

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM

Departamento de Física
Curso de Pós-Graduação
Tese de Doutorado em Física

ELETRODEPOSIÇÃO DE
NANOESTRUTURAS METÁLICAS EM
SILÍCIO MONOCRISTALINO

ALUNO: Maximiliano Luis Munford

ORIENTADORES:

Prof. Dr. André Avelino Pasa

(Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil)

Dr. Philippe Allongue

(Université Pierre & Marie Curie, Paris VI, França)

Florianópolis, Outubro de 2002

ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOESTRUTURAS METÁLICAS EM SILÍCIO MONOCRISTALINO

Maximiliano Luis Munford

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, com especialização em **FÍSICA EXPERIMENTAL** e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

Prof. Dr. Sidney dos Santos Avancini
(Coordenador CPG, Dep. Física CFM/UFSC)

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Avelino Pasa
(CFM/UFSC - Orientador)

Prof. Dr. Philippe Allongue
(U.P.&M.Curie. Paris VI – Co-Orientador)

Prof. Dr. Francisco Nart
(I.Q. / USP, São Carlos)

Prof. Dr. Victor Hugo Etgens
(U.P.&M.Curie, Paris VI)

Prof. Dr. Alain Andre Quivy
(I.F.U.S.P, São Paulo)

Prof. Dr. Wagner Figueredo
(C.F.M. / UFSC - Suplente)

Para Marilene.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer todos aqueles que participaram direta ou indiretamente do processo de concepção deste trabalho.

Este trabalho é reflexo direto do esforço e dedicação de meus dois orientadores em tornar o mais produtiva possível a minha formação acadêmica. Deste modo, em primeiro lugar agradeço à devotada orientação de ambos:

- Prof. Dr. **André Avelino Pasa**, pelo empenho pessoal para sobrepor todos obstáculos práticos, e tornar viável a realização deste trabalho. Em todas as fases de sua concepção, mais uma vez, mostrou que sempre posso contar com seu apoio. Em especial, agradeço pela sua atenção no processo de redação do presente manuscrito, buscando me guiar rumo a uma apresentação coerente e concisa.

- Dr. **Philippe Allongue**, pela sua participação direta e efetiva em todas as etapas dos estudos realizados, tanto do ponto de vista prático quanto teórico. Fornecendo todo o suporte técnico disponível e principalmente um acervo de "dicas" pessoais extremamente valiosas dentro de um laboratório. Paralelamente, dedicou-se e dedica-se com marcante empenho em ampliar ao máximo meus horizontes das possíveis explicações para os fenômenos observados.

Aos demais **membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies** (LFFS, Dep. de Física, CFM, UFSC) e do **Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie** (LPLE, CNRS-UPR, Directeur M. Keddam) pelo ótimo ambiente de trabalho, discussões e sugestões. Em especial, ao Dr. **Robert Cortès** pela transmissão de um pouco de seus conhecimentos em difração de raios X, abrindo-me um leque fantástico de novas aplicações para esta técnica. Não obstante, ao Dr. **Fouad Maroun** pelas discussões eloquentes sobre a correlação entre as diversas propriedades das estruturas obtidas.

Agradeço aos membros de outros laboratórios que realizaram medidas extremamente valiosas para a realização deste trabalho:

- Dra. Marie Claude Bernard, pela realização de medidas e análise RBS realizadas no acelerados *van der Graaf* do grupo de *Physique des Solides* (Universidade de Paris 7);
- Dr. H. Hurdequint, pela realização de ensaios de PMOKE no Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud XI (Orsay, França).

Por providenciar toda a documentação necessária para a realização do presente trabalho:

- Secretárias do Curso de Pós-Graduação em Física da UFSC: Sônia e Telma;
- Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFSC;
- Secretárias do *Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie*: Isabelle, Veronique e Martinê;
- Equipe de Mm. Guibert da Sclolarité 3^o Cielo da U. P. & M. Curie (Paris VI).

Pelo suporte financeiro, sem o qual não teria sido possível realizar este trabalho, tanto em território nacional quanto estrangeiro:

- Coordenadoria do Curso de Pós-Graduação em Física (FSC/UFSC);
- Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq);
- Programa de doutorado com Estágio no Exterior, PDEE (CAPES);
- Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (CNRS-UPR 15);
- Sclolarité des Affaires Etrangeres; (U.P.&M.Curie, Paris VI).
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS);
- Marilene Gonçalves de Mello Munford

Adicionalmente, gostaria de agradecer ao Dr Jean Noel Chazaviel (L.P.M.C., Ecole Polytechnique, França) e ao Dr. Francisco Nart (I.Q., Universidade de São Paulo, São Carlos) pela leitura da versão prévia do manuscrito e elaboração do *Raport* necessário para obtenção do título de *Docteur* pela universidade P & M Curie em co-tutela pela UFSC. Por fim, agradeço aos membros da banca examinadora não citados acima pelas correções e sugestões valiosas: Dr. Alain Andre Quivy (I.F.U.S.P, São Paulo) e Dr. Victor Hugo Etagens (U.P.&M.Curie, Paris VI). Este último, em especial por se deslocar da França ao Brasil exclusivamente para participar da minha defesa de tese.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanoestruturas metálicas em superfícies de silício monocristalino empregando métodos eletroquímicos. Foram exploradas concomitantemente duas frentes de pesquisa: (1) preparação de superfícies de silício com padrão de organização nanoscópico; e (2) utilização destas como substrato para a eletrodeposição de nanoestruturas metálicas.

Foram analisadas as condições necessárias para a obtenção de superfícies hidrogenadas de silício H-Si(111) com terraços monoatômicos livres de defeitos (pites), preparadas a partir do desbaste químico de lâminas Si(111) em solução de NH_4F . A influência dos diferentes parâmetros de preparação foi investigada com medidas eletroquímicas e observações AFM ex-situ. Para obter superfícies H-Si(111) sem pits, foi demonstrado que são indispensáveis tanto a remoção do oxigênio diluído na solução de desbaste quanto a presença da face rugosa da lâmina durante o processo de corrosão. Verificou-se que esta age como um anodo de sacrificio na amostra, polarizando catodicamente a superfície de interesse, protegendo-a da corrosão anódica do silício responsável pela formação de pits nos terraços. As características estruturais das lâminas de partida, determinadas por difração de raios X, influenciam na topografia final da superfície H-Si(111). A quantidade de degraus monoatômicos observados nas imagens AFM destas superfícies é diretamente proporcional à intensidade do desvio entre a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ e a normal à superfície das lâminas de partida. Por outro lado, a morfologia das bordas dos terraços monoatômicos está associada à direção cristalográfica no plano $[111]$ que emerge da superfície das lâminas. Quando esta é próxima à $\langle -1 -1 2 \rangle$, são obtidas superfícies H-Si(111) com degraus monoatômicos retilíneos em larga escala ($> \mu\text{m}$).

A eletrodeposição potencioestática de Au mostrou-se ser seletiva em tais superfícies H-Si(111). Dependendo do potencial de deposição empregado, conforme observado com AFM, varia tanto a quantidade quanto a localização dos sítios de nucleação de Au

nesta superfície. Numa determinada faixa de potencial, este sistema eletroquímico apresentou mecanismo anisotrópico de nucleação, onde Au deposita-se predominantemente sobre os degraus monoatômicos do substrato. Deste modo foi possível preparar nanoestruturas Au/Si(111) cujo padrão nanométrico de organização é regido pela topografia do substrato empregado. Nos ensaios de microscopia AFM também foi constatado uma quantidade significativa dos aglomerados de Au eletrodepositados que possuem formato achatado com contorno poliédrico bem definido cujo um dos lados está alinhado ao degrau da superfície H-Si(111). Este indício de crescimento ordenado Au(111) e em epitaxia com o substrato foi investigado a partir de ensaios de DRX de difração normal e plana respectivamente. Com estes experimentos foi verificado tanto que a quantidade de ouro depositada com textura Au(111), quanto o grau de epitaxia e alinhamento perpendicular do depósito com o substrato, aumentam gradativamente a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Foi proposto um modelo para descrever a dependência do mecanismo de nucleação e crescimento de Au sobre Si(111) com o potencial de deposição. Segundo este modelo, ocorre a segregação da camada de hidrogênio da superfície H-Si(111) para potenciais mais intensos (mais negativos) privilegiando a formação de ligações Au-Si.

Para finalizar, tais estruturas Au/Si(111) foram empregadas como substrato para a eletr deposição de camadas metálicas de cobalto. Os aglomerados de Au na superfície destas amostras serviram para ancorar a nucleação de Co. Deste modo, foi possível produzir nanoestruturas magnéticas com morfologia determinada, indiretamente, pela distribuição de degraus monoatômicos do substrato Si(111). Em tais amostras Co/Au/Si(111) verificou-se a presença de anisotropia magnética perpendicular e plana, sendo esta última induzida pela distribuição anisotrópica de aglomerado na superfície do substrato.

RESUME

La possibilité de réaliser un ensemble auto-organisé de nanostructures métalliques sur une surface de semi-conducteur intéresse le magnétisme et l'optique. Ce travail concerne la réalisation par voie électrochimique de nanostructures Au et Co/Au sur une surface de silicium (111) hydrogénée.

Le travail comporte deux parties principales. La préparation des substrats par attaque chimique anisotrope dans 40% NH_4F et la réalisation de dépôt d'or. La première étape a consisté à mettre au point les conditions expérimentales d'attaque (absence d'oxygène pour éliminer les piqûres sur les terrasses atomiques) et de coupe du cristal de silicium (pour obtenir des marches monoatomiques rectilignes sur plusieurs μm). Nous avons réellement préparé des surfaces nanostructurées de manière régulière par auto-assemblage des marches atomiques (elles ont équidistantes). Des mesures électrochimiques permettent d'expliquer les observations, en particulier l'absence de piqûres avec la mise en évidence d'un effet galvanique entre la face avant (cathode) et la face arrière (anode) du wafer de silicium.

Dans la seconde partie, on discute de l'électrodéposition d'or (bain de cyanure) dans la gamme 0-20 monocouches (MC). Les mesures transitoires de courant indiquent une nucléation progressive de germes 3D et les mesures RBS montrent que le rendement du dépôt décroît vers les potentiels négatifs. Les caractérisations AFM et la diffraction des rayons X, montrent que les dépôts sont constitués d'îlots nm en épitaxie avec le silicium (orientation (111)) et préférentiellement situés aux bords des marches atomiques. Le potentiel de dépôt contrôle la densité des îlots le long des marches. A potentiel suffisamment négatif on réplique presque parfaitement la structure des marches atomiques. Un modèle, qui implique la désorption progressive de la couche d'hydrogène depuis le bord des îlots d'or en cours de croissance, explique les résultats obtenus.

Dans une étude préliminaire, nous montrons qu'il est possible de déposer sélectivement du cobalt sur les plots d'or. Les mesures magnétiques montrent que l'on obtient une anisotropie d'aimantation perpendiculaire, comme avec les dépôts Co/Au(111).

ABSTRACT

The possibility of preparing a self-assembled metallic nanostructures on a semiconductor surface is interesting for magnetic and optical applications. This work deals with the electrodeposition of Au and Co/Au nanostructures on H-terminated Si(111) surfaces.

This work comprises two parts. The first part concerns the preparation of well-defined Si(111) surfaces by anisotropic chemical etching in 40% NH_4F and the second concerns the deposition of gold. The first step consisted in optimising the experimental conditions (removal of oxygen to obtain atomically smooth terraces) and the cut of the crystal (to obtain straight atomic steps). We did obtain stepped surfaces with straight self-assembled monatomic steps (they are equidistant) over several μm in length. Electrochemical characterization allows to explain observations, in particular the absence of pitting arises from a galvanic coupling between the front face (cathodic) and the rear face (anodic) of the silicon wafer.

In the second part, we discuss the electrodeposition of gold from a cyanide solution. The current transients indicate a progressive nucleation while RBS shows that the deposition yield depends on the deposition potential. AFM and XRD results show that the deposits consist in nm-sized island, which are in epitaxy orientation (111) and are preferentially located at silicon steps. The deposition potential controls the density of islands along the steps. At sufficiently negative potential, nearly perfect replication of the long-range step structure. A model, which involves the removal of the H-layer from the edges of the growing Au islands, explains the results.

In a preliminary study, we also show that it is possible to selectively deposit Co on the Au islands. Magnetic measurements gives a perpendicular anisotropy of the magnetization as for Co/Au(111) layers.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
RESUME	8
ABSTRACT	10
ÍNDICE	11
INTRODUÇÃO GERAL	14
PARTE I PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROGENADAS DE SILÍCIO COM TERRAÇOS MONOATÔMICOS	18
I.1-INTRODUÇÃO	19
I.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
I.2.1 - PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROGENADAS DE SILÍCIO: H-Si	28
I.2.2 - PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROGENADAS DE SILÍCIO COM TERRAÇOS MONOATÔMICOS: H-Si(111)	29
I.2.3 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	32
I.2.4 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	32
I.2.5 - MEDIDA DO DESVIO DA ORIENTAÇÃO DAS LÂMINAS DE Si(111)	34
<i>I.2.5 -1 Equipamento Para Ensaio de Difração de Raios X</i>	34
<i>I.2.5 -2 Determinação do Desvio da Orientação das Lâminas Si(111)</i> ...	36
I.3 – RESULTADOS	42
I.3.1 - OBSERVAÇÃO MACROSCÓPICA DO DESBASTE QUÍMICO DE LÂMINAS Si(111) EM 40% NH₄F	42
I.3.2 - IMAGENS AFM DE SUPERFÍCIES HIDROGENADAS DE SILÍCIO OBTIDAS COM DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	47
I.3.3 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE SILÍCIO Si(111) EM NH₄F	56
I.3.4 - MEDIDA DO DESVIO DA ORIENTAÇÃO DAS LÂMINAS DE Si(111)	62
I.3.5 - TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES H-Si(111) ASSOCIADA AO DESVIO DA ORIENTAÇÃO DAS LÂMINAS DE PARTIDA	67

I.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
I.4.1 - PAPEL DA FACE RUGOSA DA LÂMINA DE SILÍCIO NA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES H-Si(111).....	72
I.4.2 - EFEITO DA PRESENÇA DE OXIGÊNIO DILUÍDO NA SOLUÇÃO DE DESBASTE .	77
I.4.3 - TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES H-Si(111) ASSOCIADA AO DESVIO DA ORIENTAÇÃO DAS LÂMINAS DE PARTIDA	81
PARTE II ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS EM SILÍCIO EM ESCALA NANOSCÓPICA.....	89
II.1 - INTRODUÇÃO	90
II.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	100
II.2.1- PREPARAÇÃO DE SUBSTRATOS	100
II.2.2-ELETRÓLITOS	103
II.2.3- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS:.....	104
<i>II.2.3-1 Aparelhagem</i>	<i>104</i>
<i>II.2.3-2 Voltametria</i>	<i>105</i>
<i>II.2.3-3 Eletrodeposição.....</i>	<i>106</i>
II.2.3-3 a) Eletrodeposição em Soluções de pH Básico	106
II.2.3-3 b) Encapsulamento In-Situ de Co	110
II.2.4- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	111
<i>II.2.4 - 1 AFM.....</i>	<i>111</i>
<i>II.2.4 - 2 Difração de Raios X.....</i>	<i>111</i>
<i>II.2.4 -3 Caracterização Adicional.....</i>	<i>113</i>
II.3 - RESULTADOS.....	115
II.3.1- ELETRODEPOSIÇÃO DE OURO SOBRE SILÍCIO: Au/Si(111)	115
<i>II.3.1-1 Voltametria Cíclica Au/Si(111).....</i>	<i>116</i>
<i>II.3.1-2 Transientes de Corrente Au/Si(111).....</i>	<i>119</i>
<i>II.3.1-3 Voltametria de Estado Estacionário Au/Au.....</i>	<i>137</i>
<i>II.3.1-4 RBS Au/Si(111)</i>	<i>141</i>
<i>II.3.1-5 AFM Au/Si(111).....</i>	<i>143</i>
II.3.1-5 a) Localização e densidade dos Núcleos Eletrodepositados	145

II.3.1-5 b) Formato dos Núcleos Eletrodepositados	154
II.3.1-6 DRX Au/Si(111)	157
II.3.1-6 a) DRX Perpendicular à Superfície	157
II.3.1-6 b) DRX Rasante à Superfície	169
II.3.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO SOBRE SILÍCIO (Co/Si(111))	180
II.3.2-1 Voltametria Cíclica Co/Si(111).....	180
II.3.2-2 Transientes de Corrente Co/Si(111).....	182
II.3.2-3 AFM Co/Si(111).....	186
II.3.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO SOBRE NANOESTRUTURAS DE OURO	
PREVIAMENTE ELETRODEPOSITADAS EM SILÍCIO (Co/Au/Si(111))	189
II.3.3-1 Voltametria Cíclica Co/Au/Si(111) e Cu/Au/Si(111).....	190
II.3.3-1 Eletrodeposição de Cu/Co/Au/Si(111).....	192
II.3.3-3 AFM Cu/Co/Au/Si(111).....	194
II.3.3-4 Medidas Magnéticas de Amostras Cu/Co/Au/Si(111).....	196
II.3.3-4 a) P.M.O.K.E.....	196
II.3.3-4 a) A.G.F.M.....	197
II.4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	198
II.4.1- MECANISMO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE AU SOBRE SUPERFÍCIE	
H-Si(111).....	198
II.4.2- SEGREGAÇÃO DE HIDROGÊNIO INDUZIDA PELO POTENCIAL.....	200
II.4.3- ESTRUTURA DO DEPÓSITO.....	204
II.4.3-1 Morfologia e Textura dos Aglomerados e Relação de Epitaxia	204
II.4.3-2 Influência da Espessura do Depósito	205
II.4.3-3 Influência do Potencial de Deposição.....	206
II.4.3-4 Papel dos Degraus Monoatômicos do Substrato.....	208
CONCLUSÃO FINAL E PROPOSTA DE CONTINUIDADE	209
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	212

INTRODUÇÃO GERAL

Em 1959, Richard Feynman apresentou na conferência “*There is Plenty of Room at the Bottom*” [1] várias possibilidades de descobertas científicas e tecnológicas derivadas da exploração do universo nanoscópico. Para tal investigação seria necessário o desenvolvimento de técnicas e ferramentas para manipulação e análise da matéria em escala atômica e molecular. No começo dos anos 80, com o advento do Microscópio de Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM), foram abertos os olhos para o universo nanoscópico. Para estudar especificamente nanoestruturas, diversas técnicas de preparação, microscopia e análise foram desenvolvidas nos últimos anos.

