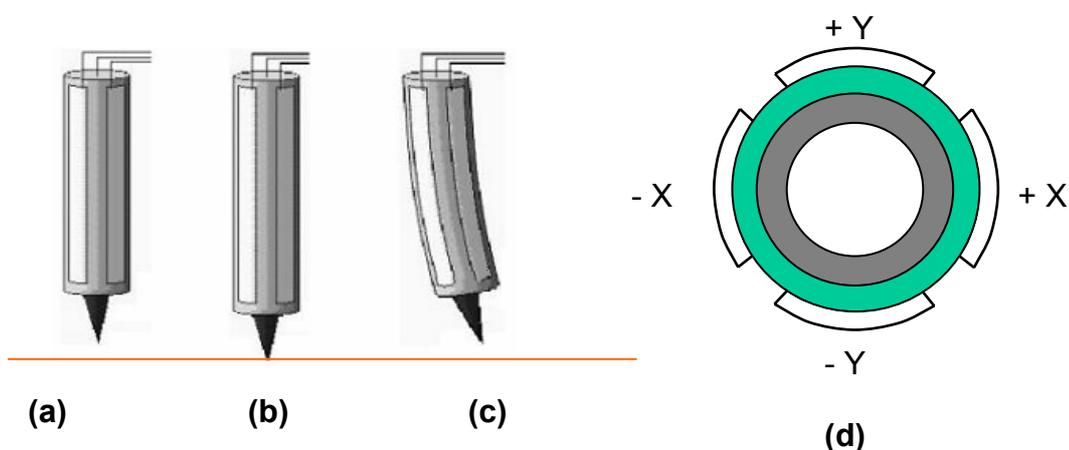


Figura II.12: Piezoelétrico tubular x,y,z .
(a) sem potencial aplicado; (b) $2x,2y$; (c) $-x,x$; (d) tubo visto de cima

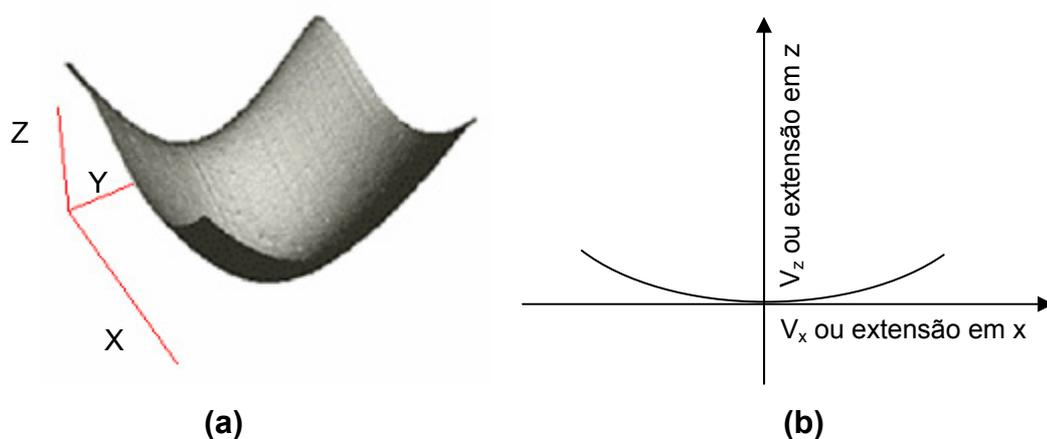


Figura II.13: Distorção vertical do plano da imagem.
(a) Curvatura de fundo típica de AFM convencional com scanner tubular
(b) Corte no plano y,z no centro da imagem mostrando a trajetória da ponta;

Devido a esse movimento complexo do scanner, quando a amplitude da varredura é muito grande, a torção do tubo causa movimentos relativamente grandes fora do plano da amostra. Isso cria uma distorção vertical que é conhecida como “*bowing*”, como mostra a Figura II.13.

II.2.3. INCLINAÇÃO DA AMOSTRA

Ao ser posicionada no AFM, a amostra a ser examinada apresenta, via de regra, uma inclinação em relação ao plano horizontal. A inclinação do plano se superpõe ao perfil de rugosidade e deve ser eliminada num tratamento de dados realizado posteriormente, para que não interfira no cômputo dos expoentes de escala.

II.2.4. RUÍDO ELETRÔNICO

A varredura da imagem é feita linha a linha, e isso introduz uma assimetria entre as direções x e y do plano: na direção rápida a varredura é realizada em segundos, enquanto que na direção y , a varredura é lenta, podendo levar minutos. Por conseqüência, a direção y é mais suscetível a variações de sinal provocadas por ruído eletrônico e flutuações no *setpoint* do scanner.

II.2.5. MODO DE VARREDURA

O modo de contato, usado neste trabalho, apresenta como grande desvantagem o fato de originar forças de contato muito fortes entre a ponta e a amostra, que impedem que esta deslize livremente sobre a superfície, distorcendo o perfil de alturas. Esse efeito foi quantificado por Simpson et al [37] através da análise estatística de imagens obtidas por modo contato e modo tapping. Observou-se que as imagens obtidas por tapping mode reproduzem melhor a superfície real. Verificaram também que a distorção provocada no modo contato se reflete em uma distribuição de alturas que não se ajusta perfeitamente à forma gaussiana, como se espera de superfícies geradas por processos estocásticos.

II.2.6. OUTROS FATORES

Outros fatores, como a velocidade de varredura e os parâmetros de controle PID, que estabelecem a rapidez com que o cantilever reage a uma súbita variação de altura, estão interrelacionados. Se a resposta do cantilever for muito lenta em relação à velocidade de varredura a ponta deixa de registrar detalhes de altura mais sutis. Se a resposta do cantilever for rápida demais, a ponta pode entrar em vibração, produzindo um perfil mais rugoso que o real. Naturalmente, casos extremos de má calibração dos parâmetros de controle são fáceis de detectar uma vez que resultam, ou na quebra da ponta, ou em imagens ruidosas. O ajuste fino depende da habilidade do operador.

II.3. TRATAMENTO DAS IMAGENS

Como explicado anteriormente, as imagens topográficas originais podem apresentar distorções provocadas pela inclinação do substrato e pela varredura não linear do scanner.

A remoção da inclinação da amostra pode ser feita globalmente (remoção de plano) [38] ou linha a linha. Em uma análise preliminar dos dados a remoção de um plano, que nos parecia ser o tratamento mais adequado, resultou em imagens de pior qualidade visual, desfocadas. Convém lembrar, como já mencionado anteriormente, que o ruído eletrônico, inerente à medida, se faz mais presente na direção y , que é a direção de varredura lenta. Ou seja, o nível de ruído das imagens não é o mesmo nas duas direções e isso afeta o resultado da correção global (“*plane fitting*”). Em outras palavras, o próprio método de aquisição de imagem introduz uma assimetria entre as direções x e y , que tornam o recurso de remoção de uma inclinação global questionável. Por esse motivo, optamos pela remoção da inclinação da amostra linha a linha, na direção de varredura rápida. A curva a ser subtraída foi determinada por um ajuste linear ou quadrático aos pontos experimentais.

Na Figura II.14 são exibidos perfis de rugosidade de um filme de 77 nm de Cu, extraídos de varreduras de 1 , 2 e $5 \mu\text{m}$ de comprimento. As linhas tracejadas e contínuas correspondem, respectivamente, a ajustes lineares e quadráticos. O efeito da não linearidade do scanner fica muito evidente na varredura de $5 \mu\text{m}$, onde forçosamente deve-se realizar uma correção quadrática. Em varreduras de 1 e $2 \mu\text{m}$,

a correção linear pode ser suficiente. Os dois tipos de correção foram realizados em todas as amostras, a fim de comparar sua influência sobre a determinação dos expoentes.

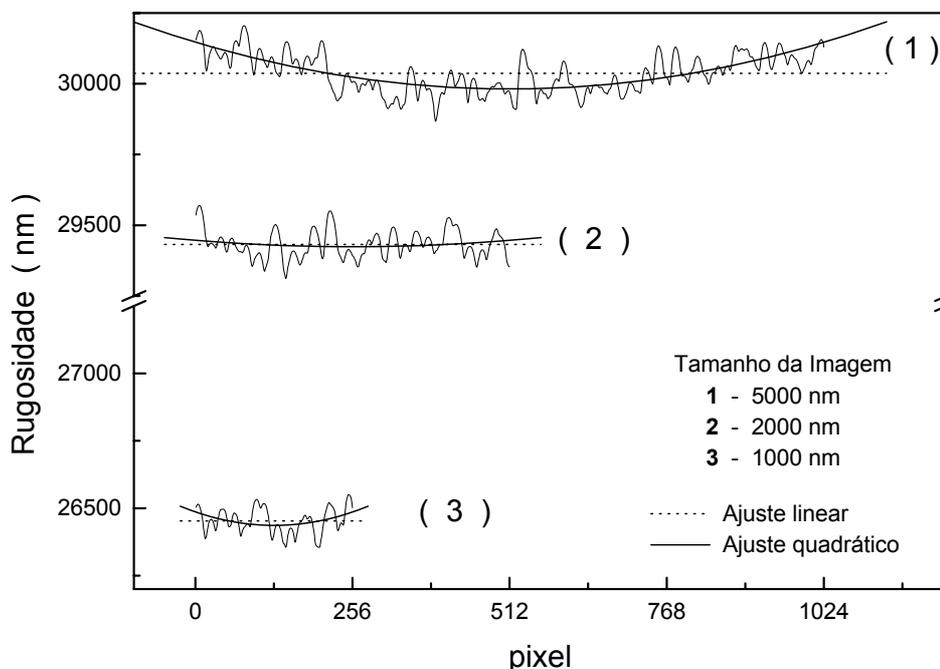


Figura II.14: Curvas obtidas a partir de imagens por AFM de um filme de cobre com espessura nominal de 77 nm . Foram traçadas curvas dos ajustes linear (linha tracejada) e quadrático (linha contínua) das linhas 128, 256 e 512 das imagens com 1, 2 e $5 \mu\text{m}$, respectivamente.

II.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS

Antes de tudo é necessário ressaltar que o melhor método de inspeção da qualidade dos dados consiste naturalmente na comparação com informações obtidas por outras técnicas. Neste caso a técnica mais direta é a microscopia eletrônica de varredura, que também fornece uma imagem da topografia, embora com menor resolução. No caso de filmes de baixa rugosidade, no entanto, esta técnica não fornece resultados com o contraste necessário para uma comparação direta.

Para estes casos, desenvolvemos uma metodologia alternativa que pretende avaliar a qualidade da imagem a partir de critérios qualitativos e quantitativos, visando o descarte das imagens que não atendam a esses critérios.

Os métodos que desenvolvemos, por se basearem exclusivamente nos próprios dados experimentais não bastam para quantificar o grau de fidelidade da imagem. Servem tão somente como critério de descarte em relação ao conjunto total de imagens disponíveis.

II.4.1. DISTRIBUIÇÃO DOS ÂNGULOS DE ABERTURA

Conforme descrito no item II.2.1, a sonda de AFM utilizada tem uma forma piramidal com ângulo de abertura de 35°. Supondo que uma superfície apresente reentrâncias profundas, com ângulos de abertura menores que 35°, o efeito de convolução com a ponta resultará em uma imagem distorcida em que predominam vales e picos com aberturas próximas de 35°. Além disso, o menor ângulo de abertura a ser medido entre vales e picos consecutivos não deverá ser menor que 35°, que corresponde ao caso limite em que a convolução é dominada completamente pela forma da ponta.

Com base nesse raciocínio, desenvolvemos um algoritmo que extrai dos dados de topografia a distribuição de abertura angular entre picos e vales adjacentes (ver Figura II.15). O ângulo de abertura entre pico e vale adjacente é dado por $\theta = \arctan(d/h)$. Uma distribuição de abertura angular próxima de 35° sugere a existência de reentrâncias profundas, que não são alcançadas pela ponta, gerando um perfil que reflete o ângulo de abertura da própria ponta. Neste caso, a imagem certamente não corresponde à topografia real.

A fim de testar o método, analisamos a imagem de um filme bastante rugoso de CuNi, obtido por eletrodeposição pulsada [39]. A Figura II.16a compara as imagens, do mesmo filme, obtidas por AFM (canto superior esquerdo) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nota-se que a imagem obtida por AFM não guarda a menor verossimilhança com a superfície real. Na imagem de MEV observa-se uma superfície mais granulada, com grãos separados por reentrâncias bem marcadas. Na imagem de AFM por outro lado, os grânulos parecem estar mais achatados. A distribuição de ângulos entre picos e vales adjacentes, extraído da imagem de AFM e apresentada no gráfico ao lado (Figura II.16b), mostra que a

distribuição de ângulos se inicia em torno de 40° , o que sugere um forte efeito de convolução, em concordância com a evidência experimental das fotos de AFM e de MEV.

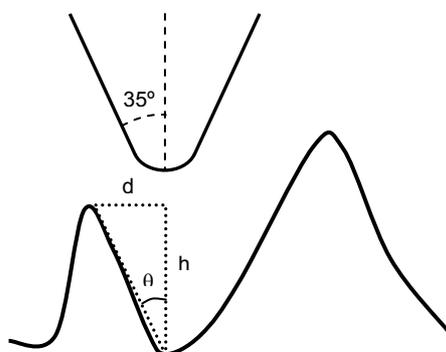


Figura II.15: Ilustração de dois máximos mais próximos na imagem de uma superfície indicando como encontrar o ângulo entre o centro do vale e o pico menos inclinado.

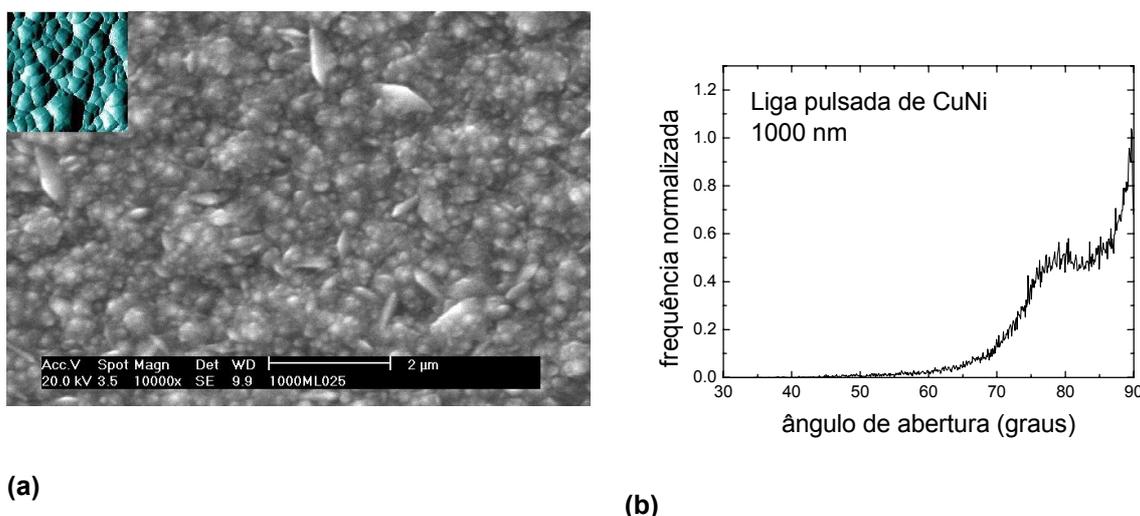


Figura II.16: (a) Imagens, do mesmo filme, obtidas por AFM (canto superior esquerdo) e por MEV; (b) distribuição de ângulos da imagem de AFM mostrada em (a).

II.4.2. QUALIDADE DA GAUSSIANA

A eletrodeposição de filmes ou ligas metálicas a base de Co, Cu, Ni, em substratos planos de Si (100), se dá por nucleação de grânulos tridimensionais, ou seja, é um processo aleatório que gera superfícies isotrópicas no plano, ou seja, sem nenhum efeito de sombreamento e nenhum tipo de anisotropia planar. A superfície gerada é auto-afim, e neste caso espera-se que a distribuição de alturas seja

gaussiana. Assumindo esta hipótese como verdadeira, podemos supor que eventuais desvios de uma distribuição gaussiana de alturas estão relacionados a problemas na aquisição de imagens. Por exemplo, se a velocidade de varredura for muito alta em relação ao tempo de resposta do cantilever, picos de maior altura ficarão sub-representados na distribuição, deformando-a [37].

O ajuste de uma função Gaussiana à curva de distribuição de alturas de uma superfície gera dois coeficientes que medem a qualidade do ajuste: o coeficiente reduzido χ^2 e o coeficiente de determinação R^2 . O coeficiente reduzido é a soma dos quadrados dos desvios da curva teórica dos pontos experimentais para uma escala de variáveis independentes. Quanto menor é o seu valor, melhor é o ajuste. O coeficiente de determinação, por outro lado, é uma medida do erro relativo do ajuste frente a uma função constante e pode variar $0 \leq R^2 \leq 1$. Quanto mais próximo de 1 é o valor de R^2 , melhor é o ajuste.

Todas as imagens obtidas neste trabalho foram analisadas em termos da qualidade do ajuste de uma curva gaussiana. As imagens que possuem ambos os valores χ^2 e R^2 ruins foram descartadas. Com isso obtém-se maior confiabilidade nos resultados. Na Figura II.17 são mostradas as curvas de distribuição de alturas obtidas a partir de duas imagens com $2000 \text{ nm} \times 2000 \text{ nm}$ de uma mesma amostra. Em (a) a distribuição Gaussiana resultou em valores χ^2 e R^2 coerentes. Já em (b), os valores de χ^2 e R^2 indicavam a má qualidade do ajuste.

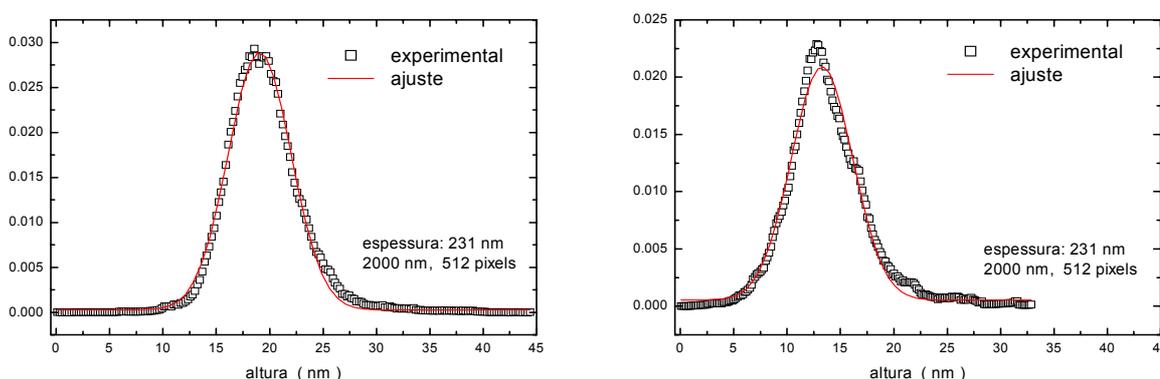


Figura II.17: Curvas de distribuição de alturas de duas imagens de 2000 nm de uma mesma amostra onde os valores χ^2 e R^2 (a) satisfazem ou (b) não satisfazem os critérios de qualidade.

II.5. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ESCALA

A partir da imagem corrigida, por ajuste quadrático ou linear, procedeu-se à determinação dos expoentes de escala, usando quatro métodos diferentes.

II.5.1. CÁLCULO BIDIMENSIONAL DA LARGURA DE INTERFACE (Método W_{2D})

A função largura de interface é a função estatística utilizada originalmente por Family e Vicsek para demonstrar a lei de invariância por escala. A função $W(l)$ pode ser avaliada de forma unidimensional ou bidimensional.

No método W_{2D} considera-se uma caixa quadrada de lado l , que percorre a imagem de modo a incluir todos os seus pontos, sem superposição (“*jumping box*”) conforme a definição abaixo:

$$W(l) = \left\langle \left[\left(\frac{1}{n+1} \right)^2 \sum_{i_0, j_0=0}^n (h(i+i_0, j+j_0) - \bar{h}(i, j, l))^2 \right]^{1/2} \right\rangle_{i, j}^* \quad (II.1)$$

onde, $l = n \frac{L}{N}$; $L \equiv$ dimensão lateral em nm e, $N \equiv$ dimensão lateral em n° de pixels;

$$\bar{h}(i, j, l) = \left(\frac{1}{n+1} \right)^2 \sum_{i_0, j_0=0}^n h(i+i_0, j+j_0);$$

$\langle \dots \rangle_{i, j}^*$ = média sobre todos os quadrados (*jumping box*), sem superposição.

$W(l)$ é calculado para janelas de lado $l=1$ (matriz de 2×2) até $l \sim L$.

O coeficiente de Hurst corresponde à inclinação da curva $\log W(l)$ vs. $\log l$. W_s é o valor de $W(l)$ na região de saturação. l_c marca a transição para a região de W saturado.

Os coeficientes dinâmicos são obtidos de análise similar para filmes de variadas espessuras, de acordo com as definições dadas no Capítulo I. Assim, β (β_{loc}) é obtido da dependência di-log de W_S (W_{loc}) com o tempo de deposição; o recíproco de z é determinado em um gráfico de $\log l_c$ vs $\log t$; e α corresponde à inclinação da reta num gráfico di-log de W_S vs. l_c .

II.5.2. CÁLCULO UNIDIMENSIONAL DA LARGURA DE INTERFACE (Método W_{1D})

Na forma unidimensional (W_{1D}), $W(l)$ é avaliado em segmentos de comprimento l , conforme a definição abaixo.

$$W(l) = \left\langle \left[\frac{1}{n+1} \sum_{j_0=0}^n (h(i, j + j_0) - \bar{h}(i, j, l))^2 \right]^{1/2} \right\rangle_{i,j} \quad (\text{II.2})$$

onde $\bar{h}(i, j, l) = \frac{1}{n+1} \sum_{j_0=0}^n h(i, j + j_0)$;

$\langle \dots \rangle_{i,j}$ = média sobre todo i e j (*sliding rule*).

Este método difere do anterior em dois aspectos:

- (i) o cálculo de $W(l)$ é realizado ao longo de um vetor de comprimento l , ou seja $W(l)$ é determinado linha a linha;
- (ii) a origem do vetor varre todos os pontos da imagem ("*sliding rule*").

Este método foi introduzido no trabalho a fim de se manter a coerência com o método adotado para o tratamento de imagem. A correção da imagem linha a linha introduz uma perturbação aleatória nos dados de altura ao longo da direção y , que afeta a correlação entre os dados nessa direção. Portanto, funções que avaliam a largura de interface de uma superfície estarão sujeitas ao erro introduzido pelo processo de tratamento de imagens.

A metodologia W_{2D} é adotada em vários trabalhos recentes da literatura, mesmo em casos onde a correção da inclinação e curvatura da amostra foi feita linha a linha.

A metodologia W_{1D} , em nosso entender, é mais coerente, uma vez que acompanha a metodologia de correção linha a linha.

II.5.3. CÁLCULO UNIDIMENSIONAL DA FUNÇÃO CORRELAÇÃO DIFERENÇA DE ALTURA (Método K_{1D})

A função correlação diferença de altura é definida como sendo a média quadrática da diferença de alturas entre duas posições da superfície separadas por uma distância lateral l equação (I.27), tal que $l = n \frac{L}{N}$. No modo unidimensional os valores de diferença de alturas são calculados linha a linha, de acordo com a expressão (II.3).

$$K(l) = \left\langle \frac{1}{N-n} \sum_{j=1}^{N-n} (h_{i,j} - h_{i,j+n})^2 \right\rangle_i, \text{ onde } l = n \frac{L}{N} \quad (\text{II.3})$$

O gráfico de $\log K(l)$ vs. $\log l$ é mostrado na Figura II.18. Observa-se que para valores elevados de l a função apresenta oscilações ocasionadas pela baixa estatística. Por isso, para fins de análise, a função $K(l)$ só deve ser considerada para $l < 0,1L$, onde L é o comprimento lateral da área varrida.

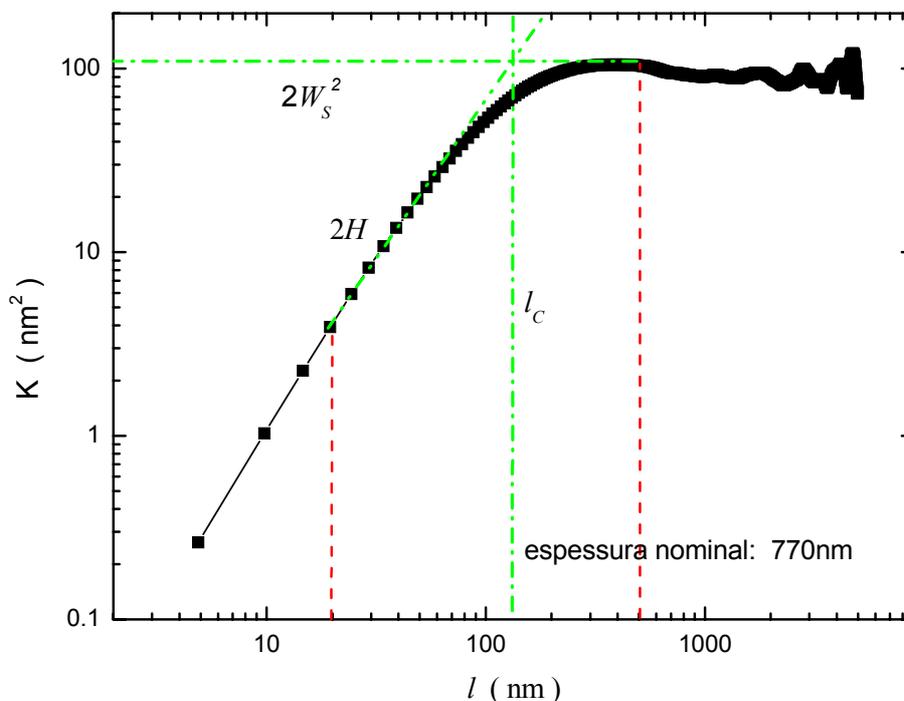


Figura II.18: Gráfico de uma curva obtida pelo método K_{1D} de um filme com espessura nominal de 770nm.

Estatisticamente $K(l)$ se relaciona com a função $W(l)$ pela expressão:

$$K(l) = 2W_{(l)}^2. \quad (\text{II.4})$$

Ou seja, a função K fornece os expoentes de escala H , l_c e W_s , de maneira análoga à função $W(l)$. Assim, a inclinação da curva de $\log K$ vs. $\log l$, para l pequeno corresponde à $2H$. O valor de saturação é igual a $2W_s^2$ e a transição entre os dois tipos de comportamento corresponde ao comprimento de correlação l_c .

Uma inspeção atenta de porção inicial da função K revela uma suave curvatura negativa, de forma que, a rigor, dentro dos limites de resolução experimental, a função K não apresenta um comportamento assintoticamente linear para $l \rightarrow 0$, como é o caso da função W , por exemplo. Esse fato se reflete em uma imprecisão muito grande na determinação do comprimento de correlação.

Não obstante, o valor de H foi obtido da inclinação local da curva de correlação em $l \sim 20 \text{ nm}$; W_s foi extraído do platô em $l \sim 0,1L$ e l_c marca a transição entre essas duas curvas. Esta metodologia será denominada Método K_{ID}^A .

Palasantzas [40], por outro lado, propõe uma equação analítica que, ajustada à curva experimental, fornece os valores de H , l_c e W_s :

$$K = 2W_s^2 \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{l}{l_c}\right)^{2H}\right) \right] \quad (\text{II.5})$$

A única justificativa para o uso da expressão (II.5) é que seus valores assintóticos, para $l \ll l_c$ e $l \gg l_c$ satisfazem as relações de invariância por escala de Family e Vicsek. Este método de extração de coeficientes será denominado Método K_{ID}^P .

II.5.4. MÉTODO VARIACIONAL UNIDIMENSIONAL (Método V_{1D})

Este método fornece diretamente a dimensão fractal, baseado na metodologia usada para medir a chamada dimensão de contagem de blocos DB, que é uma das

definições possíveis de dimensão fractal [41], e deriva do raciocínio que se segue [42].

Para objetos geométricos “clássicos” existe uma relação simples entre a dimensão, o número de blocos necessários para recobri-los e o tamanho dos blocos. No caso de segmentos de reta, quadrados ou cubos, conforme estejamos em uma, duas ou três dimensões, essa relação é

$$N_n = (1/L_n)^D, \quad (\text{II.6})$$

onde N_n é o número de quadrados de lado L_n do recobrimento e D a dimensão. Por exemplo, um quadrado de lado 1 é recoberto por 4 quadrados de lado 1/2, 16 quadrados de lado 1/4, etc. A expressão (II.6) é uma lei de potência. Num gráfico log-log de N_n vs. $(1/L_n)$, essa relação se traduz em uma reta cujo declive dá a dimensão D .

Para objetos de formas mais complicadas, a equação anterior pode não se verificar. No entanto a dimensão D pode ser recuperada assintoticamente à medida que o recobrimento se torna mais fino. Ou seja, a equação (II.6), no limite $L_n \rightarrow 0$ pode ser tomada como uma definição alternativa de dimensão, chamada dimensão de contagem de blocos. A dimensão definida desta maneira coincidirá com a dimensão habitual para objetos de geometria euclidiana e será, em geral, não inteira para objetos fractais.