Podem ser consideradas nanoestruturas, estruturas tridimensionais que possuem pelo menos uma de suas dimensões comprimida na faixa de 1nm a 100nm (10^{-9} m a 10^{-7} m). A título de curiosidade, a espessura típica de um fio de cabelo humano é de 10.000nm, ou seja, cem a dez mil vezes maior que uma nanoestrutura. O estudo de nanoestruturas é de extrema relevância tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

Devido ao tamanho reduzido, as nanoestruturas apresentam comportamento diferenciado de estruturas macroscópicas. Quando uma das dimensões do sistema se torna nanoscópica, suas propriedades físicas passam a sofrer influência de efeitos quânticos. Anisotropia magnética perpendicular em filmes ultrafinos [2-7] e nanofios [8-11]; absorção óptica anômala em nanoestruturas de silício [12, 13]; condutância térmica quantizada em nanofios dielétricos [14]; magnetorresistência gigante em multicamadas [15]; válvulas de spin [16]; formação de “imagem quântica” de momento magnético de um ponto quântico ferromagnético inserido em curral quântico dielétrico [17]; são alguns exemplos de comportamentos não observáveis em estruturas com dimensões superiores a $0,1\mu\text{m}$.

Do ponto de vista tecnológico, a indústria de informática é uma das principais áreas para aplicação de nanoestruturas. Devido ao grande dinamismo deste mercado, algumas descobertas científicas são rapidamente implementadas. Um exemplo é o emprego de cabeças de leitura em *discos rígidos* com funcionamento baseado no efeito de

magnetorresistência gigante, descoberto somente há cerca de 12 anos [15]. A maioria dos dispositivos microeletrônicos atuais utiliza efeitos físicos “macroscópicos”. No entanto, nanoestruturas são fundamentalmente diferentes, suas características magnéticas, ópticas e eletrônicas são dominadas por efeitos quânticos. Conseqüentemente, o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos puramente nanoestruturados (*Quantum-Processors*) promete revolucionar os conceitos de engenharia e arquitetura de sistemas integrados [18]. Deste modo, existe a expectativa para os próximos anos de que a substituição dos dispositivos microestruturados atuais por nanoestruturados provocará acentuada evolução dos mesmos. A IBM prevê aumento da densidade de informação contida nos dispositivos de memória (fator de 5 a 100 vezes), de velocidade de processamento (fator de 10 a 100 vezes) e de economia de energia (fator de 50 vezes).

As expectativas em relação às potenciais aplicações para nanoestruturas não se resumem à indústria de informática. Características como tamanho reduzido, padrão de organização complexo e alta densidade de compactação são aplicáveis em diversos campos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico. Estudos relacionados a esse tema também são de interesse nas áreas de biologia molecular, medicina, engenharia ambiental, etc. Por conseguinte, há grande expectativa no que diz respeito ao impacto social e importância econômica das possíveis aplicações práticas de nanoestruturas. Entretanto, para tornar possível o surgimento de aplicações tecnológicas, ainda existem diversos aspectos científicos a serem explorados. Deste modo, Europa, Estados Unidos, Japão e recentemente o Brasil desenvolvem políticas específicas de fomento à pesquisa na área de nanociência e nanotecnologia.

A eletrodeposição é uma técnica de deposição que demonstra participar ativamente da evolução do conhecimento científico e apresentar respostas a diversas necessidades tecnológicas da sociedade. Inicialmente esta técnica foi utilizada para a deposição de camadas espessas de metais, destinadas principalmente à proteção e ao acabamento de materiais [19]. Posteriormente, mostrou-se como uma alternativa muito eficaz para a preparação controlada de filmes finos e multicamadas [20]. A produção em série de trilhas de interconexões de cobre em circuitos integrados por eletrodeposição demonstra a aplicabilidade comercial e o avanço tecnológico de tal técnica [21].

A utilização de métodos eletroquímicos vem contribuindo para a ampliação do conhecimento no campo de nanoestruturas. Concomitante ao advento de técnicas de microscopia de ponta de prova (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) foi iniciado o estudo de processos eletroquímicos em escala nanoscópica [22, 23]. Atualmente, a exploração de métodos de eletrodeposição de nanoestruturas é uma realidade [24, 25]. Usufruidando o conhecimento obtido sobre a eletrodeposição de filmes finos e multicamadas, diversos pesquisadores lançaram-se na preparação de filmes ultrafinos [3, 4, 26, 27] e dispositivos como multicamadas magnetorresistivas [28] e válvulas de spin [29]. Utilizando métodos eletroquímicos associados a técnicas especiais de microscopia de tunelamento (STM) é possível depositar “clusters” metálicos em posições predeterminadas com controle nanométrico [30]. Foi demonstrada a possibilidade de manipulação tanto da morfologia quanto da localização de sítios de nucleação em escala nanoscópica durante a eletrodeposição de metais em grafite [31, 32]. Em trabalho publicado recentemente foi comprovada a possibilidade de produção de nanofios a partir de técnica de eletrodeposição [33].

Comparada às outras técnicas de preparação de nanoestruturas, a técnica de eletrodeposição apresenta vantagens e desvantagens [27]. Para evitar contaminações indesejáveis, exige-se alta pureza de todos os reagentes utilizados. Devido às particularidades de cada sistema eletroquímico, antes de iniciar o estudo de preparação de nanoestruturas é necessário analisar os processos eletroquímicos envolvidos no sistema em questão. A complexidade e a quantidade de parâmetros experimentais envolvidos podem ser interpretados, num primeiro momento, como um obstáculo ao emprego da técnica de eletrodeposição. Entretanto, é exatamente tal diversidade de fatores ajustáveis que torna a técnica de eletrodeposição extremamente versátil. Uma das principais vantagens da eletrodeposição é a velocidade de realização de experimentos que permite a obtenção de resultados em intervalo de tempo relativamente curto. Tal técnica dispensa câmaras de alto vácuo e, na grande maioria das vezes, os experimentos são realizados em temperatura ambiente. Deste modo, nanoestruturas eletrodepositadas sofrem um teste de estabilidade em condições ambientais mesmo durante a sua preparação. Tais fatores contribuem para facilitar a implementação desta técnica em linhas de produção industrial.

O estudo de nanoestruturas em superfícies atrai a atenção de diversos pesquisadores [34-37]. Devido às potenciais aplicações, há o interesse em produzir nanoestruturas sobre silício. A utilização de silício como suporte para nanoestruturas possibilitaria a conexão das mesmas a circuitos integrados, permitindo o processamento de sinais em um único dispositivo. Existem alguns grupos de pesquisa que estão trabalhando com a eletrodeposição de metais sobre superfícies de silício, com especial atenção ao estudo dos estágios iniciais da formação de tais camadas [38-43]. O grupo do *Laboratório de Filmes Finos e Superfícies* (LFFS) do Departamento de Física da UFSC vem acumulando grande experiência na eletrodeposição e caracterização de filmes finos e multicamadas metálicas em silício [28, 29, 44-50, 92-104]. Paralelamente, a equipe de pesquisa do Dr. Philippe Allongue do *Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie* dedicou-se ao estudo em escala nanoscópica do processo de corrosão de silício e eletrodeposição de monocamadas magnéticas em substratos metálicos [3, 51-56]. A cooperação entre estes dois grupos de pesquisa resultou na concretização do presente estudo. Neste trabalho foi implementada uma abordagem nanométrica dos estudos realizados no LFFS com a finalidade de obter nanoestruturas metálicas em superfícies de silício monocristalino.

Para a execução deste projeto foram exploradas, concomitantemente, duas frentes de pesquisa. Numa foi realizado o estudo sobre a preparação sistemática e controlada de superfícies hidrogenadas de silício com padrão nanoscópico de organização. Simultaneamente, foi realizado o estudo dos estágios iniciais da nucleação e da evolução temporal do crescimento de camadas metálicas eletrodepositadas em silício monocristalino. Em ambos estudos, os diversos parâmetros de preparação foram correlacionados às propriedades obtidas. A convergência entre estas duas frentes de pesquisa resultou na eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício. Entretanto, por uma questão didática, o presente trabalho está descrito a seguir em duas partes distintas:

PARTE I - Preparação de Superfícies Hidrogenadas de Silício com Terraços Monoatômicos

PARTE II - Eletrodeposição de Metais sobre Silício em Escala Nanoscópica

PARTE I

PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROGENADAS DE SILÍCIO COM TERRAÇOS MONOATÔMICOS

I.1-INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos houve grande investimento em pesquisa e desenvolvimento tecnológico na indústria de informática, o que proporcionou um alto grau de confiabilidade ao processo de produção de silício. Hoje em dia, lâminas de silício monocristalino orientadas em direções cristalográficas distintas são produzidas em escala industrial. Especial atenção foi dada aos métodos de preparação de superfícies de Si com baixa rugosidade e livres de impurezas [57], pois somente uma região menor que $10\mu\text{m}$ da superfície participa ativamente dos processos eletrônicos envolvidos nos dispositivos microeletrônicos [58, 59]. Atualmente, o escopo de diversos estudos é o aperfeiçoamento de técnicas de manipulação da topografia de superfícies de silício visando obter padrões de organização nanométrico para o desenvolvimento de nanotecnologias [60]. Superfícies com terraços e degraus monoatômicos ordenados podem servir à observação de fenômenos em escala nanoscópica e também como suporte (substrato) para deposição de nanoestruturas. A grande vantagem de se utilizar silício como substrato para nanoestruturas é que este possibilitaria a interconexão das mesmas em circuitos integrados.

Para compreender os diferentes fatores envolvidos na preparação de superfícies de silício nanoscopicamente ordenadas é necessário ressaltar os aspectos estruturais envolvidos neste processo. Em um monocristal de silício, cada átomo de Si está ligado a outros quatro átomos por ligações covalentes (Figura I.1-1A). A disposição espacial das ligações subseqüentes sofre, sucessivamente, uma rotação de 180° (Figura I.1-1B). O resultado deste arranjo espacial é uma estrutura cristalina "tipo diamante" para o silício monocristalino (Figura I.1-1C). A visualização de tal estrutura requer prática, pois não é trivial. Entretanto, ao adquirir conhecimento da existência de alternância das ligações entre os átomos facilita a concepção das imagens das estruturas de superfícies de silício orientadas em direções cristalinas distintas.

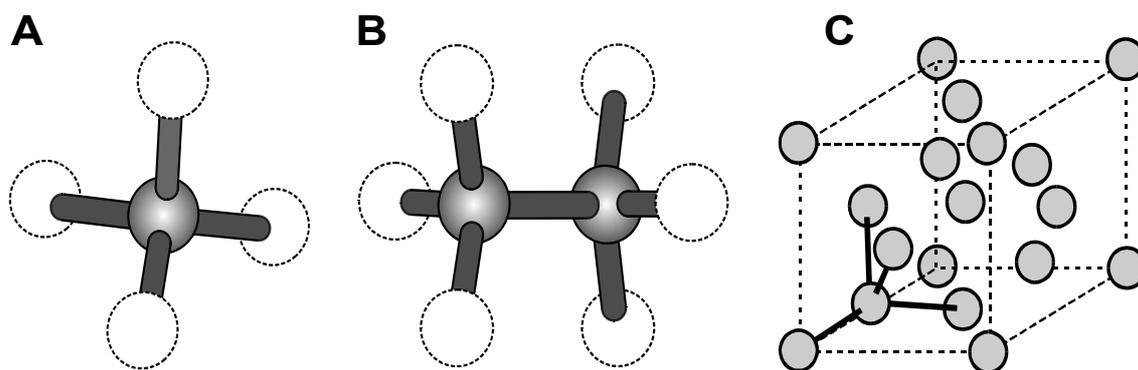


Figura I.1-1: Estrutura de silício monocristalino: (A) Cada átomo está ligado a outros quatro átomos de Si. (B) A disposição espacial das ligações gira 180° no átomo seguinte. (C) A estrutura cristalina de Si monocristalino é a do diamante.

Na Figura I.1-2 são apresentadas as estruturas de superfícies "quase ideais" (com terraços e degraus monoatômicos) de silício orientadas nas direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ (Si(100)) e $\langle 111 \rangle$ (Si(111)). Devido às suas características elétricas, lâminas de Si(100) são as mais utilizadas na indústria microeletrônica [57]. Os átomos de silício nos terraços monoatômicos na superfície Si(100) (Figura I.1-2A) possuem duas ligações pendentes. Nesta superfície, o vértice superior dos degraus monoatômicos ("borda" do terraço) também é ocupado por átomos com duas ligações pendentes. Somente os átomos do vértice inferior dos degraus ("início" do terraço) possuem apenas uma ligação pendente na superfície Si(100). Lâminas Si(111) são menos utilizadas na produção de dispositivos microeletrônicos. Contudo, como mostra a Figura I.1-2B, a superfície Si(111) quase ideal apresenta anisotropias superficiais não observadas na superfície Si(100). Os átomos de silício nos terraço monoatômico da superfície Si(111) apresentam apenas uma ligação pendente. Por outro lado, devido à estrutura do silício, as extremidades dos terraços monoatômicos (vértice superior dos degraus) na superfície Si(111) são ocupadas por átomos com duas ligações pendentes ou apenas uma, conforme a direção cristalográfica que o terraço termina. Tais diferenças estruturais entre estas duas superfícies (Si(100) e Si(111)), como será mostrado a seguir, são determinantes no que diz respeito à viabilidade prática de produção sistemática de superfícies com terraços monoatômicos.

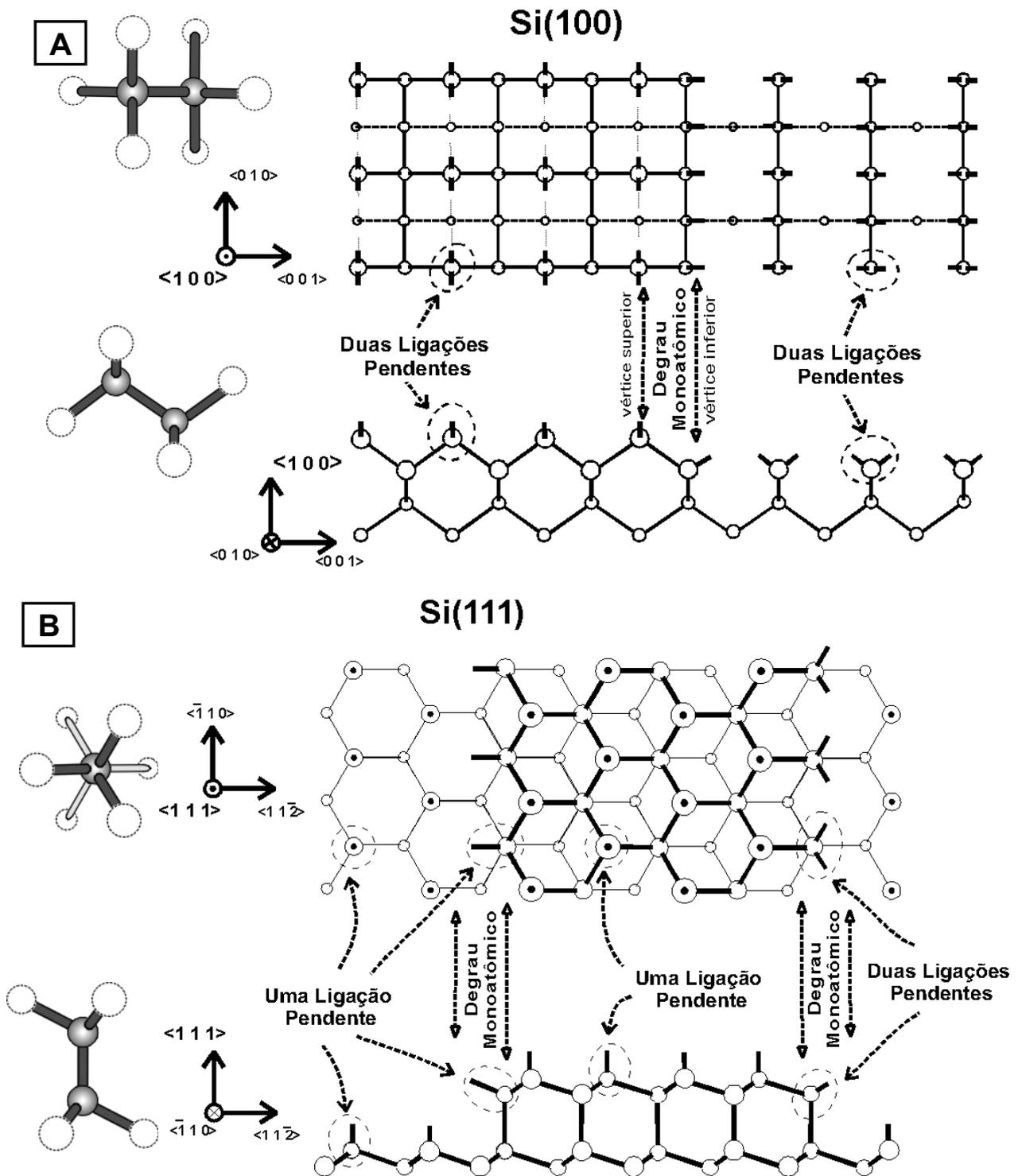


Figura I.1-2: Vista de topo e lateral da estrutura de superfícies, com terraços e degraus monoatômicos, de silício monocristalino orientadas nas direções: (A) $\langle 100 \rangle$ (Si(100)) e (B) $\langle 111 \rangle$ (Si(111)).

Como foi dito no início desta introdução, a tecnologia de produção de lâminas de silício monocristalino orientadas em direções cristalinas distintas está bem estabelecida. Por outro lado, o processo de preparação de superfícies com terraços e degraus monoatômicos a partir de tais lâminas de silício ainda é alvo de estudos. No entanto, algumas etapas deste procedimento já estão estabelecidas e bem compreendidas.

Inicialmente, as contaminações orgânicas e metálicas da superfície das lâminas de silício, decorrentes da manipulação e/ou do processo de produção, são removidas utilizando a técnica padrão de limpeza química em diferentes soluções de peróxido de hidrogênio (Método RCA) [59, 61, 62]. Ao término deste tratamento, a superfície das lâminas fica terminada por uma camada de $\sim 200\text{Å}$ de óxido de silício [62]. Esta camada de óxido é facilmente removida em solução de ácido fluorídrico. Nesta solução, a ligação entre silício e oxigênio, devido ao seu caráter polar, é atacada por moléculas de HF. Tal reação gera uma molécula de água e a ligação dos átomos de silício na superfície com átomos de flúor [59]. A ligação F-Si é extremamente forte, o que provoca a polarização da ligação traseira dos átomos de silício da superfície com os átomos do volume do cristal: $\text{Si}_S\text{-Si}_V$ ("ligação de volume"). Devido à esta polarização, a ligação de volume é enfraquecida e prontamente atacada por moléculas de água. Deste modo, o "primeiro plano" de átomos de silício da superfície é arrancado, formando silano em solução. Já os átomos do plano seguinte, agora na superfície, têm suas ligações pendentes ocupadas por átomos de hidrogênio, formando H-Si [63-65]. Nesta superfície hidrogenada de silício (**H-Si**), tanto a ligação de volume $\text{Si}_S\text{-Si}_V$ quanto a ligação dianteira H- Si_S são covalentes e bem estáveis em meio ácido. Deste modo, após a remoção do óxido e da primeira camada de átomos de silício, a velocidade do desbaste químico de Si em solução de ácido fluorídrico reduz-se drasticamente ($< 1\text{Å}$ por hora) [66].