O método de contagem de blocos foi desenvolvido para quantificar a dimensão de fractais autosimilares e não funciona bem em superfícies auto-afins [28, 41].

O método variacional [41, 43, 44], por outro lado, foi desenvolvido especificamente para superfícies auto-afins. A metodologia de determinação da dimensão D é a mesma da contagem de blocos. Usa, no entanto, um conceito modificado e generalizado para definir a cobertura ou envoltória da superfície fractal. A envoltória é determinada em cada ponto x_0 pelas alturas máximas e mínimas observadas no intervalo entre $x_0 - \varepsilon$ e $x_0 + \varepsilon$, sendo $\varepsilon = n(L/N)$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Na Figura II.19 é mostrada uma fração de perfil rugoso (linha contínua) e três envoltórias definidas para $n=1, 4$ e 10 . Observa-se que a área da envoltória aumenta e sua resolução diminui à medida que ε aumenta.

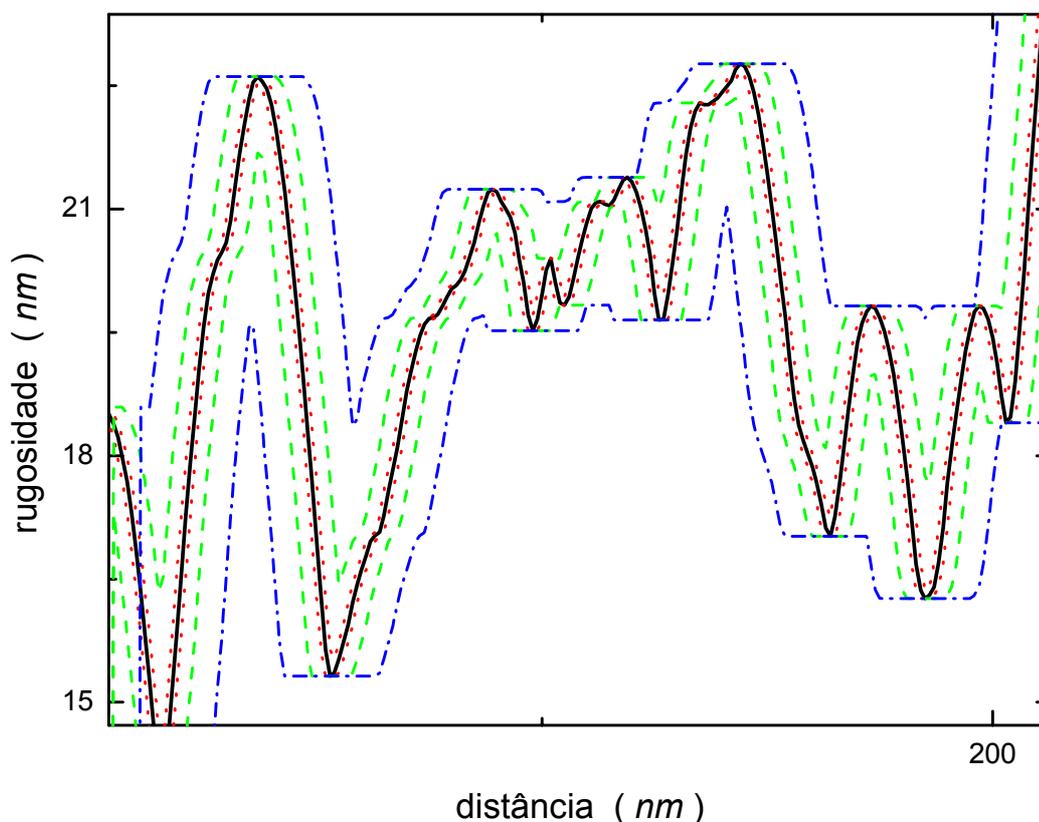


Figura II.19: Fragmento do perfil de uma superfície (linha contínua) com envoltórias de $n = 1, 4$ e 10 (linhas pontilhadas, tracejadas e pontilhadas-tracejadas, respectivamente).

Para manter a coerência com o modo de varredura e correção de fundo, que é feito linha a linha, a análise variacional também será feita em modo unidimensional. Para cada ε , determina-se a envoltória da curva e calcula-se sua área $V(\varepsilon)$, em unidades de ε^2 . A fim de se comparar imagens de tamanhos diferentes, $V(\varepsilon)$ é normalizada pelo número de pontos do traçado. A inclinação, em um gráfico de $\log V(\varepsilon)$ vs. $\log (1/\varepsilon)$ fornece a dimensão fractal D . O coeficiente de Hurst é dado por $H = 2 - D$.

A Figura II.20 exemplifica o tipo de curva obtido pelo método variacional. Observa-se que a curva não é estritamente uma reta, mas pode ser aproximada por uma no trecho em que ε tende a zero. De maneira análoga à literatura [41], a inclinação da curva será obtida por um ajuste linear no trecho $(1/\varepsilon) > 0,02 \text{ nm}$, que corresponde a $\varepsilon < 50 \text{ nm}$.

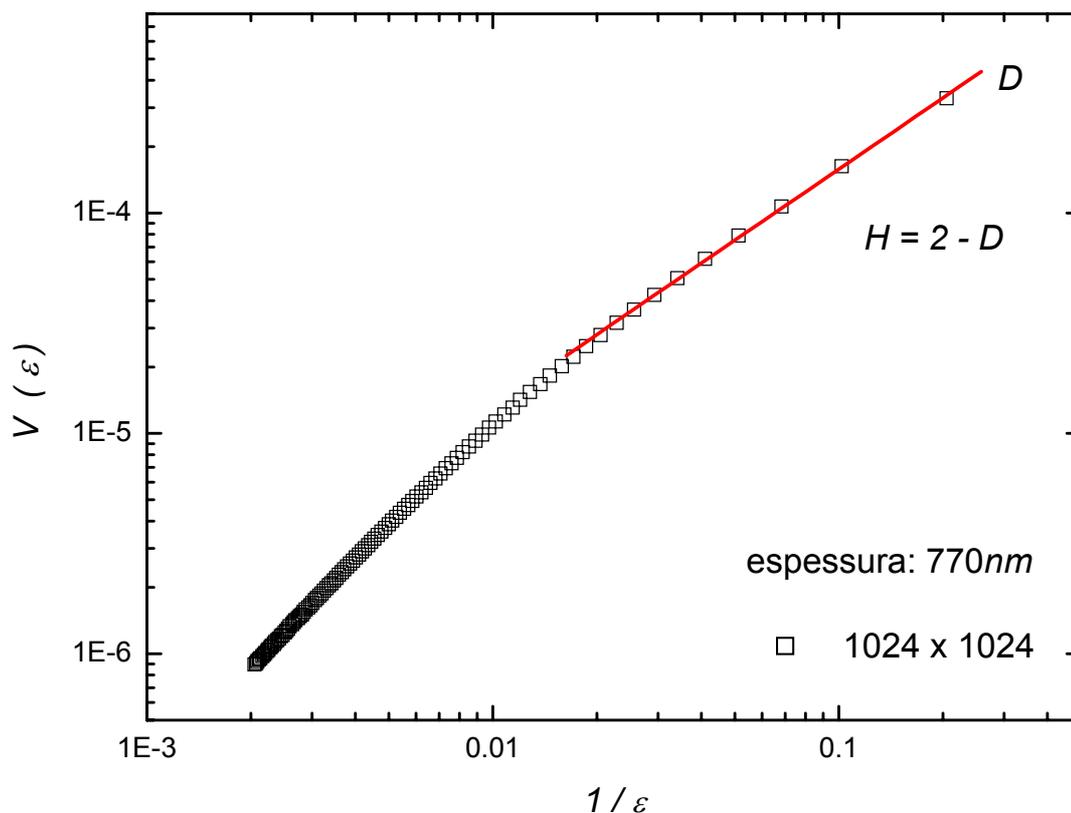


Figura II.20: Gráfico obtido com o método variacional (V_{1D}) para uma amostra com espessura de 770 nm .

II.5.5. SENSIBILIDADE DAS FUNÇÕES ESTATÍSTICAS

A fim de poder avaliar o quanto parâmetros experimentais tais como: (a) inclinação do substrato, (b) ruído e direção de varredura e análise e (c) resolução de imagem - podem afetar o valor dos expoentes de escala, simulamos os efeitos acima citados usando uma imagem de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, adquirida originalmente com resolução de 1024×1024 pixels. Os resultados são mostrados abaixo, para os quatro métodos de análise. O parâmetro analisado é o expoente de Hurst. No caso particular da função correlação K , o expoente de Hurst será determinado pelos Métodos K_{1D}^A e K_{1D}^P (ver seção II.5.3).

II.5.5.1. Efeito da inclinação

A imagem original de 1024x1024 pixels e 5 μm de lado refere-se a um filme de 385 nm de espessura da série A. A imagem foi previamente submetida a uma correção de fundo quadrática, para eliminar tanto a inclinação da amostra quanto o efeito de não linearidade do scanner. Em seguida adicionou-se uma inclinação de 0,1 ou 1,0 graus na direção x, que corresponde à direção de varredura rápida. Os resultados estão mostrados na Figura II.21 e os valores de H ajustados estão mostrados na Tabela II.1.

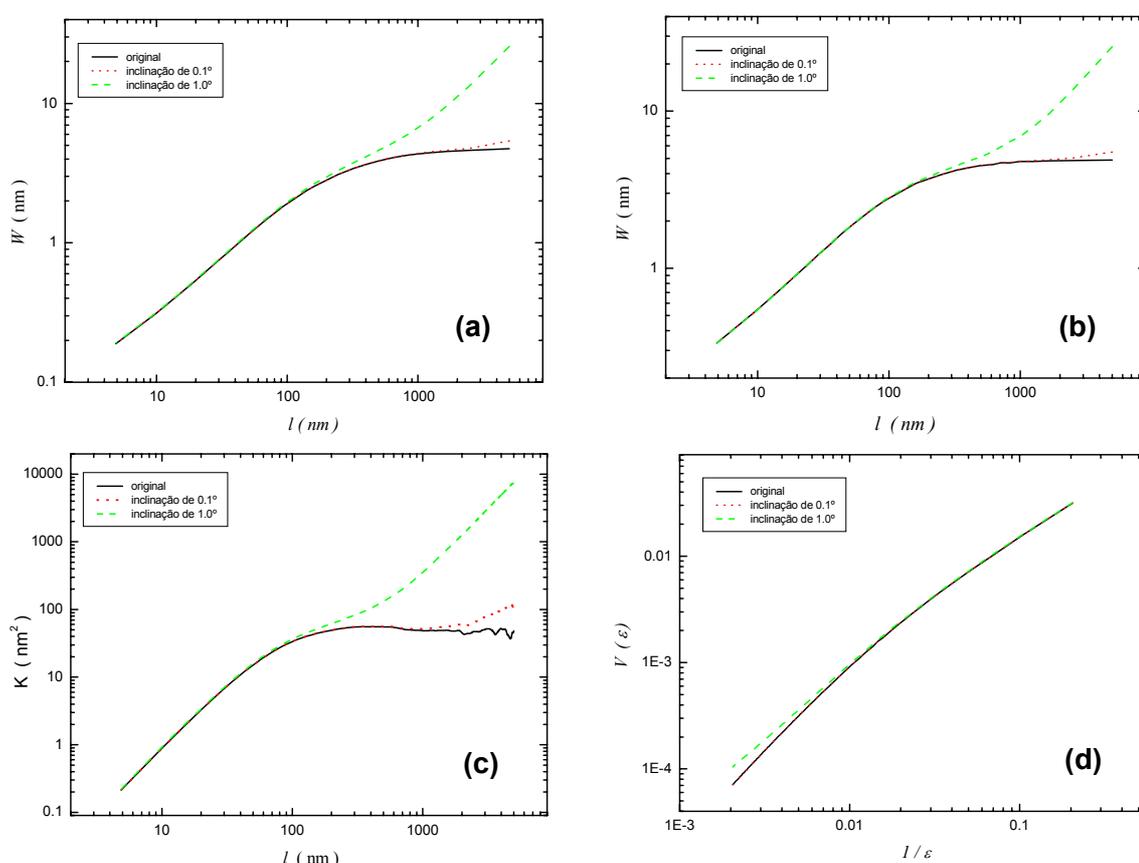


Figura II.21: Dados de um mesmo filme onde são mostradas: a curva original (—), as curvas com 0,1° (.....) e 1,0° (-----) de inclinação, para os métodos (a) W_{2D} , (b) W_{1D} , (c) K_{1D} , (d) V_{1D} .

Como se observa da Figura II.21 o efeito de uma inclinação não compensada pela correção de fundo só se manifesta em inclinações mais elevadas e afeta apenas as regiões de platô das funções W_{2D} , W_{1D} e K_{1D} , que passam a apresentar um declive adicional que é tão mais pronunciado quanto maior for o grau de “inclinação” da amostra.

Método \ ângulo	0°	0,1°	1,0°
W_{2D}	0,76	0,76	0,76
W_{1D}	0,82	0,82	0,82
K_{1D}^A	0,89	0,89	0,90
K_{1D}^P	0,70	0,69	- -
V_{1D}	0,86	0,89	0,90

Tabela II.1: Variação dos valores do coeficiente de Hurst com a inclinação da superfície.

Portanto, os valores de H , que são obtidos do declive das funções W_{2D} , W_{1D} e K_{1D} para $l \rightarrow 0$ são pouco afetados pela inclinação da amostra. Por outro lado, o valor de W_s , que é obtido do platô da curva nos métodos W_{2D} , W_{1D} e K_{1D} , pode se alterar. No caso da função K_{1D} , a presença de uma inclinação não corrigida pode até inviabilizar a obtenção de W_s pelo ajuste da expressão II.5 (Palasantzas). A função variacional V_{1D} , ao contrário das funções W_{2D} , W_{1D} e K_{1D} , mostra-se mais sensível à presença de uma inclinação.

II.5.5.2. Efeito da direção de análise

Para estudar o efeito da direção de varredura sobre o valor de H , as funções estatísticas foram avaliadas de três formas distintas. Para entender a diferença entre as metodologias vamos estabelecer que a direção de varredura rápida, durante a aquisição da imagem, seja x .

Modo x,x : No modo x,x , que corresponde à forma padrão de análise, tanto a correção de fundo quanto o cômputo das funções unidimensionais são realizadas na direção x , que é a direção de aquisição da imagem.

Modo x,y : No modo x,y a correção de fundo é realizada linha a linha na direção de varredura rápida, mas a análise das funções unidimensionais é realizada na direção de varredura lenta.

Modo y,y : A correção de fundo e a direção de análise das funções unidimensionais são realizadas na direção de varredura lenta.

Os resultados são mostrados na Figura II.22 e Tabela II.2. Como esperado, os três métodos são absolutamente equivalentes para o cômputo da função W_{2D} , por motivos óbvios. Nas funções unidimensionais, no entanto, os vários modos de análise resultam em valores de H diferentes, podendo haver até uma diferença de

0.09, como no caso do método K_{1D} . Em outras palavras, as direções x e y não são equivalentes e essa anisotropia está seguramente relacionada com o nível de ruído que é mais presente na direção de varredura lenta, resultando em perfis mais ruidosos, ou seja, com valores menores de H , conforme verificado.

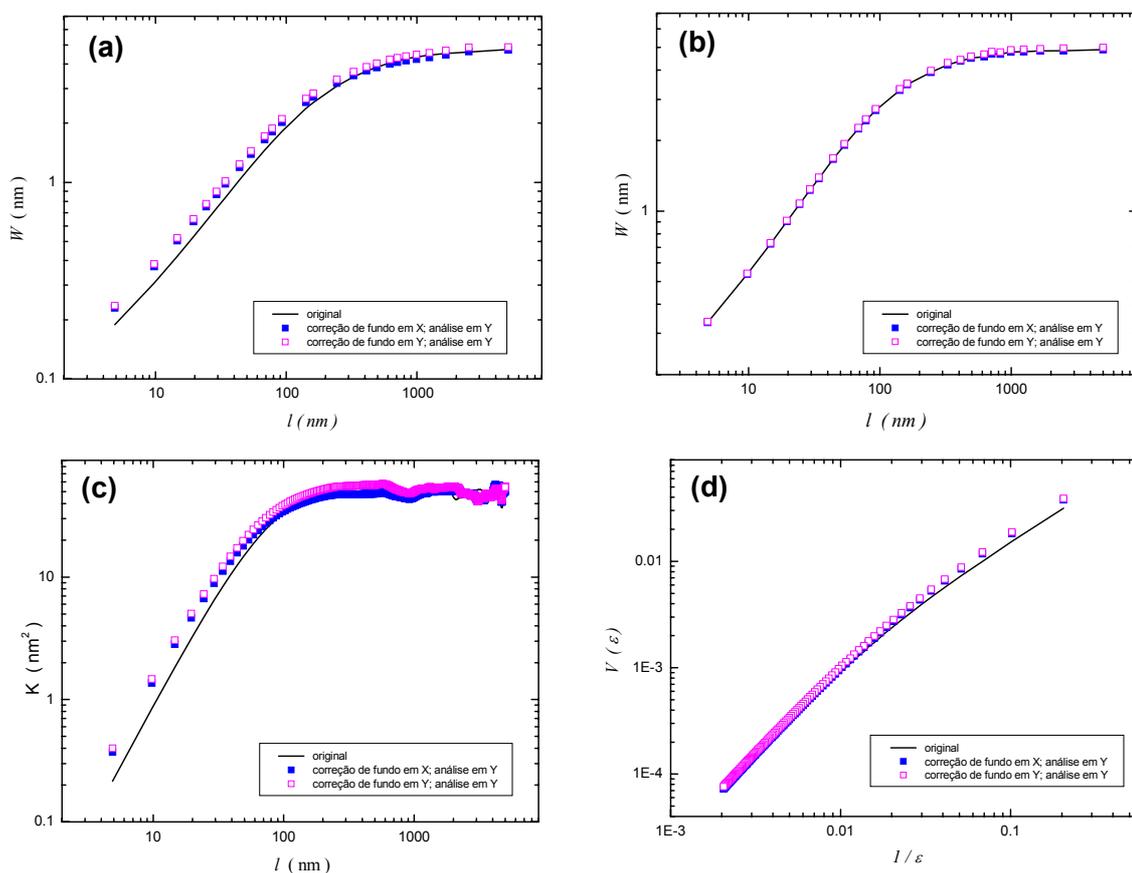


Figura II.22: Dados de um mesmo filme onde são mostradas: a curva original (—), as curvas com correção de fundo em x , análise em y (■) e correção de fundo em y , análise em y (□) para os métodos (a) W_{2D} , (b) W_{1D} , (c) K_{1D} , (d) V_{1D} .

Método \ direção	x,x	x,y	y,y
W_{2D}	0,76	0,76	0,76
W_{1D}	0,82	0,79	0,79
K_{1D}^A	0,89	0,80	0,81
K_{1D}^P	0,70	0,68	0,65
V_{1D}	0,86	0,85	0,84

Tabela II.2: Variação dos valores do coeficiente de Hurst com a direção de correção de fundo e direção de análise.

Por essa análise também se conclui que o método W_{2D} e qualquer outro que analise a imagem de forma bidimensional resultará em valores de H menores que o real, uma vez que estará embutido na análise o ruído eletrônico, um artifício experimental.

Em outras palavras, embora as superfícies analisadas sejam bidimensionais, o modo de aquisição, sendo realizado linha a linha combinado com a presença do ruído, que introduz a assimetria entre as direções x e y , acabam impondo uma natureza unidimensional ao conjunto de dados que deve ser respeitada, com o risco de se incorrer em determinações incorretas de sua dimensão fractal.

II.5.5.3. Efeito da resolução

Para analisar o efeito da resolução, reduzimos o número de pixels usados na representação da imagem (filme com espessura nominal de 770 nm), de 1024 para 512, 256 ou 128, conforme se observa na Figura II.23. Os resultados são mostrados na Figura II.24 e Tabela II.3.

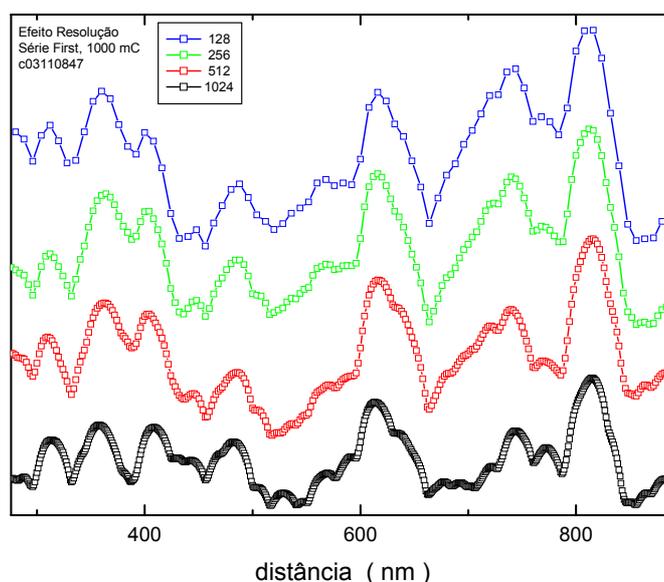


Figura II.23: Perfil de parte da superfície de um filme com diferentes resoluções (perfis deslocados para melhor visualização)

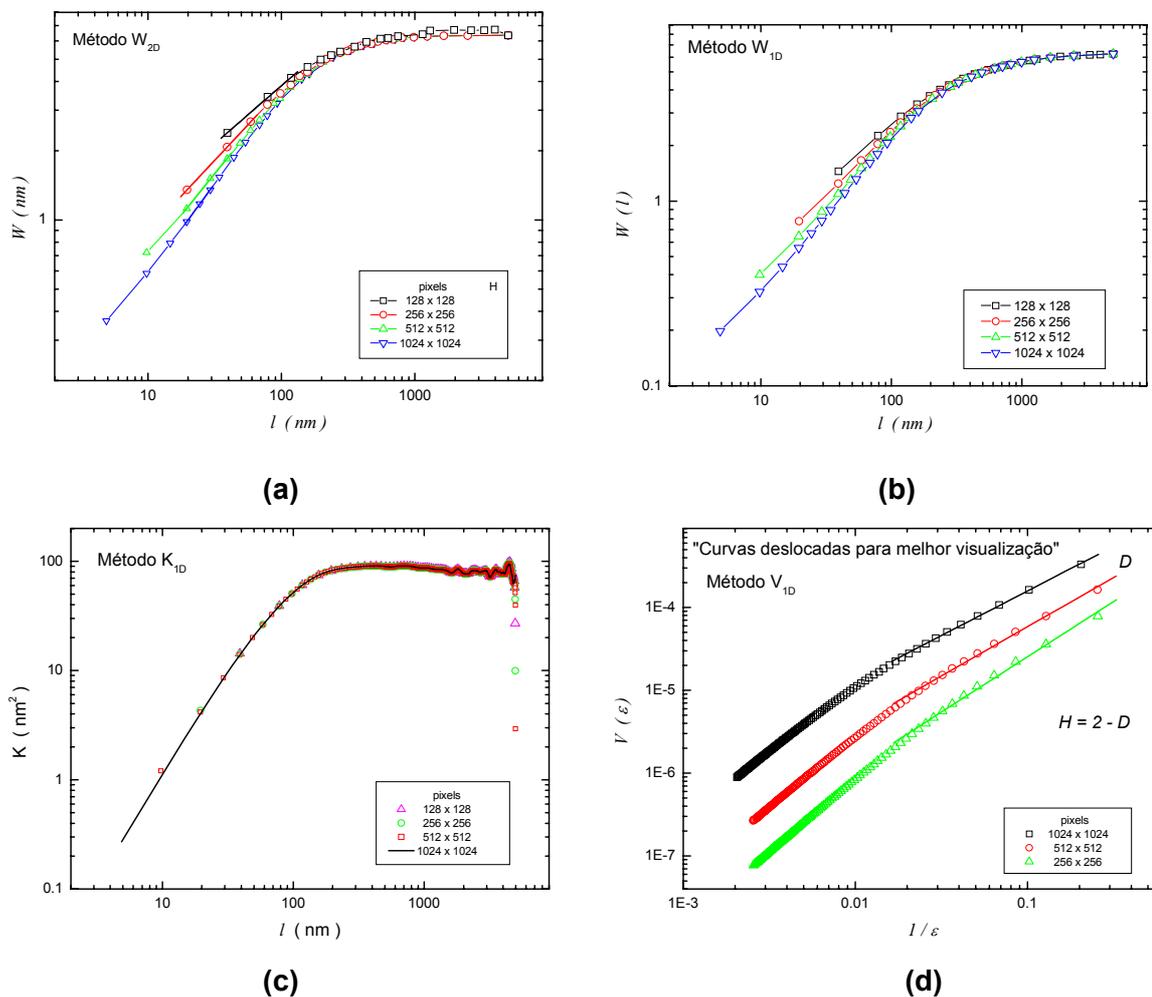


Figura II.24: Curvas obtidas a partir da superfície de um filme com espessura de 770 nm para resoluções diferentes com os métodos (a) W_{2D} , (b) W_{1D} , (c) K_{1D} e (d) V_{1D} .

Método	1024 pixels	512 pixels	256 pixels	128 pixels
W_{2D}	0,79	0,72	0,62	0,50
W_{1D}	0,78	0,71	0,69	0,63
K_{1D}^A	0,91	0,88	0,83	0,66
K_{1D}^P	0,82	0,82	0,82	0,81
V_{1D}	0,93	0,81	0,67	--

Tabela II.3: Variação dos valores do coeficiente de Hurst com a resolução da imagem.

Conforme foi ilustrado no início deste capítulo, a diminuição na resolução da imagem acarreta variações enormes no valor de H que fica cada vez menor. A Figura II.23 mostra que o traçado suave e curvilíneo do perfil de alturas se torna cada vez mais poligonal à medida que o número de pontos da curva se reduz. Ou seja, variando a resolução da curva estamos alterando a dimensão fractal da imagem e é, portanto, natural que o valor de H se altere.

Por outro lado, surge a questão: o valor de H aumenta indefinidamente com a resolução? Para responder a essa questão deve-se levar em conta o tamanho finito da ponta, que impõe um limite experimental à resolução da imagem. A resolução digital das imagens apresentadas neste trabalho (3,9 ou 4,9 *nm/pixel*) está acima do limite de resolução determinado pelo raio da ponta.

A função mais sensível à perda de resolução é a função variacional, que também havia sido a única a “registrar” variações na inclinação da amostra. A função K_{1D} ajustada pela expressão (II.5) (K_{1D}^P), por outro lado, não detecta a variação em H , o que gera dúvidas sobre sua validade.

As Tabelas II.1, II.2 e II.3 permitem uma comparação entre os dois métodos de obtenção de H a partir da função K_{1D} . Nota-se que, em geral, o H obtido pelo ajuste da expressão (II.5) à função K_{1D} é sempre menor que o obtido pelas outras funções unidimensionais. Em particular, o valor de H assim obtido é bem menor que o declive da curva, expresso pelo valor de H . A Figura II.25 esclarece a razão. A expressão II.5 não se ajusta bem à região inicial da curva. Por essa razão ela se mostra insensível a variações em H , além de fornecer valores subestimados dessa grandeza.

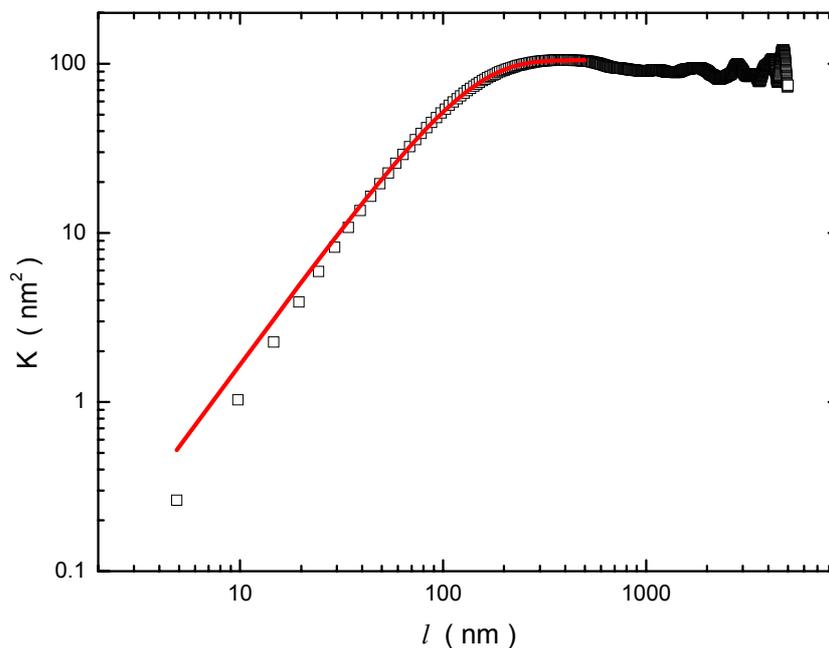


Figura II.25: Gráfico de uma curva obtida pelo método K_{1D} de um filme com espessura nominal de 770 nm (\square) e usando a expressão de Palasantzas (---).

Avaliando os resultados destas simulações de forma global e frente ao que foi discutido acima podemos sumarizar os pontos mais importantes:

a) A análise bidimensional da imagem conduz a valores subestimados de H , por embutir nos dados o ruído eletrônico, o que dá origem a perfis artificialmente mais acidentados na direção de varredura lenta.

b) A expressão de Palasantzas não descreve corretamente o comportamento da função K_{1D} e seu uso é questionável.

c) A função V_{1D} apresenta a maior sensibilidade frente a variações na estrutura dos dados, tais como presença de inclinação e resolução da imagem, o que pode ser muito bom ou muito ruim, dependendo da qualidade da imagem. Se for possível garantir, de alguma forma, a fidelidade da imagem, minimizando a presença de artifícios experimentais, o método variacional pode se transformar em um poderoso instrumento de análise.

PARTE III – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritos os processos de eletrodeposição, caracterização e métodos de análise de dados.

III.1. ELETRODEPOSIÇÃO

III.1.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Neste trabalho foi utilizado, como substrato, silício tipo-n (100), polido em uma das faces e com resistividade ρ de 5 a 7 $\Omega.cm$. Este material é comercializado em forma de discos com raio de 5 cm e espessura de 0,05 cm. Posteriormente este disco foi cortado com diamante em quadrados com área de 1,21 cm^2 , aproximadamente.

O silício, assim como outros substratos, precisa ter uma superfície de boa qualidade para que o depósito tenha boas características e, conseqüentemente, seja utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos ou magnéticos. Portanto, foram tomados todos os cuidados tanto na preparação (utilizando luvas e máscaras) dos substratos como nas análises eletroquímicas (voltametria).

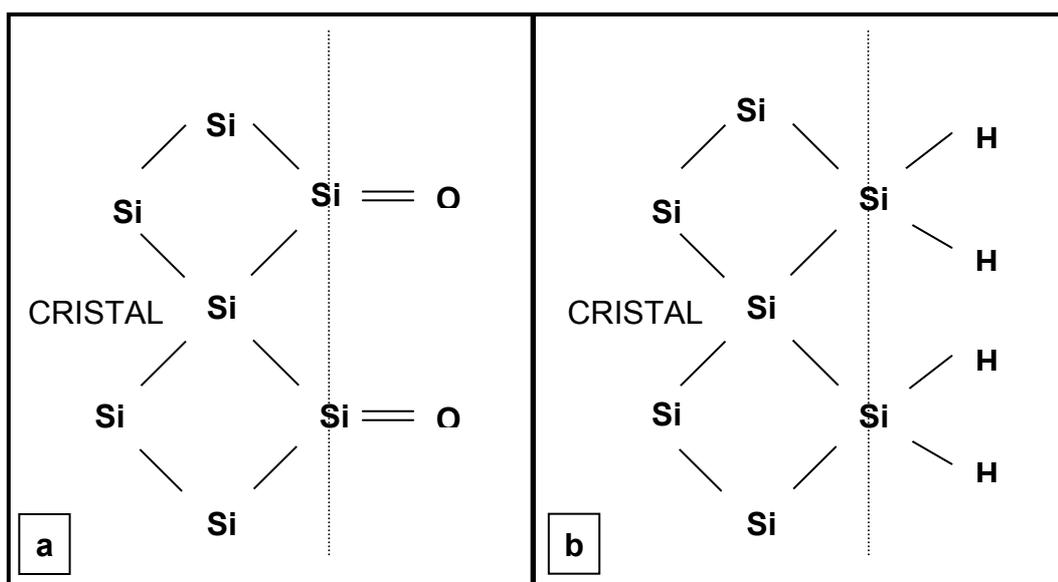


Figura III.1: Superfície do Si (a) oxidada e (b) passivada.

Dos vários tipos de limpeza existentes, foi utilizado um método simples onde o substrato é imerso em uma solução contendo HF 5% durante apenas 15 segundos. Este tempo é suficiente para que o óxido (contaminante) formado sobre o silício seja removido, deixando a superfície hidrofóbica e passivada após o banho, como mostrado na Figura III.1. [45, 46, 47].

III.1.2.1. MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO

O silício por ser um semicondutor, necessita de uma liga metálica para formar o contato ôhmico com o restante da célula eletroquímica pois, apenas o contato mecânico com o eletrodo, poderá ocorrer a formação de barreira Schottky, ou seja, formação de barreira de potencial na junção metal-semicondutor. Para obter o contato ôhmico, foi adotado neste trabalho, a composição de duas ligas eutéicas de gálio e alumínio e, de gálio e índio, todas em temperatura ambiente.

Para o caso da liga gálio e alumínio, a liga é obtida simplesmente com o atrito de um bastão de alumínio em uma amostra de gálio. Este fica fundido no bastão e, então, é colocado em atrito com a superfície rugosa (não polida) do silício. Logo após, a face, com a liga já solidificada, é colada com uma cola a base de prata (Ag) em uma haste de aço inox com 10 *cm* de comprimento e 2 *cm* de largura, aproximadamente e, em seguida este conjunto é colocado em um forno, por aproximadamente 40 minutos, para que a cola se solidifique e o solvente seja evaporado.

Já a liga gálio e índio é obtida com a fusão dos dois elementos à temperatura ambiente e permanece na forma líquida e, ao contrário do anterior, o conjunto não precisa ser levado ao forno pois, a liga possui uma tensão superficial alta e não necessita de cola.

Após feito o contato ôhmico, para garantir que toda a corrente que flui através do eletrodo passe pela superfície do silício, o conjunto foi isolado com fita adesiva dupla face da marca 3M, deixando apenas uma extremidade da haste metálica (para contato com o potenciostato) e uma área conhecida ($0,478 \text{ cm}^2$) da superfície polida do Silício sem revestir, como mostra a Figura III.2.

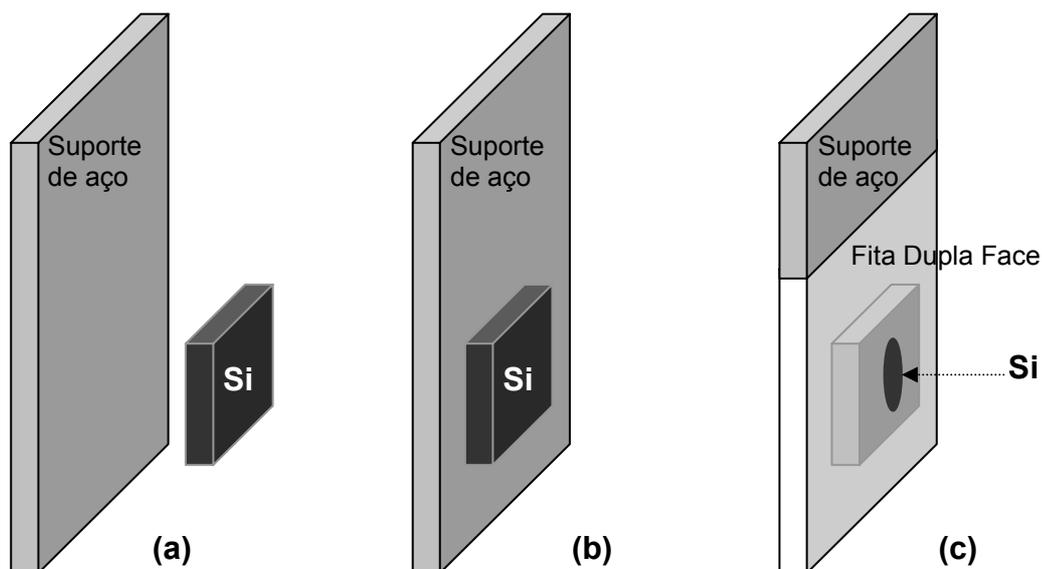


Figura III.2: (a) Amostra de Si, com gálio e alumínio na face não polida, pronta para ser fixada em um suporte de aço inoxidável; (b) Si fixado com cola prata no suporte de aço e; (c) o isolamento do aço e a definição da área

III.1.3. ELETRÓLITOS

A determinação do eletrólito para a deposição de filmes finos, costuma ser uma tarefa árdua pois, requer conhecimentos empíricos e as variáveis envolvidas ao longo de seu desenvolvimento são muitas. São testadas diferentes fontes de espécies redutoras (sulfatos, cloretos, sulfamatos, etc.), sendo adicionadas substâncias para o controle de condutividade, controle do pH, estabilidade da solução e propriedades do depósito (surfactantes, agentes complexantes, como por exemplo, citratos) [48].

As soluções utilizadas nos experimentos voltamétricos e na deposição foram obtidas a partir de sulfato de cobre (CuSO_4 anidro), sulfato de cobalto (CoSO_4) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{Cit} \equiv \text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), como aditivos, num volume de 130 ml de água destilada e deionizada com resistividade de 18 $M\Omega\cdot\text{cm}$.

Os eletrólitos foram preparados no dia de cada experimento para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Após dissolver completamente os reagentes por agitação, os eletrólitos estão prontos para a realização dos experimentos. A ordem da preparação foi a seguinte:

110 *ml* de água destilada e deionizada;
Pesagem e dissolução do CoSO_4 ;
Pesagem e dissolução do CuSO_4 ;
Pesagem e dissolução do aditivo;
Adição de água até o volume de 130 *ml*;

III.1.4. ARRANJO EXPERIMENTAL

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos possui três eletrodos (um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência), uma cuba de vidro e eletrólito, dispostos como mostra a Figura III.3.

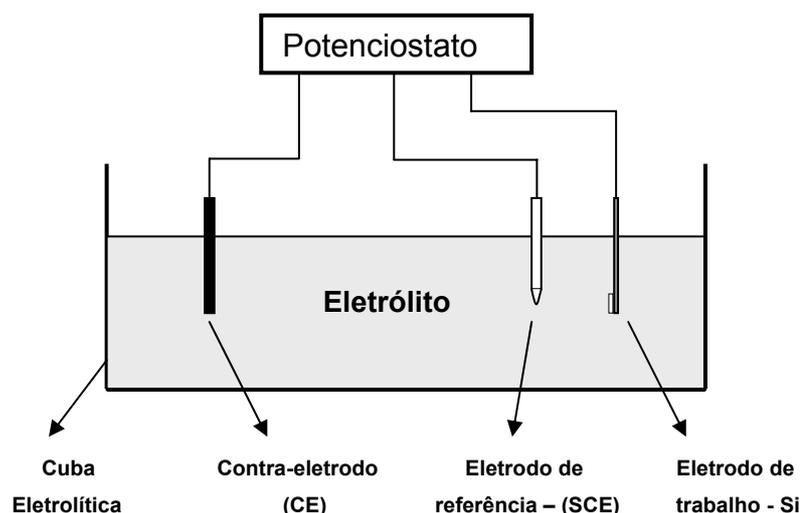


Figura III.3: Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica.

O contra-eletrodo utilizado neste trabalho foi de platina pois é eletroquimicamente inerte para os potenciais utilizados neste trabalho. Ele consiste basicamente de um chapa de platina com dimensões de 1,5 *cm* de largura por 3,0 *cm* de comprimento suportada por uma pequena haste de metal. Para sua limpeza foi utilizado uma solução contendo 50% de água destilada e deionizada, 25% de ácido clorídrico (HCl) e 25% de ácido nítrico (HNO_3) e logo após água. Já o eletrodo

de referência utilizado foi de calomelano saturado (Saturated Calomelan Electrode – SCE) e na sua limpeza foi utilizada apenas água destilada e deionizada.

Após terem sido cumpridas as etapas de preparo e limpeza dos eletrodos, os mesmos foram imersos na solução contida na cuba eletroquímica e então conectados ao potenciostato analógico PAR 362, cujo fabricante é a empresa EG&G, ou ao potenciostato digital PGSTAT30, da empresa AutoLab[®]. Nos experimentos de eletrodeposição e análises voltamétricas, a célula eletroquímica permaneceu em uma câmara escura de aço inox pois o silício possui propriedades fotoelétricas. A Figura III.4 mostra o aparato para deposição e voltametria.

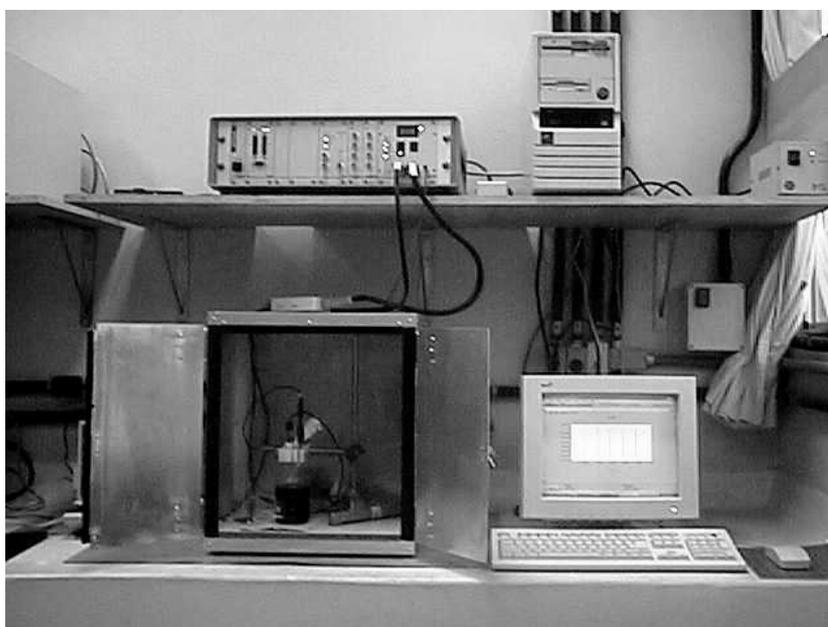


Figura III.4: Foto do aparato de deposição utilizando o potenciostato digital PGSTAT30, da empresa AutoLab[®].

III.1.5. VOLTAMETRIA

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para analisar a deposição de filmes de cobre em silício pois fornece características das reações de redução e oxidação dos íons metálicos no processo de deposição. Foram obtidos vários voltamogramas cíclicos (potencial vs. densidade de corrente) com taxas de varredura de 10 mVs^{-1} e 20 mVs^{-1} em diferentes faixas de potencial.

Na Figura III.5 é mostrada uma varredura de potencial típica usada neste trabalho, em que são escolhidos um valor inicial E_i , um valor final E_f e valores de máximo $E_{m\acute{a}x}$ e de mínimo $E_{m\acute{i}n}$ de potencial. Os parâmetros $E_{m\acute{a}x}$ e $E_{m\acute{i}n}$ indicam o potencial em que ocorre a inversão no sentido da varredura, ou seja, a inversão no sinal da taxa de varredura, possibilitando a realização do voltamograma em um ciclo fechado ou aberto.

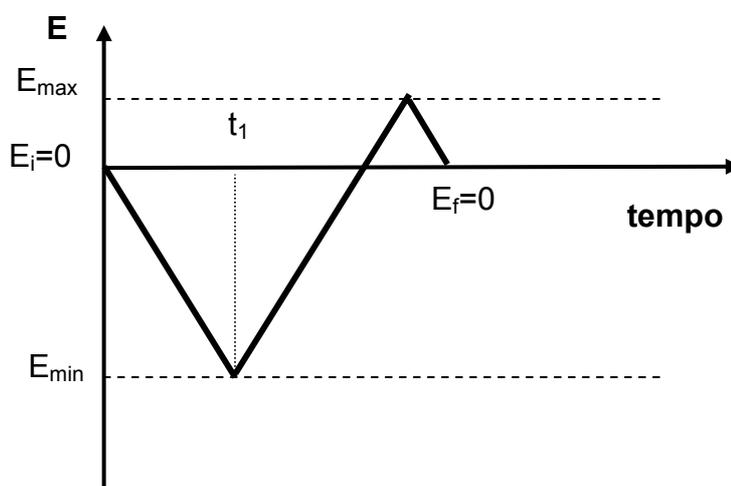


Figura III.5: Ilustração do intervalo de varredura do potencial do eletrodo de trabalho para a realização de um voltamograma.

III.1.6. MÉTODO DE DEPOSIÇÃO

Após a análise voltamétrica da solução foram definidos os potenciais para as deposições. O método escolhido foi o potenciostático, ou seja, potencial constante, pois fornece informações do processo de deposição (Figura III.6). A análise das curvas de *densidade de corrente vs. tempo* (transientes de corrente) fornece dados sobre o processo de nucleação e crescimento do filme.

O procedimento para a execução dos experimentos é dividido nas seguintes etapas:

- preparação do eletrólito;
- preparação dos eletrodos;
- montagem da célula eletroquímica;

- aplicação do potencial e obtenção da curva *densidade de corrente vs. tempo*;
- remoção do eletrodo de trabalho;
- limpeza da amostra com água destilada e deionizada e;
- secagem da amostra com jato de gás nitrogênio ultra puro.

Foram tomados todos os cuidados necessários nos experimentos e sempre foi seguida a mesma ordem das etapas citadas para haver reprodutibilidade e confiabilidade nos dados obtidos.

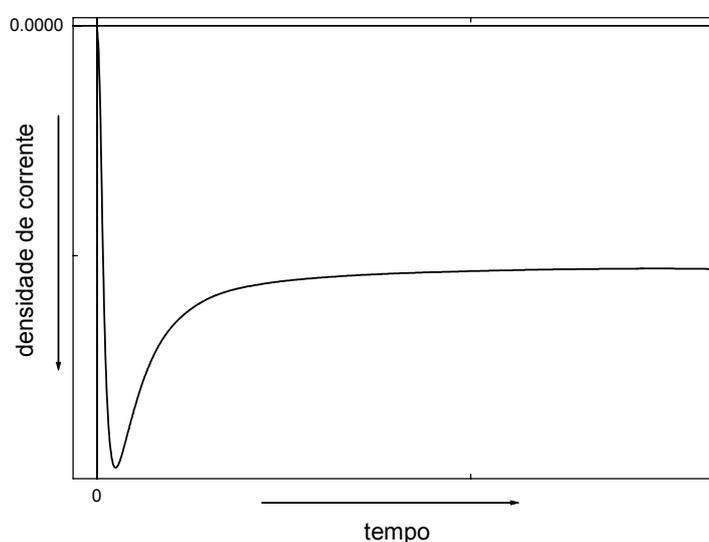


Figura III.6: Transiente de corrente obtido em uma eletrodeposição

III.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica de microscopia de força atômica foi aplicada para o estudo da morfologia e rugosidade de superfícies dos filmes de cobre sobre silício, depositados eletroquimicamente. O microscópio de força atômica utilizado neste trabalho foi o modelo IC 301 da Molecular Imaging (Figura III.7), que possui o porta amostra fixo.

Para a análise da morfologia e estrutura da superfície dos filmes de cobre depositados sobre silício, foram obtidas imagens de AFM com tamanhos de $1 \times 1 \mu\text{m}$, $2 \times 2 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$.



Figura III.7: Fotografia do Microscópio de Força Atômica utilizado neste trabalho.

A Figura III.8 mostra imagens de dois filmes obtidos a partir do eletrólito SOL1 com um potencial aplicado de $-0,50$ V. As imagens **(a)**, **(b)** e **(c)** foram obtidas de um filme com espessura nominal de 77 nm, enquanto as imagens **(d)**, **(e)** e **(f)**, foram obtidas de um filme com 770 nm. As imagens possuem tamanhos L de 1 μm (256×256 pixels), 2 μm (512×512 pixels) e 5 μm (1024×1024 pixels), respectivamente, aumentados a partir da imagem anterior. Constatou-se que os depósitos apresentam uma superfície uniforme, com estrutura granular regular. Nas linhas destacadas da mediana das imagens, observa-se que tanto os filmes com 77 nm quanto os filmes com 770 nm, apresentam baixa rugosidade quando comparada com a espessura do depósito.

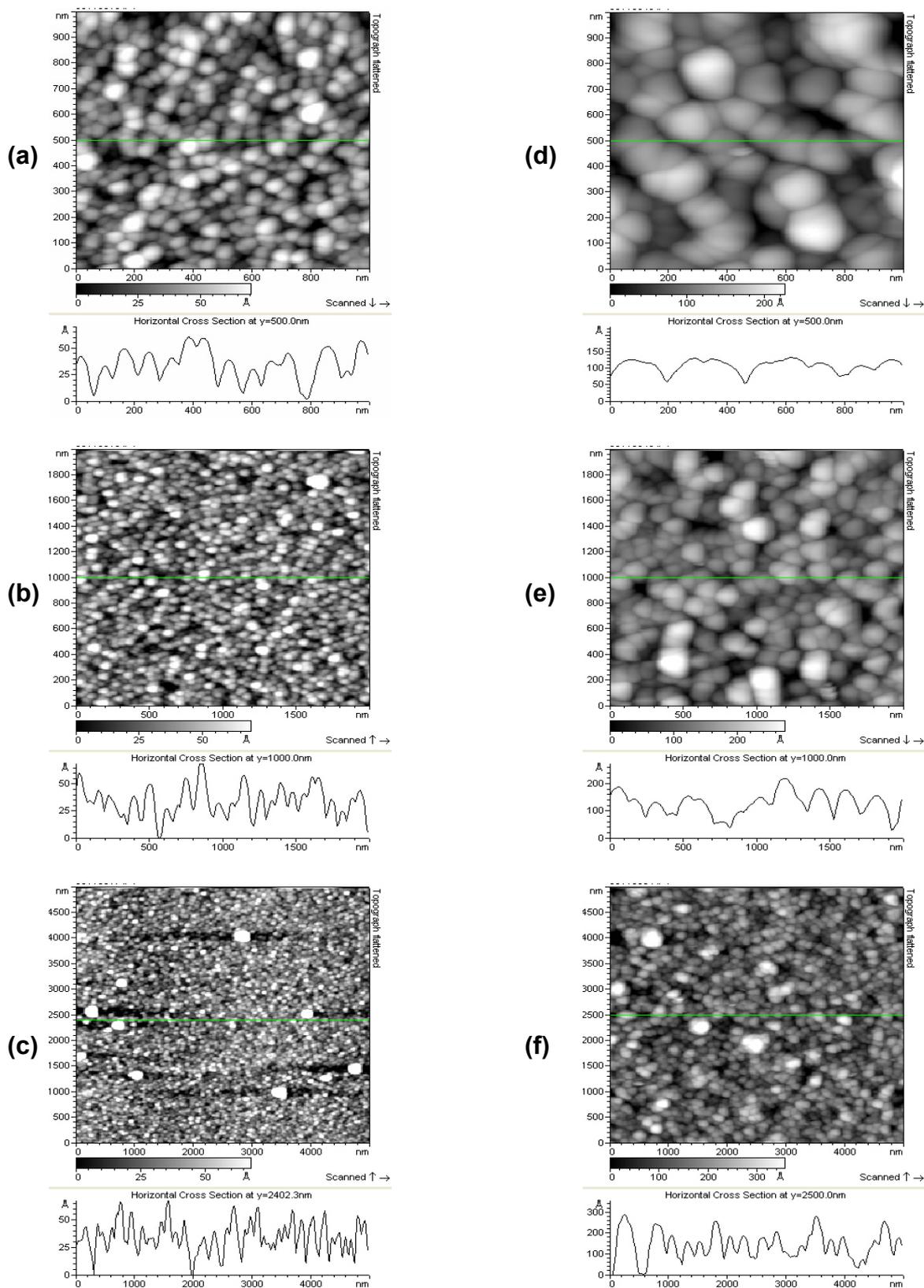


Figura III.8: Imagens obtidas por AFM de filmes de cobre com espessuras de 77 nm (a, b, c) e 770 nm (d,e,f).

Na Figura III.9 são mostradas imagens, com suas projeções em 3D, de depósitos de cobre com espessura nominal de **(a)** 77 nm, **(b)** 231 nm e **(c)** 770 nm, obtidos a partir do eletrólito SOL1 com um potencial aplicado de $-0,50$ V. O tamanho L de todas as imagens é de 2000 nm com 512x512 pixels. Nota-se que à medida que o tempo de deposição é aumentado, o tamanho dos grãos também aumenta. Novamente vê-se que o filme apresenta estrutura granular e baixa rugosidade.

A Figura III.10 apresenta três imagens de filmes de cobre com suas respectivas projeções em 3D obtidos a partir do eletrólito SOL1 com um potencial aplicado de $-0,95$ V. Os filmes possuem espessura nominal de **(a)** 77 nm, **(b)** 231 nm e **(c)** 770 nm e, todas as imagens possuem tamanho L de 2000 nm com 512x512 pixels. À medida que se aumenta o tempo de deposição, os grãos se tornam maiores e a superfície torna-se mais rugosa. Comparando com a Figura III.9, constata-se que para o potencial de deposição mais negativo, ou seja, maior em módulo, o filme com mesma espessura apresenta uma rugosidade maior.

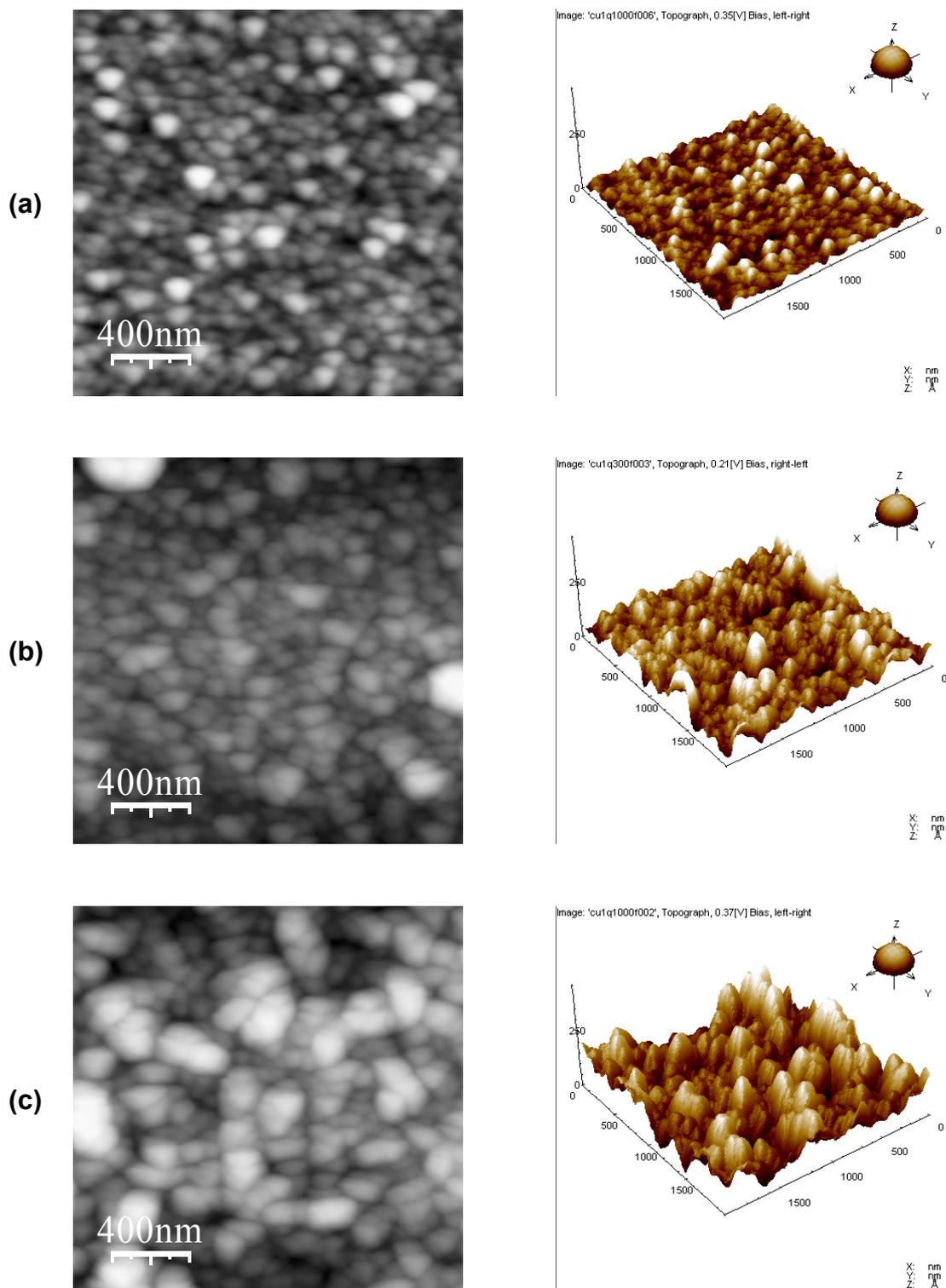


Figura III.9: Imagens obtidas por AFM em 2D e 3D de filmes de cobre eletrodepositados a um potencial de -0,50 V e diferentes tempos de deposição. (a) 77 nm; (b) 231 nm e (c) 770 nm. $L=2000$ nm; 512x512 pixels.