Após a retirada da lâmina da solução de ácido fluorídrico, tomando alguns cuidados com a manipulação, a superfície da lâmina permanece hidrogenada (H-Si) e quimicamente estável [67]. Esta continua passivada e livre de impurezas e/ou óxidos por horas em CNPT e dias em atmosfera inerte [63-65, 68]. Experimentos de espectroscopia de infravermelho (utilizando MI-ATR, "*Multiple Internal Attenuated Total Reflectance*") [69-74] comprovam que as ligações pendentes do silício são

ocupadas por átomos de hidrogênio formando diferentes tipos de hidretos na superfície. Após a remoção da camada de óxido de silício em HF, independentemente da orientação cristalográfica da lâmina de partida, são detectados em igual proporção na superfície: mono-hidretos ($\text{H-Si}\equiv$), di-hidretos ($\text{H}_2=\text{Si}=\text{}$) e tri-hidretos ($\text{H}_3\equiv\text{Si}-$). Este fato é de extrema relevância, pois indica a presença de rugosidade em escala atômica [72, 77]. O tipo de hidreto detectado está diretamente relacionado à quantidade de ligações pendentes dos átomos de silício da superfície a serem ocupadas por átomos de hidrogênio. Para superfícies onde terraços e degraus monoatômicos estão expostos, espera-se uma distribuição não homogênea de hidretos. A superfície Si(100) hidrogenada ($\text{H-Si}(100)$) com degraus e terraços monoatômicos expostos seria predominantemente terminada por di-hidretos ($\text{H}_2=\text{Si}=\text{}$) [64], pois a grande maioria dos átomos desta superfície possuiria duas ligações pendentes (Figura I.1-2A). Devido às mesmas razões, numa superfície Si(111) hidrogenada ($\text{H-Si}(111)$) com terraços e degraus monoatômicos, seriam detectados majoritariamente mono-hidretos ($\text{H-Si}\equiv$) (Figura I.1-2B).

Observações via AFM (*Atomic Force Microscope*) e STM [75-77] confirmam os resultados de espectroscopia de infravermelho citados acima. Imagens de superfícies H-Si preparadas a partir da simples remoção da camada de óxido em HF, apesar de apresentar baixa rugosidade, são caracterizadas pela ausência de terraços monoatômicos. A morfologia final de tais superfícies é um reflexo direto do método de preparação. O processo de desbaste químico de silício em ácido fluorídrico é praticamente interrompido após a remoção da camada de óxido. Conseqüentemente, a morfologia final da superfície Si-H é igual à morfologia da interface "silício/óxido-de-silício" inicial. Devido à sua excelente estabilidade química e baixa rugosidade, tais superfícies são apropriadas para o uso na produção de dispositivos em microeletrônica [73] e para a eletr deposição de filmes finos [28, 29, 44-50, 92-104]. Entretanto, não são ideais para o desenvolvimento de nanotecnologia devido à inexistência de terraços monoatômicos e/ou estruturas ordenadas em escala nanoscópica.

Para revelar terraços monoatômicos e reduzir ainda mais a rugosidade superficial, é necessário continuar com o processo de desbaste químico da superfície H-Si. Diversas

soluções alcalinas onde ocorre a corrosão intermitente de Si foram estudadas: NH_4F , NH_3 , NaOH , KOH [51-56, 74-91]. Foi demonstrado que H_2O é o agente oxidante principal no processo de corrosão de silício [80-84]. Contudo, apesar da corrosão de Si ocorrer mesmo em água, a presença de íons F^- e OH^- exerce um papel importante de catalisador da reação corrosiva.

As superfícies de lâminas Si(100) e Si(111) após sofrerem desbaste em soluções alcalinas apresentam morfologias distintas. Experimentos de espectrometria de infravermelho in-situ mostram que estas superfícies passam gradativamente de uma distribuição igualitária de tipos de hidretos para a presença preferencial de mono-hidretos [66, 70-72]. Observações em STM [77] mostram que nas superfícies de lâminas Si(100), após desbaste químico nestas soluções, são criadas facetas orientadas na direção $\langle 111 \rangle$. Planos monoatômicos nesta direção, como foi mostrado anteriormente, são ocupados por átomos de silício com apenas uma ligação pendente. Portanto as facetas observadas nas superfícies preparadas a partir de lâminas Si(100) são terminadas por sítios mono-hidretos, o que explica os resultados de espectrometria de infravermelho. Por outro lado, em superfícies preparadas a partir de lâminas Si(111) são observados terraços e degraus monoatômicos.

Baseado em estudos realizados com diversos colaboradores [51-56], Allongue desenvolveu um modelo em escala molecular para descrever o mecanismo de corrosão de silício monocristalino em soluções alcalinas. Neste modelo (Figura I.1-3), o silício seria desbastado a partir de duas vias distintas de corrosão. Uma puramente química e outra eletroquímica (onde existem trocas de cargas). A rota química de corrosão inicia-se a partir do ataque direto por moléculas de água às ligações Si-H (hidrólise) e substituição das mesmas por ligações OH-Si. Tal reação é favorecida pelo pH alcalino da solução de desbaste. Após a formação desta ligação OH-Si, a ligação traseira dos átomos da superfície com os átomos do volume do cristal ($\text{Si}_S - \text{Si}_V$) é parcialmente polarizada ($\text{Si}_S^{+\delta} - \text{Si}_V^{-\delta}$) e atacada por moléculas de água (semelhante ao processo de remoção de óxido em HF descrito acima). Um átomo de silício é removido e o átomo remanescente ($\text{Si}^{-\delta}$) se liga ao hidrogênio (voltando a superfície ao estado inicial: H-Si). A rota eletroquímica inicia-se de forma diferente. A ligação H-Si pode ser rompida em meio aquoso de $\text{pH} > 4$ num processo reversível e em equilíbrio dinâmico. O átomo de

silício remanescente na superfície fica com uma ligação pendente ($-\text{Si}\equiv$). Este reage com uma molécula de água em dois passos sucessivos envolvendo trocas de cargas: (1°) Um elétron de estado de superfície é injetado na banda de condução do silício (BC) reduzindo a repulsão entre este átomo da superfície Si_s e a molécula polar de água. (2°) Na reação entre o átomo Si_s com H_2O ocorre a formação de $\text{OH}-\text{Si}_s$ e um segundo elétron é injetado na BC do silício. Como descrito para o processo puramente químico de desbaste, a ligação $\text{OH}-\text{Si}_s$ é atacada por molécula de água e o átomo de silício é removido. Em ambas as vias de corrosão (química e eletroquímica), para cada átomo de silício removido, forma-se uma molécula de gás hidrogênio (H_2). A velocidade de desbaste de silício, deste modo, pode ser obtida indiretamente a partir da medida da taxa de H_2 produzido no processo de corrosão [88].

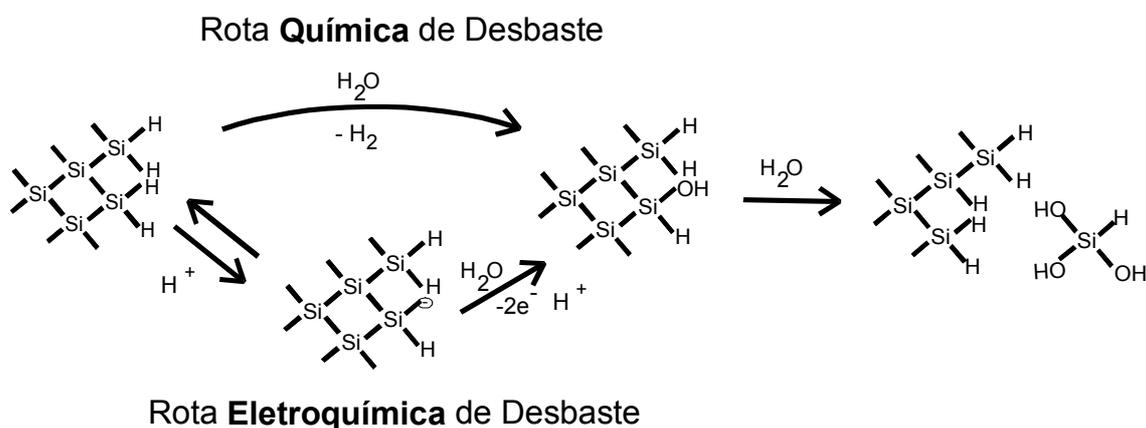


Figura I.1-3: Esquema de reações para o processo de desbaste de silício monocristalino em solução aquosa de $\text{pH} > 4$ (Ref.: [55]).

O modelo proposto por Allongue pode explicar as observações experimentais citadas anteriormente. O primeiro passo da rota puramente química de desbaste é fortemente influenciado pela disposição geométrica dos hidretos da superfície hidrogenada de silício. Devido à necessidade do encaixe de uma molécula de H_2O neste primeiro passo, hidretos mais expostos são mais fáceis de serem atacados e posteriormente removidos. Conseqüentemente, existem velocidades distintas para a remoção de átomos de silício localizados em diferentes sítios [51,85]. A velocidade de corrosão de átomos de silício em tri- e di-hidretos, por estarem espacialmente mais expostos ao ataque de moléculas

de água, é maior do que a de átomos de silício localizados em sítios mono-hidretos. Em seguida, pela mesma razão, sítios mono-hidretos das bordas de degraus monoatômicos são removidos mais rapidamente que mono-hidretos localizados na superfície de terraços. Após atingir equilíbrio dinâmico, devido a esta anisotropia na cinética de corrosão dos diferentes tipos de hidretos, a rota química de desbaste do silício tende a revelar planos monoatômicos povoados por mono-hidretos $\text{H-Si}\equiv$. No cristal de silício, como foi mostrado anteriormente, tais planos monoatômicos estão localizados em direções cristalográficas equivalentes à direção $\langle 111 \rangle$. Deste modo, ao submeter ao desbaste em solução alcalina uma lâmina $\text{Si}(111)$, onde a direção $\langle 111 \rangle$ coincide com a direção do plano da superfície da mesma, são revelados terraços monoatômicos paralelos à superfície. Por outro lado, o plano da superfície de lâminas $\text{Si}(100)$ está na direção $\langle 100 \rangle$, cristalograficamente diferente de $\langle 111 \rangle$. Como foi mostrado anteriormente (Figura I.1-2A), as superfícies de planos monoatômicos na direção $\langle 100 \rangle$ são ocupadas por átomos com duas ligações pendentes, ou seja, futuros sítios di-hidretos rapidamente removíveis pela rota química de desbaste. Portanto, ao utilizar soluções alcalinas para o desbaste de lâminas $\text{Si}(100)$ não é possível obter terraços monoatômicos paralelos à superfície. Contudo, uma lâmina $\text{Si}(100)$ consiste de um monocristal de silício, logo possui planos cristalográficos (não paralelos à superfície) em direções equivalentes à direção $\langle 111 \rangle$. Conseqüentemente, ao submeter uma lâmina $\text{Si}(100)$ ao desbaste em solução alcalina, a rota química de desbaste tende a revelar facetas orientadas em direções cristalograficamente idênticas à $\langle 111 \rangle$ (terminadas em sítios mono-hidretos) tornando a superfície extremamente rugosa.

Ao contrário da rota puramente química, a rota eletroquímica de desbaste é isotrópica. Ou seja, não existem sítios preferenciais para que ocorra a remoção de silício a partir do mecanismo eletroquímico de desbaste. Tanto sítios tri-hidretos e di-hidretos quanto mono-hidretos em terraços ou degraus são igualmente vulneráveis à corrosão eletroquímica. Contudo, este processo apesar de ser isotrópico, pode ser interrompido com a polarização catódica da superfície de silício. A acumulação de elétrons na superfície impede a injeção de elétrons da solução na BC do silício, bloqueando a corrosão eletroquímica do mesmo. Observações em STM in-situ de superfícies $\text{Si}(111)$ em solução de NaOH mostraram que a rota eletroquímica de desbaste é responsável pelo surgimento de pites nos terraços monoatômicos desta superfície [52, 53]. Em tais

experimentos mostrou-se que o processo de formação destes defeitos nos terraços monoatômicos é interrompido com a polarização catódica da superfície.

Superfícies com terraços monoatômicos podem ser obtidas a partir da simples imersão de lâminas Si(111) em solução de desbaste. Deste modo, superfícies apropriadas ao desenvolvimento de estudos em escala nanométrica podem ser preparadas com um método relativamente simples. Atualmente está estabelecido que o desbaste em solução de 40%NH₄F é capaz de revelar terraços monoatômicos com menor quantidade de defeitos (pites) [65 86, 87]. Também foi notado que o oxigênio diluído deve ser removido da solução de desbaste, pois sua presença exerce grande influência tanto na cinética de corrosão quanto na morfologia final da superfície [78, 79, 88-91]. Este seria um dos responsáveis pelo surgimento de pits na superfície dos terraços monoatômicos e pela redução da velocidade de corrosão dos átomos da borda dos degraus monoatômicos. Apesar dos diversos estudos realizados, ainda resta esclarecer alguns aspectos para otimizar este método de preparação.

No presente estudo foram determinadas e analisadas as condições necessárias para a obtenção de superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos livres de defeitos e ordenados. Experimentos eletroquímicos possibilitaram a compreensão dos mecanismos envolvidos durante a preparação de tais superfícies. Foram examinadas separadamente a influência do oxigênio diluído na solução de desbaste e a importância da participação da superfície rugosa das lâminas no processo de preparação da superfície de interesse. O método de preparação proposto também foi utilizado para obtenção de superfícies H-Si(111) a partir de lâminas de silício de diferentes tipos (n e p) e resistividades. A topografia e quantidade dos degraus monoatômicos da superfície final H-Si(111) foram associadas ao desvio da orientação ("*miscut*") das lâminas de partida. A caracterização estrutural das lâminas foi obtida a partir de ensaios de difração de raios X (DRX). Tais experimentos permitiram a determinação precisa da magnitude e orientação do desvio entre a direção cristalográfica <111> e a direção normal da superfície das lâminas. Todas as conclusões obtidas tiveram o suporte de observações morfológicas, adquiridas a partir de imagens de microscopia de força atômica (AFM).

I.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

I.2.1 - Preparação de Superfícies Hidrogenadas de Silício: H-Si

Superfícies hidrogenadas de silício H-Si destinadas a experimentos eletroquímicos "macroscópicos" foram preparadas a partir de lâminas circulares (tipicamente: 10cm de diâmetro e 0,5mm de espessura) de silício monocristalino produzidas comercialmente, do tipo "n" (dopadas com fósforo e $\rho \sim 10\Omega\text{cm}$), orientadas nas direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ (lâminas Si(100) e Si(111) respectivamente).

O processo de preparação de tais superfícies H-Si é extremamente simples. Tomados alguns cuidados especiais com a higiene do laboratório e utilizando máscaras e luvas durante tal procedimento, pôde-se dispensar a etapa de limpeza RCA em solução de peróxido de hidrogênio (descrita a seguir) no preparo destas superfícies H-Si. As lâminas são partidas em amostras de $\sim 1\text{cm}^2$ de área que são lavadas em água destilada e deionizada (H_2O DD) e imersas individualmente em solução de 5% HF durante aproximadamente 15 segundos. Em seguida, tais amostras são novamente lavadas em H_2O DD para remoção do HF remanescente. Ao completar este procedimento obtém-se superfícies hidrogenadas de silício H-Si apropriadas à realização de ensaios eletroquímicos "macroscópicos" (voltametria, eletrodeposição de filmes finos, etc). Contudo, como será mostrado no próximo capítulo, tais superfícies apesar de apresentarem baixa rugosidade, não possuem terraços monoatômicos.

I.2.2 - Preparação de Superfícies Hidrogenadas de Silício com Terraços Monoatômicos: H-Si(111)

Como foi descrito anteriormente na introdução desta parte do trabalho (capítulo I.1), para se obter superfícies com terraços monoatômicos é necessário submeter ao desbaste em solução de pH básico superfícies de silício orientadas na direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$. A maioria das lâminas Si(111) utilizada foi produzida pela empresa Siltronix (França), com diâmetro de 10cm, espessura de 0,5mm e somente uma das faces polida. Foram preparadas superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos a partir de lâminas com diferentes dopantes (tanto tipo "n" quanto do tipo "p"), resistividade e desvio de orientação. Contudo, as lâminas mais empregadas neste estudo são do tipo "n" (dopadas com fósforo), 10 Ω cm de resistividade, e desorientação nominal ("miscut") menor que 0,2°*.

Para evitar a contaminação das superfícies durante a sua preparação, todas as soluções e reagentes utilizados no processo de limpeza e desbaste de silício possuem *grau de pureza eletrônico* (Merk – *Selectipur*). Com o mesmo objetivo e para facilitar a manipulação de soluções em temperaturas elevadas, foram empregados frascos e pinças de Teflon. Somente para a realização de ensaios fotográficos, foram usados frascos de vidro para observar o desbaste de silício. O método de preparação das superfícies hidrogenadas com terraços monoatômicos H-Si(111) é composto por diferentes etapas descritas a seguir (ilustradas esquematicamente na Figura I.2-1).

*Neste trabalho quando **não** for indicada qualquer outra lâmina, subentende-se que se trata de amostra desta lâmina "padrão".

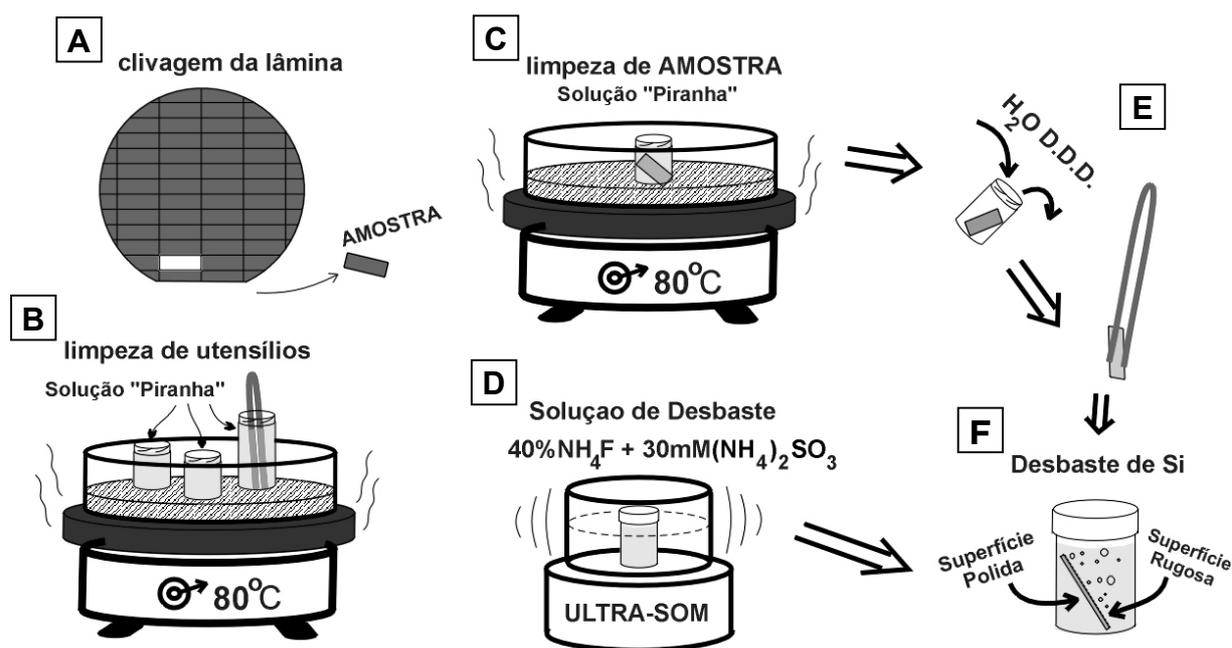


Figura I.2-1: Etapas do procedimento de preparação de superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos.