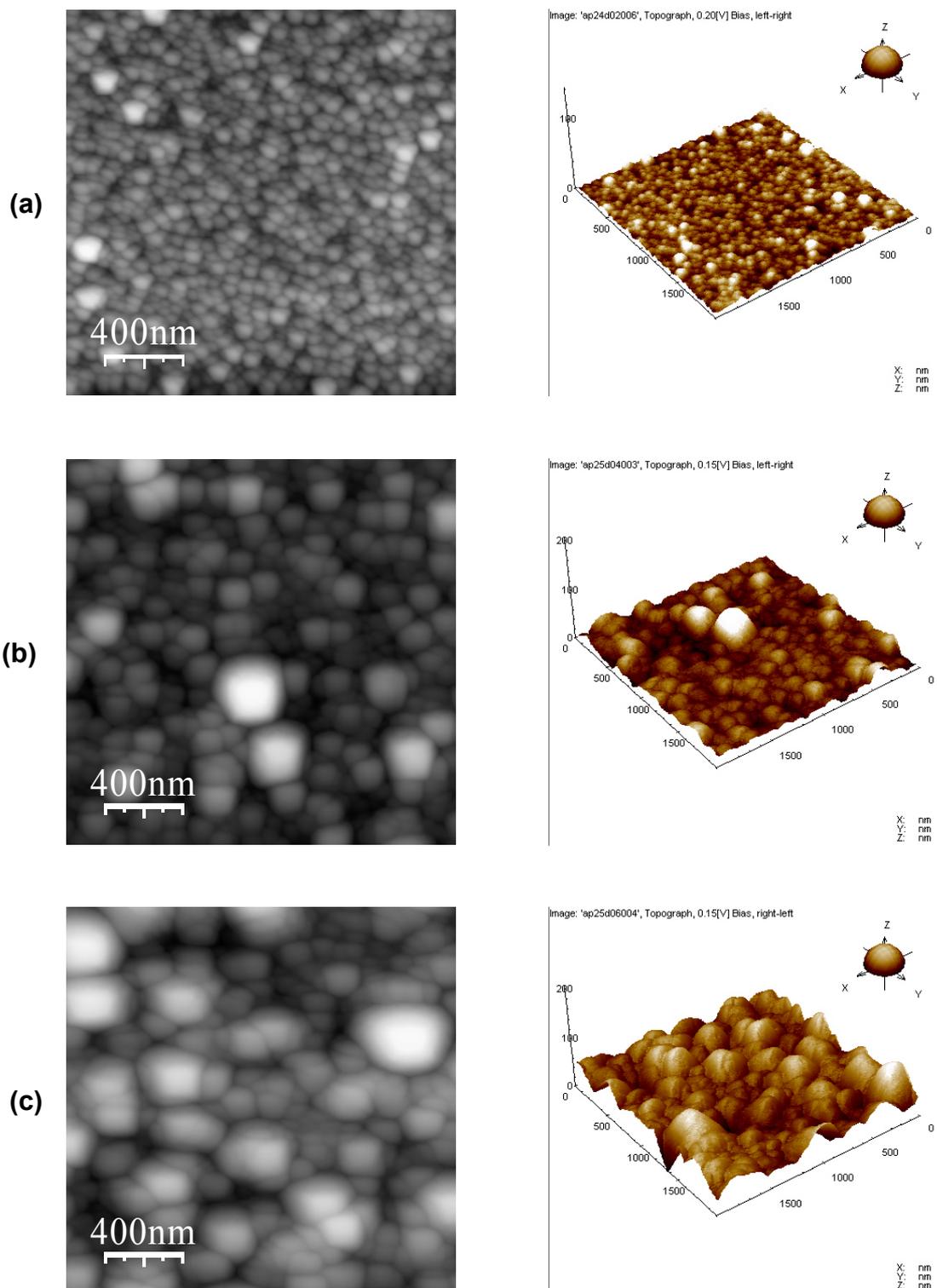


Figura III.10: Imagens obtidas por AFM em 2D e 3D de filmes de cobre eletrodepositados a um potencial de $-0,95$ V e diferentes tempos de deposição. (a) 77 nm; (b) 231 nm e (c) 770 nm. $L=2000$ nm; 512×512 pixels.

PARTE IV - RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na eletrodeposição de cobre sobre silício a partir da utilização de diferentes técnicas experimentais que foram utilizadas para produção e análise dos sistemas. São elas: a voltametria, a deposição potencioestática, microscopia de força atômica (AFM) e Lei por invariância de Escala (Scaling).

IV.1. VOLTAMETRIA

O eletrólito SOL1 consiste de um banho diluído orgânico de íons de cobre e cobalto numa proporção de 5:1. O citrato de sódio é adicionado ao banho para aproximar, via complexação, os potenciais de redução dos íons de cobre e de cobalto. A escolha deste banho foi baseada em trabalhos anteriores, pois o citrato pode funcionar como um agente clareador, nivelador e tampão, ou seja, controlador do pH (*buffering*), eliminando a necessidade de outros aditivos ao banho. [49, 50].

A Figura IV.1 compara voltamogramas obtidos com três banhos diferentes com taxa de varredura de 20 mV/s, com a varredura iniciando em 0 V variando até -1,9 V, invertendo o sentido da varredura em 0,7 V e retornando a 0 V. O primeiro banho contém somente sulfato de cobre; o segundo somente sulfato de cobalto; o terceiro contém citrato de sódio adicionado aos sulfatos (SOL1). Todos os potenciais foram medidos tomando como referência o eletrodo de calomelano saturado (SCE).

Nota-se que na solução contendo apenas cobre (curva tracejada), a redução do cobre inicia em torno de -0,20 V e, em seguida, há um disparo na densidade de corrente atingindo seu máximo em -1,35 V. Por volta de -1,45 V a densidade de corrente dispara novamente, o que, pela forma, está associado à formação de gás hidrogênio.

Na solução contendo apenas cobalto (curva pontilhada), a redução do cobalto começa a acontecer por volta de -0,70 V e atinge uma densidade de corrente máxima em torno de -1,43 V. Após -1,60 V dá-se início ao processo de formação de gás hidrogênio.

Já na solução SOL1 (curva sólida), nota-se que a redução do cobre inicia por volta de -0,41 V, significando que todos os íons de cobre se complexaram com os de citrato formando espécies que se reduzem em potenciais mais negativos que

-0,20 V. No entanto, surge um pico de redução em $-0,70$ V que corresponde aos íons de cobalto não complexados. Após o pico de redução do cobalto e cobre complexado, a densidade de corrente volta a disparar e atingir um máximo em $-1,23$ V, o que corresponde à região de deposição simultânea dos íons complexados de cobre e de cobalto.

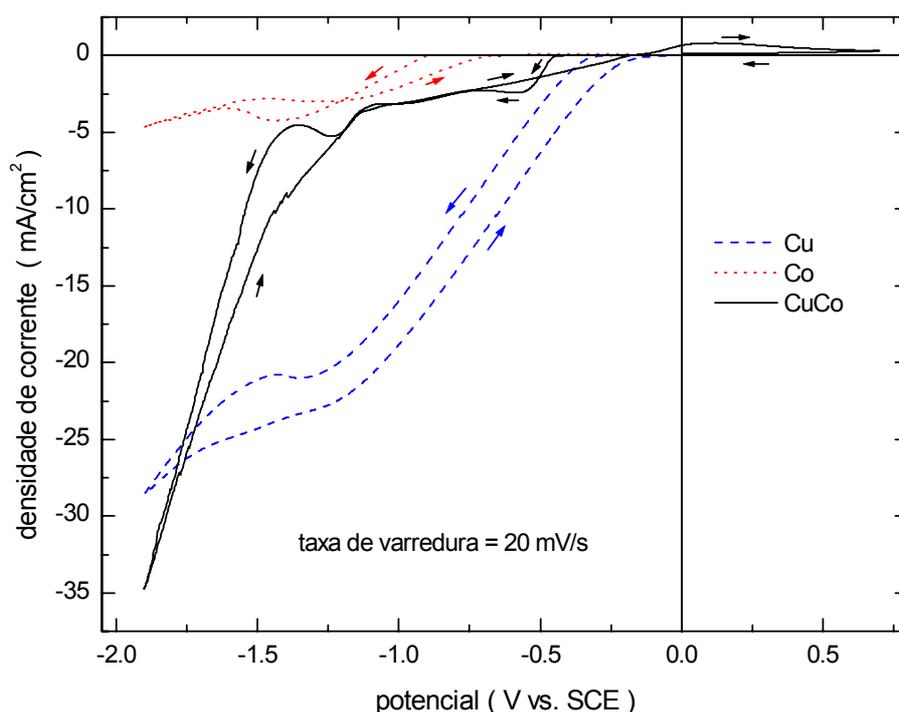


Figura IV.1: Voltamogramas cíclicos mostrando o comportamento do banho contendo somente sulfato de cobre (linha tracejada), somente sulfato de cobalto (linha pontilhada) e citrato de sódio adicionado aos dois sulfatos (linha sólida).

A estabilidade do eletrólito também foi analisada pois alguns banhos contendo citrato são instáveis, inclusive o banho utilizado neste trabalho, que precipita-se após alguns dias de uso. Em geral, assume-se que o precipitado é um complexo de citrato de cobre insolúvel, usualmente formulado como $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, embora as espécies precipitadas nunca tenham sido caracterizadas [49]. O pH da SOL1 foi ajustado de 4,77 para os valores de 5,00, 5,50 e 6,00, com a adição de NaOH no banho para testar a sua estabilidade. Na Figura IV.2 estão mostrados voltamogramas cíclicos obtidos com o pH corrigido para a SOL1. Notou-se que à

medida que se aumenta o pH, a redução de cobre se inicia a potenciais mais negativos e os picos de densidade de corrente máxima são, em módulo, maiores.

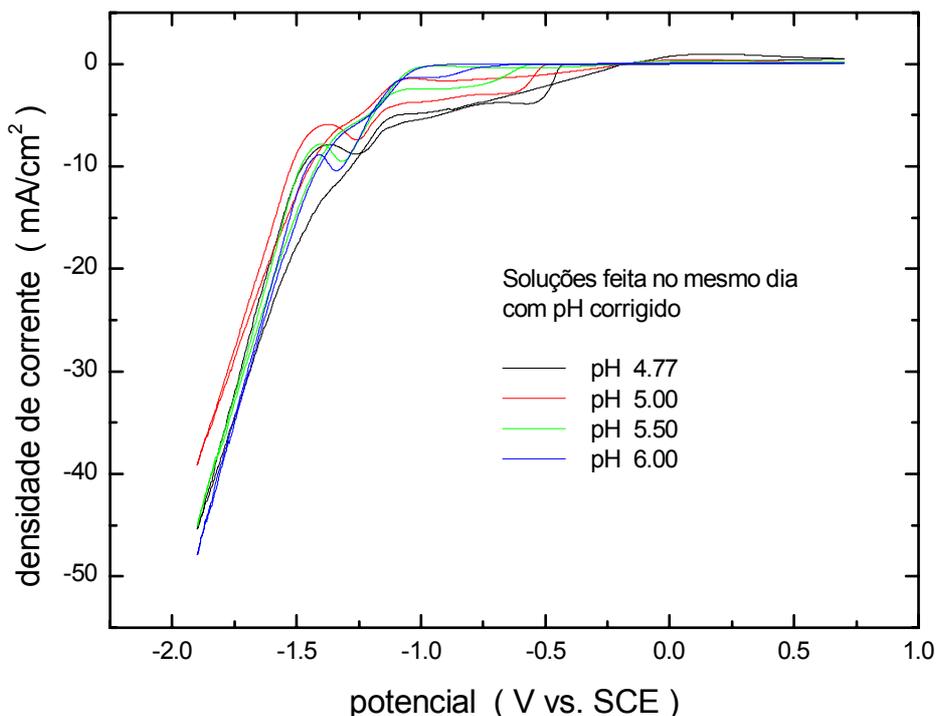


Figura IV.2: Curvas obtidas a partir do eletrólito SOL1 com o pH corrigido

A SOL1, com seu pH original de 4,77, confirmou ser instável, formando-se um precipitado azul após alguns dias, o que está de acordo com a literatura. Ao contrário, a mesma solução com pH ajustado para 6,00 apresentou uma estabilidade maior, sem sinal de precipitação durante vários dias. A Figura IV.3 confirma esse resultado, onde foram obtidos vários voltamogramas para a SOL1 com pH diferentes.

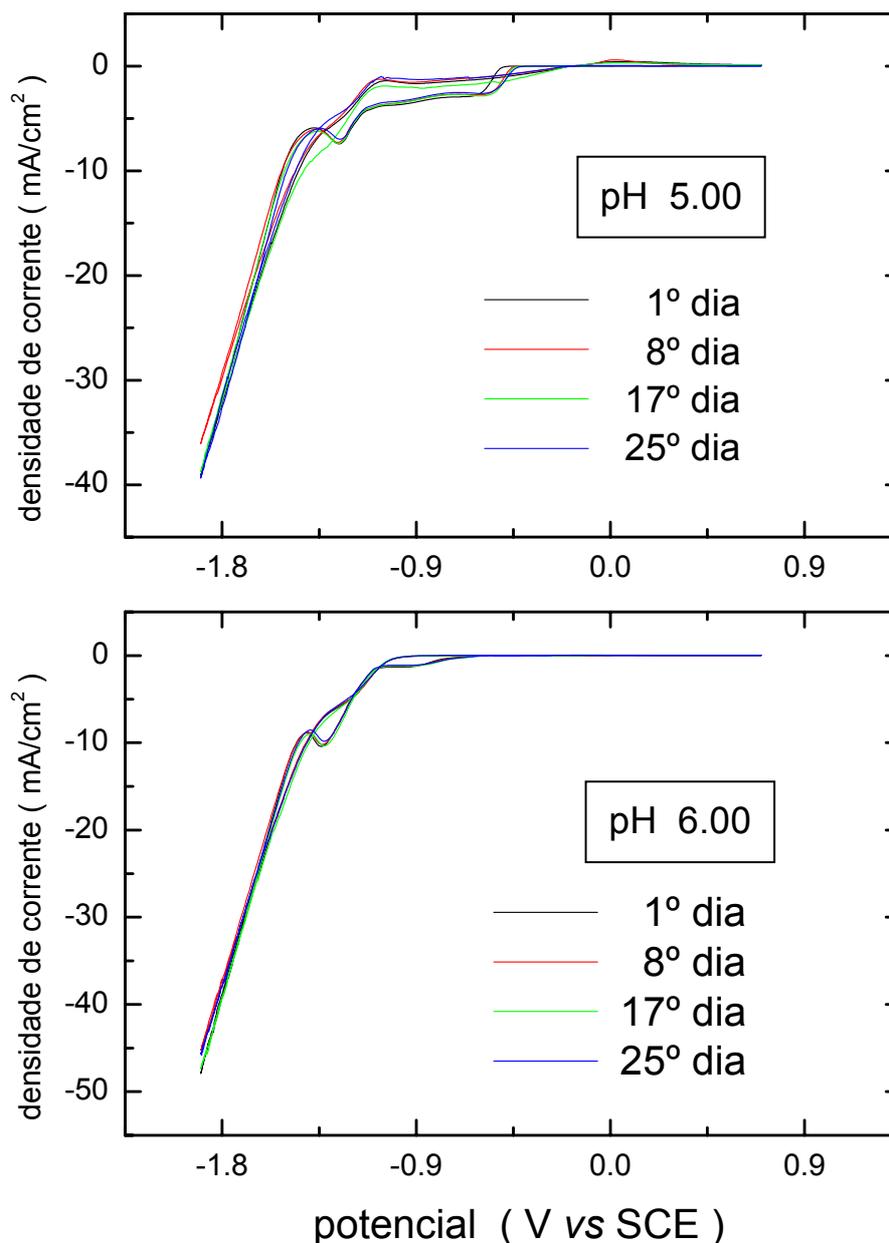


Figura IV.3: Voltamogramas dos eletrólitos com pH 5,00 e 6,00 para o 1^o, 8^o, 17^o e 25^o dias.

IV.2. DEPOSIÇÃO E NUCLEAÇÃO

No Capítulo 1 foi visto um dos tratamentos matemáticos que permitem obter informações sobre os processos de nucleação de filmes depositados. Esse tratamento usualmente utilizado, modelo de Scharifker e Hills, apresenta os modelos de nucleação instantânea e progressiva. A normalização das curvas experimentais permite uma comparação com as curvas teóricas também normalizadas. Nesta

seção serão apresentados transientes de corrente obtidos dos eletrólitos utilizados neste trabalho.

A Figura IV.4a apresenta os transientes de corrente do eletrólito SOL1 que contém 0,1M de CuSO_4 , 0,02M de CoSO_4 e 0,2M de Na_3Cit , para potenciais de -0,40, -0,45, -0,50, -0,60, -0,70 e -0,80V vs SCE. Observa-se que para potenciais mais negativos, o alcance da densidade de corrente máxima dá-se para tempos menores. Para tempos longos (não mostrados na figura), onde a densidade de corrente é limitada por difusão, a densidade de corrente tende a fundir-se em um mesmo valor, ou seja, atingir uma saturação, independentemente do potencial aplicado.

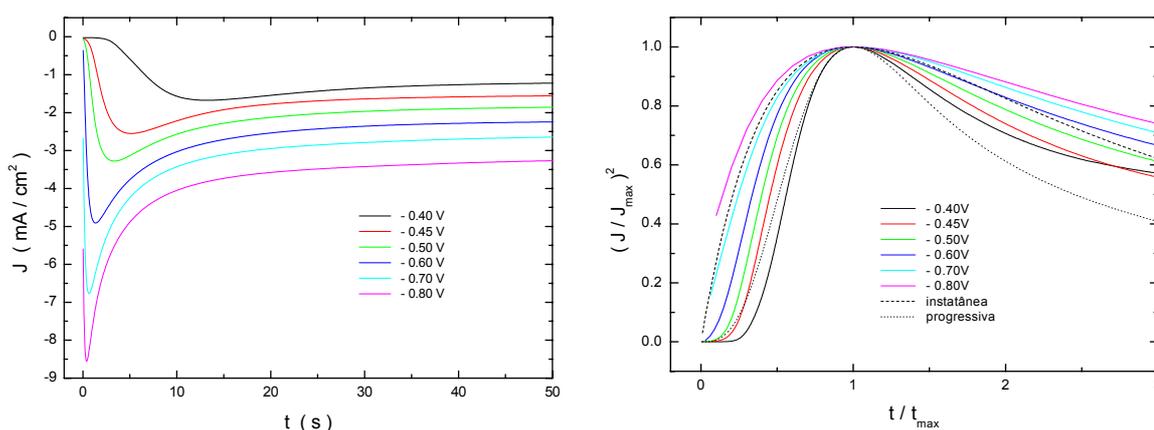


Figura IV.4: (a) Transientes de corrente obtidos a partir do eletrólito SOL1 para diferentes potenciais aplicados; (b) Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação

Na Figura IV.4b são apresentadas as curvas de nucleação dos transientes apresentados na Figura IV.4a. Observa-se que para potenciais aplicados entre -0,40 e -0,50V, a nucleação do depósito ocorre lenta e progressivamente. Para potenciais em torno de -0,60V existe uma transição de progressiva para instantânea e, para potenciais mais negativos que -0,60V, a nucleação passa a ser instantânea, ou seja, quando o degrau de potencial é acionado ocorre a ocupação rápida dos sítios ativados para nucleação.

A Figura IV.5a mostra os transientes de corrente obtidos com o eletrólito SOL1 para o potencial aplicado de -0,50V com tempos de deposição diferentes. A

Figura IV.5b apresenta as curvas de nucleação dos transientes apresentados na Figura IV.5a, confirmando que o processo de nucleação para esse potencial aplicado é progressivo.

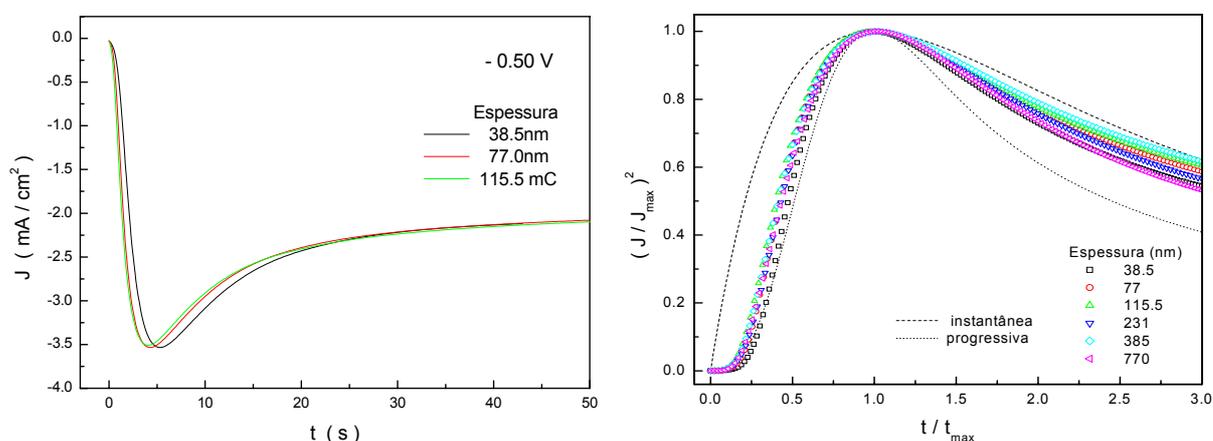


Figura IV.5: (a) Transientes de corrente de filmes com diferentes espessuras eletrodepositados a um potencial aplicado de $-0,50\text{V}$; (b) Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação.

Na Figura IV.6a são apresentadas alguns transientes de corrente de deposições realizadas a partir do eletrólito SOL1 para o potencial aplicado de $-0,95\text{V}$ com tempos diferentes de deposição. A Figura IV.6b apresenta as curvas de nucleação dos transientes apresentados na Figura IV.6a. Para esse potencial observa-se claramente que o processo de nucleação é instantâneo.

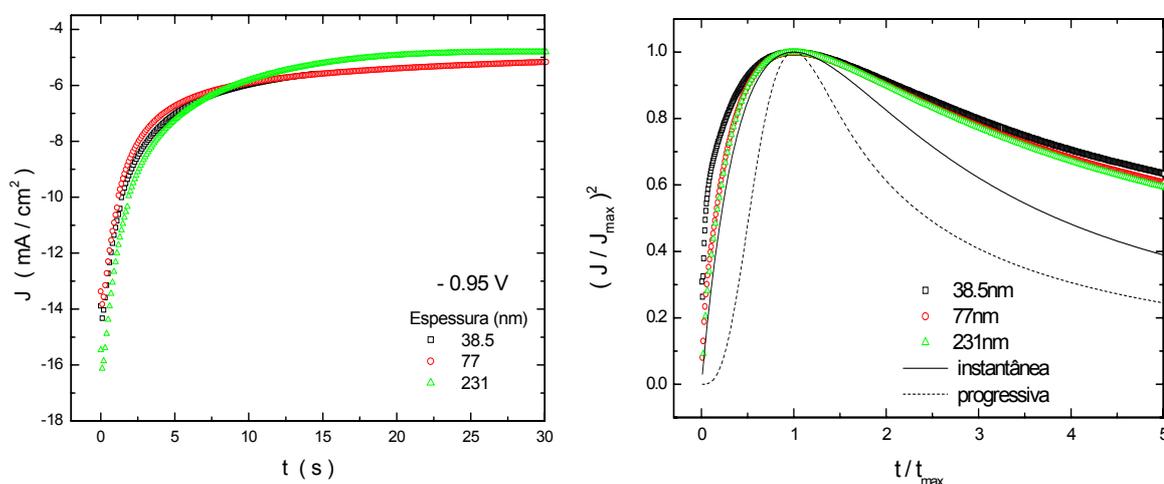


Figura IV.6: (a) Transientes de corrente de filmes com diferentes espessuras eletrodepositados a um potencial aplicado de $-0,95\text{V}$; (b) Transientes normalizados para investigação do comportamento da nucleação.

IV.3. CINÉTICA DE CRESCIMENTO

A seguir serão apresentados resultados sobre a cinética de crescimento de filmes de cobre sobre silício obtidos a partir da solução SOL1.

A Figura IV.7 mostra uma série de transientes de corrente da deposição de cobre sobre silício a partir da solução SOL1 com potenciais aplicados entre -0,40V e -0,55V. Os transientes são caracterizados por um crescimento inicial no valor da densidade de corrente seguido por um decaimento para tempos longos. A densidade de corrente máxima aumenta e o tempo correspondente à essa densidade de corrente diminui à medida em que o potencial aplicado torna-se mais negativo. Essas características são consistentes com nucleação de núcleos hemisféricos seguidos por crescimento limitado por difusão.

A Figura IV.8 mostra os transientes de deposição obtidos a partir da SOL1 com as variáveis normalizadas para comparação com as curvas teóricas de nucleação instantânea e nucleação progressiva. Constata-se claramente, como já discutido anteriormente, que existe uma transição de nucleação progressiva, a potenciais mais positivos, para nucleação instantânea à medida em que os potenciais aplicados tornam-se mais negativos.

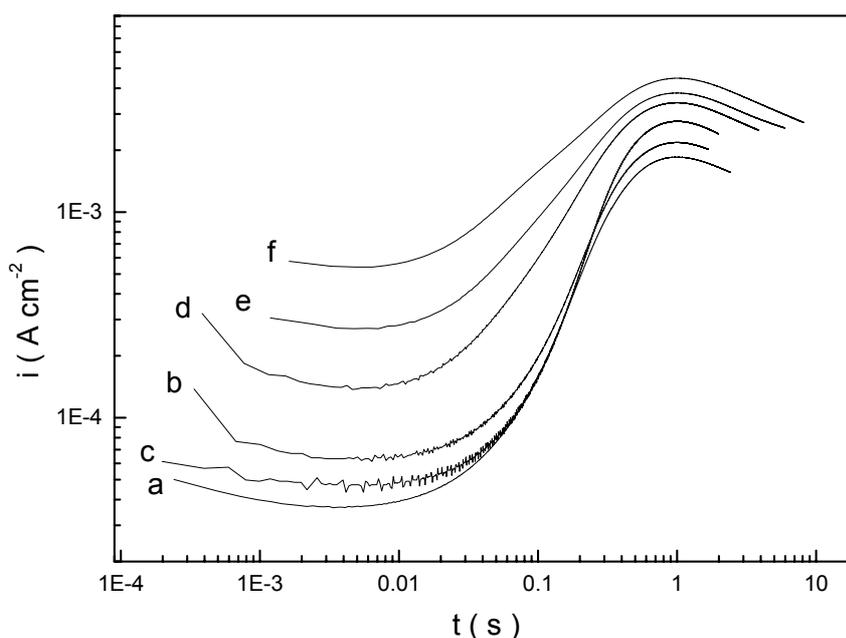


Figura IV.7: Transientes de corrente obtidos a partir da SOL1 para potenciais aplicados de (a) -0,40, (b) -0,43, (c) -0,45, (d) -0,50 (e) -0,53 e (f) -0,55 V.

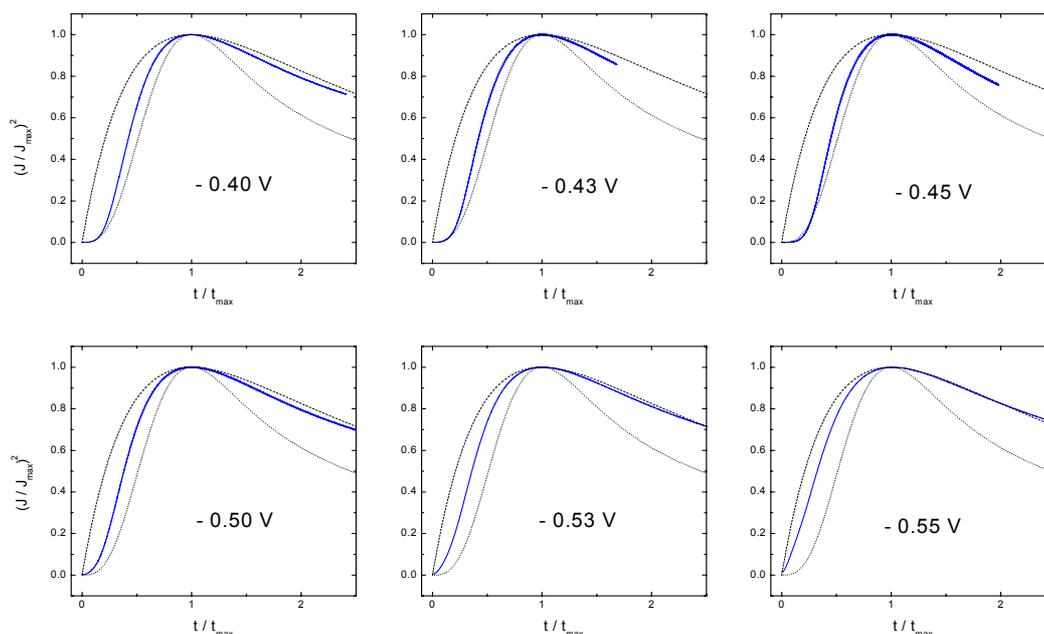


Figura IV.8: Transientes de corrente normalizados comparados com as curvas teóricas para nucleação progressiva (linha pontilhada) e nucleação instantânea (linha tracejada) com crescimento limitado por difusão. Os potenciais aplicados foram de $-0,40$ a $-0,55$ V.

A Figura IV.9 mostra um gráfico do coeficiente de difusão vs. potencial aplicado para os filmes de cobre obtidos a partir de potenciais onde o regime de nucleação é progressivo. Fica claro que o coeficiente de difusão aumenta para potenciais mais negativos. O valor do coeficiente de difusão obtido a partir da densidade de corrente máxima em potenciais mais positivos quando a evolução de hidrogênio não é significativa, é coerente com valores encontrados na literatura.

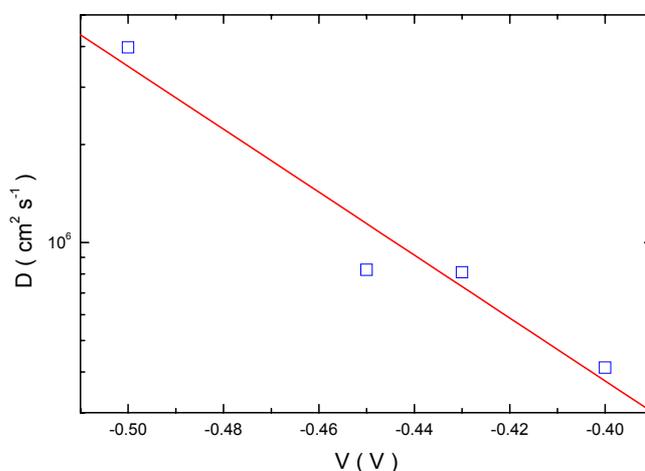


Figura IV.9: Gráfico do coeficiente de difusão obtido dos transientes da Figura IV.7 e determinado a partir da densidade de corrente máxima e do tempo em que esta ocorre.

A Figura IV.10 mostra o tempo de densidade de corrente máxima vs. potencial aplicado. A partir dessa figura constata-se que o tempo onde ocorre a densidade de corrente máxima é exponencialmente dependente do potencial aplicado e possui uma inclinação inversa de 199 mV/dec.

A Figura IV.11 mostra um gráfico de densidade de corrente máxima vs. potencial aplicado para filmes de cobre depositados a partir da SOL1. Constata-se, também, que a densidade de corrente máxima é exponencialmente dependente do potencial aplicado. Nesse caso a inclinação inversa é de 370 mV/dec.

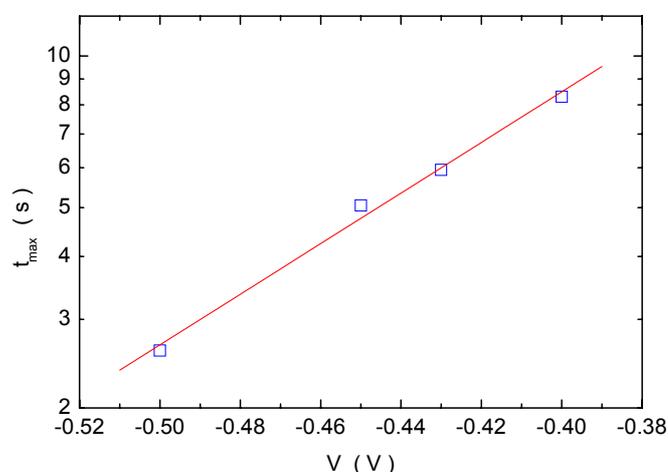


Figura IV.10: Gráfico do tempo em que ocorre a densidade de corrente máxima vs. potencial aplicado obtido a partir dos transientes apresentados na Figura IV.7.

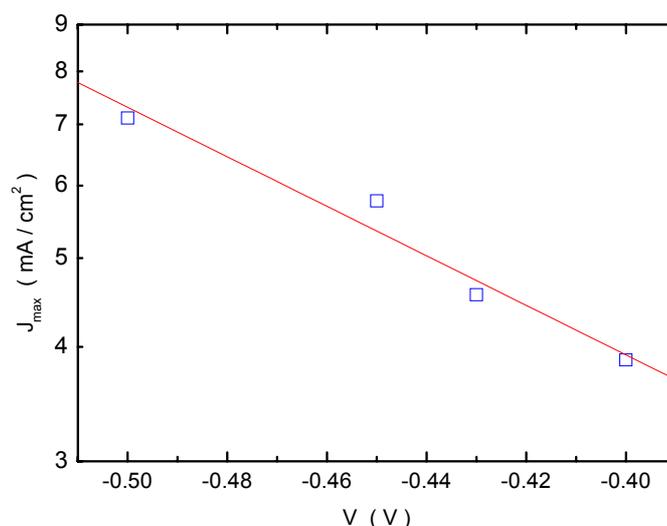


Figura IV.11: Gráfico da densidade de corrente máxima obtida pelos transientes anteriores vs. potencial aplicado.

De acordo com Sharifker e Mostany, a densidade de corrente máxima para nucleação progressiva com crescimento limitado por difusão é dada por

$$J_{\max} = 0.4959 zFc^{3/8} D^{3/4} (8\pi c V_m)^{3/8} (k_n N_0)^{1/4}, \quad (\text{IV.1})$$

enquanto o tempo em que essa densidade de corrente acontece é dado por

$$t_{\max} = 3.318 \frac{1}{D^{1/2} (8\pi c V_m)^{1/4} (k_n N_0)^{1/2}}. \quad (\text{IV.2})$$

Assumindo que a taxa de nucleação $k_n N_0$ é somente dependente do termo potencial nas expressões para J_{\max} e t_{\max} , obtém-se

$$\frac{dV}{d \log J_{\max}} = -2 \frac{dV}{d \log t_{\max}} \quad (\text{IV.3})$$

Partindo das Figuras IV.10 e IV.11, obtém-se $d(V) / d(\log t_{\max}) = 199 \text{ mV/dec}$ e $d(V) / d(\log J_{\max}) = -370 \text{ mV/dec}$, resultando em uma razão de $-1,86$. Esse valor está de acordo com o valor $-2,0$ previsto teoricamente para o caso onde a dependência de J_{\max} e t_{\max} com o potencial são derivados da dependência da taxa de nucleação com o potencial. O erro encontrado com a utilização da SOL1 na deposição de cobre sobre silício foi de 7% enquanto trabalhos realizados com deposição de cobre a partir de uma solução contendo pirofosfato, foi encontrado uma razão com erro de 11% [7].

A taxa de nucleação $dN(t)/dt = k_n N_0$, possui a seguinte expressão:

$$k_n N_0 = \frac{0.2898 (zFc)^2}{(8\pi c V_m)^{1/2}} \frac{1}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (\text{IV.4})$$

A Figura IV.12 mostra o gráfico da taxa de nucleação determinada a partir da J_{max} e do t_{max} como função do potencial aplicado. Dessa figura, vê-se que a taxa de nucleação cresce exponencialmente com o potencial. A taxa de nucleação aumenta de aproximadamente $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ com $-0,4 \text{ V}$ até $4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ com $-0,50 \text{ V}$ e, possui uma inclinação inversa de 103 mV/dec que está de acordo com a literatura.

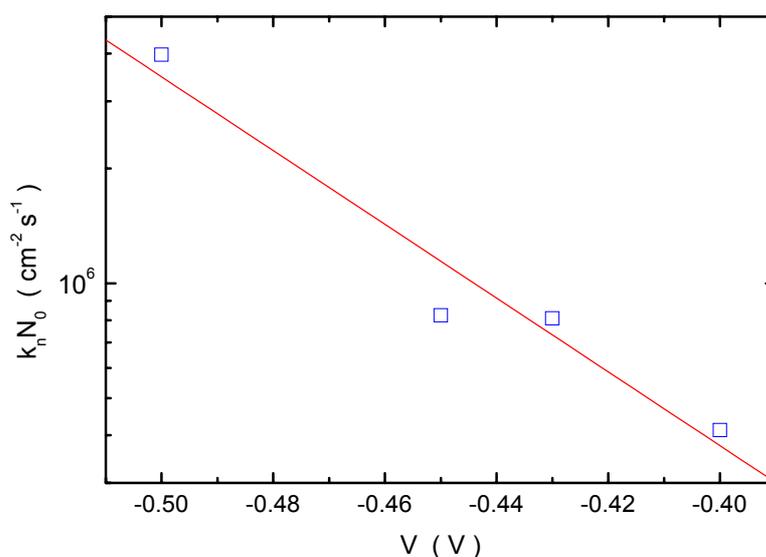


Figura IV.12: Gráfico da taxa de nucleação vs. potencial aplicado obtido a partir da solução SOL1. Para potenciais igual ou mais negativos que $-0,55 \text{ V}$ a nucleação passou a ser instantânea e, portanto, o valor de $k_n N_0$ não pôde ser determinado.

IV.4. SELEÇÃO DE IMAGENS

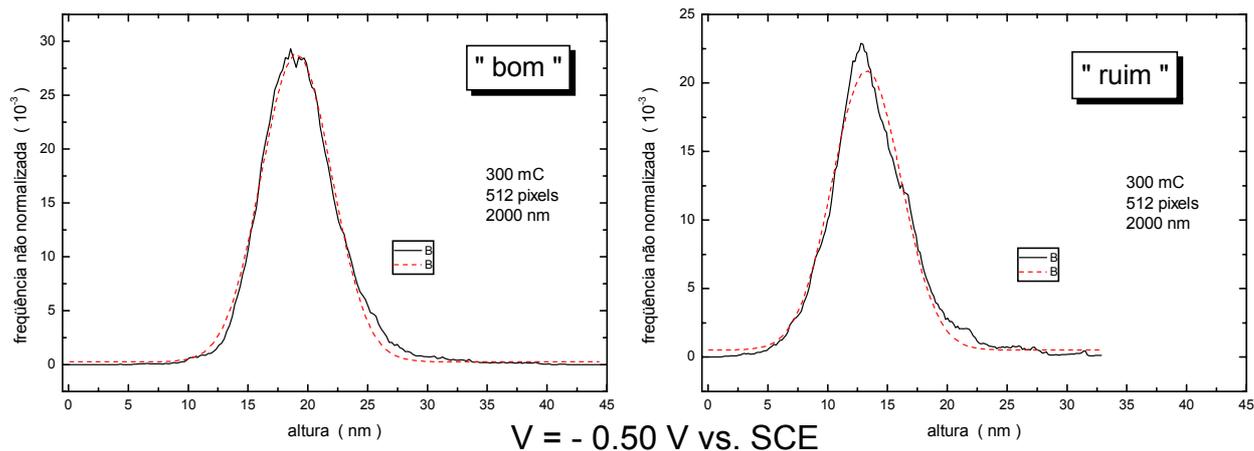
Após o tratamento das imagens para remoção da inclinação do plano da amostra e correção da curvatura do perfil provocada pela não linearidade do scanner, procedeu-se a um processo de seleção de imagens, baseado nos critérios de qualidade de ajuste de uma curva gaussiana à distribuição de alturas, conforme já descrito anteriormente.

As Figuras IV.13c e IV.14c mostram, para todas as imagens dos filmes depositados a partir de potenciais aplicados de $-0,50\text{V vs. SCE}$ (série A) e $-0,95\text{V vs. SCE}$ (série B), respectivamente, os valores dos coeficientes χ^2 e R^2 , obtidos do

ajuste de uma curva gaussiana à distribuição de alturas. Valores comparativamente altos de χ^2 e baixos para R^2 indicam que a distribuição de alturas não é bem descrita por uma gaussiana, o que sugere a ocorrência de problemas durante a aquisição da imagem por AFM (por exemplo, parâmetros de controle de varredura mal ajustados ou ponta suja). A barra horizontal, em cada gráfico indica o patamar considerado na exclusão de imagens cuja qualidade de ajuste destoava da média do conjunto. Somente imagens que deixaram de atender simultaneamente aos dois critérios de qualidade foram efetivamente excluídas do conjunto de dados. Essa norma foi adotada de forma a não comprometer a quantidade de imagens disponíveis para a análise estatística dos dados.

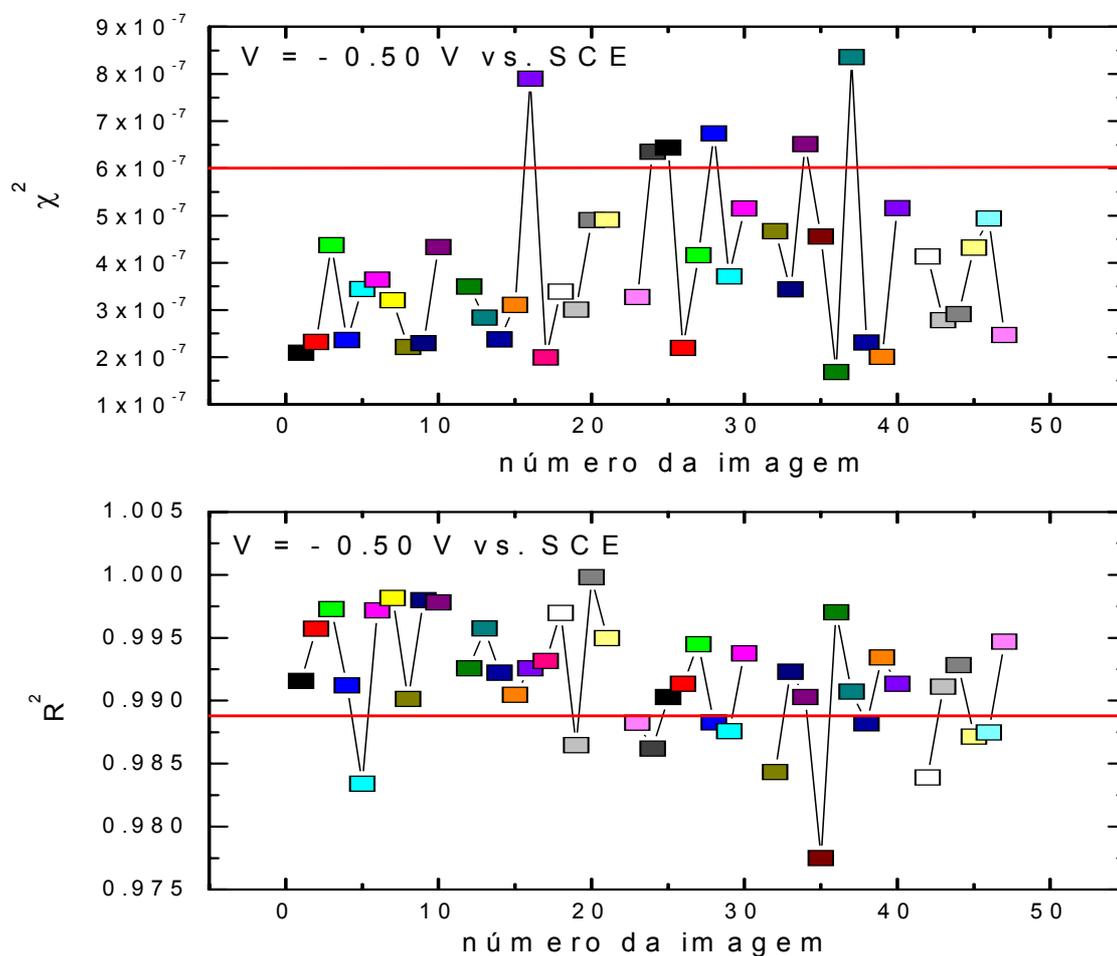
As Figuras IV.13a e 13b e IV.14a e 14b trazem exemplos de distribuições de altura consideradas boas ou ruins, de acordo com os critérios de χ^2 e R^2 . Na Figura IV.13a e 13b são comparadas imagens de 512x512 *pixels* de um filme de 231 *nm* da série A. Na distribuição de alturas da Figura IV.13b tem-se a impressão que a contribuição de alturas maiores do que 13 *nm* deixou de ser computada, provocando a distorção na curva. A Figura IV.14a e 14b corresponde a distribuições de 256x256 *pixels* de um filme de 385 *nm* da série B. A aparente má qualidade das distribuições mostradas na Figura IV.14a e 14b está relacionada à baixa estatística das imagens digitalizadas em 256x256 *pixels*.

As Figuras IV.15 e IV.16 exibem, nas séries A e B, respectivamente, e para filmes de (a) 77 *nm* e (b) 385 *nm*, algumas distribuições de alturas de imagens que passaram pelos critérios de qualidade acima descritos. Nota-se uma vez mais que a definição da forma gaussiana melhora com o aumento do número de *pixels*.



(a)

(b)



(c)

Figura IV.13: (a) e (b) Distribuição de alturas de um filme com espessura de 231 nm obtido a um potencial aplicado de $-0,50 \text{ V vs. SCE}$; (c) Valores do coeficiente χ^2 e do coeficiente de determinação (R^2).

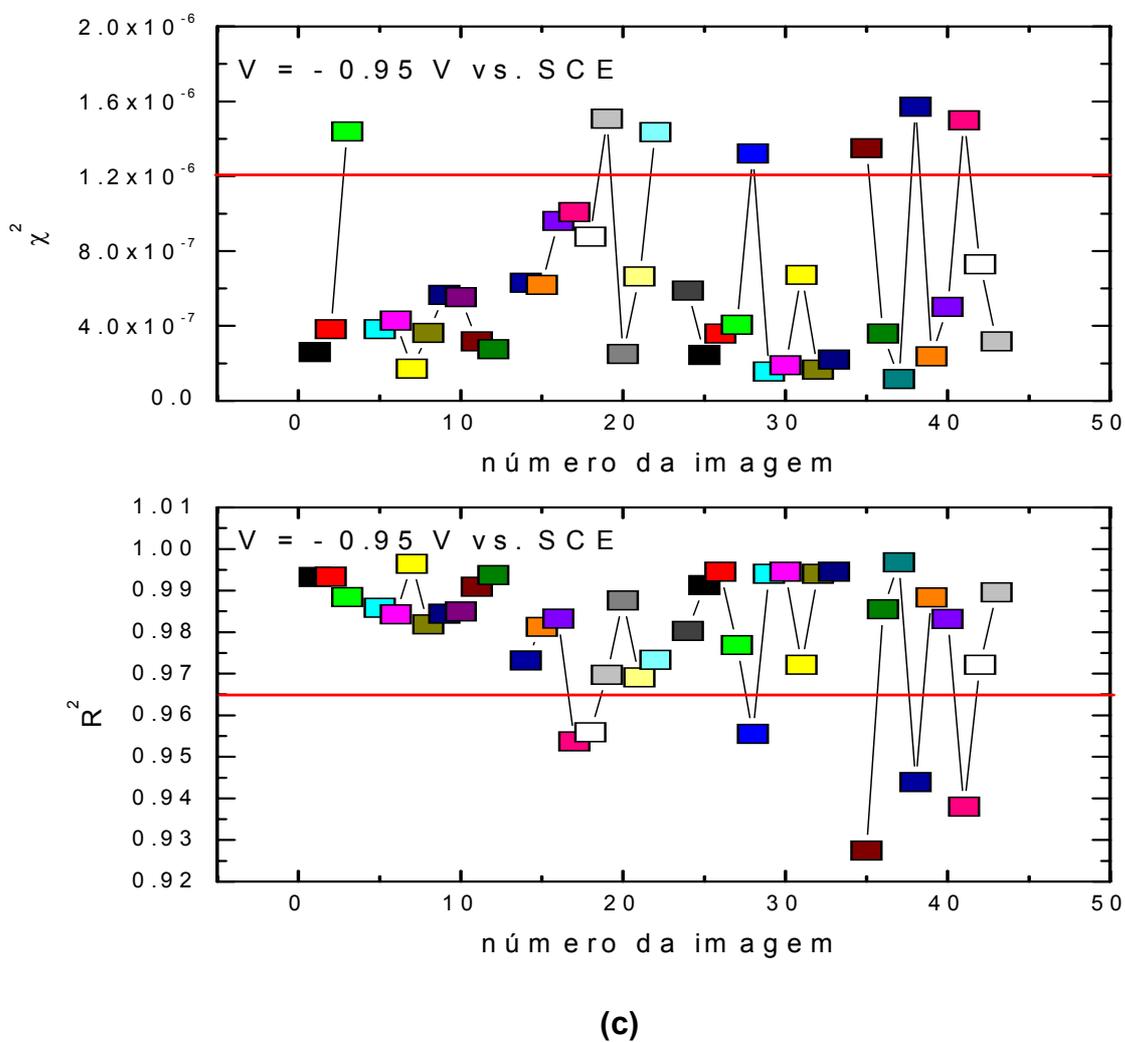
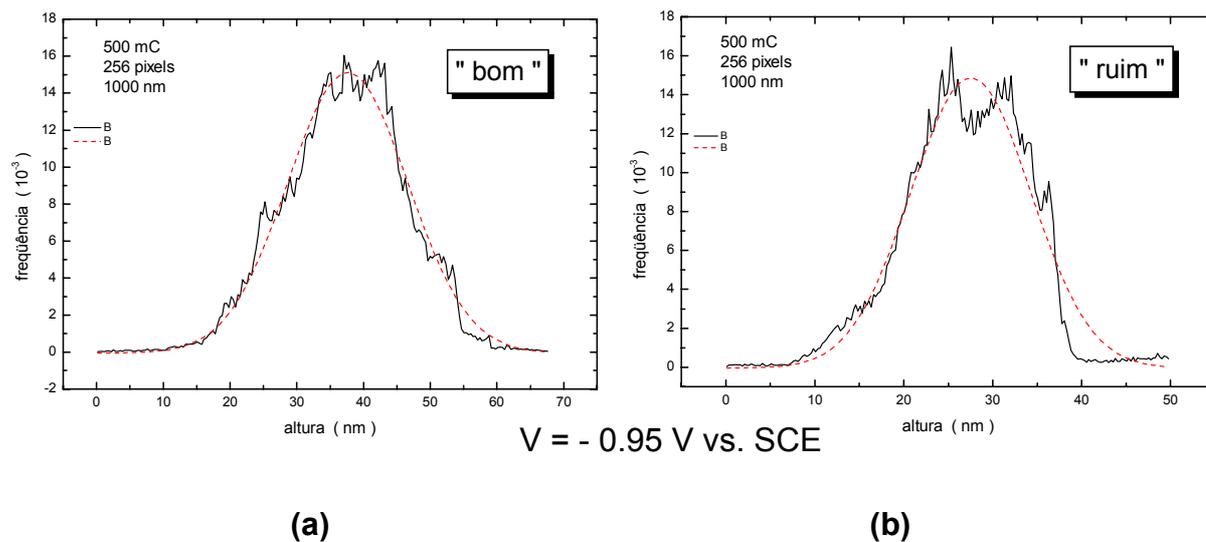


Figura IV.14: (a) e (b) Distribuição de alturas de um filme com espessura de 385 nm obtido a um potencial aplicado de $-0,95 \text{ V vs. SCE}$; (c) Valores do coeficiente χ^2 e do coeficiente de determinação (R^2).

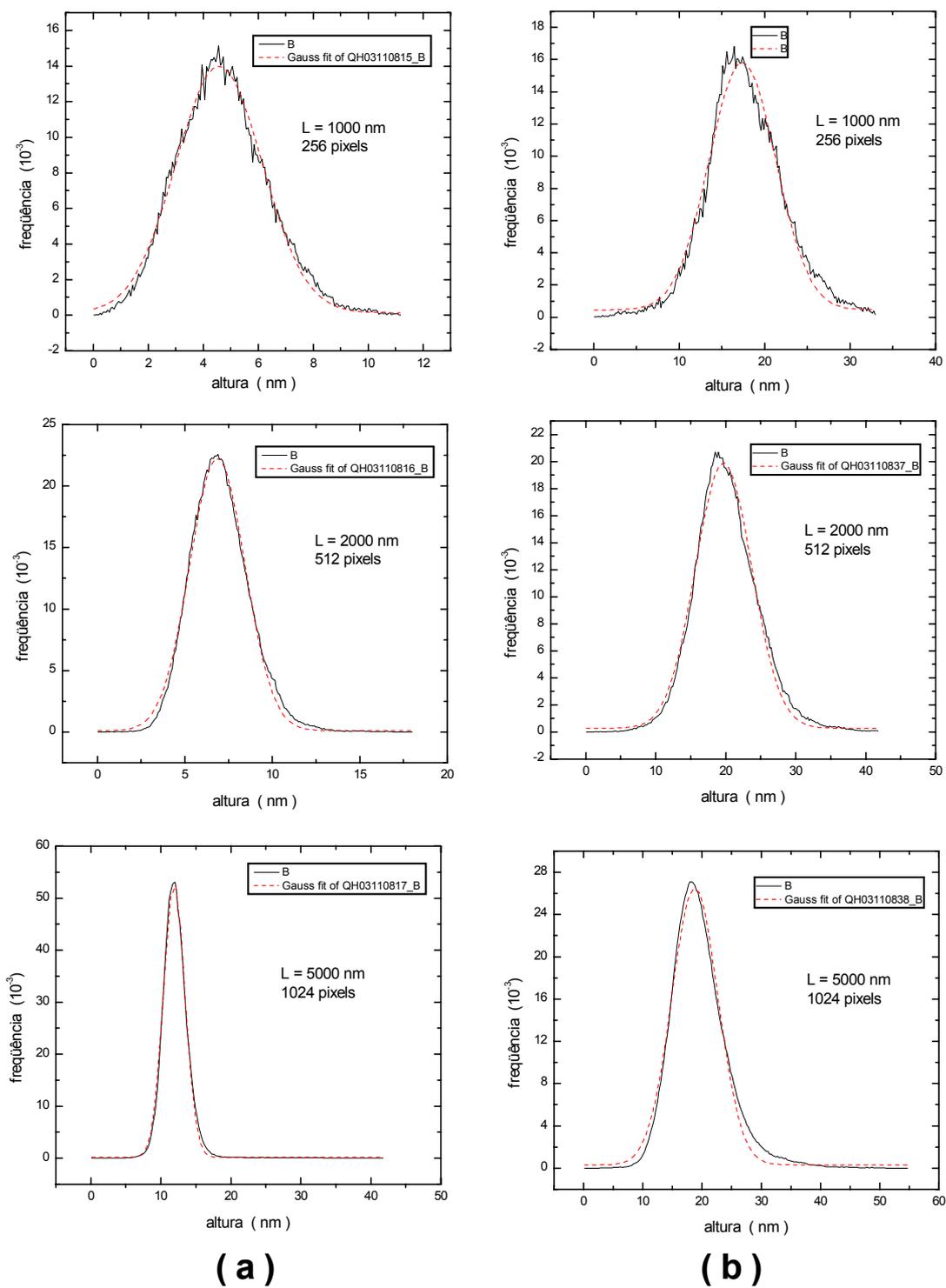


Figura IV.15: Distribuição de alturas de imagens de uma amostra a partir de um potencial aplicado de $-0,50$ V vs. SCE com espessura de: **(a)** 77 nm ; **(b)** 385 nm.

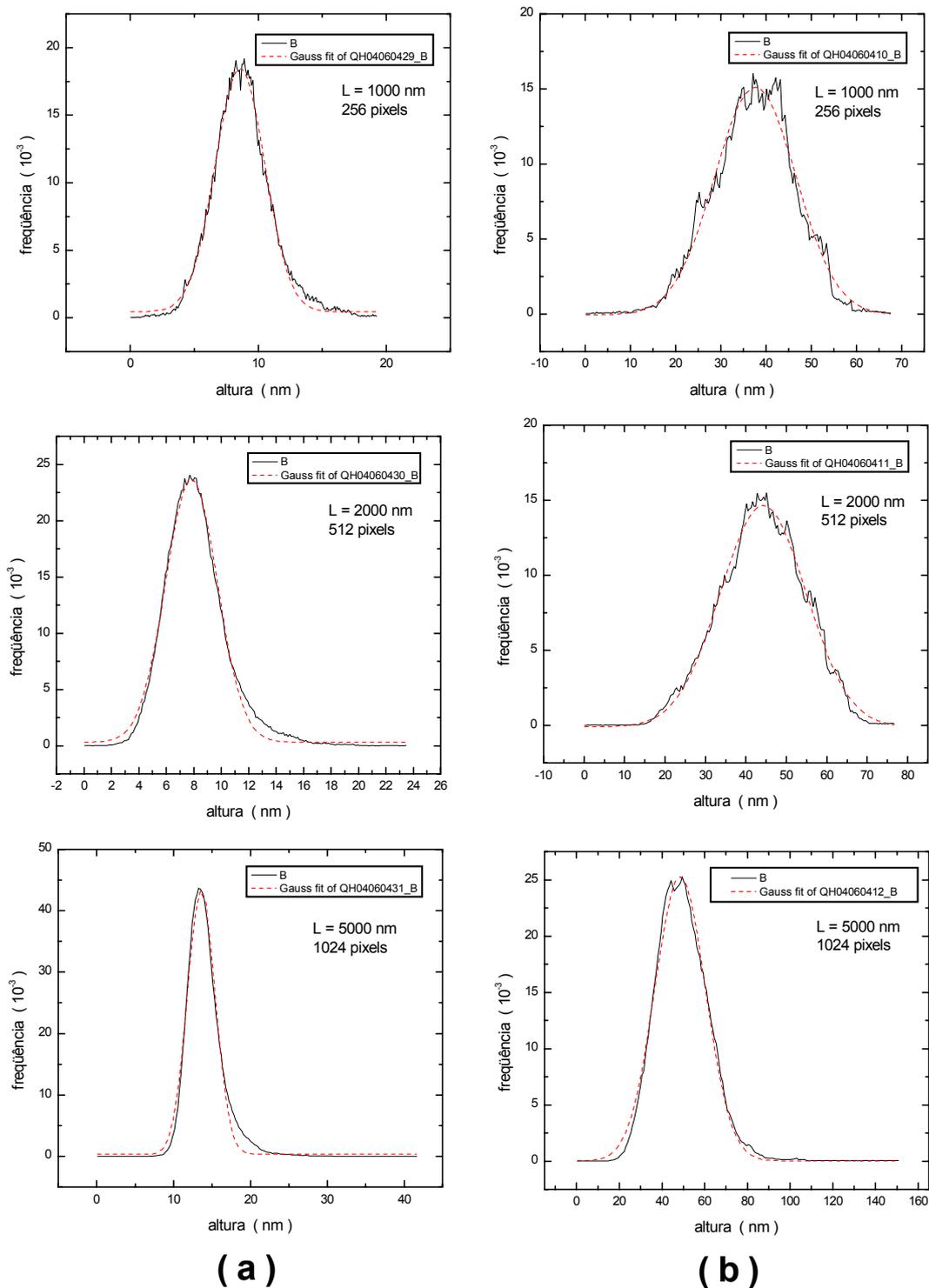


Figura IV.16: Distribuição de alturas de imagens de uma amostra a partir de um potencial aplicado de $-0,95$ V vs. SCE com espessura de: **(a)** 77 nm ; **(b)** 385 nm.