Primeiramente, as lâminas Si(111) foram cortadas em amostras retangulares ($\sim 3 \times 1 \text{ cm}$) para facilitar a manipulação (Figura I.2-1A). Devido à ausência de contaminações metálicas em lâminas produzidas em escala industrial, o processo de limpeza RCA [57] pôde ser resumido. Contaminações orgânicas decorrentes da manipulação são removidas em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) a $\sim 80^\circ \text{C}$ na proporção 1-3, respectivamente ("*solução piranha*"). Tanto as amostras, quanto os frascos e pinças utilizados na preparação, são tratados em solução piranha durante 30 minutos, no mínimo, para garantir a remoção completa de impurezas (Figura I.2-1B e C). Ao término da limpeza, a superfície das amostras fica terminada por uma camada de óxido de silício, tornando-se hidrofílica.

Concomitantemente à limpeza das amostras, é preparada a solução de 40% NH_4F para o desbaste de silício. O oxigênio diluído nesta solução de NH_4F é previamente removido. A concentração de O_2 pode ser reduzida a partir do borbulhamento da solução com gás nitrogênio (N_2) ou quimicamente, com a adição de sulfito de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$).

Fukidome e Matsumara [88] mediram concentrações de O_2 de: 6ppm, 25ppb e 4ppb para soluções de 2,5% NH_3 em contato com a atmosfera, borbulhada com N_2 e contendo 25mM de $(NH_4)_2SO_3$, respectivamente. Devido à praticidade e maior eficiência, optou-se pela adição de sulfito de amônia para a remoção de O_2 diluído nas soluções de desbaste. Deste modo, frascos hermeticamente fechados contendo 40% NH_4F e ~30mM de $(NH_4)_2SO_3$ foram submetidos a ultra-som para a total dissolução do sulfito e a consequente remoção do oxigênio diluído nesta solução (Figura I.2-1D).

As amostras de silício, após a limpeza (Figura I.2-1C), são lavadas diversas vezes em água deionizada e duplamente destilada (H_2O DDD) para a remoção total da solução piranha (Figura I.2-1E). Em seguida, cada amostra é transferida individualmente para um recipiente contendo solução de 40% NH_4F previamente desoxigenada, tomando-se alguns cuidados importantes. A amostra é apoiada diagonalmente na lateral do frasco com a superfície polida voltada para baixo*. Nesta geometria, as bolhas de hidrogênio, produzidas em maior número na superfície rugosa da amostra durante o desbaste do silício, podem soltar-se facilmente (Figura I.2-1F). Toda a operação de transferência da amostra precisa ser realizada rapidamente para reduzir ao máximo a entrada de oxigênio proveniente da atmosfera na solução de desbaste. As amostras são submetidas ao desbaste químico por 20 minutos para garantir que, depois da total remoção da camada de óxido, o processo de corrosão de silício tenha atingido o equilíbrio dinâmico. Após este período, finaliza-se o processo de preparação da superfície com a retirada da amostra da solução de desbaste e lavagem da mesma em H_2O DDD desoxigenada (borbulhada com N_2). Assim, retira-se totalmente o NH_4F remanescente e evita-se a criação de defeitos e pontos de oxidação na superfície. A superfície hidrogenada resultante deste processo é hidrofóbica.

Tanto as observações da morfologia das superfícies H-Si(111) quanto os experimentos eletroquímicos e de eletr deposição, foram executados logo em seguida à preparação das amostras. Quando necessário, as amostras foram conservadas em invólucros individuais hermeticamente fechados contendo N_2 . Deste modo, foi garantida a qualidade das superfícies preparadas com terraços monoatômicos.

* Desta maneira, ambas as faces da amostra ficam em contato constante com a solução de desbaste.

I.2.3 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A topografia das superfícies hidrogenadas H-Si(111) preparadas de diferentes maneiras, como descrito acima, foram observadas em AFM ex-situ modo contato. O microscópio de força atômica utilizado é o modelo PicoScan fabricado pela firma Molecular Imaging. Foram utilizadas pontas AFM ("cantilevers", modo contato) de nitreto de silício (Si_3N_4) com diferentes constantes de força, NanoProbes, produzidas pela companhia Digital Instruments. Para evitar a oxidação da superfície de silício durante a obtenção de imagens AFM foram tomados alguns cuidados. As imagens foram obtidas em uma câmara com atmosfera controlada de nitrogênio. A umidade remanescente da atmosfera foi reduzida colocando pentaóxido de di-fosforo (P_2O_5) dentro da câmara.

Para assegurar que as imagens a serem mostradas neste trabalho são realmente representativas, foram observados no mínimo três pontos diferentes em cada amostra. Sendo que foram preparadas diversas amostras em condições idênticas.

I.2.4 - Medidas Eletroquímicas

Medidas eletroquímicas serviram para compreender os processos envolvidos durante a preparação de superfícies H-Si(111) (com terraços monoatômicos). Foi estudado o comportamento de ambas as superfícies (polida e rugosa) nas diferentes soluções de desbaste (40% NH_4F contendo ou não O_2 diluído). Tais medidas foram executadas em célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato automático Autolab (empresa Ecochemie) modelo PGSTAT30 para o controle e aquisição das condições experimentais. No caso de medidas em 40% NH_4F livre de O_2 diluído (contendo sulfito), a célula eletroquímica foi acondicionada em câmara de atmosfera controlada com fluxo de N_2 (Figura I.2-2).

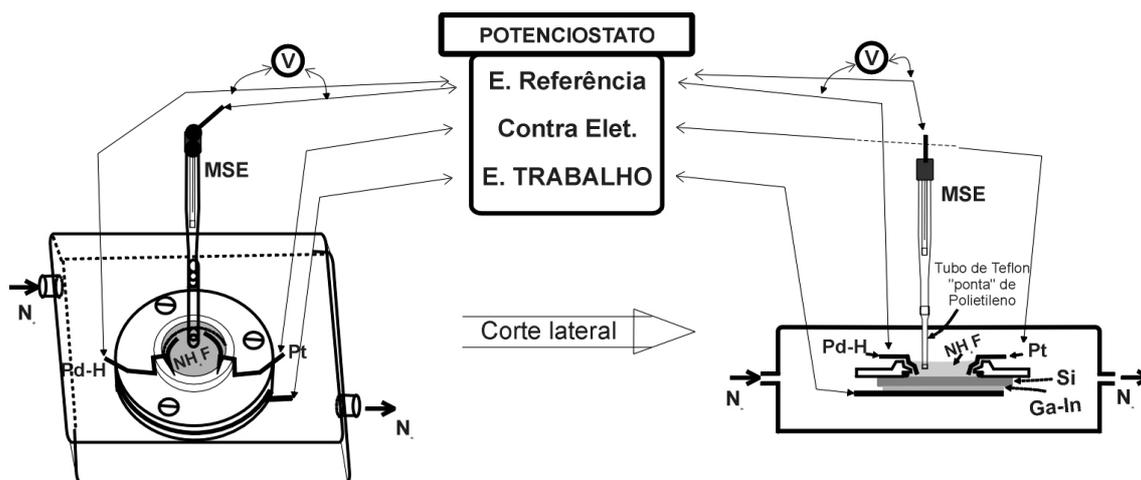


Figura I.2-2: Montagem experimental para realização de medidas eletroquímicas.

Como ficou subentendido acima, utilizou-se como eletrodo de trabalho tanto a superfície preparada H-Si(111) quanto a superfície rugosa das costas das amostras. O contato ôhmico entre as amostras de silício e o circuito eletrônico é obtido com a aplicação da liga eutética de gálio-índio (Ga-In: 3-1). Nos experimentos voltamétricos (I x V), o potencial do eletrodo de trabalho em relação à solução foi medido utilizando um eletrodo de referência de mercúrio/sulfato de mercúrio em solução saturada de sulfato de potássio (MSE). Para evitar a corrosão em solução de NH_4F da extremidade de vidro e cerâmica da referência MSE, acoplou-se à mesma uma extensão de teflon lacrada com uma ponta osmótica de polietileno contendo solução de K_2SO_4 saturada. Contudo, a capacitância total desta estrutura (referência MSE + extensão) é elevada. Sendo assim, nas medidas capacitivas CxV e Mott-Schottky, o potencial do eletrodo de trabalho foi medido utilizando uma pseudo-referência de paládio hidrogenada (Pd-H). Tal pseudo-referência foi confeccionada a partir de um fio de paládio submetido a potencial catódico para promover a evolução de hidrogênio ($\sim -4\text{V vs Pt}$), em solução $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ por aproximadamente 15 minutos. O potencial da pseudo-referência Pd-H, nas diferentes soluções de NH_4F , foi medido ao decorrer de cada experimento em relação a uma referência MSE. Deste modo, neste trabalho, os valores de potenciais associados aos experimentos eletroquímicos serão apresentados em V vs. MSE (V/MSE). Em todas as medidas foi utilizada platina como contra-eletrodo.

I.2.5 - Medida do Desvio da Orientação das Lâminas de Si(111)

I.2.5 -1 Equipamento Para Ensaios de Difração de Raios X

Ensaios de difração de raios X (DRX) permitiram a caracterização estrutural das lâminas de Si(111). Tais experimentos foram executados com aparelhagem própria do *Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie*, utilizando uma fonte colimada de raios X de comprimento de onda de 1,54Å ($K\alpha$ de Cu) e energia igual a 8.050eV. Em tal montagem pode-se controlar um total de quatro parâmetros geométricos durante a aquisição de difratogramas (Figura I.2-3). A amostra pode sofrer (1) precessão em torno do eixo azimutal ($\psi_{AMOSTRA}$, perpendicular à superfície) e (2) inclinação em relação ao feixe de raios X incidente ($\theta_{AMOSTRA}$). Já o detector de raios X difratados pode girar tanto (3) em torno do eixo azimutal da amostra ($\psi_{DETECTOR}$) quanto (4) em relação ao plano de incidência de raios X ($\theta_{DETECTOR}$). Tais posições são controladas por motores de passo de precisão da ordem de décimos de segundos de grau que garantem igual precisão aos difratogramas obtidos. Tanto o controle quanto a leitura de tais posições são efetuadas via microcomputador. Deste modo, empregando programas específicos, podem ser realizados ensaios de longa duração com este aparato.

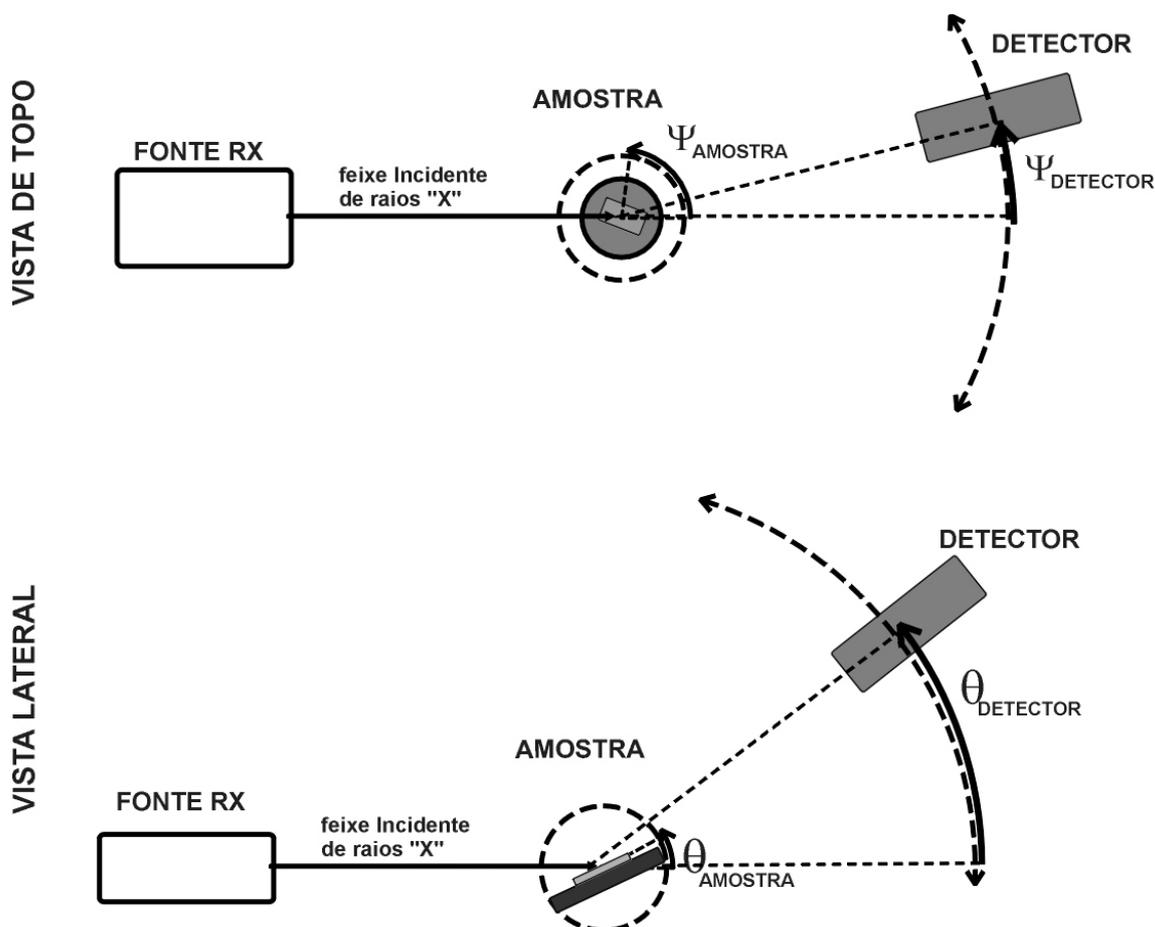


Figura I.2-3: Montagem experimental para a realização de ensaios de Difração de Raios "X".

O alinhamento horizontal da amostra em relação ao aparato de DRX é realizado manualmente, com o auxílio de um feixe de laser que reflete na superfície da amostra, em seguida num espelho posicionado acima da montagem e incidindo sobre a bancada experimental (Figura I.2-4). Devido ao comprimento do caminho óptico ($\sim 4\text{m}$), pode-se notar pequenas diferenças entre o eixo de precessão do suporte da amostra e a direção normal à superfície da mesma. Quando a amostra está alinhada, rotações em torno de $\Psi_{AMOSTRA}$ não provocam variações na posição da imagem do laser projetada sobre a bancada.

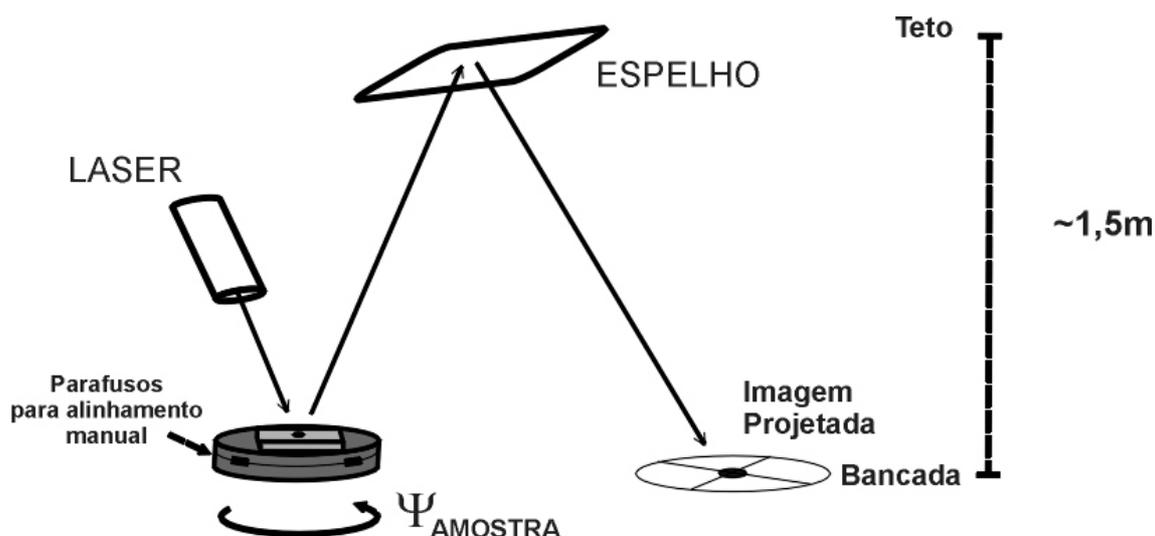


Figura I.2-4: Montagem experimental para o alinhamento da direção normal da superfície da amostra ao eixo de rotação do difratômetro de raios X.

1.2.5 -2 Determinação do Desvio da Orientação das Lâminas Si(111)

A partir da medida da precessão da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ em torno do eixo azimutal da amostra (Figura I.2-5) pode-se determinar tanto a magnitude do desvio (ângulo) quanto a orientação da projeção da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ no plano da superfície da lâmina de silício (direção do desvio).

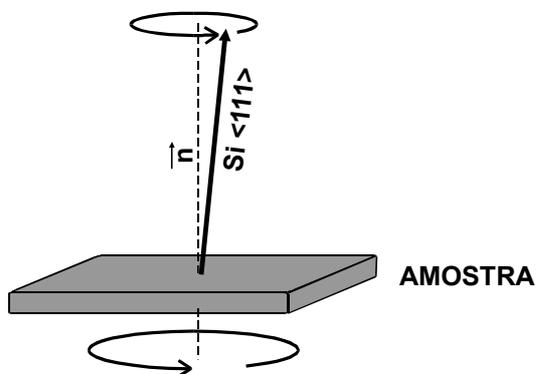


Figura I.2-5: Precessão da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do silício em torno da normal à superfície para determinar o desvio da orientação das lâminas Si(111) utilizadas.

Para determinar a orientação da projeção da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ no plano da superfície da lâmina é necessário demarcar a posição azimutal da amostra (ψ_{AMOSTRA}). Devido à anisotropia em torno da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ na superfície Si(111), pode-se estabelecer pontos de referência em ψ_{AMOSTRA} a partir da difração de raios X nos planos cristalográficos $[-1\ 1\ 1]$, $[1\ -1\ 1]$ e $[1\ 1\ -1]$. Como a estrutura e a distância entre os átomos de silício é conhecida, pode-se calcular a posição esperada para a detecção de raios X difratados nestes planos cristalográficos em função da posição da amostra. Deste modo, inclinou-se a amostra em $\theta_{\text{AMOSTRA}} = 0,6^\circ$, posicionou-se o detector ($\theta_{\text{DETECTOR}} = 9,349^\circ$ e $\psi_{\text{DETECTOR}} = 26,97^\circ$) para a detecção de raios difratados em $[-1\ 1\ 1]$, $[1\ -1\ 1]$ ou $[1\ 1\ -1]$ do silício, e adquiriu-se espectro de difração em função do ângulo de precessão da amostra (Figura I.2-6A). Devido ao valor reduzido de θ_{AMOSTRA} e por se tratar de uma varredura em ψ_{AMOSTRA} , neste trabalho, chamaremos este tipo de espectro de "*espectro DRX rasante à superfície*". O espectro DRX completo ($\psi_{\text{AMOSTRA}} = 0^\circ \rightarrow 360^\circ$) apresenta três picos de difração espaçados de 120° . Como as direções $\langle -1\ 1\ 1 \rangle$, $\langle 1\ -1\ 1 \rangle$ e $\langle 1\ 1\ -1 \rangle$ no silício são indistinguíveis entre si, a indexação dos picos de difração tem de ser feita de modo arbitrário (Figura I.2-6B). Conhecendo a posição azimutal esperada para os picos de difração, demarcou-se a escala de precessão da amostra (ψ_{AMOSTRA}) (Figura I.2-6C). Na prática não é necessário obter o espectro rasante completo (360°) com os três picos de difração, pois estes, como foi dito acima, são indistinguíveis. Para calibrar ψ_{AMOSTRA} , basta encontrar um único pico de difração e indexar sua posição azimutal à correspondente à difração em um dos planos: $[-1\ 1\ 1]$ ou $[1\ -1\ 1]$ ou $[1\ 1\ -1]$.

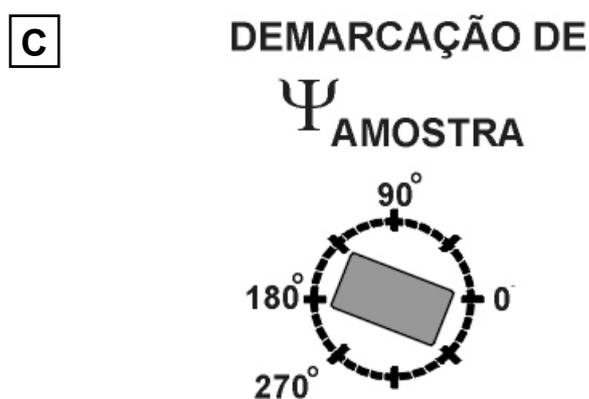
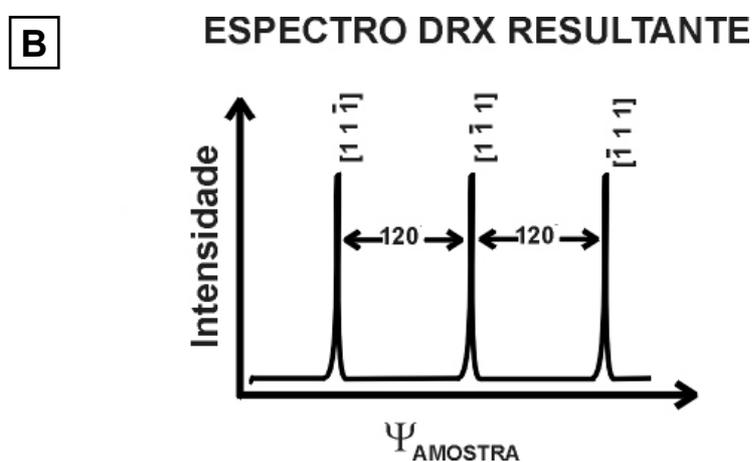
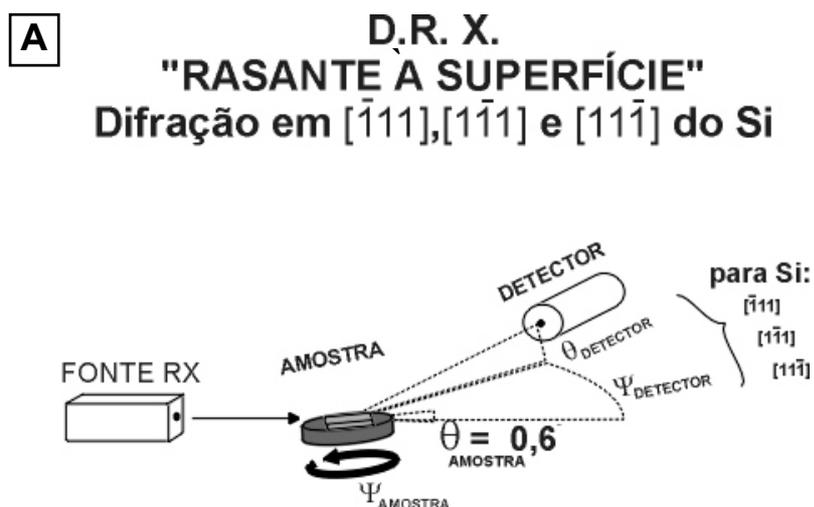


Figura I.2-6: Procedimento para a demarcação de $\psi_{AMOSTRA}$: (A) posicionamento do aparato de DRX, (B) espectro resultante e indexação arbitrária dos picos de difração, (C) demarcação da escala azimutal de $\psi_{AMOSTRA}$.

Após aferir a posição azimutal ψ_{AMOSTRA} , obteve-se espectros DRX visando a difração no plano cristalográfico [111] do silício em diferentes valores de ψ_{AMOSTRA} , para medir a precessão da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ da amostra. Deste modo, posicionou-se o detector em $\theta_{\text{DETECTOR}} = 28,432^\circ$ e $\psi_{\text{DETECTOR}} = 0^\circ$ (posição esperada para a detecção de raios X difratados nos planos [111] do silício), e executou-se varreduras em θ_{AMOSTRA} para diferentes valores de ψ_{AMOSTRA} (Figura I.2-7). Por se tratar da difração em planos cristalográficos perpendiculares à direção normal à superfície, neste trabalho chamaremos este tipo de espectro de "*espectro DRX perpendicular à superfície*".

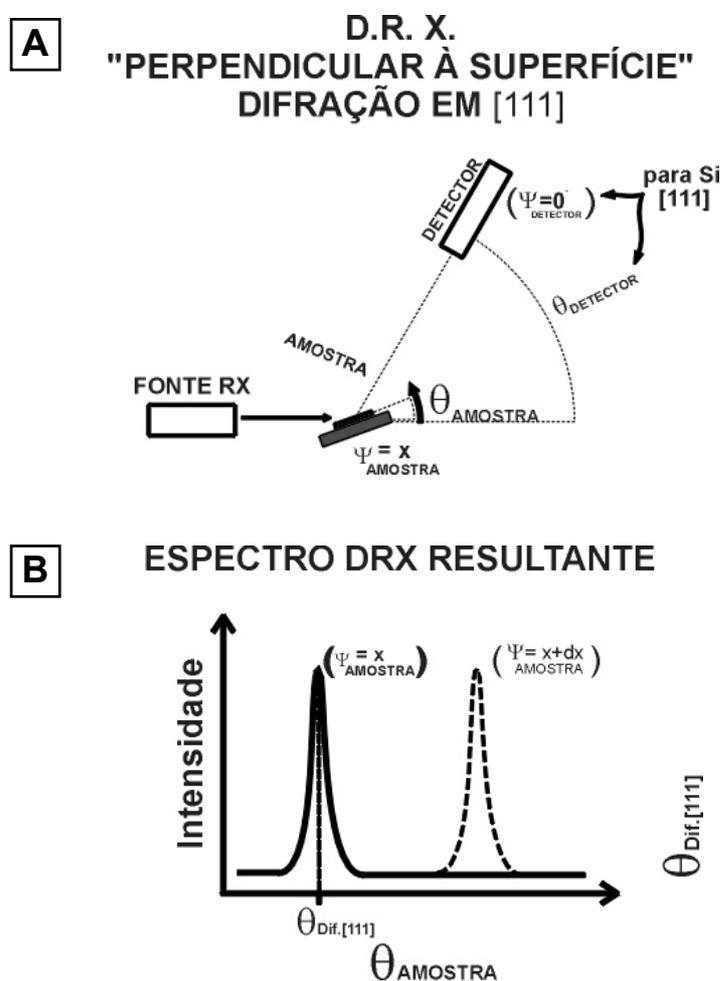


Figura I.2-7: Procedimento para a medida da precessão da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ das lâminas Si(111) : (A) posicionamento do aparato de DRX, (B) espectro resultante em função de diferentes valores de ψ_{AMOSTRA} .

Devido à existência de desvio na orientação da superfície da lâmina, a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ não está exatamente alinhada ao eixo azimutal da amostra. Conseqüentemente, a posição do pico de difração no plano [111] do silício da amostra ($\theta_{\text{Dif Si}[111]}$) varia em função de ψ_{AMOSTRA} segundo uma co-senóide:

$$\theta_{\text{Dif.Si}[111]}(\psi_{\text{AMOSTRA}}) = \theta_{\text{mag-Desvio}} * \cos(\psi_{\text{AMOSTRA}} - \psi_{\text{rot-Desvio}}) + \theta_{\text{Si-Perfeito}}$$

Onde:

- $|\theta_{\text{Mag-Desvio}}|$ é o ângulo entre a direção normal à superfície e a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do silício da amostra (**magnitude do desvio da orientação**);
- $\psi_{\text{Rot-Desvio}}$ é o ângulo da projeção de $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ na superfície da amostra (**direção do desvio na orientação**);
- $\theta_{\text{Si-Perfeito}}$ é o ângulo de difração no plano [111] do silício para uma superfície Si(111) perfeita (sem desvio na orientação) = 14,216° (calculado).

Antes de apresentar os resultados da medida das características estruturais das lâminas utilizadas, é interessante ressaltar alguns aspectos geométricos da estrutura do silício. Na superfície Si(111) o arranjo espacial dos átomos de silício se repete a cada 120° em torno da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$. Esta geometria torna a superfície indistinguível no mesmo intervalo espacial (Figura I.2-8). Deste modo, como foi dito acima, a aferição de ψ_{AMOSTRA} é obrigatoriamente arbitrária, podendo girar "n" vezes 120° para uma mesma amostra. Por conseguinte, amostras com direções idênticas para o desvio na orientação e/ou até uma mesma amostra analisada em dias diferentes, podem apresentar valores distintos de $\psi_{\text{rot-Desvio}}$. (obtidos a partir do ajuste da co-senóide à $\theta_{\text{Dif Si}[111]} \times \psi_{\text{AMOSTRA}}$). Contudo, tomando proveito do fato da superfície Si(111) ser idêntica a cada 120°, este "problema" é facilmente resolvido limitando o espaço de valores possíveis de $\psi_{\text{rot-Desvio}}$ para valores entre 0° e 120°*. Entretanto, mesmo para valores entre 0° e 120°, pode-se obter direções cristalograficamente idênticas com valores distintos de $\psi_{\text{rot-Desvio}}$. Retornando a geometria da superfície Si(111) (Figura I.2-8), nota-se que existe um eixo

* Exemplos:

- $\psi_{\text{rot-Desvio}} = 170^\circ$ (Fornecido pelo ajuste) $\Rightarrow (170-120) \psi_{\text{rot-Desvio}} = 50^\circ$ (direção idêntica)
- $\psi_{\text{rot-Desvio}} = 249^\circ$ (Fornecido pelo ajuste) $\Rightarrow (249-2*120) \psi_{\text{rot-Desvio}} = 9^\circ$ (direção idêntica)

de simetria em cada uma das três "fatias" idênticas desta superfície**. Conseqüentemente, o espaço de valores possíveis para $\Psi_{\text{rot-Desvio}}$ pode ser reduzido ainda mais. Valores entre 0° e 60° para $\Psi_{\text{rot-Desvio}}$ continuam a representar por completo todas as distribuições atômicas possíveis em torno do eixo azimutal (111) da superfície Si(111). Deste modo, neste trabalho, a direção da orientação da projeção da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ das lâminas de silício no plano da superfície das amostras terá seus valores apresentados entre 0° e 60° .

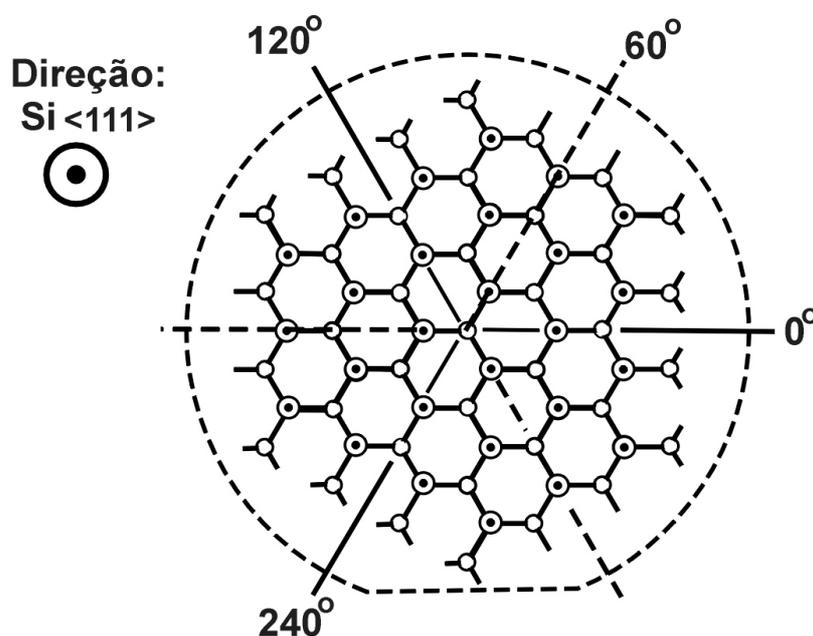


Figura I.2-8: Distribuição espacial dos átomos de silício no plano [111] mostrando os diferentes eixos de simetria em torno da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$.

** Exemplos de Direções equivalentes (simétricas): 120° e 0° , 100° e 20° , 80° e 40° , 70° e 50° , etc.

I.3 – RESULTADOS

I.3.1 - Observação Macroscópica do Desbaste Químico de Lâminas Si(111) em 40% NH₄F

Após a limpeza em solução piranha, foi observado o comportamento macroscópico de amostras de lâminas Si(111) durante o processo de desbaste químico em diferentes condições. Na Figura I.3-1 são mostradas ambas as faces (rugosa e polida) de uma amostra em diferentes etapas do desbaste químico em 40% NH₄F contendo 30mM de (NH₄)₂SO₃ (método padrão de desbaste para o preparo de superfícies H-Si(111)).

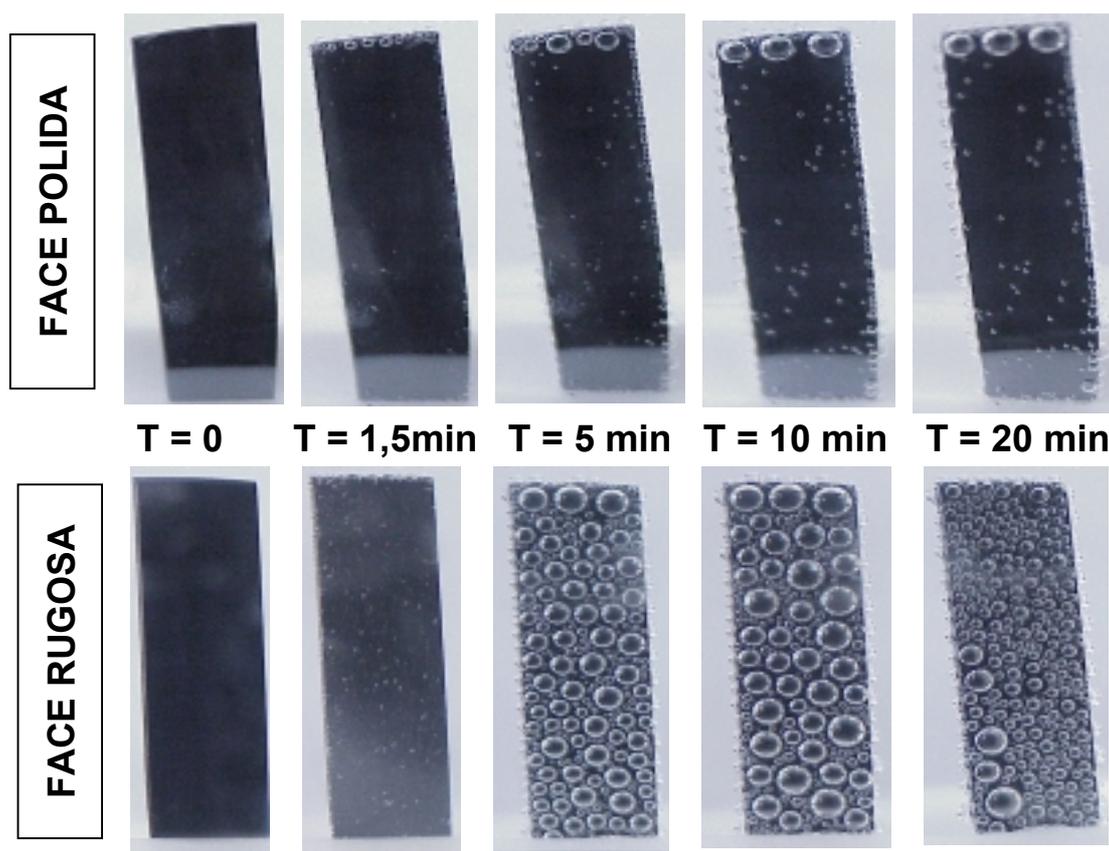


Figura I.3-1: Processo de formação de bolhas de hidrogênio nas superfícies polida e rugosa da amostra de silício durante o desbaste em solução de 40% NH₄F contendo 30mM (NH₄)₂SO₃.

No início do desbaste ($t < 1$ minuto) não são observadas bolhas de hidrogênio em ambas as faces da amostra. Por outro lado, para amostras que tiveram a camada de óxido removida em 5% HF, anteriormente ao processo de desbaste em NH_4F (resultado não mostrado), observa-se a formação de bolhas de hidrogênio logo após a imersão em solução de desbaste. Deste modo, pode-se concluir que nos instantes iniciais do processo de desbaste, no método padrão de preparação de superfícies H-Si(111), ocorre a remoção da camada de óxido resultante da limpeza das amostras em solução piranha.

Após aproximadamente um minuto de desbaste, torna-se visível a formação de bolhas nas superfícies da amostra. Na face polida (parte superior da Figura I.3-1), as bolhas são dispersas e não chegam a recobrir totalmente a superfície. Nesta face, devido à posição vertical da amostra e baixa rugosidade da superfície, as bolhas ao se formarem, prontamente deslocam-se para a borda superior da amostra. As bolhas de H_2 coalescem até atingir um volume crítico no qual se desprendem da amostra. Na face rugosa da amostra (parte inferior da Figura I.3-1) a quantidade e a densidade de bolhas de hidrogênio são visivelmente maiores. Esta superfície fica totalmente recoberta por bolhas de hidrogênio. A rugosidade desta superfície impede que as bolhas se desloquem logo após sua formação. Contudo, devido à maior taxa de formação de H_2 , nesta face da amostra as bolhas coalescem rapidamente e se desprendem da superfície deixando espaço para a formação de uma nova camada de bolhas.