IV.5. FIDELIDADE DAS IMAGENS

Na Figura IV.17 é mostrado um segmento do perfil característico de uma superfície de imagem obtida por AFM de um filme com espessura de 231 nm. A ponta de prova do AFM está em escala com o perfil da superfície para ilustração.

Nas Figuras IV.18a IV.18b mostram-se curvas representativas da distribuição normalizada de abertura angular encontrada para filmes de diferentes espessuras, para as séries A e B, respectivamente. Em ambas as séries nota-se o mesmo comportamento: à medida que a espessura do filme aumenta, a distribuição de abertura angular se alarga, aumentando a contribuição de ângulos de menor abertura (filmes mais rugosos). A comparação entre as Figuras IV.18a IV.18b já aponta diferenças na evolução da rugosidade nas duas séries de amostras. Para filmes de mesma espessura a rugosidade da série B é bem mais pronunciada. Por outro lado, nota-se que mesmo nos filmes mais espessos, a distribuição angular é estritamente zero para ângulos menores que 80° (série A) e 70° (série B), indicando ausência de efeito de convolução com a ponta AFM. Esses resultados sugerem que a rugosidade dos filmes é compatível com a geometria da ponta AFM e pôde ser reproduzida com fidelidade por esta.

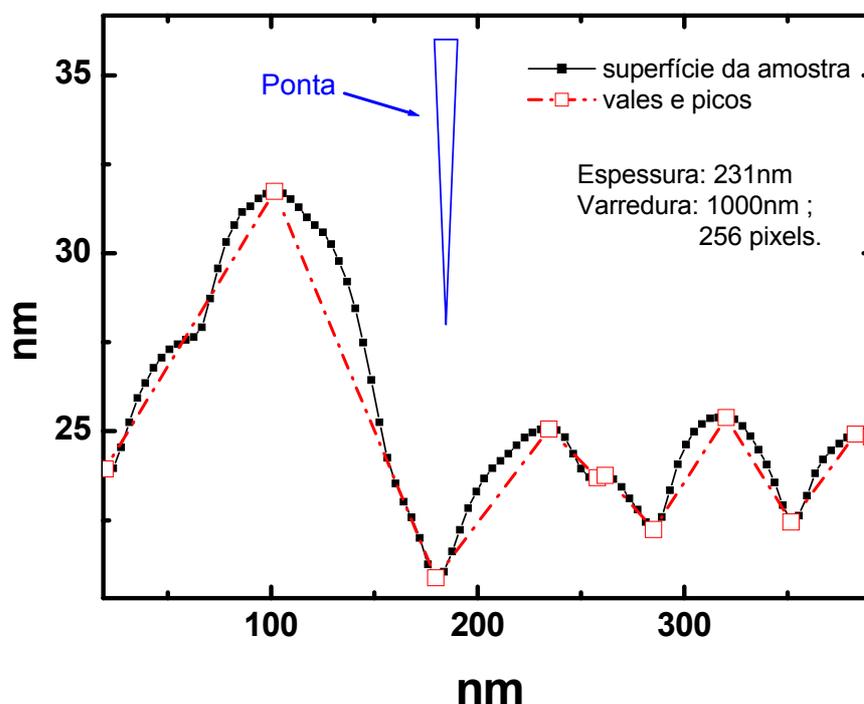
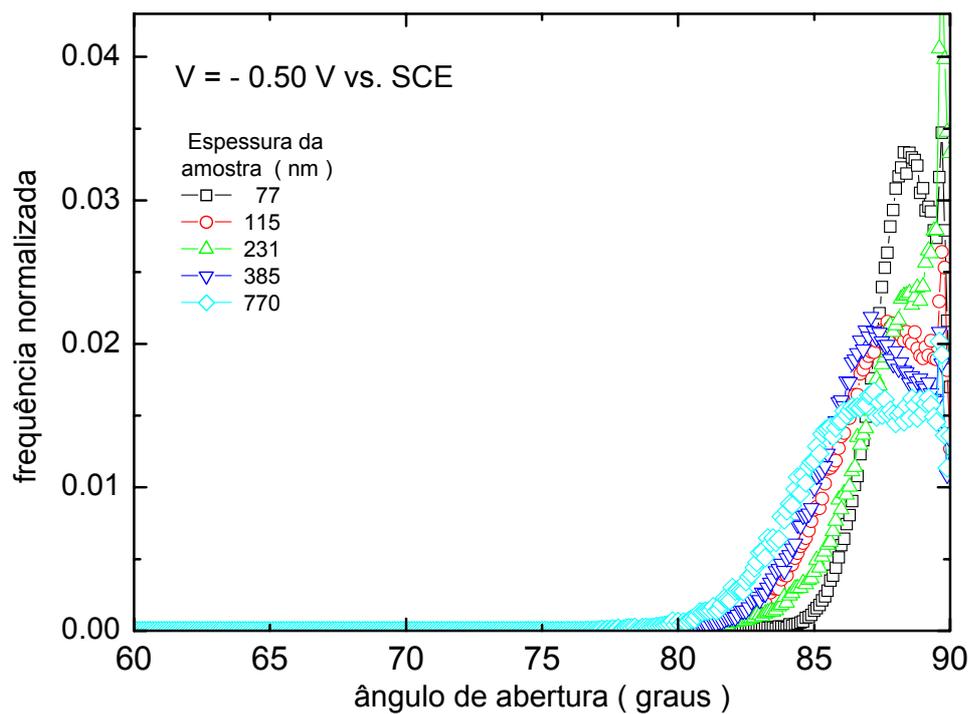
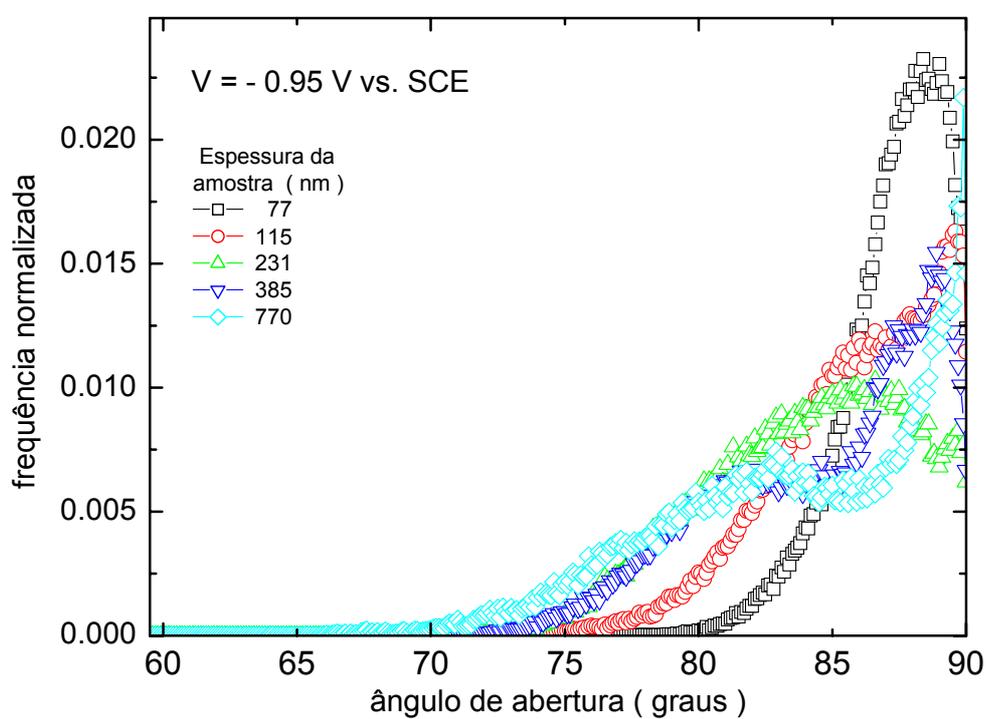


Figura IV.17: Segmento do perfil de uma superfície de imagem obtida por AFM de um filme com espessura de 231 nm. A ponta de prova está em escala para comparação.



(a)



(b)

Figura IV.18: Distribuição angular de filme com espessuras de 77, 115, 231, 385 e 770 nm obtidos a um potencial aplicado de (a) $-0,50$ V vs. SCE e (b) $-0,95$ V vs. SCE.

IV.6. AJUSTE LINEAR vs. AJUSTE QUADRÁTICO

Conforme mencionado anteriormente, o tratamento das imagens para remoção da inclinação da amostra foi realizada linha a linha. A linha base a ser removida foi definida por ajuste linear ou quadrático aos pontos experimentais. Observou-se que os resultados obtidos, em termos de coeficientes de escala, praticamente não se alteravam em função do ajuste ser linear ou quadrático, exceto em imagens de $5 \times 5 \mu m$, onde a correção linear era insuficiente, devido à não linearidade do scanner. Por isso, adotaremos o ajuste quadrático como procedimento padrão de correção de imagem.

IV.7. FUNÇÕES ESTATÍSTICAS - SÉRIE A

Em seguida serão exibidos os resultados obtidos para a série A, usando os quatro métodos de análise descritos no capítulo 2. Para cada método, os resultados serão apresentados em uma única página, em seis janelas gráficas. A janela do canto superior esquerdo exibirá a superposição de todas as imagens da série. Nessa janela as curvas referentes a uma mesma espessura serão apresentadas em uma mesma cor. As janelas restantes exibem separadamente todas as curvas obtidas para cada espessura. Desse modo espera-se mostrar o grau de dispersão estatística presente em imagens de uma mesma amostra. Essa informação é essencial para que se possa definir se a não superposição das curvas para filmes de diferentes espessuras é um fato significativo ou se é meramente fruto de flutuações estatísticas.

Nesta etapa de apresentação dos dados, os gráficos falam por si. A discussão pertinente se fará mais adiante, na Seção IV.4.9.3.

IV.8. FUNÇÕES ESTATÍSTICAS - SÉRIE B

Em seguida serão exibidos os resultados obtidos para a série B, usando os quatro métodos de análise descritos no Capítulo 2. A forma de apresentação é idêntica à da seção IV.4.4.

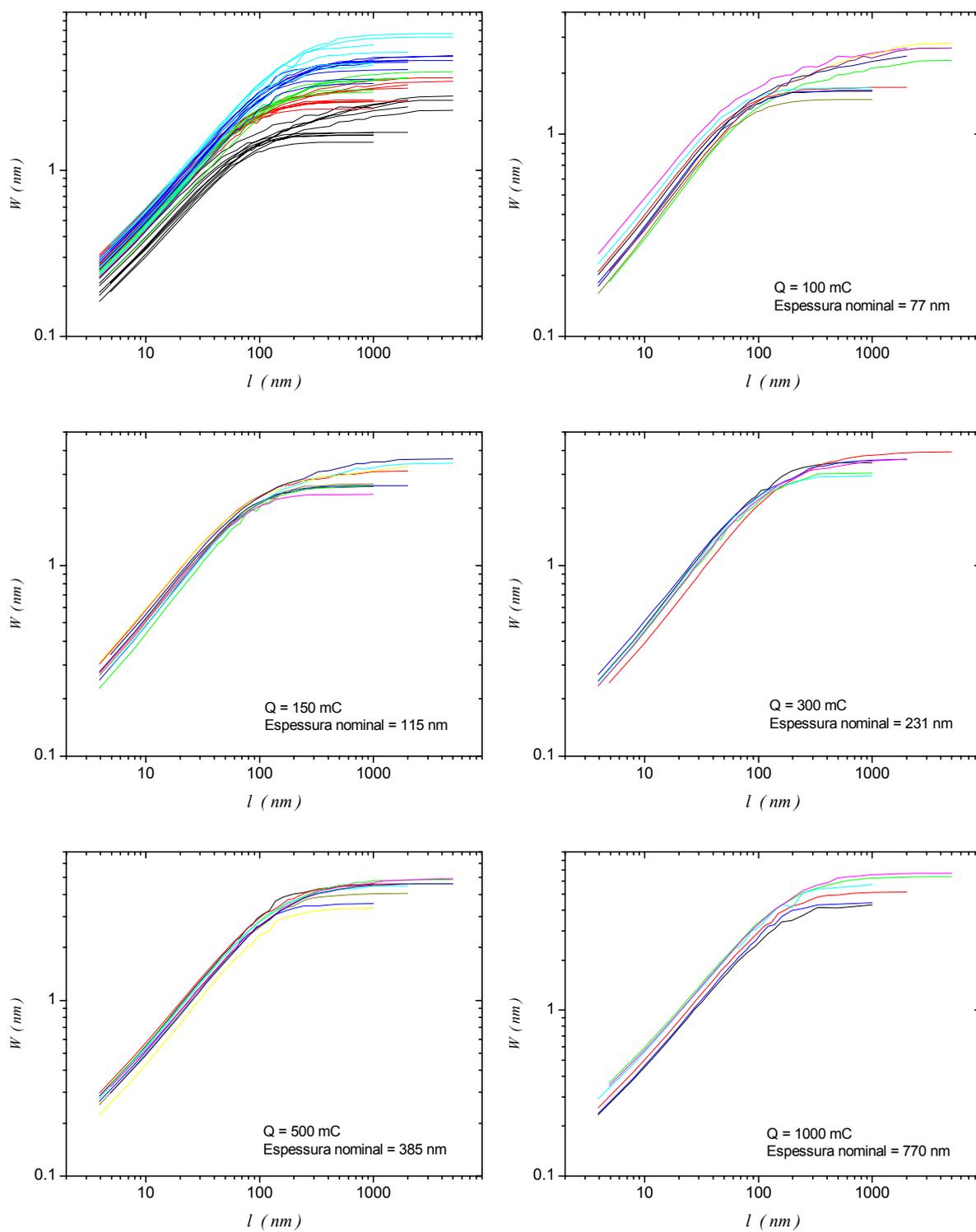


Figura IV.19: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,50$ V vs. SCE usando o método W_{2D} .

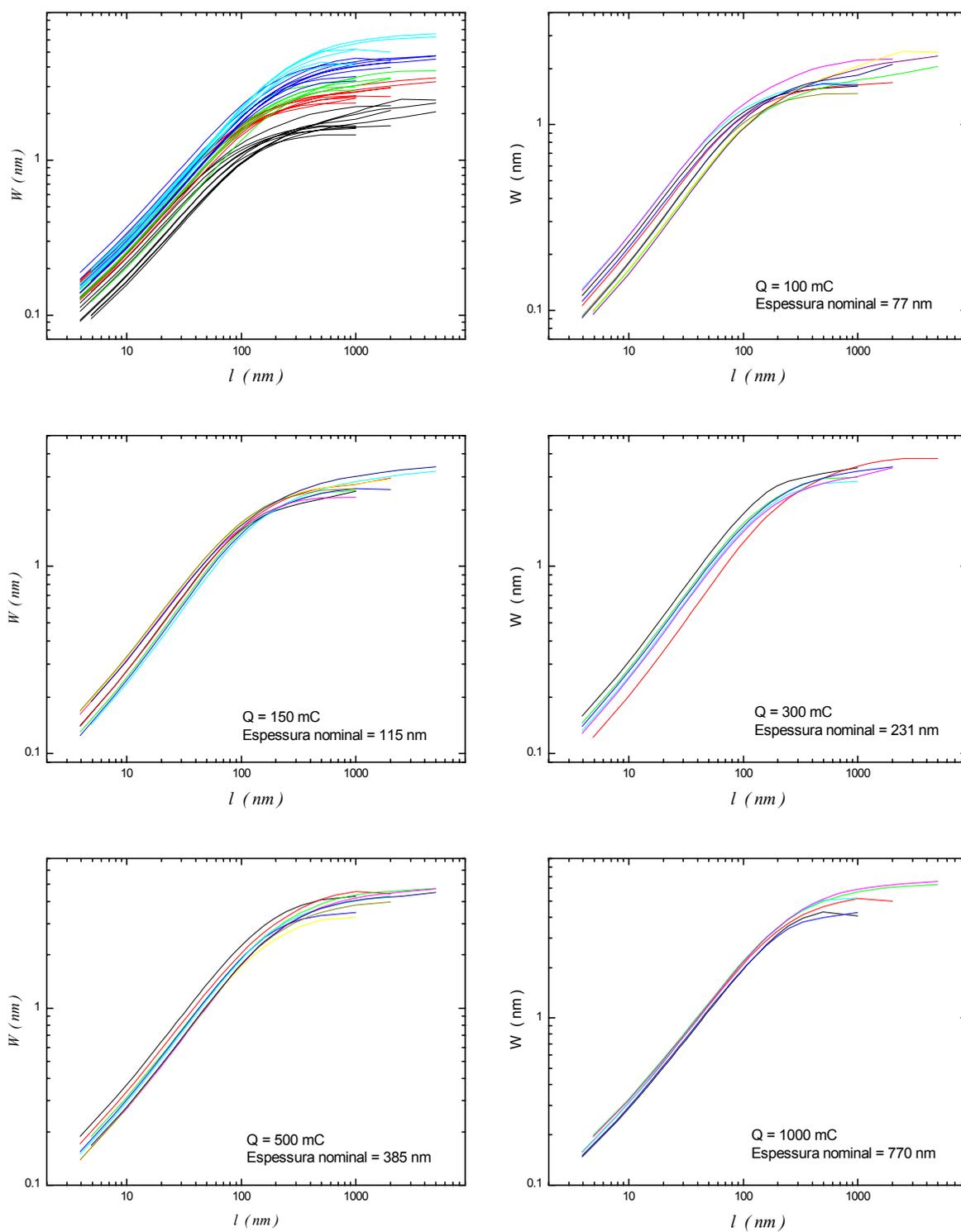


Figura IV.20: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,50$ V vs. SCE usando o método W_{1D} .

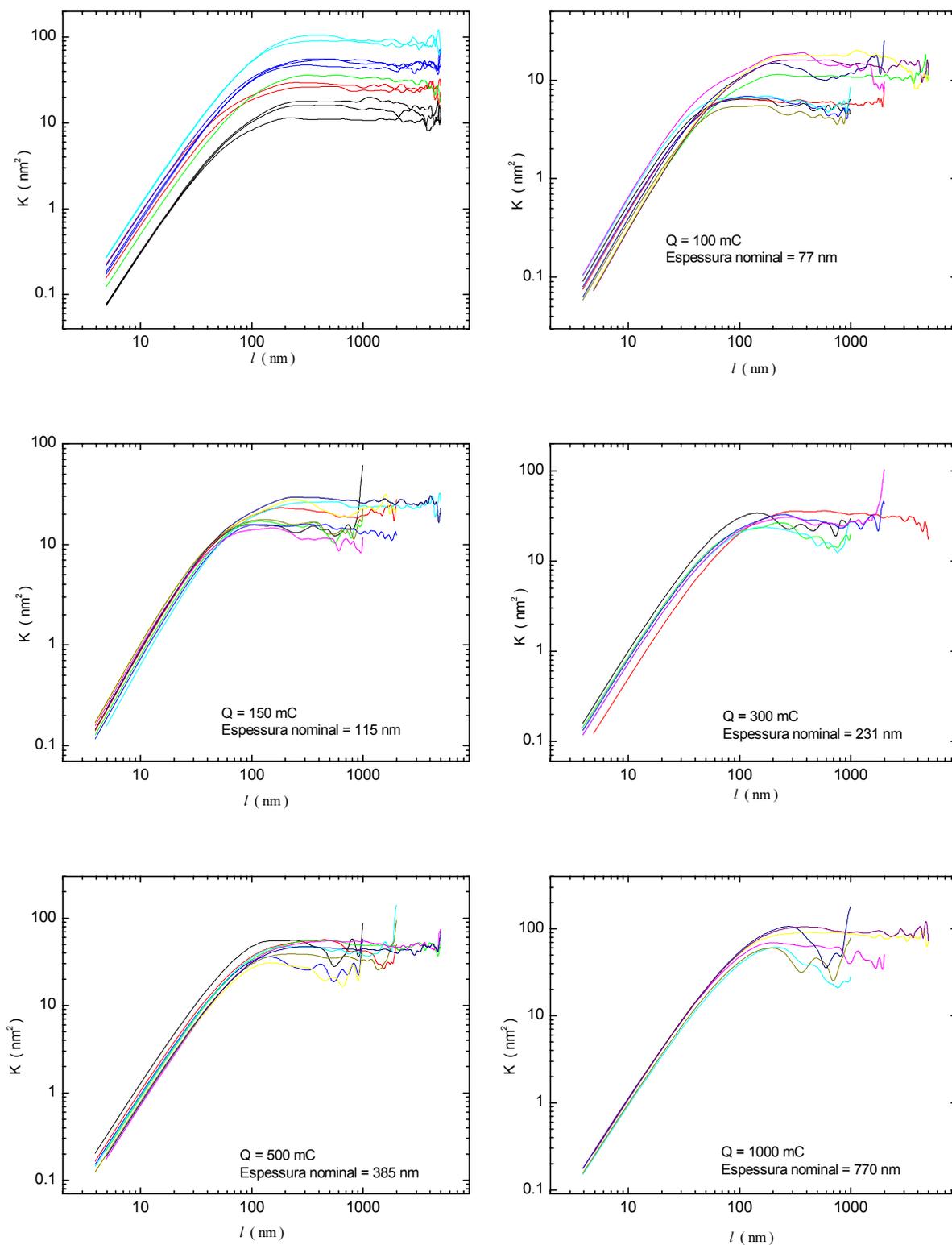


Figura IV.21: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,50 \text{ V}$ vs. SCE usando o método K_{1D} .

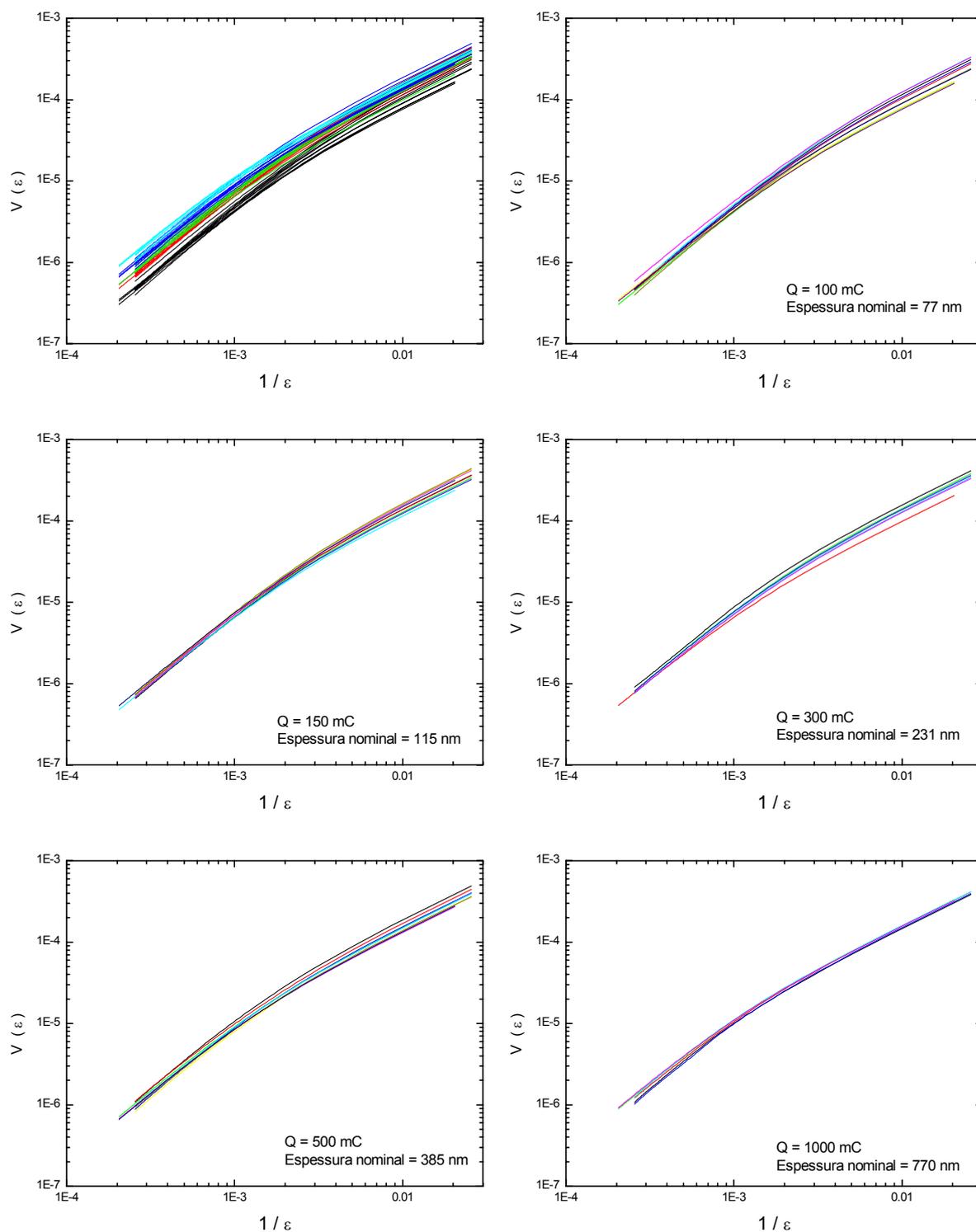


Figura IV.22: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,50 \text{ V}$ vs. SCE usando o método V_{1D} .

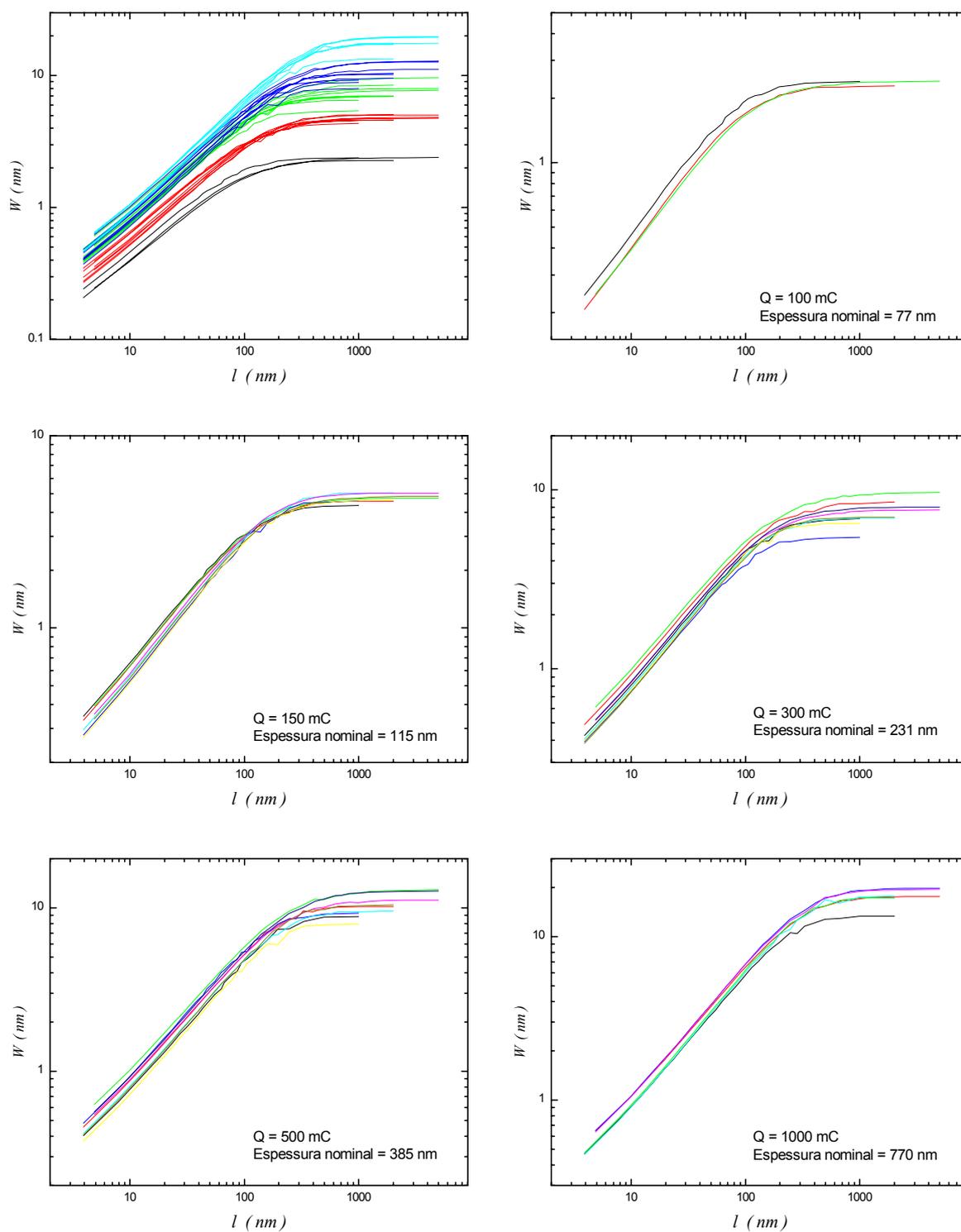


Figura IV.23: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,95 \text{ V vs. SCE}$ usando o método W_{2D} .