A utilização de lâminas de silício com diferentes dopagens não provocou variações macroscópicas no processo de corrosão do silício. A cinética de formação de bolhas de hidrogênio em tais amostras é indistinguível da descrita acima para a amostra padrão (Si(111) tipo n com resistividade de $10\Omega\text{cm}$).

Para obter informações sobre a relevância dos parâmetros envolvidos na preparação de superfícies hidrogenadas com terraços monoatômicos H-Si(111), foram realizadas algumas mudanças no procedimento padrão descrito no capítulo anterior. Foram avaliados tanto a influência da presença de oxigênio diluído na solução de desbaste quanto o papel da face rugosa da lâmina no processo de preparação de superfícies H-Si(111).

Utilizando simplesmente 40% NH_4F para o desbaste das amostras, sem adicionar sulfato de amônia ou borbulhar nitrogênio e deixando o recipiente aberto em contato com a atmosfera, pôde-se analisar o efeito da presença de oxigênio diluído no processo de preparação de superfícies H-Si(111). Contudo, durante o desbaste das amostras, a utilização de solução de desbaste contendo oxigênio diluído não provocou mudanças visíveis no que diz respeito à cinética de formação de bolhas de hidrogênio em relação ao procedimento padrão (utilizando 40% NH_4F + 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ em frascos hermeticamente fechados).

O papel da superfície rugosa da lâmina de silício no processo de preparação de superfícies H-Si(111) foi analisado a partir de dois métodos diferentes. (1) Foi possível assentar uma amostra sobre a superfície da solução de desbaste tirando proveito da tensão superficial da mesma. Deste modo, a face polida da lâmina (superfície de interesse) entra em contato com a solução de desbaste enquanto a face rugosa não. Para assegurar a ausência de O_2 no processo de desbaste, a atmosfera acima da amostra foi mantida sob fluxo constante de nitrogênio. Entretanto, neste método os cantos da amostra também entram em contato com a solução de desbaste. (2) Para expor exclusivamente a face polida Si(111) à solução de NH_4F , a amostra foi acondicionada num "porta-amostra" destinado a experimentos eletroquímicos. Realizando tais ensaios dentro de uma câmara (montagem semelhante à mostrada na Figura I.2-2) onde é mantido fluxo constante de N_2 , novamente, evita-se a influência de O_2 diluído no processo de desbaste.

Entretanto, o fato da superfície resultante da limpeza em solução piranha ser hidrofílica dificulta a realização destes dois tipos de ensaios. Tais amostras, recobertas por uma camada de água, são difíceis de serem acomodadas no "porta-amostra" e não podem ser assentadas sobre a solução de desbaste, pois quebram a tensão superficial desta. Sendo assim, antes da realização destes experimentos, houve a necessidade de remover a camada de óxido das amostras em 5% HF (~10s) para partir de superfícies hidrofílicas H-Si ("secas").

Na Figura I.3-2 (as fotografias foram tiradas por baixo) é mostrada uma amostra assentada sobre a superfície da solução de NH_4F (contendo sulfito de amônia) em dois instantes distintos do processo de desbaste.

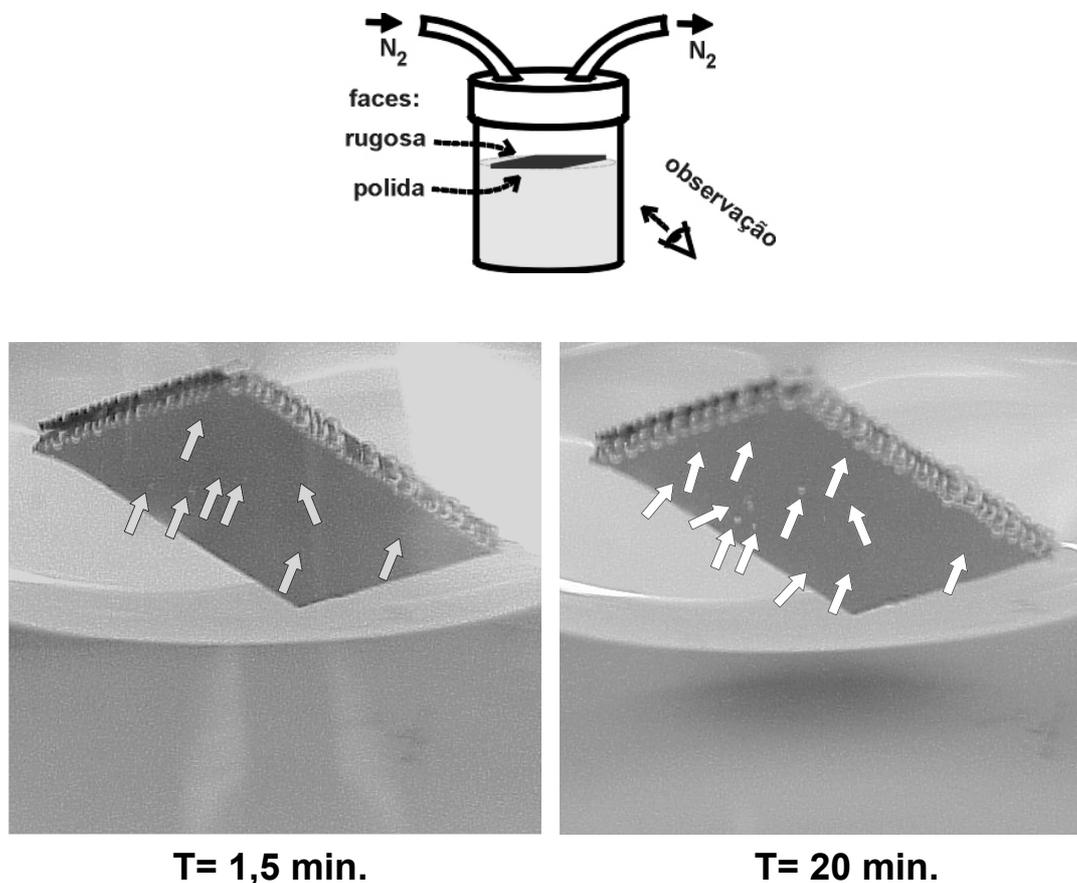


Figura I.3-2: Formação de bolhas de hidrogênio em diferentes instantes do processo de desbaste para amostra assentada sobre a solução de desbaste ($40\% \text{ NH}_4\text{F} + 30\text{mM}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) onde a face rugosa não entra em contato com a solução. (Obs: Fotografias tiradas por baixo e nem todas as bolhas formadas na face polida estão indicadas pelas setas).

A quantidade de bolhas de hidrogênio produzidas na superfície polida (setas indicadoras na Figura I.3-2) da amostra é ligeiramente menor do que a observada durante o método de preparação padrão, mostrado na parte superior da Figura I.3-1. Tais bolhas deslocam-se pela superfície da amostra até a borda da mesma durante o processo de desbaste. Nos cantos da amostra que entram em contato com a solução, apesar da área reduzida, observa-se claramente a presença de maior quantidade de bolhas de hidrogênio do que no restante da amostra. O crescimento e coalescência de tais bolhas

nos cantos da amostra ocorre de modo mais lento do que o observado na face rugosa da lâmina no método de preparação padrão, provavelmente por se tratar de uma superfície de área estritamente menor.

Na Figura I.3-3 são mostrados dois instantes distintos da preparação de superfícies utilizando o segundo método proposto para excluir a participação da face rugosa da lâmina do processo de preparação de superfícies H-Si(111). Ao expor exclusivamente a face polida da lâmina de silício à solução de desbaste, a quantidade total de bolhas de hidrogênio observadas reduz-se drasticamente. Porém, na face polida das amostras, não são visíveis diferenças entre a quantidade de bolhas produzidas utilizando este método e no qual a amostra é assentada sobre a superfície da solução de desbaste (setas indicadoras nas Figuras I.3-3 e I.3-2)*.

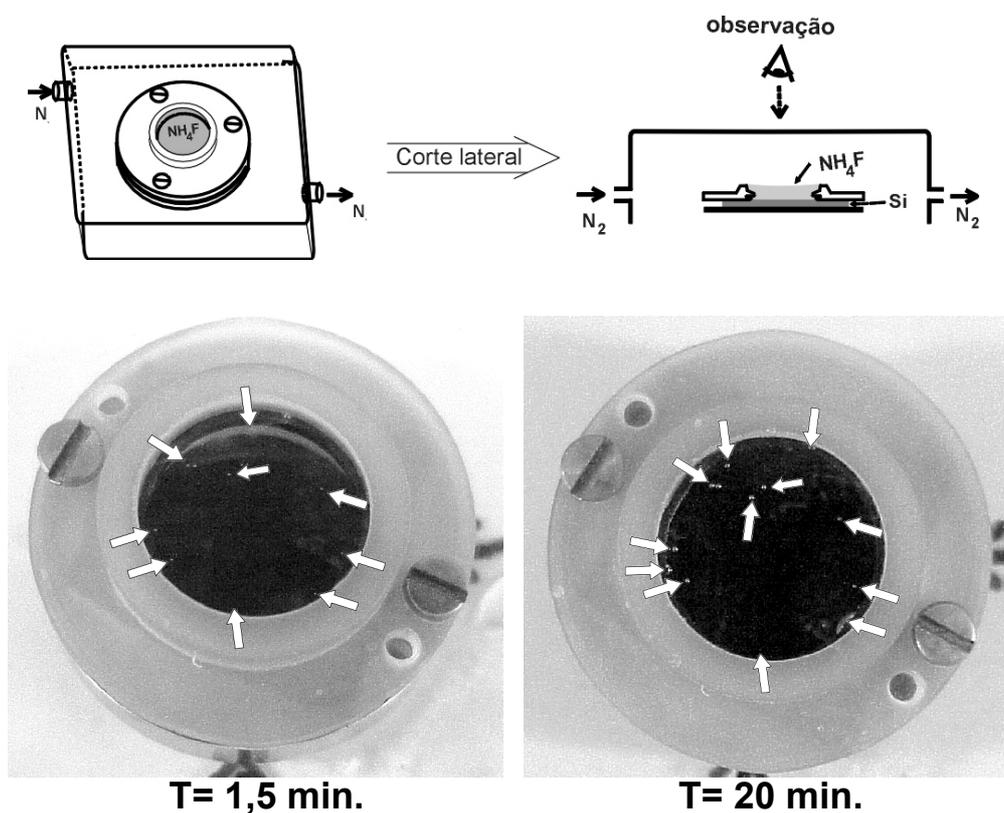


Figura I.3-3: Formação de bolhas de hidrogênio em diferentes instantes do processo de desbaste da face polida (exclusivamente exposta à solução de desbaste: 40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) (Obs: nem todas as bolhas estão indicadas pelas setas).

* É difícil obter impressão com qualidade suficiente que permita visualizar tais bolhas.

A utilização de solução de desbaste contendo oxigênio diluído e/ou lâminas de diferentes dopagens em tais arranjos experimentais novamente não provocaram mudanças macroscópicas visíveis no processo de corrosão de silício.

I.3.2 – Imagens AFM de Superfícies Hidrogenadas de Silício Obtidas com Diferentes Métodos de Preparação

Na Figura I.3-4 são mostradas imagens obtidas em microscopia de força atômica (AFM) de uma superfície hidrogenada de silício H-Si preparada a partir da simples imersão de uma amostra de lâmina Si(111) em solução 5% HF por 15 segundos (maiores detalhes sobre este método de preparação foram apresentados anteriormente no procedimento experimental). Superfícies preparadas da mesma maneira, porém a partir de lâminas de diferentes dopagens, tipos e orientação cristalográfica, apresentam a mesma topografia. Conforme era esperado (ver introdução), tais superfícies não apresentam terraços monoatômicos. Contudo as superfícies obtidas com este método de preparação são uniformes, planas e impurezas não são observáveis, o que as tornam apropriadas tanto para experimentos de "macro-eletrólise" quanto para a deposição de filmes finos. A rugosidade correspondente à raiz quadrada da média dos quadrados dos valores das alturas observadas, ou seja, a rugosidade RMS ("*Root-Mean-Square*") de tais superfícies é de 1,47Å, que indica rugosidade em escala atômica.

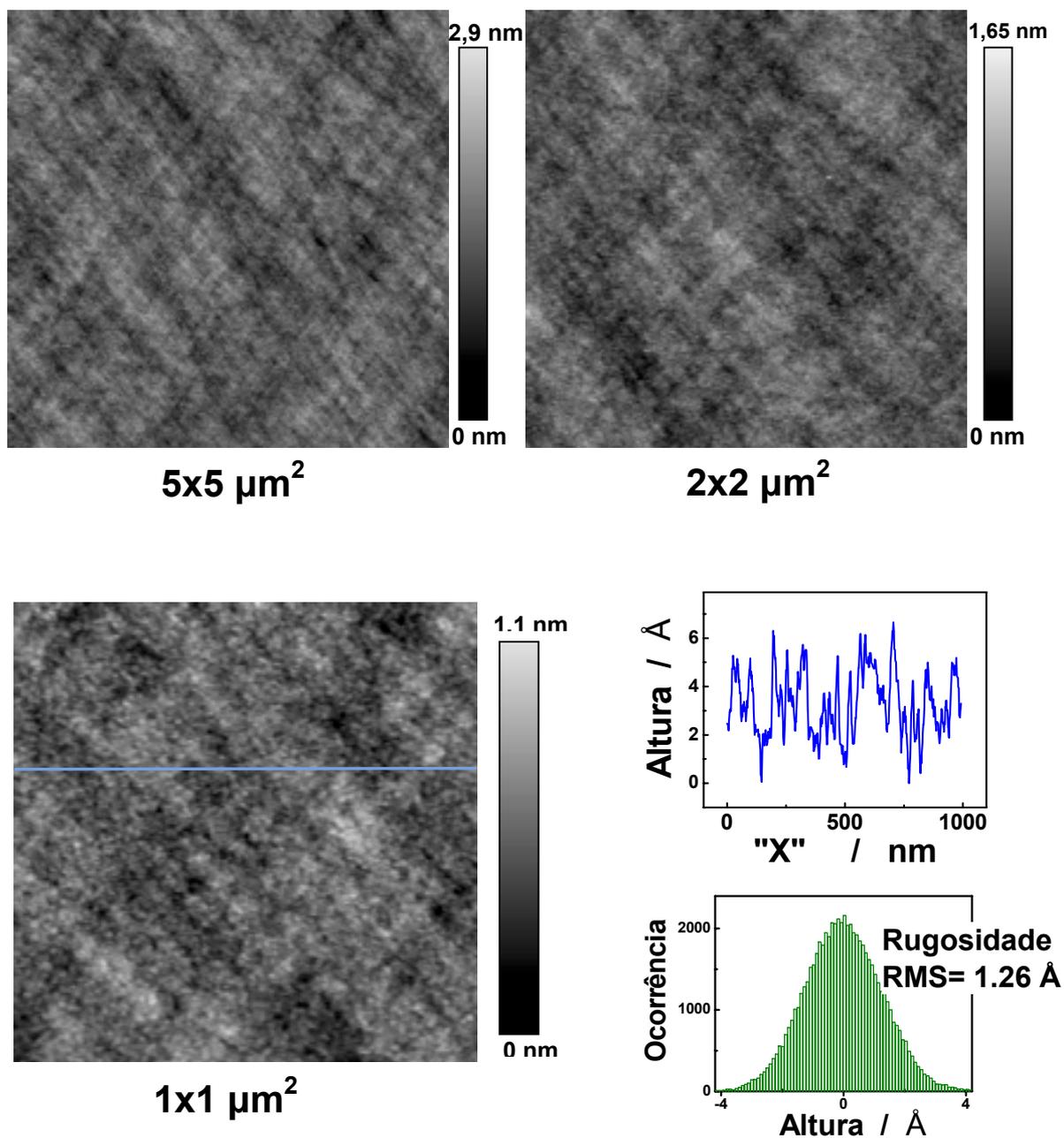


Figura I.3-4: Imagens AFM de diferentes magnitudes de superfície H-Si preparadas a partir da imersão de lâmina Si(111) em solução de 5%HF por 10 segundos. (A escala vertical é mostrada ao lado de cada imagem. Para a imagem de 1 μm² são apresentados perfil vertical e histograma de alturas correspondentes)

A morfologia de uma superfície H-Si(111) típica obtida a partir do método de preparação padrão (limpeza em solução piranha e duas faces da amostra expostas à solução de desbaste de 40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ em frasco hermeticamente fechado), é mostrada na Figura I.3-5. Como mostram as imagens de maior magnitude, a superfície obtida a partir deste método também é extremamente uniforme, plana e livre de impurezas. Contudo, devido ao desbaste em NH_4F e às condições especificadas no procedimento experimental, são observados terraços monoatômicos extensos e sem defeitos visíveis. A altura dos degraus observados é de 0,3 nm, correspondente a degraus monoatômicos da superfície Si(111). Para superfícies obtidas a partir das lâminas de silício padrão (ver procedimento experimental) apresentam aproximadamente dez degraus monoatômicos paralelos entre si a cada $2\mu\text{m}$. A rugosidade RMS destas superfícies é de $0,75\text{\AA}$, ou seja, praticamente a metade do valor obtido para superfícies "simplesmente hidrogenadas" H-Si preparadas a partir da imersão de lâminas em HF.

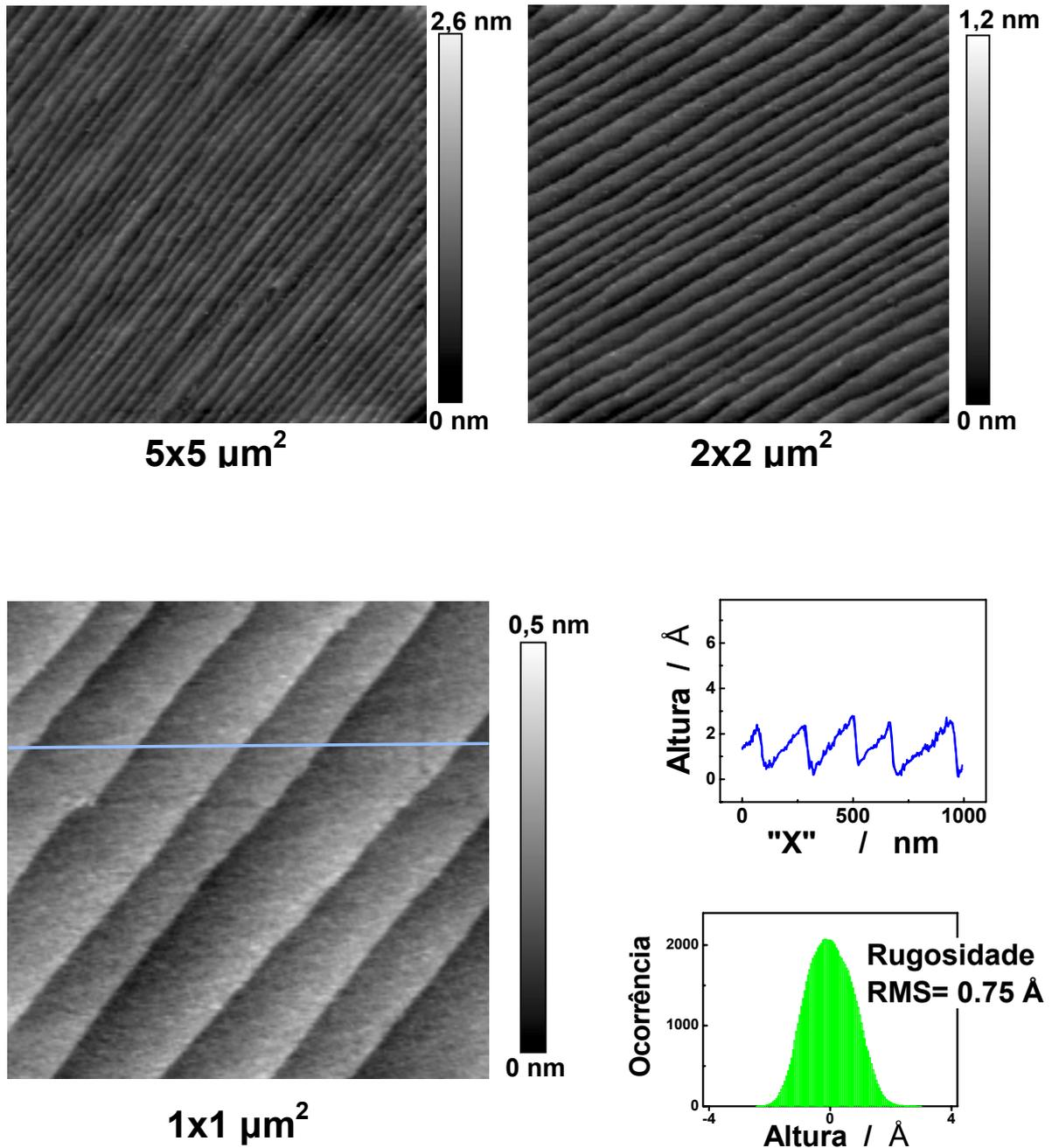


Figura I.3-5: Imagens AFM de diferentes magnitudes (escala vertical mostrada ao lado) de superfície H-Si(111) obtidas a partir do método de preparação: limpeza em solução piranha e duas faces da amostra expostas à solução de desbaste de 40% NH₄F + 30mM (NH₄)₂SO₃ em frasco hermeticamente fechado. Para a imagem de 1μm² são apresentados: perfil lateral e histograma de alturas observadas.

Na Figura I.3-6 são mostradas imagens AFM típicas de uma superfície H-Si(111) preparada a partir de uma amostra da lâmina padrão, limpa em solução piranha e em seguida submetida ao desbaste com as duas faces (polida e rugosa) em contato com somente 40% NH_4F . A não adição de sulfito de amônia e consequente presença de oxigênio diluído na solução de desbaste provoca o surgimento de grandes depressões piramidais na superfície preparada (ver imagem AFM de $7,2\mu\text{m}^2$). Continuam-se a obter terraços monoatômicos extensos, porém, a superfície de tais terraços apresenta claramente diversos pites triangulares de diferentes dimensões. Obviamente a morfologia dos degraus monoatômicos e a uniformidade de tais superfícies ficam comprometidas. Devido à presença de oxigênio diluído durante o desbaste o valor da rugosidade RMS de tais superfícies sobe para $1,3\text{\AA}$.

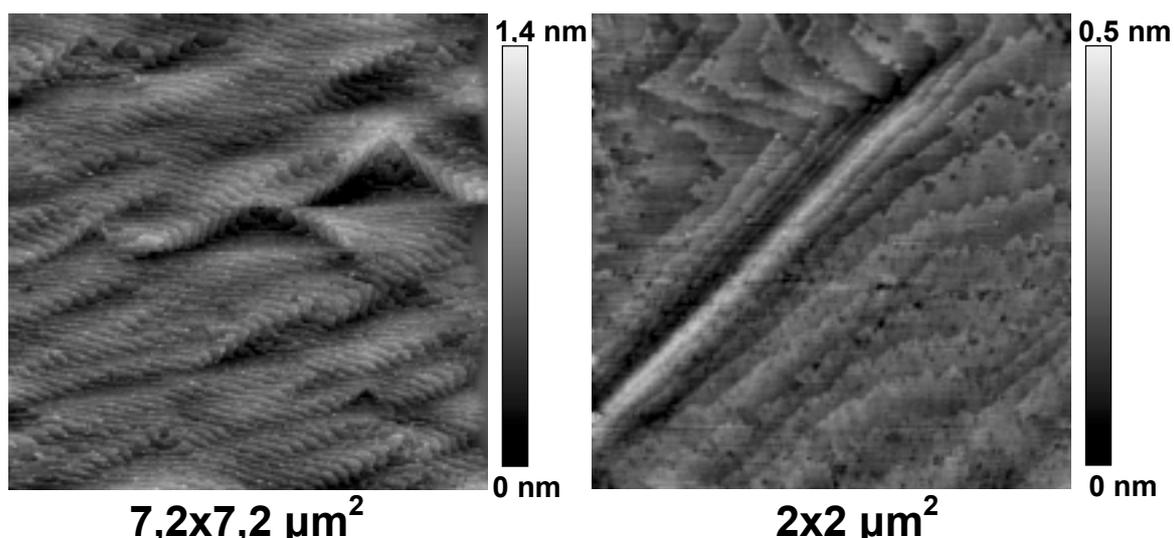


Figura I.3-6: Imagens AFM com magnitudes diferentes de superfície H-Si(111) obtida utilizando para o desbaste somente 40% NH_4F , sem a adição de sulfito de amônia.

Na seção anterior foram apresentados os dois métodos utilizados para excluir a participação da face rugosa da lâmina do processo de preparação de superfícies H-Si(111). Em ambos procedimentos adotados, conforme foi descrito, houve a necessidade de tornar as amostras hidrofóbicas a partir da remoção da camada de óxido

(remanescente da limpeza em solução piranha) em 5%HF, antes de submetê-las ao processo de desbaste. Para garantir a validade de tal procedimento, foram preparadas superfícies utilizando o método de desbaste padrão, onde as duas faces da amostra ficam expostas à solução de desbaste (40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ em frasco hermeticamente fechado), porém partindo de amostras cuja camada de óxido também foi removida em HF após a limpeza em solução piranha. Verificou-se que estas superfícies apresentam morfologias indistinguíveis das apresentadas na Figura I.3-5. Deste modo, certificou-se que a remoção da camada de óxido remanescente do procedimento de limpeza não interfere no processo de desbaste.

Nas Figuras I.3-7 e I.3-8 são mostradas imagens de superfícies hidrogenadas H-Si(111) preparadas sem a participação do lado rugoso da lâmina de silício em contato com a solução de desbaste padrão (40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$). Independentemente do método empregado para a exclusão da face rugosa da amostra do processo de desbaste (ver seção anterior), obtém-se superfícies com grande quantidade de defeitos. Os pites observados em tais superfícies não apresentam um padrão morfológico definido em escala micrométrica como as depressões piramidais observadas acima na Figura I.3-6. Observam-se terraços monoatômicos de curta extensão, limitados por bordas irregulares. Comparando-se os dois procedimentos utilizados para excluir a participação da face rugosa das lâminas de silício do processo de preparação, observam-se diferenças entre a morfologia das superfícies obtidas. A exposição exclusiva da face polida da lâmina à solução de desbaste (método que utiliza o "porta-amostras" para isolar o restante da amostra, Figura I.3-8) produz superfícies mais irregulares do que no método onde os cantos da amostra participam ativamente do processo de preparação (amostra assentada sobre a superfície da solução de desbaste, Figura I.3-7). Neste último, são obtidos terraços monoatômicos com pites triangulares bem definidos (ver imagem de $2\mu\text{m}^2$ na Figura I.3-7). Os valores da rugosidade RMS para as superfícies obtidas com a exposição exclusiva da face polida e com a participação dos cantos da amostra são, respectivamente, 1.5\AA e 0.88\AA . A utilização de solução de desbaste com oxigênio diluído (somente 40% NH_4F) não provocou mudanças visíveis nas morfologias das superfícies obtidas com ambos procedimentos para exclusão da face rugosa da lâmina de silício do processo de desbaste.

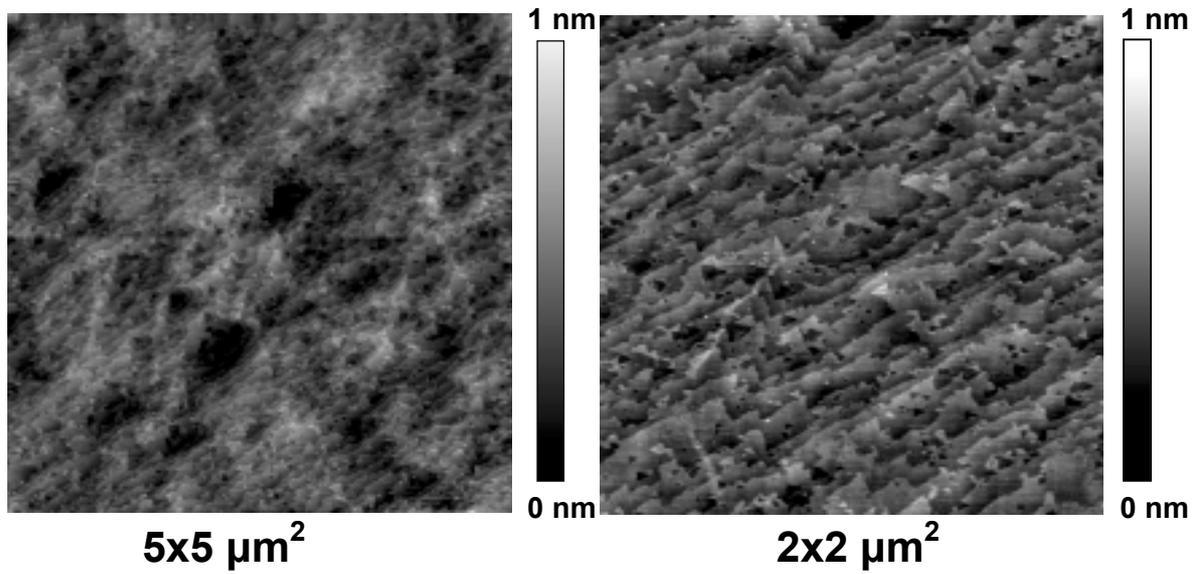


Figura I.3-7: Imagens AFM de superfície H-Si(111) obtida sem a presença da face rugosa da lâmina de silício no processo de desbaste. Método de preparação: amostra assentada sobre a superfície da solução de desbaste.

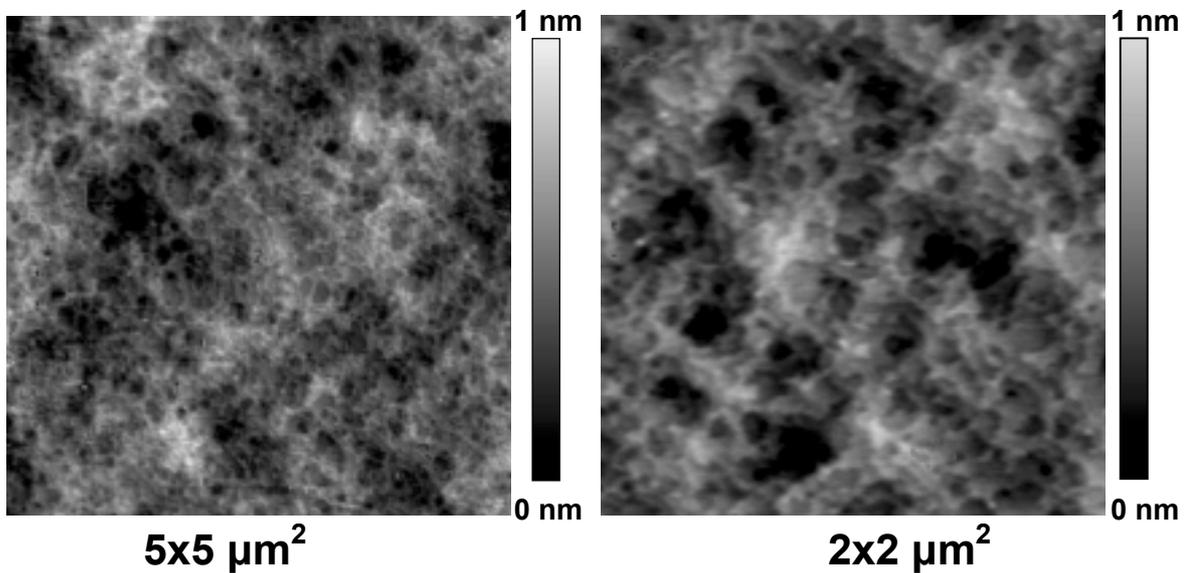


Figura I.3-8: Imagens AFM de superfície H-Si(111) obtida sem a presença da face rugosa da lâmina de silício no processo de desbaste. Método de preparação: amostra acondicionada em "porta-amostra".

Até o presente momento foram apresentadas somente imagem AFM de superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos preparadas a partir de lâminas de silício tipo n e resistividade de $10\Omega\text{cm}$. Contudo, também verificou-se a viabilidade do emprego do método de desbaste padrão (limpeza em solução piranha e duas faces da amostra expostas à solução de desbaste de 40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ em frasco hermeticamente fechado) para obtenção de superfícies com terraços monoatômicos partindo-se de lâminas de silício de diferentes dopagem e resistividade. Na Figura I.3-9 são apresentadas imagens de superfícies H-Si(111) obtidas com o procedimento padrão tanto a partir de silício tipo n de resistividade superior e inferior a $10\Omega\text{cm}$, quanto a partir de silício tipo p. Nota-se que o método de preparação proposto também é adequado para obtenção de superfícies com terraços monoatômicos extensos a partir de lâminas Si(111) de diferentes concentrações de dopantes. Entretanto, constatou-se que os cuidados na preparação têm de ser redobrados para superfícies obtidas a partir de silício de baixa resistividade. A retirada de tais amostras da solução de desbaste deve ser executada rapidamente. A entrada de oxigênio durante esta operação, prontamente provoca o surgimento de defeitos nas superfícies dos terraços monoatômicos. Além disso, verificou-se que a obtenção de imagens AFM (modo contato) de tais superfícies é mais difícil. A superfície H-Si(111) de amostras obtidas a partir de lâminas altamente dopadas ($\rho \sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$) degrada-se rapidamente sob a ação da ponta AFM. A morfologia e densidade de degraus monoatômicos das superfícies mostradas na Figura I.3-9 estão associadas, como será mostrado a seguir, às propriedades estruturais das lâminas de partida (diferentes da lâmina padrão utilizada).

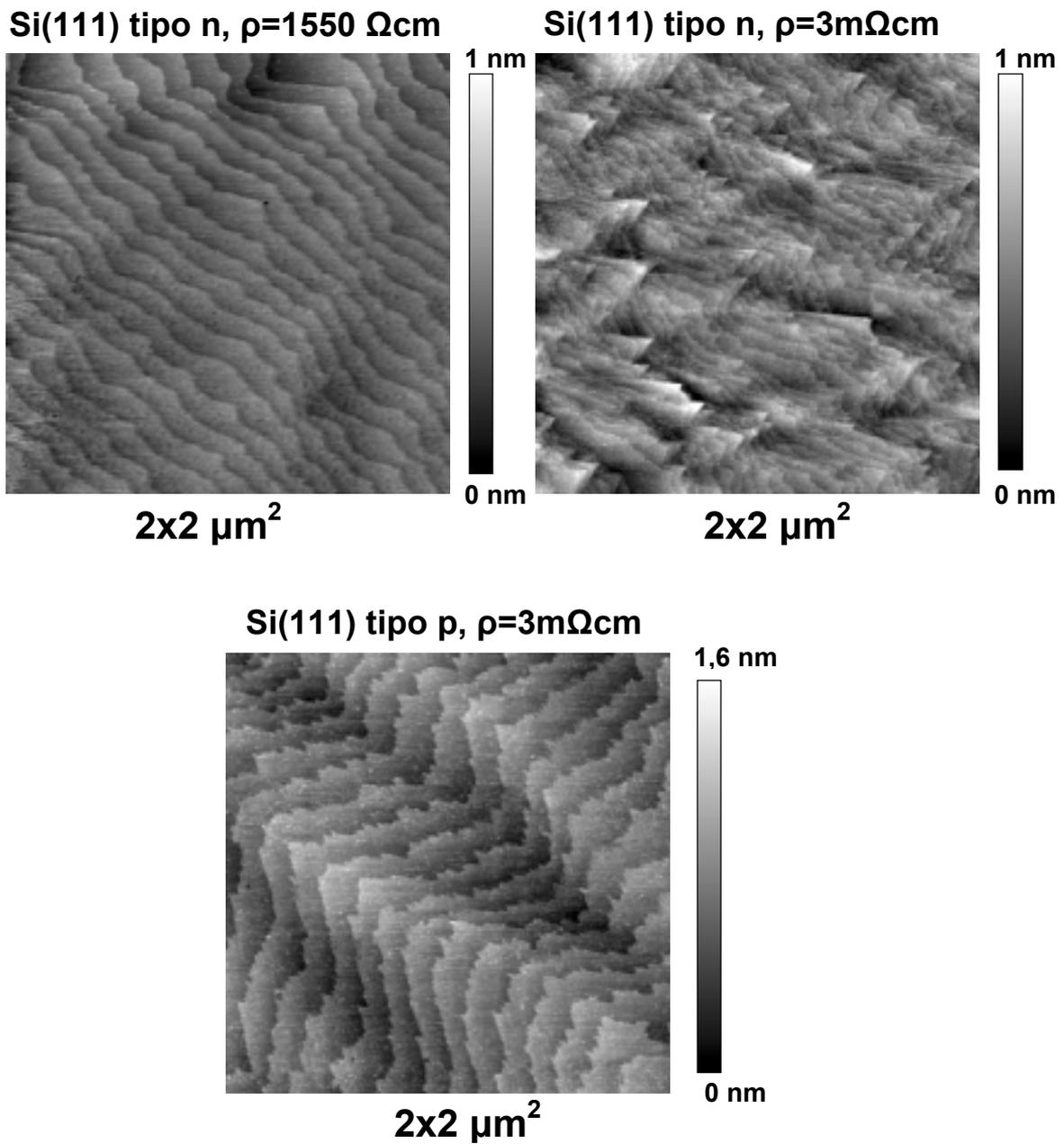


Figura I.3-9: Imagens AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de superfícies H-Si(111) obtidas com o método padrão de preparação a partir de lâminas de silício de diferentes resistividades e dopantes.

I.3.3 - Medidas Eletroquímicas de Silício Si(111) em NH_4F

Foram medidos separadamente o comportamento voltamétrico (curvas $I \times V$) das faces polida (preparada H-Si(111)) e rugosa das lâminas Si(111) em soluções de 40% NH_4F contendo ou não sulfito de amônia. A Figura I.3-10 apresenta voltamogramas típicos medidos em torno do potencial cuja corrente é próxima de zero.