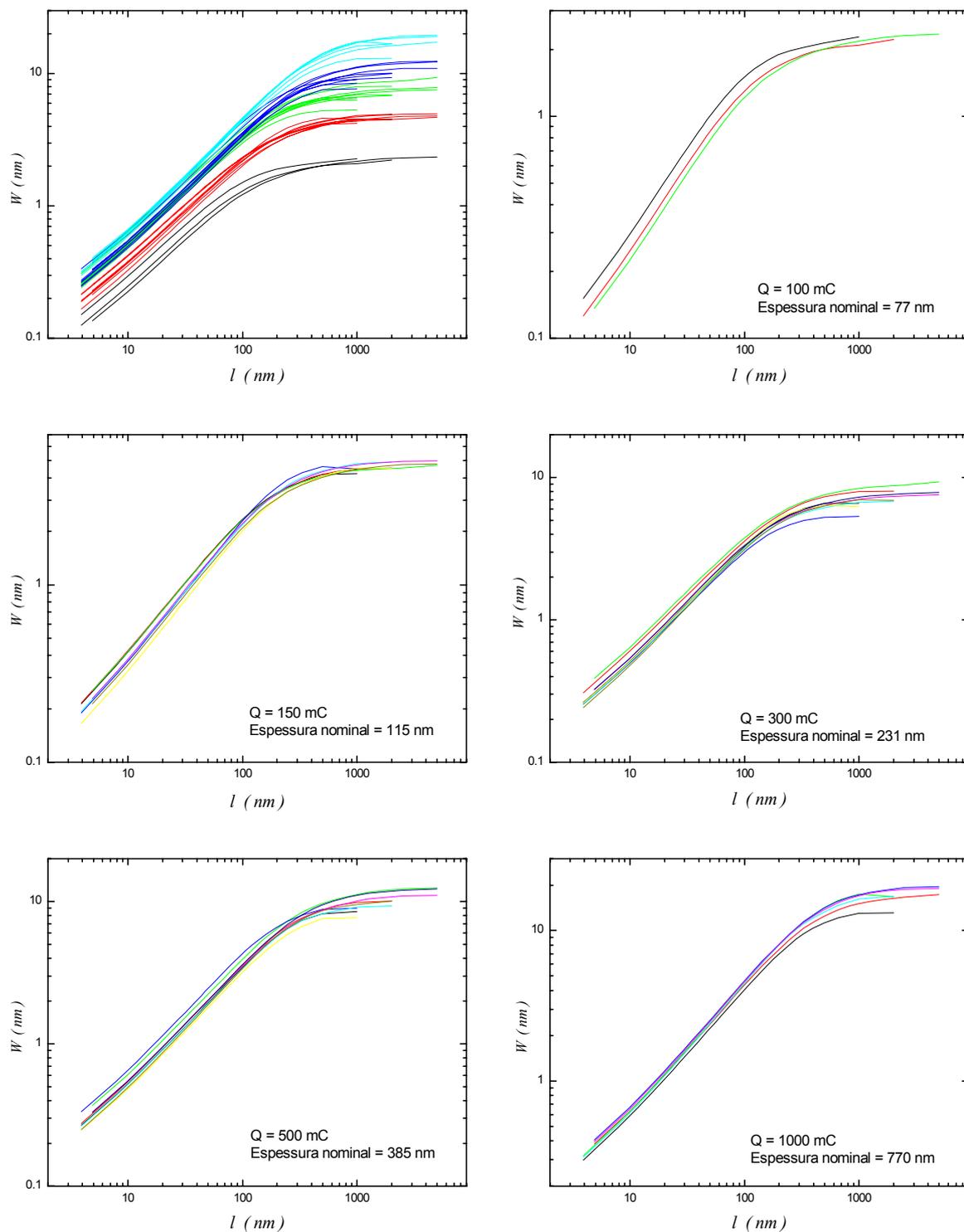


Figura IV.24: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,95$ V vs. SCE usando o método W_{1D} .

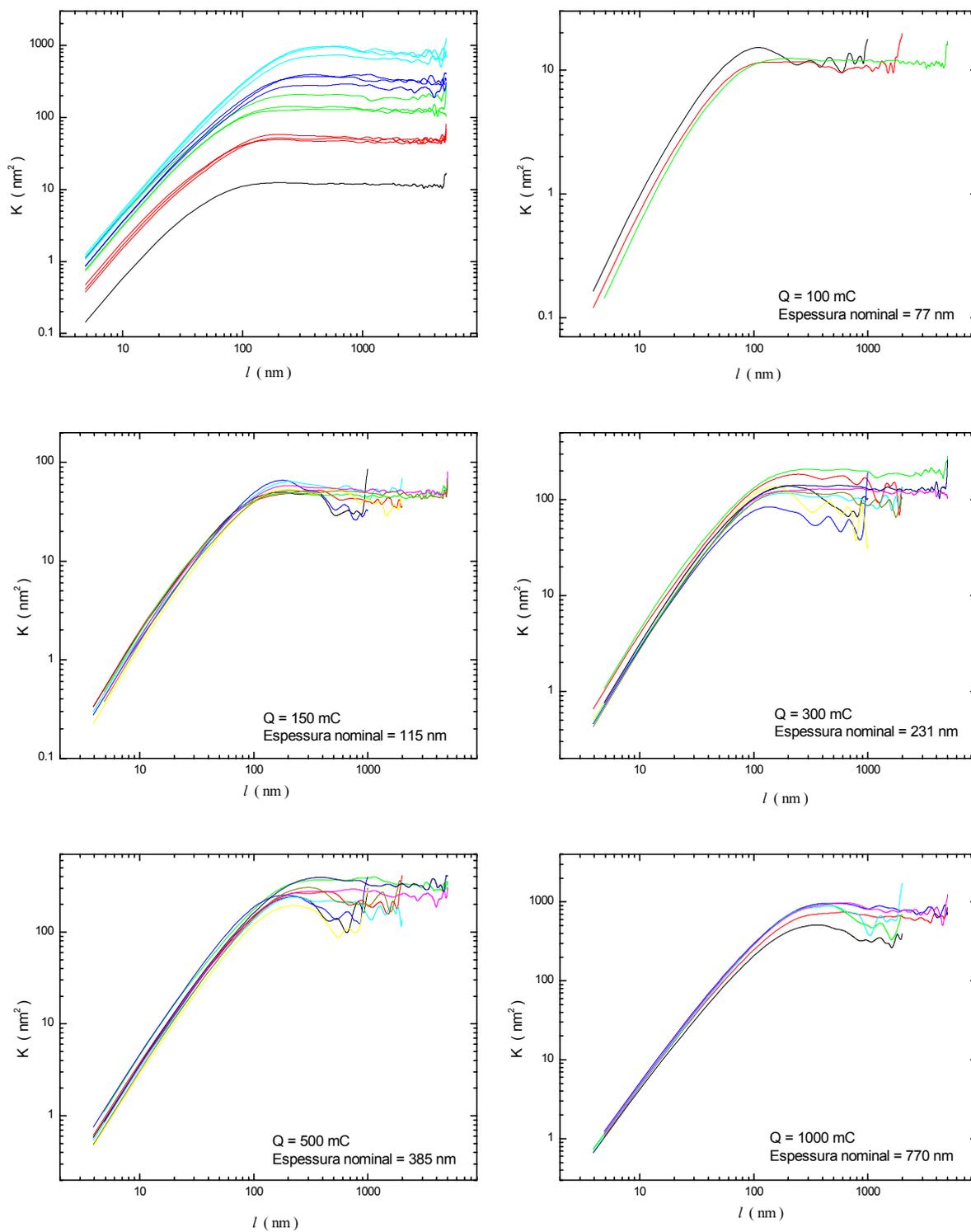


Figura IV.25: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,95 \text{ V}$ vs. SCE usando o método K_{1D} .

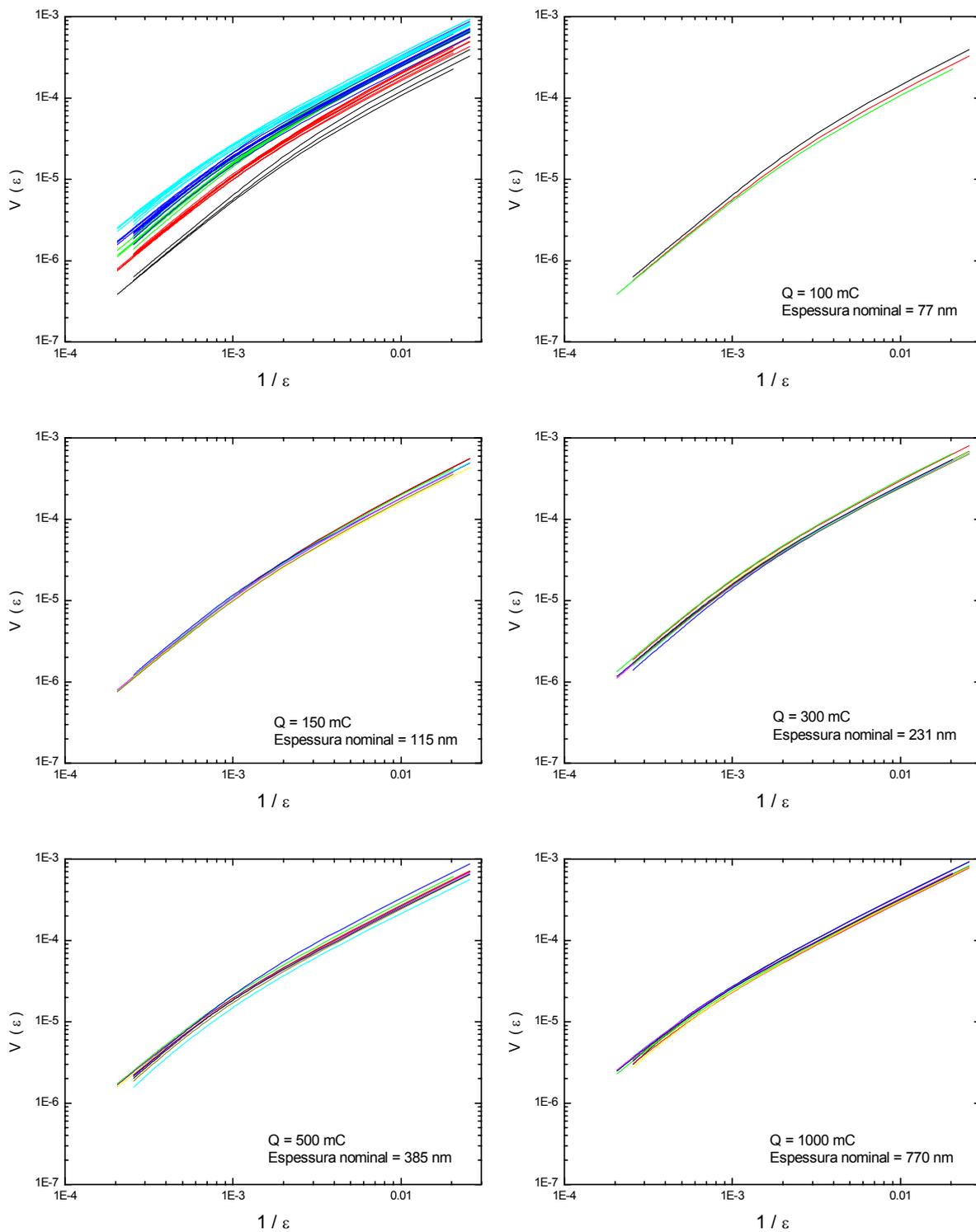


Figura IV.26: Rugosidade medida de filmes com cinco diferentes espessuras obtidos a partir de um potencial aplicado de $-0,95 \text{ V}$ vs. SCE usando o método V_{1D} .

IV.9. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ESCALA

Os gráficos de determinação dos coeficientes de escala serão apresentados de forma comparativa, para as séries A e B. Nesta seção o método K_{1D} usado é o método denominado K_{1D}^P (Palasantzas).

IV.9.1. Coeficiente de Hurst

O coeficiente de Hurst foi determinado a partir dos quatro métodos de análise descritos no Capítulo 3. Os resultados, para os quatro métodos, são mostrados na Figura IV.27a (Série A) e IV.27b (Série B), em função da espessura nominal das amostras. Ambas as séries apresentam características semelhantes.

Nota-se primeiramente que cada metodologia dá origem a valores distintos de H . O método W_{2D} gera os menores valores. No método K_{1D} a dispersão de erros é maior.

Nota-se também que há (quase sempre) um ligeiro aumento nos valores de H à medida que a espessura do filme cresce. A mesma tendência é verificada nos valores de H obtidos pelo método variacional. Também há relatos semelhantes na literatura, embora os autores não ofereçam qualquer explicação para isso [51, 52].

A hipótese plausível mais simples para justificar esse aumento de H com a espessura do filme é que se trata de um artifício experimental. Conforme se verifica na série de imagens das Figuras III.9 e III.10, filmes de baixa espessura apresentam uma granularidade mais fina, que se reflete em um baixo comprimento de correlação, muito próximo do limite de resolução da ponta de prova do AFM. Conseqüentemente, nas curvas di-log de W em função de l , extrai-se o valor do coeficiente de Hurst numa região muito próxima do “joelho” da curva, resultando em valores subestimados de H . Em filmes mais espessos, ao contrário, o comprimento de correlação é maior e o “joelho” da curva fica mais distante da região linear de onde se extrai o valor do coeficiente de Hurst, que dessa forma se aproxima mais de seu valor assintótico, verdadeiro.

Baseados nesta hipótese assumiremos que o valor de H medido em filmes mais espessos esteja mais próximo de seu valor real.

IV.9.2. Coeficientes dinâmicos: β , β_{loc} , z e α

Os coeficientes dinâmicos podem ser determinados a partir das funções largura de interface e correlação diferença de altura.

Os valores da rugosidade de saturação W_S e rugosidade local W_{10} em função do tempo de deposição dos filmes, estão mostrados nas Figura IV.28a (Série A) e IV.28b (Série B), em um gráfico di-log. Observa-se uma dependência linear, exceto para o primeiro ponto, que corresponde ao filme de menor espessura. Os dados relativos a esse primeiro ponto fogem do comportamento linear esperado, sugerindo que, nessa espessura, o padrão de crescimento ainda não atingiu um estado estacionário. Por isso, e para não prejudicar a precisão na determinação dos coeficientes de rugosidade, esse ponto foi excluído da análise, em ambas as séries.

O coeficiente dinâmico z foi determinado a partir de um gráfico di-log do comprimento de correlação linear em função do tempo de deposição. A Figura IV.29a (Série A) e IV.29b (Série B) mostram a qualidade dos ajustes obtidos.

O coeficiente de rugosidade alfa foi determinado a partir de um gráfico di-log da rugosidade de saturação em função do comprimento de correlação e estão mostrados na Figura IV.30a (Série A) e IV.30b (Série B).

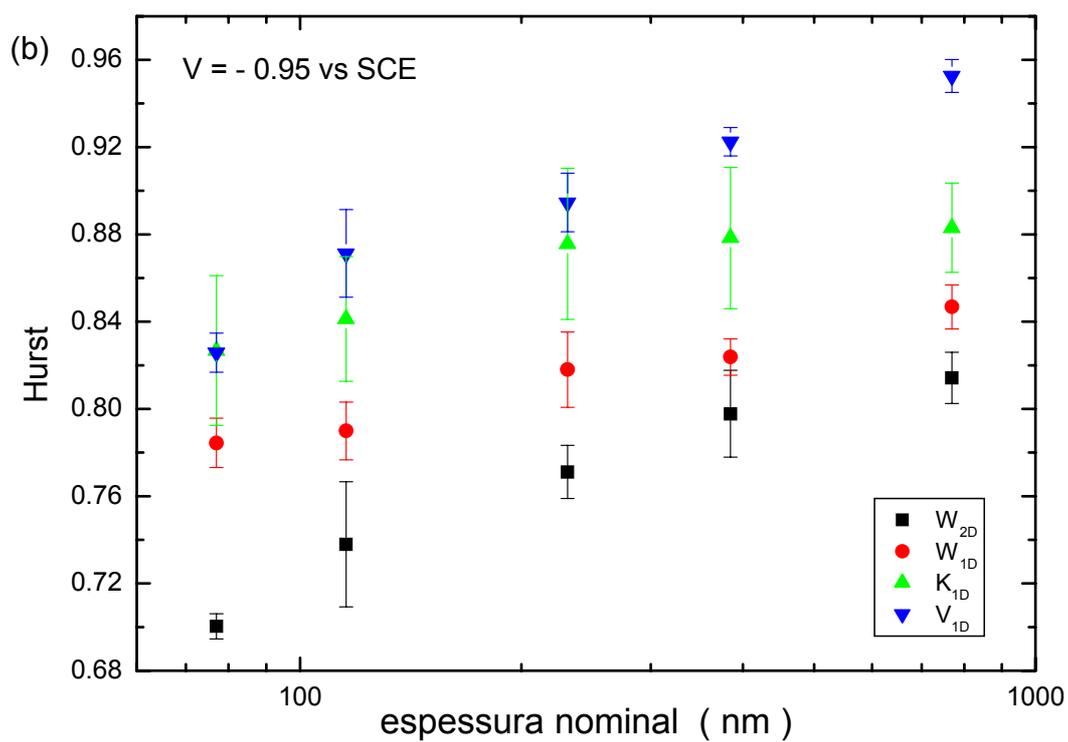
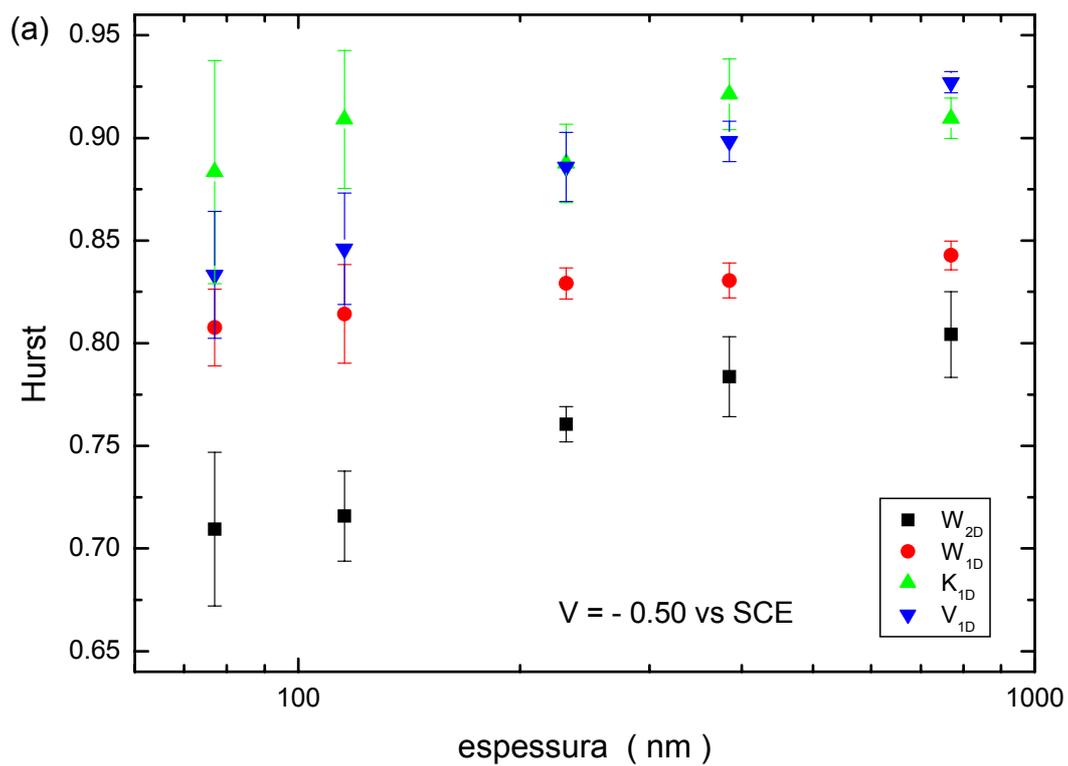


Figura IV.27: Valores do expoente de Hurst obtidos através dos métodos W_{2D} , W_{1D} , K_{1D} e V_{1D} para (a) $-0,50$ V/SCE e (b) $-0,95$ V/SCE.

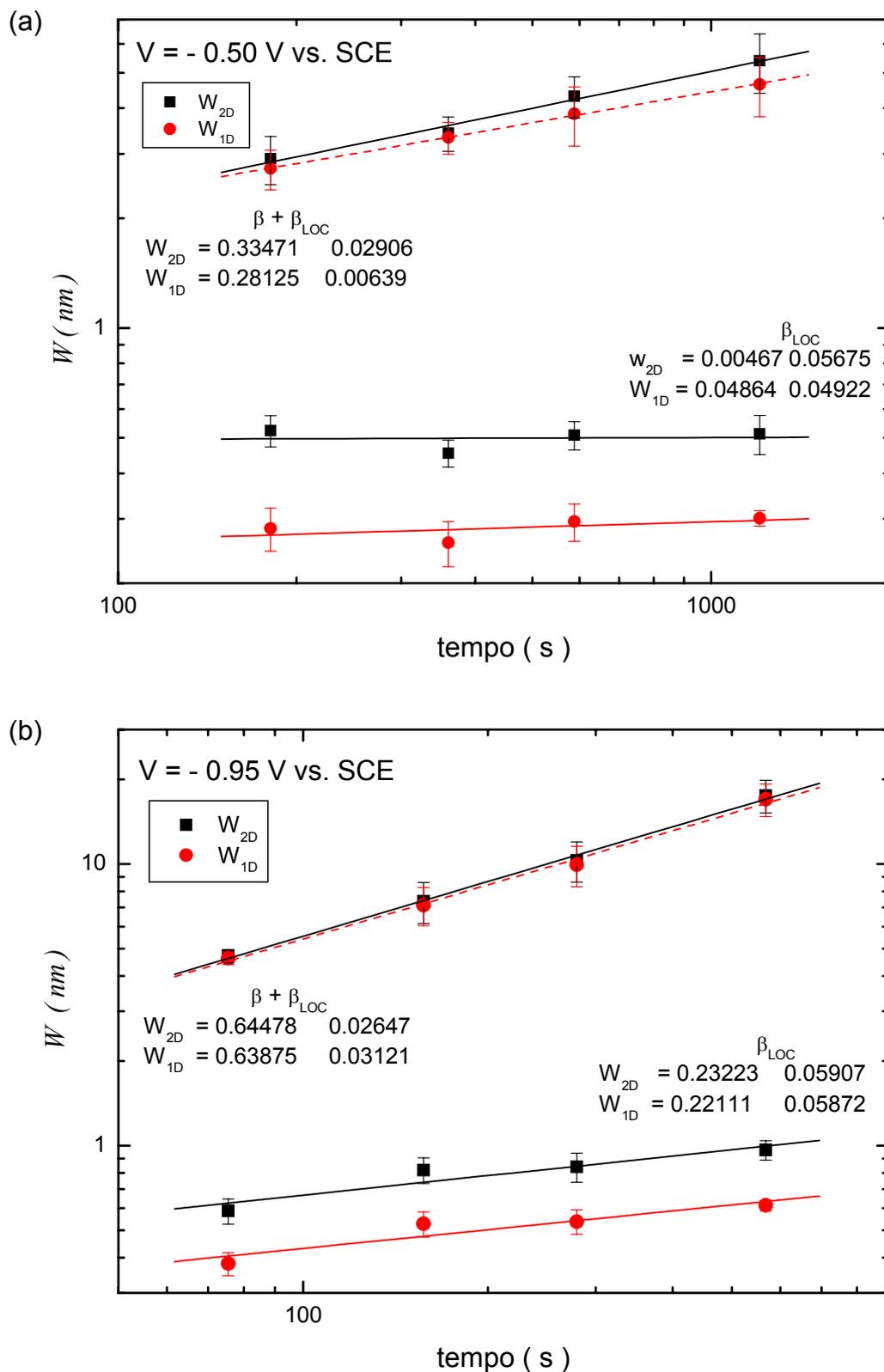


Figura IV.28: Valores dos expoentes β e β_{loc} obtidos através dos métodos W_{2D} e W_{1D} , para (a) -0,50 V/SCE e (b) -0,95 V/SCE.

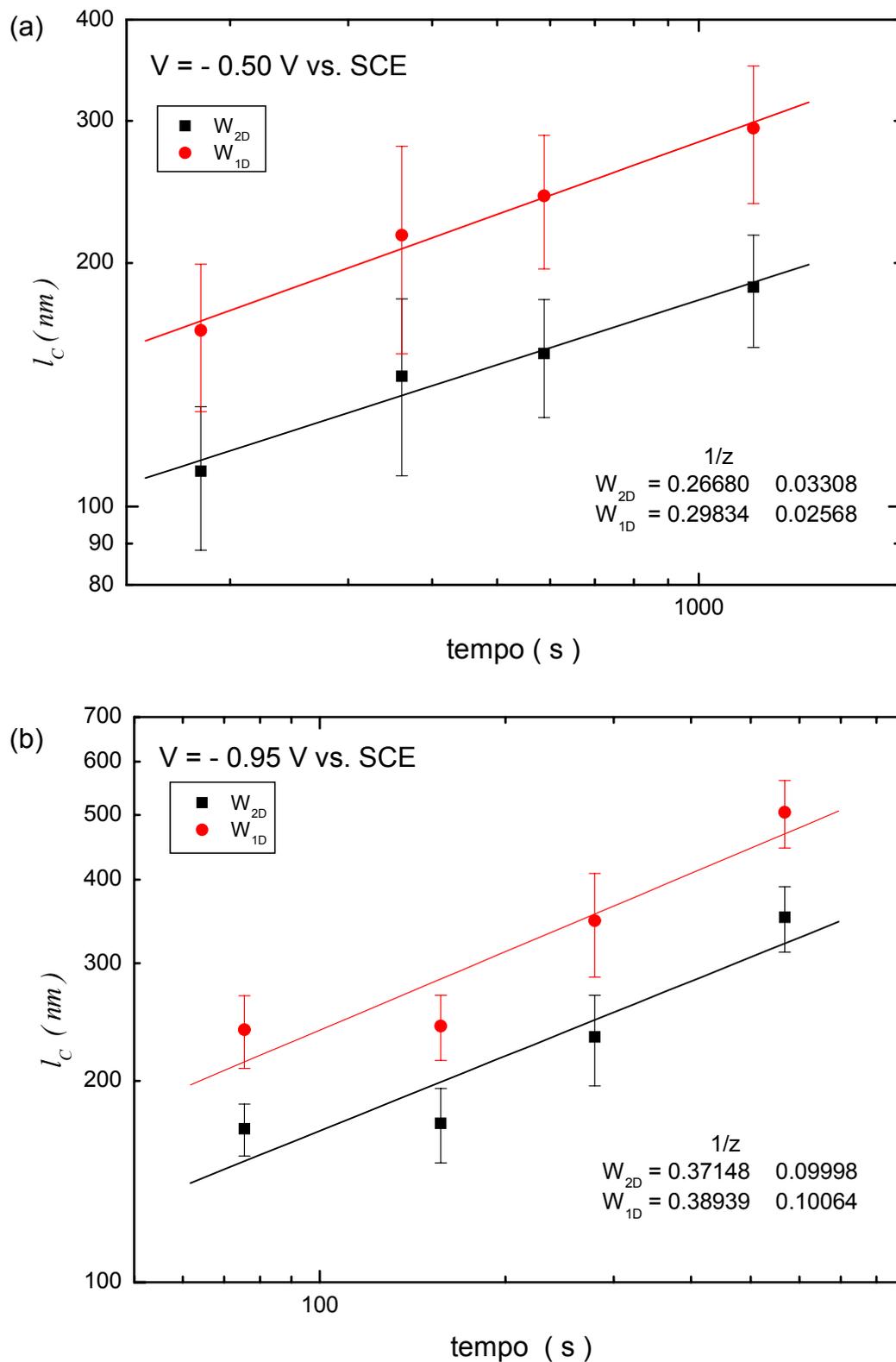


Figura IV.29: Valores de $1/z$ para filmes obtidos a partir de um potenciais aplicados de (a) $-0,50 \text{ V vs. SCE}$ e (b) $-0,95 \text{ V vs. SCE}$, utilizando os métodos W_{2D} e W_{1D} .

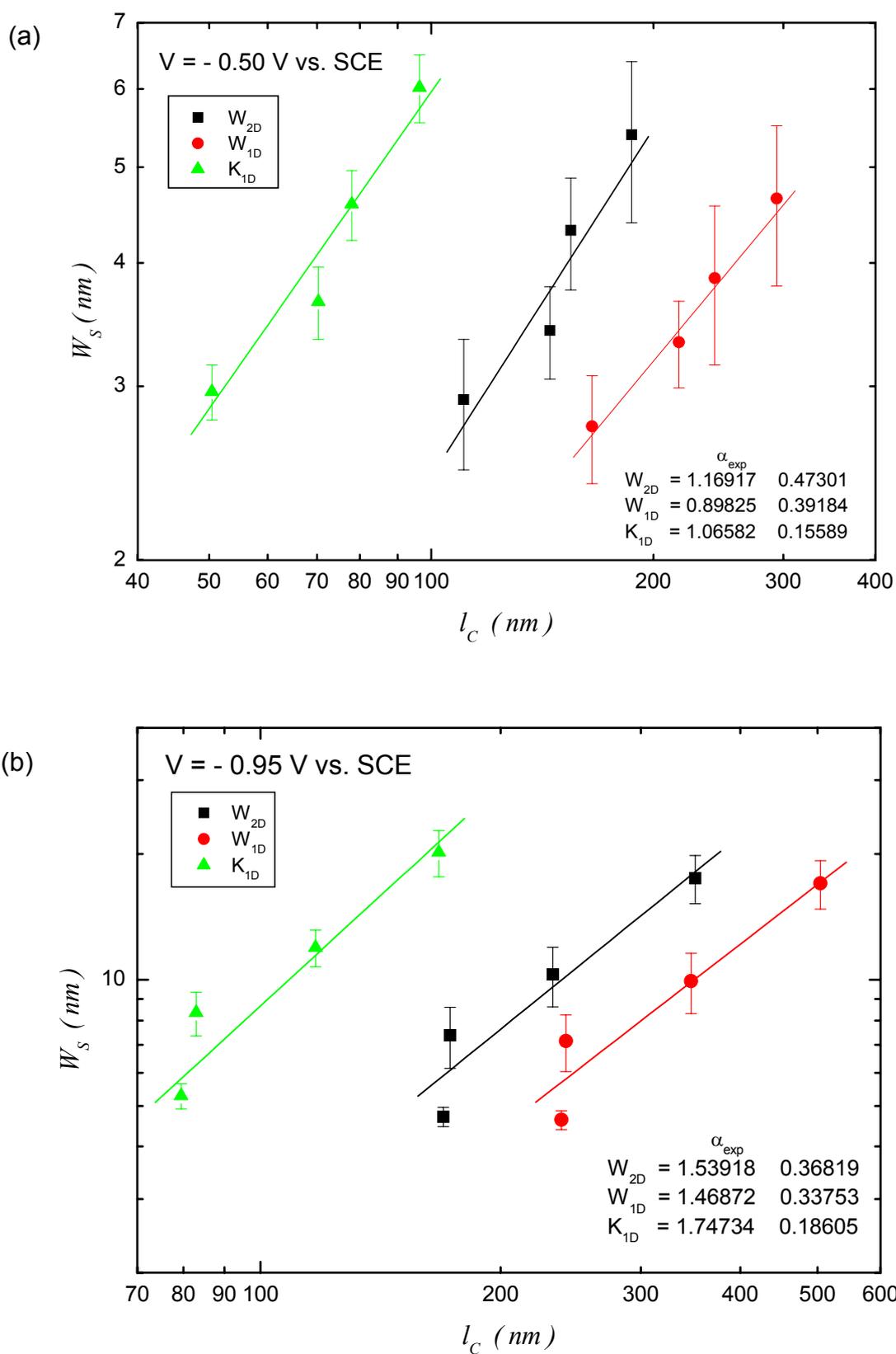


Figura IV.30: Valores de α_{exp} para filmes obtidos a partir de um potencial aplicado de (a) $-0,50 \text{ V vs. SCE}$ e (b) $-0,95 \text{ V vs. SCE}$, utilizando os métodos W_{2D} , W_{1D} e K_{1D} .

IV.9.3. Tabelas de coeficientes

Nas Tabelas IV.1 e IV.2 são apresentados os valores determinados experimentalmente, pelos quatro métodos de análise, dos coeficientes de invariância por escala: H , β , β_{loc} , z e α . Para o coeficiente de Hurst assumiu-se o valor médio do filme mais espesso da série. As barras de erro são causadas por flutuação estatística.

Os campos sombreados, por outro lado, referem-se a valores calculados de z e α , a partir dos valores experimentais de H , β e β_{loc} , conforme as relações abaixo:

$$z = \frac{H}{\beta} \quad \text{e} \quad \alpha = H \left(1 + \frac{\beta_{loc}}{\beta} \right).$$

Na primeira linha sombreada usou-se o valor de H respectivo ao método em questão. Na segunda linha sombreada usou-se o valor de H obtido pelo método V_{1D} .

SÉRIE A (- 0.50V vs. SCE)

	H	β_{loc}	β	z	α
W_{2D}	0,80 ± 0,02	0,00 ± 0,06	0,33 ± 0,09	3,7 ± 0,4	1,2 ± 0,5
				2,4 ± 0,7	0,80 ± 0,02
				2,8 ± 0,8	0,927 ± 0,005
W_{1D}	0,843 ± 0,007	0,00 ± 0,05	0,28 ± 0,06	3,3 ± 0,3	0,9 ± 0,4
				3,0 ± 0,6	0,843 ± 0,007
				3,3 ± 0,7	0,927 ± 0,005
K_{1D}^P	0,91 ± 0,01	0,00 ± 0,03	0,38 ± 0,08	3,1 ± 0,6	1,1 ± 0,2
				2,4 ± 0,5	0,91 ± 0,01
				2,4 ± 0,5	0,927 ± 0,005
K_{1D}^A	0,90 ± 0,01	0,00 ± 0,09	0,32 ± 0,03	5,3 ± 0,8	1,5 ± 0,6
				2,8 ± 0,3	0,90 ± 0,01
				2,9 ± 0,3	0,927 ± 0,005
V_{1D}	0,927 ± 0,005	-	-	-	-

Tabela IV.1: Valores dos expoentes para as imagens da série A.

SÉRIE B (- 0.95V vs. SCE)

	H	β_{loc}	β	z	α
W_{2D}	$0,81 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,4$
				$2,0 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$
				$2,3 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,1$
W_{1D}	$0,85 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,3$
				$2,0 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$
				$2,3 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,1$
K_{1D}^P	$0,88 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,06$	$0,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,2$
				$2,2 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,2$
				$2,4 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,1$
K_{1D}^A	$0,92 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,13$	$3,2 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,6$
				$1,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,2$
				$2,0 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$
V_{1D}	$0,953 \pm 0,007$	-	-	-	-

Tabela IV.2: Valores dos expoentes para as imagens da série B.

Da comparação entre os vários métodos pode-se dizer que:

- 1) Em relação ao coeficiente de Hurst:
 - a) Existe uma variação de cerca de 14 – 15% entre os valores de H determinados pelos vários métodos. A função W, avaliada no modo uni- ou bidimensional, resulta em valores baixos para o coeficiente de Hurst. Esses resultados estão de acordo com dados da literatura [51, 52, 53, 54, 55], obtidos da análise de superfícies simuladas, que resultam em valores subestimados de H.
 - b) O método W_{2D} , em particular, gera os menores valores para H. Baseados nas análises realizadas na seção II.5.5, podemos atribuir esse fato à influência do ruído, que é maior na direção y que na direção x. A forte presença de ruído na direção de varredura lenta, embora seja um artifício experimental, acaba sendo interpretado, em análises bidimensionais, como um fator extra de corrugação, causando a diminuição de H.

c) O método variacional V_{1D} apresenta a menor dispersão de valores, apesar de ser, como demonstramos na seção II.5.5, o método mais sensível a variações na estrutura de dados. O método variacional fornece comprovadamente valores bastante exatos para o coeficiente de Hurst [41, 43, 44]. Por consequência tomaremos $H(V_{1D})$ como o mais próximo do valor real da grandeza.

d) À exceção do método K_{1D}^P , H é sistematicamente inferior na série A em relação à série B. Lembrando que valores menores de H correspondem a uma maior dimensão fractal, ou seja, um filme mais corrugado, esses dados concordam muito bem com os resultados de nucleação. Na série A, a nucleação é progressiva e espera-se que isso dê origem a superfícies mais acidentadas, corrugadas. Na série B, por outro lado, onde a nucleação é instantânea, espera-se que os grãos evoluam de forma mais homogênea, conferindo um aspecto mais uniforme à superfície. Embora as funções correlação e largura de interface detectem essa tendência, a imprecisão nos valores torna os resultados não significativos. No método V_{1D} , por outro lado, tal tendência já se verifica em filmes mais espessos que 100 nm e se torna significativa a partir de 400 nm de espessura (Figura IV.31). Este fato ressalta ainda mais a importância do método variacional na análise de superfícies.

2) Em relação aos coeficientes dinâmicos β e β_{loc} :

Os valores obtidos pelos três métodos disponíveis estão em excelente acordo, se considerarmos a imprecisão associada. Ou seja, qualquer um dos métodos é capaz de distinguir entre invariância normal ou anômala. Dentro do erro experimental pode-se também considerar que β se mantém constante, de forma que o fato do crescimento ser anômalo ou não deve-se exclusivamente ao valor do expoente β_{loc} , o que está em excelente acordo com o trabalho de Schwarzacher [31].

3) Em relação aos coeficientes z e α :

a) Esses coeficientes são determinados experimentalmente a partir do comprimento de correlação l_C , que como se pode observar na Tabela IV.3 varia expressivamente de método para método. T tamanha variação dificulta a associação de tal grandeza a características observáveis da superfície (granularidade, por exemplo). Vale lembrar também que a imprecisão em l_C embute os erros em H e W_s , uma vez que a determinação de l_C depende dessas grandezas.

l_C para série A (- 0.50V vs. SCE)				
Espessura (nm)	W_{2D}	W_{1D}	K_{1D}^A	K_{1D}^P
77	118 ± 46	171 ± 62	67 ± 19	59 ± 23
115	111 ± 22	165 ± 34	65 ± 11	50 ± 7
231	145 ± 36	217 ± 62	79 ± 15	70 ± 12
385	155 ± 26	242 ± 46	86 ± 12	78 ± 6
770	187 ± 30	294 ± 57	93 ± 16	96 ± 3

l_C para série B (- 0.95V vs. SCE)				
Espessura (nm)	W_{2D}	W_{1D}	K_{1D}^A	K_{1D}^P
77	117 ± 15	162 ± 29	64 ± 3	53 ± 5
115	170 ± 15	239 ± 30	87 ± 12	79 ± 9
231	173 ± 22	242 ± 27	91 ± 9	83 ± 8
385	233 ± 36	347 ± 61	125 ± 8	117 ± 16
770	351 ± 40	504 ± 58	153 ± 16	167 ± 15

Tabela IV.3: Valores do comprimento de correlação l_C obtidos pelos métodos utilizados neste trabalho.

b) À exceção do método K_{1D}^A que exhibe valores muito díspares (que serão descartados), pode-se dizer que dentro do erro experimental, os vários métodos fornecem valores semelhantes para z e α . Isso é surpreendente, se considerarmos a ampla dispersão de dados de l_C . Ocorre que, em cada método, l_C evolui na mesma proporção, o que garante a concordância de valores.

c) Nos valores calculados de z e α a melhor concordância com dados experimentais é obtida quando se adota o valor de H determinado pelo método V_{1D} .

Diante do exposto acima, consideramos que as principais conclusões sobre invariância por escala são as seguintes:

1) O mapeamento de superfícies por microscopia de ponta de prova é, a rigor, um processo unidimensional e deve ser analisado como tal.

- 2) A determinação de H deve ser feita com critério, pois os valores podem ser afetados por ruído ou pela resolução insuficiente da imagem. Em outras palavras, deve-se trabalhar com altas resoluções e minimizar a influência do ruído realizando análises unidimensionais na direção de varredura rápida.
- 3) O método variacional é um método excelente para a extração do coeficiente de Hurst, pela sua sensibilidade e precisão, e deve ser resgatado do ostracismo em que se encontra na literatura.
- 4) O valor de H é sistematicamente inferior na série A, em relação à série B (Figura IV.31). Lembrando que valores menores de H correspondem a uma maior dimensão fractal, ou seja, a um filme mais corrugado, esses dados concordam muito bem com os resultados de nucleação. Na série A, a nucleação é progressiva e espera-se que isso dê origem a superfícies mais inhomogêneas, corrugadas. Na série B, por outro lado, onde a nucleação é instantânea, espera-se que os grãos evoluam de forma mais homogênea, conferindo um aspecto mais uniforme à superfície. Esse fato ressalta ainda mais a importância do método variacional na análise de superfícies. As funções correlação e largura de interface não têm sensibilidade para captar corretamente essa nuance.

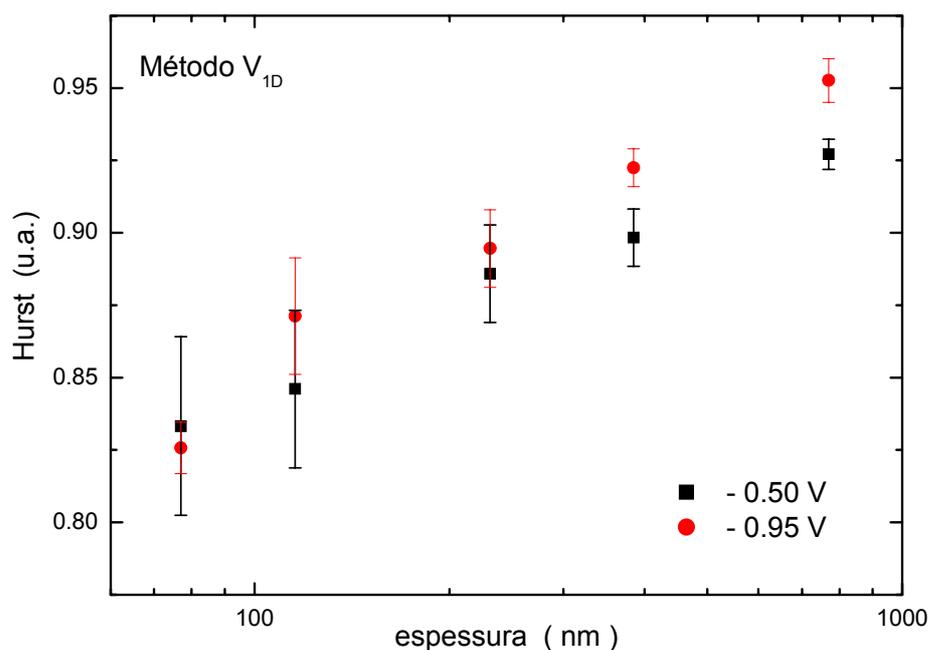


Figura IV.31: Valores do coeficiente de Hurst obtidos pelo método V_{1D} .

5) Apesar da nucleação progressiva, a Série A exibe valores de rugosidade menores que os filmes de mesma espessura da Série B. Esse fato não é contraditório. Significa apenas que, no intervalo de espessuras considerado neste trabalho, a rugosidade da série B, que cresce mais rápido, já ultrapassou o nível de rugosidade da série A, que evolui mais lentamente.

6) O nível de rugosidade observado na Série A, de nucleação progressiva, é bem menor que em filmes de Co de mesma espessura [56], eletrodepositados por igual processo de nucleação. A série B, no mesmo intervalo de espessuras, apresenta níveis de rugosidade muito maiores. Seria interessante investigar o intervalo de espessuras menores deste sistema, a fim de se poder fazer uma comparação integral com o trabalho [56].

É interessante traçar um paralelo entre a rugosidade destes filmes de Cu e a que se encontra em filmes de Co eletrodepositados em Si [56]. Para filmes de cobalto determinou-se que a concentração do eletrólito determina o processo de nucleação que, por sua vez, influencia o grau de rugosidade do filme. Na faixa de espessuras investigadas, que vai de 1 a 2000 nm, a rugosidade é menor para filmes de nucleação instantânea. Nos filmes de cobre do presente trabalho, ao contrário, são os filmes de nucleação progressiva (Série A) que têm a menor rugosidade. A comparação entre os dados desses dois trabalhos explica a aparente contradição (Figura IV.32). Vemos que no intervalo de espessuras considerado neste trabalho, a rugosidade do cobre da série B, que cresce mais rapidamente, já ultrapassou o nível de rugosidade da série A, que evolui mais lentamente.

A comparação entre os dados também indica que os filmes de cobre de baixa espessura obtidos por nucleação instantânea podem vir a ter um grau de rugosidade menor que o observado em cobalto. Um resultado que, se confirmado, pode ter impacto em aplicações onde a qualidade da interface é importante. Convém lembrar, no entanto, que no eletrólito usado neste trabalho, em filmes de nucleação instantânea, a codeposição de cobalto tem uma contribuição importante nos primeiros instantes de deposição. Sugere-se, como trabalho futuro, a investigação

de filmes de baixa espessura do presente sistema em termos de sua rugosidade, composição e propriedades elétricas de interface.

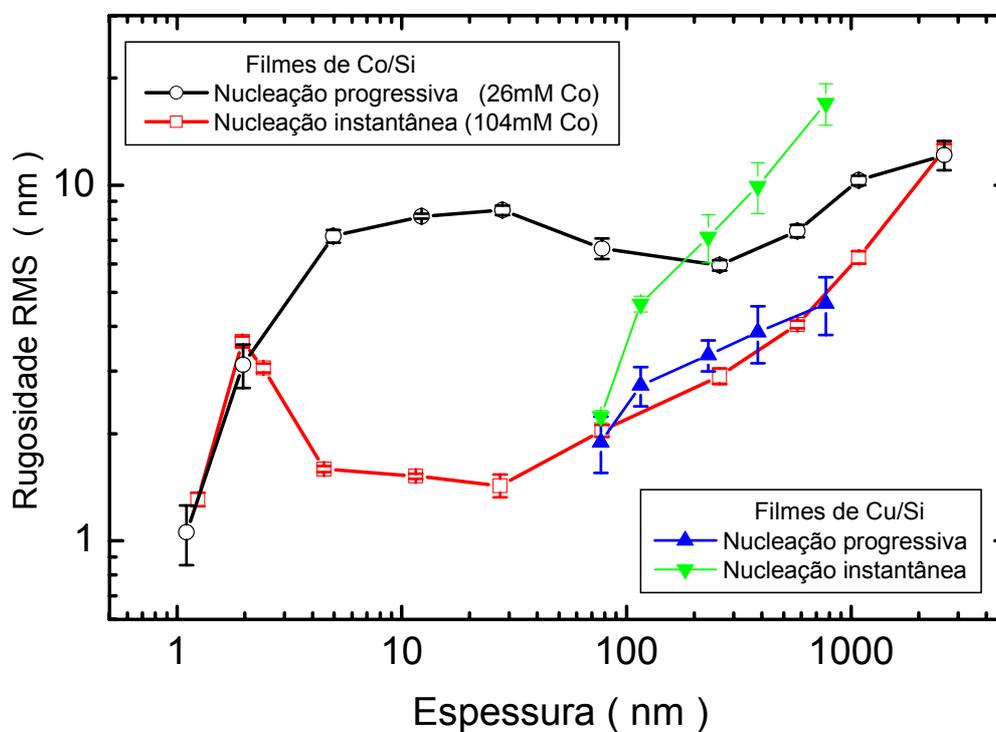


Figura IV.32: Comparação da rugosidade de filmes de Co/Si (símbolos abertos) [56] com os filmes de Cu/Si (símbolos fechados).

PARTE V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

V.1. CONCLUSÃO

Foram testados alguns eletrólitos de diferentes composições com o intuito de se encontrar um banho que permitisse a eletrodeposição, diretamente sobre silício, de filmes de cobre de boa qualidade. Dentre eles, para este trabalho, foi escolhido o eletrólito contendo sulfatos de cobre e cobalto, além de citrato de sódio como aditivo complexante. A presença de cobalto na solução produz filmes de cobre de ótimo aspecto; na ausência de cobalto, os filmes apresentam manchas por toda a superfície.

Com a análise dos voltamogramas cíclicos foi possível determinar o potencial em que se inicia a redução de íons de cobre (disparo na corrente catódica) e/ou de cobalto, ou seja, a partir deste potencial o(s) metal(is) será(ão) depositado(s) sobre o eletrodo de silício.

Foi testada a estabilidade do eletrólito SOL1 que precipita-se em poucos dias após sua diluição. Constatou-se que com o aumento do pH de 4,7 para 6,0, o eletrólito torna-se estável, confirmando estudos realizados anteriormente por outros autores.

A análise dos transientes de corrente leva a conclusões relevantes no que se refere aos mecanismos de nucleação. Usando o modelo de Scharifker e Hills determinou-se que a nucleação dos filmes é progressiva até um potencial aplicado de $-0,50$ V, passando por uma transição em torno de $-0,60$ V e, para potenciais mais negativos que este, a nucleação torna-se instantânea. A partir dos resultados, pode-se concluir que o processo de nucleação é altamente dependente de condições experimentais podendo-se obter um depósito com determinada característica de acordo com os parâmetros eletroquímicos utilizados.

Foram calculados o coeficiente de difusão e taxa de nucleação (para filmes com nucleação progressiva) para as condições de deposição utilizadas, encontrando-se resultados que são consistentes com aqueles apresentados na literatura. Observou-se, além do aumento do valor do coeficiente de difusão, um aumento na taxa de nucleação, para as amostras que possuem comportamento

progressivo, proporcional ao módulo do potencial aplicado durante o crescimento do depósito.

A evolução da rugosidade foi acompanhada por microscopia de força atômica, e as imagens foram analisadas quanto à sua invariância por escala. Métodos diversos de análise foram comparados, a fim de determinar a relevância ou não desse método de análise.

As principais contribuições desta parte do trabalho são as seguintes:

1) Desenvolvimento de programas de análise de imagens

Os programas desenvolvidos em Fortran trabalham com matrizes de dimensão variada, em formato ASC, e realizam todas as análises necessárias de maneira semi-automática.

2) Desenvolvimento de método de aferição da qualidade de imagens

O método de distribuição de abertura angular pode ser usado como uma ferramenta auxiliar e direta para avaliar a qualidade de imagens topográficas rugosas medidas por AFM.

3) Desenvolvimento de metodologia para análise por invariância de escala

O método variacional foi resgatado e utilizado na determinação do coeficiente de Hurst. Mostrou-se que a função largura de interface, avaliada na forma unidimensional, é adequada para a determinação dos coeficientes dinâmicos.

4) Demonstração da significância e relevância da técnica

Verificou-se que a técnica de invariância por escala é robusta e pode fornecer informações relevantes sobre o sistema.

Espera-se, finalmente, que este trabalho possa servir como um guia de referência sobre conceitos de invariância por escala e sua aplicação em microscopia AFM para os estudantes e pesquisadores interessados nesse assunto.

V.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Este trabalho abre algumas possibilidades de trabalhos futuros. Por um lado, a metodologia desenvolvida poderia ser aplicada em outros sistemas experimentais e simulados. Por outro, poder-se-ia investigar o sistema CuCo em mais detalhe, mapeando por exemplo o seu comportamento no limite de baixas espessuras ou em potenciais onde há codeposição de cobalto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - A. Smee; Elements of Electrometallurgy, 2^a ed., Longmans, London (1843).
- 2 - H. J. T. Ellingham; J. Electrodepositors' Tech. Soc., 10, 109 (1935).
- 3 - W. De la Rue; London and Edinburgh Phil. Mag., 9, 484 (1936).
- 4 - Jacobi; British Patent 8610 (1840).
- 5 - M. V. Sullivan and J. H. Eigler; J. Electrochem. Soc., 104 (4), 226 (1957).
- 6 - P. Bindra; Gerischer, H. e Kolb, D. M.; J. Electrochem. Soc., 124 (7), 1012 (1977).
- 7 - P. M. Hoffmann, A. Radisic and P. C. Searson; J. Electrochem. Soc., 147(7), 2576 (2000).
- 8 - L. Seligman; Eletrodeposição de multicamadas metálicas em silício. Tese de doutorado, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC (2002).
- 9 - H. L. von Helmholtz; Wied. Ann., 7, 337 (1879).
- 10 - G. Gouy; J. Chim. Phys., 9, 457 (1910).
- 11 - D. L. Chapman; Philos. Mag., 25, 475 (1913).
- 12 - O. Stern; Z. Electrochem., 30, 508 (1924).
- 13 - D. C. Grahame; Chem. Rev., 41, 441 (1947).
- 14 - J. R. Macdonald; J. Chem. Phys., 22, 1857 (1954).
- 15 - N. F. Mott and R. J. Watts-Tobin; Elektrochim. Acta, 4, 79 (1961).
- 16 - J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan and K. Muller; Proc. Roy. Soc. (London), 274, 55 (1963).
- 17 - M. Paunovic, M. Schlesinger; Fundamentals of electrochemical deposition; John Wiley & Sons, New York (1998).
- 18 - A. C. Fisher; Electrode Dynamics, Oxford University Press, New York (1996).
- 19 - R. Kaischew and B. Mutaftchiew; Electrochim. Acta, 10, 643 (1965).
- 20 - M. Fleischmann and H. R. Thirsk; Electrochim. Acta, 2, 22 (1960).
- 21 - D. J. Astley, J. A. Harrison, H. R. Thirsk; Trans. Faraday Soc., 64, 172 (1968).
- 22 - G. J. Hills, D. J. Schiffrim and J. Thompson; Electrochim. Acta, 19, 657 (1974).
- 23 - G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker; J. Electr. Chem., 138, 225 (1982).
- 24 - B. Scharifker and G. Hills; Electr. Acta, 28(7), 879 (1993).
- 25 - M. Avrami; J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).
- 26 - A. X. Araújo; Graduação em Física – UFSC, não publicado.

- 27 - F. Family and T. Vicsek, *J. Phys. A* 18, L75 (1985).
- 28 - B. B. Mandelbrot: "The fractal geometry of nature", Freeman, New York, 1982.
- 29 - P. Meakin: "Fractals, scaling and growth far from equilibrium", Cambridge University Press 1996.
- 30 - http://impb.psn.ru/~sychyov/html/cv_e.shtml; acesso em 03/09/2005.
- 31 - S. Huo, W. Schwarzacher, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 256 (2001)
- 32 - G. Binning, C. F. Quate, C. H. Gerber; *Phys. Rev. Lett.*, 56, 9 (1986).
- 33 - T. R. Albrecht et al.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(4), 3386 (1990).
- 34 - D. J. Keller and C. Chih-Chung; *Surf. Sci.*, 268, 333 (1992).
- 35 - <http://www.veecoprobes.com>; acesso em 07/03/2004.
- 36 - <http://www.nanos.cbpf.br>; acesso em 16/05/2004.
- 37 - G. J. Simpson et al.; *Langmuir*, 15, 1429 (1999).
- 38 - R. C. Salvarezza, *et. al*; *Europhys. Lett.*, 20, 727 (1992).
- 39 - E. F. Jasinski; Pós-Graduação em Física – UFSC, não publicado.
- 40 - G. Palasantzas and J. Krim; *Phys. Rev. Lett.*, 73 (26), 3564 (1994).
- 41 - B. Dubuc, *et. al*; *Phys. Rev. A*, 39, 1500 (1989).
- 42 - <http://cftc.cii.fc.ul.pt/ICES/manual/2/calcula-dimensao.html>, acesso em 10/08/2005.
- 43 - S. Miller and R. Reifenberger; *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10, 1203 (1992).
- 44 - L. Spanos and E. A. Irene; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12, 2646 (1994).
- 45 - G. S. Higashi et. al.; *Appl. Phys. Lett.*, 56(7), 656 (1990).
- 46 - Y. Morita and H. Tokumoto; 67(18), 2654 (1995).
- 47 - L. F. O. Martins; Eletrodeposição de cobre em silício tipo-n monocristalino. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (1996).
- 48 - M. A. Fiori; Eletrodeposição de níquel em silício tipo-n monocristalino. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2000).
- 49 - T. A. Green, A. E. Russell and S. Roy; *J. Electrochem. Soc.*, 145(3), 875 (1998).
- 50 - A. Q. Schervenski; Ligas metálicas de Cu-Ni eletrodepositadas em silício. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2000).
- 51 - N. Almqvist; *Surf. Sci.* 355, 221 (1996).
- 52 - M. V. H. Rao, B. K. Mathur and K. L. Chopra; *Appl. Phys. Lett.* 65, 124 (1994).
- 53 - J. Schmittbuhl and J. P. Vilotte; *Phys. Rev. E*, 51, 131 (1995).
- 54 - A. R. Mehrabi, H. Rassamdana and M. Sahimi; *Phys. Rev. E*, 56, 712 (1997).

55 - C. Castelnovo et. al.; Phys. Rev. E, 65, 021601 (2002).

56 - M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman and A.A. Pasa; J. Electrochem. Soc., 149, C274 (2002).