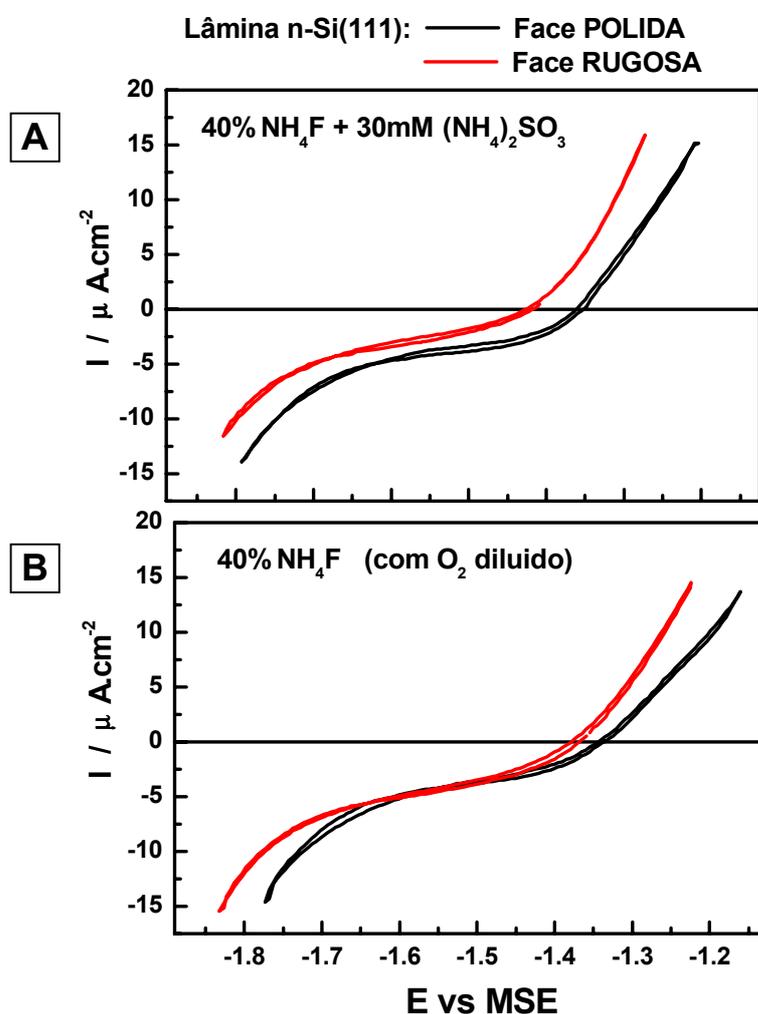


Figura I.3-10: Voltamogramas obtidos em torno de potenciais onde a corrente é próxima de zero, para as superfícies das lâminas de silício (polida e rugosa, separadamente) em 40% NH_4F contendo (A) ou não (B) sulfito de amônia. (Velocidade de varredura: $v=20\text{mVs}^{-1}$.)

As curvas IxV obtidas com a face polida são deslocadas para potenciais mais positivos (à direita do gráfico) em relação às da face rugosa das lâminas de silício. O potencial de circuito aberto (OCP) das superfícies em questão nos diferentes eletrólitos, é determinado pelo valor de potencial para o qual a corrente é igual a zero ($OCP \equiv V(I=0)$) nos voltamogramas medidos. Nota-se que em ambos eletrólitos os valores de OCP para a face polida (OCP_{POLIDA}) das lâminas de silício são mais positivos do que o da face rugosa (OCP_{RUGOSA}). As curvas obtidas em solução de NH_4F com oxigênio diluído estão deslocadas para valores mais positivos de potencial e ligeiramente menos inclinadas do que as obtidas em solução de 40% NH_4F e 30mM $(NH_4)_2SO_3$. Em solução contendo ou não sulfito de amônia respectivamente, OCP_{POLIDA} é -1,36V/MSE e -1,34V/MSE, enquanto que OCP_{RUGOSA} é -1,42V/MSE e -1,38V/MSE. Deste modo, a diferença do potencial onde $I=0$ entre a face polida e a face rugosa ($OCP_{POLIDA} - OCP_{RUGOSA}$) é cerca de 60mV em 40% NH_4F contendo 30mM $(NH_4)_2SO_3$, e reduz para aproximadamente 40mV na ausência de sulfito de amônia na solução.

Na Figura I.3-11 são mostrados voltamogramas típicos para cada uma das faces das lâminas de silício Si(111) em 40% NH_4F (contendo ou não sulfito) obtidos com varreduras em valores de potencial superiores ao mostrado acima. Tais curvas foram obtidas partindo do OCP rumo a potenciais mais negativos, onde a corrente é catódica, e depois retornando a potenciais positivos, onde $I >> 0$ ($V = OCP \rightarrow E < . OCP \rightarrow E >> OCP \rightarrow OCP$).

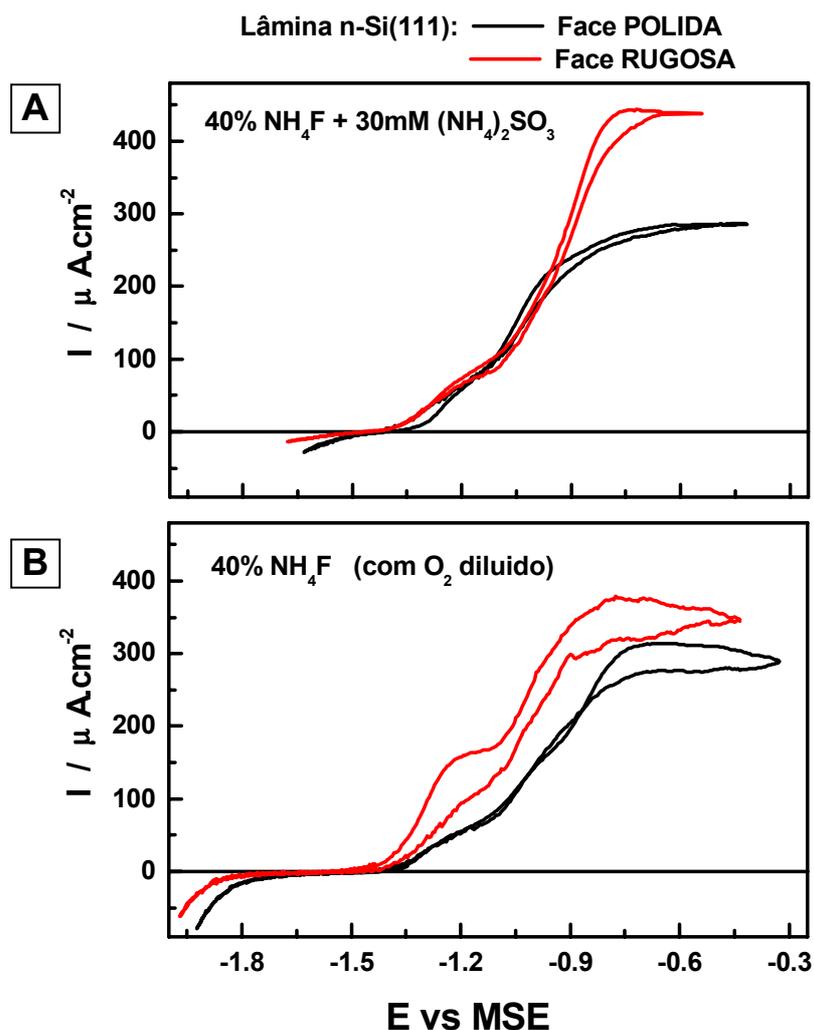


Figura I.3-11: Voltamogramas obtidos em faixa de potencial maior que mostrado na figura I.3-10 ($V = \text{OCP} \rightarrow E < \text{OCP} \rightarrow E \gg \text{OCP} \rightarrow \text{OCP}$) para as superfícies das lâminas de silício (polida e rugosa, separadamente) em 40% NH_4F contendo (A) ou não (B) sulfito de amônia. (Velocidade de varredura: $v=20\text{mVs}^{-1}$.)

Em ambos eletrólitos a corrente anódica cresce rapidamente para potenciais mais positivos que OCP. Para a face rugosa das lâminas de silício, os valores de corrente anódica são maiores e é mais evidente a existência de declínio na intensidade durante o aumento da corrente anódica ("ombro" na curva $I \times V$) antes de atingir um valor de saturação. Devido à formação de bolhas de hidrogênio na superfície das amostras nesta faixa de potencial, ocorre a redução da área efetiva das amostras durante a varredura em potencial. Conseqüentemente, a corrente observada na varredura de volta ao potencial de partida (OCP) apresenta valores inferiores aos observados na varredura rumo ao

máximo de potencial. Tal efeito é mais acentuado na face rugosa das amostras e em solução contendo apenas NH_4F (sem sulfito de amônia). A formação de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho não ocorre sempre da mesma maneira, resultando em pequenas variações nas curvas $\text{I} \times \text{V}$ em experimentos similares.

O comportamento voltamétrico de amostras onde tanto a face polida quanto a rugosa da lâmina $\text{Si}(111)$ entram em contato com a solução de desbaste (amostras idênticas às utilizadas na preparação padrão de superfícies $\text{H-Si}(111)$) se aproxima do comportamento descrito acima para a face rugosa nos diferentes eletrólitos. Entretanto, o potencial de circuito aberto de tais amostras ($\text{OCP}_{2\text{FACES}}$) se encontra em valores intermediários aos de cada uma das faces expostas isoladamente à solução de desbaste. Os potenciais de circuito aberto destas amostras são ligeiramente mais positivos do que o da face rugosa: $\text{OCP}_{2\text{FACES}} = -1,40\text{V}/\text{MSE}$ em $40\%\text{NH}_4\text{F} + 30\text{mM}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ e $\text{OCP}_{2\text{FACES}} = -1,37\text{V}/\text{MSE}$ em $40\%\text{NH}_4\text{F}$ sem adicionar sulfito de amônia.

A estrutura de bandas de energia do silício nos diferentes eletrólitos ($40\%\text{NH}_4\text{F}$ contendo ou não sulfito de amônia) foi analisada a partir de medidas capacitivas. Curvas Mott-Schottky ($\text{C}^{-2} \times \text{V}$) para a superfície $\text{H-Si}(111)$ nas soluções de NH_4F estudadas são apresentadas na Figura I.3- 12.

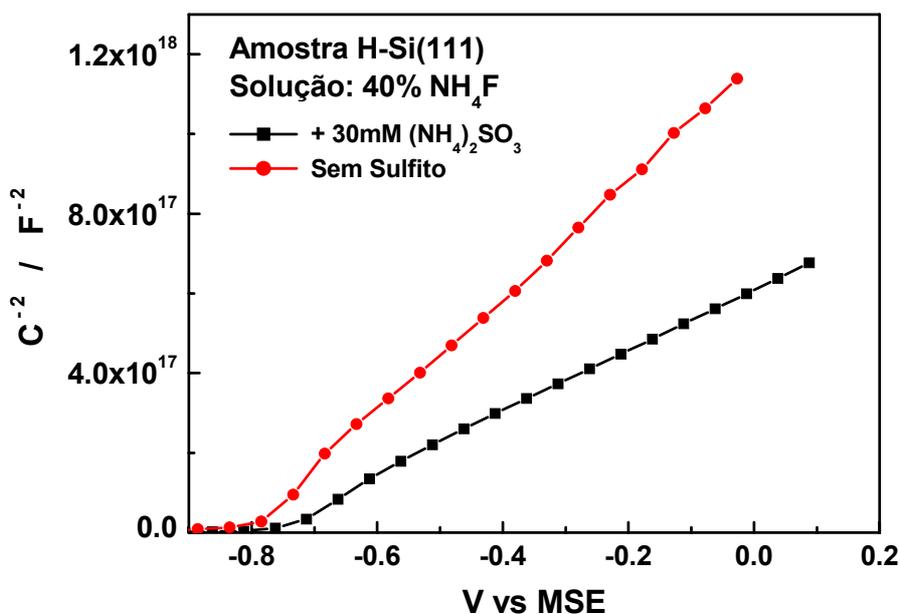


Figura I.3- 12: Curvas Mott-Schottky para a superfície $\text{H-Si}(111)$ em soluções de $40\%\text{NH}_4\text{F}$ contendo ou não sulfito de amônia.

A partir de potenciais mais positivos que $-0,6\text{V/MSE}$ os valores de C^{-2} crescem linearmente com o potencial aplicado à amostra. Para a solução de 40% NH_4F sem sulfato de amônia tal crescimento é mais acentuado que para a solução contendo $30\text{mM}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Porém, os prolongamentos das retas ajustadas à parte linear das curvas Mott-Schottky cruzam o eixo de potencial ($V(C^{-2}=0)$) praticamente no mesmo valor para ambos eletrólitos: $-0,8\text{ V/MSE}$. Deste modo, a partir de medidas Mott-Schottky, não foi possível detectar diferenças no valor para o potencial de banda plana ("*Flat Band Potential*", E_{FB}) da superfície H-Si(111) em função da presença ou não de oxigênio diluído na solução de NH_4F . Nota-se que C^{-2} varia linearmente com o potencial quando a superfície da amostra está polarizada anodicamente de forma acentuada (compare Figuras I.3-11 e I.3-12). Nesta faixa de potencial, ocorre tanto a formação de grande quantidade de bolhas de hidrogênio quanto a dissolução eletroquímica da superfície de silício. Tais fatores podem ser os responsáveis pela difícil reprodutibilidade das medidas Mott-Schottky na superfície H-Si(111) e indistinguibilidade entre os valores de E_{FB} nos diferentes eletrólitos (obtidos a partir de tais medidas).

Por outro lado, a estrutura de bandas de energia do eletrodo de silício também pode ser analisada a partir da medida do valor da capacitância em potenciais que provocam a acumulação de elétrons na banda de condução do silício. Tais medidas $C \times V$ mostraram-se ser mais reprodutíveis que as medidas Mott-Schottky mostradas acima. Na faixa de potencial em que estas foram realizadas, as amostras permanecem a maior parte do tempo polarizadas sob regime de corrente catódica. Deste modo, reduz-se tanto a formação de bolhas de hidrogênio quanto a corrosão das amostras durante a execução de medidas $C \times V$. Nesta faixa de potencial, a capacitância total medida (C_T) é igual à soma de três capacitâncias em série: (1) capacitância provocada pela formação de carga espacial (C_{SC} , resultante do acúmulo de elétrons na banda de condução na superfície do eletrodo), (2) capacitância da superfície passivada por hidrogênio (C_S) e (3) capacitância da dupla camada de Helmholtz (C_H). Deste modo C_T é obtida a partir da solução da seguinte equação:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{\text{SC}}} + \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_H}$$

Em polarização onde ocorre a acumulação de elétrons na superfície do eletrodo semiconductor C_{SC} é dada por [105]:

$$C_{SC} = (q^2 N_D \kappa \epsilon_0 A^2 / 2kT)^{1/2} \exp(-qV_s / 2kT)$$

Conhecendo C_{SC} é possível determinar o valor de potencial de banda plana E_{FB} para o silício nos diferentes eletrólitos. Contudo, C_H também depende da queda de potencial na região de carga espacial e conseqüentemente do valor de E_{FB} . Portanto, a solução da equação acima não é trivial. Deste modo, os dados experimentais foram ajustados manualmente a partir de *insight* (valores razoáveis) nos parâmetros da equação que descreve $C_T(V)$.

Na Figuras I.3-13 são apresentadas curvas $C \times V$ da superfície H-Si(111) em 40% NH_4F contendo ou não 30mM $(NH_4)_2SO_3$ tipicamente obtidas. Os valores da capacitância das amostras aumentam rapidamente de valor entre -1,0V/MSE e -1,3V/MSE. Para potenciais mais negativos, a capacitância tende a aumentar de valor linearmente com o potencial. As curvas obtidas em solução contendo sulfito de amônia estão ligeiramente deslocadas à esquerda (potenciais mais negativos) das obtidas em unicamente 40% NH_4F . Os valores obtidos a partir do ajuste para E_{FB} do silício nos diferentes eletrólitos são respectivamente -0,91V/MSE e -0,89V/MSE para soluções contendo sulfito de amônia ou não. Este ajuste também possibilitou a determinação da diferença de potencial entre o potencial aplicado a amostra e o E_{FB} nos diferentes pontos do gráfico.

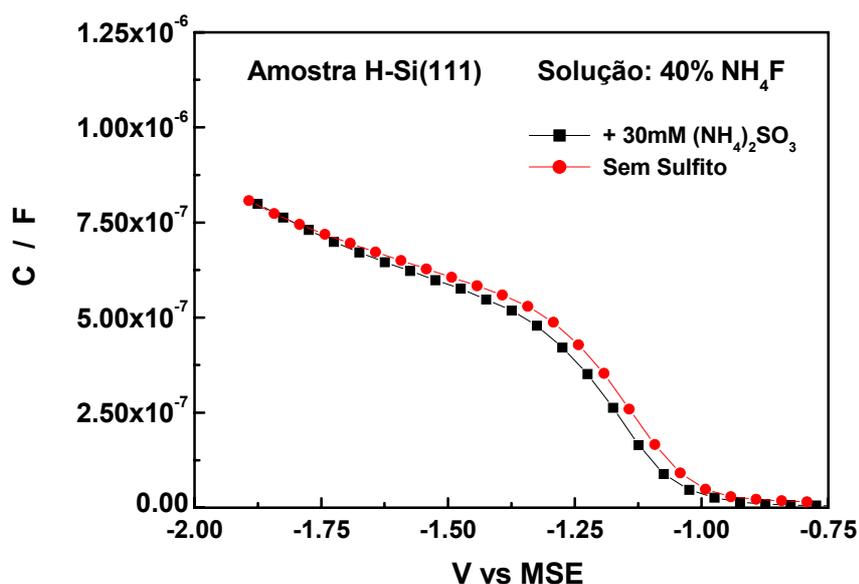


Figura I.3- 13: Curvas $C \times V$ típicas para a superfície H-Si(111) em solução de 40% NH_4F contendo ou não 30mM $(NH_4)_2SO_3$.

I.3.4 - Medida do Desvio da Orientação das Lâminas de Si(111)

Por se tratar de amostras de silício monocristalino, os espectros DRX obtidos durante a determinação do desvio na orientação das lâminas são extremamente bem definidos. Na Figura I.3-14 é mostrado um *espectro rasante* típico utilizado para demarcar ψ_{AMOSTRA} (ver procedimento na seção I.2.5 -2), onde a posição azimutal do pico de difração foi indexada arbitrariamente à difração nos planos [1 1 -1] do silício (valor calculado: $\psi_{\text{Dif.Si}[11-1]} = 104,88^\circ$). Tal posição foi determinada a partir do ajuste de uma função gaussiana aos pontos experimentais. O valor típico de $\approx 0,2^\circ$ da largura à meia altura da gaussiana ($W_{h/2}$) ajustada ao pico de difração demonstra o grau de precisão nas medidas de ψ_{AMOSTRA} .

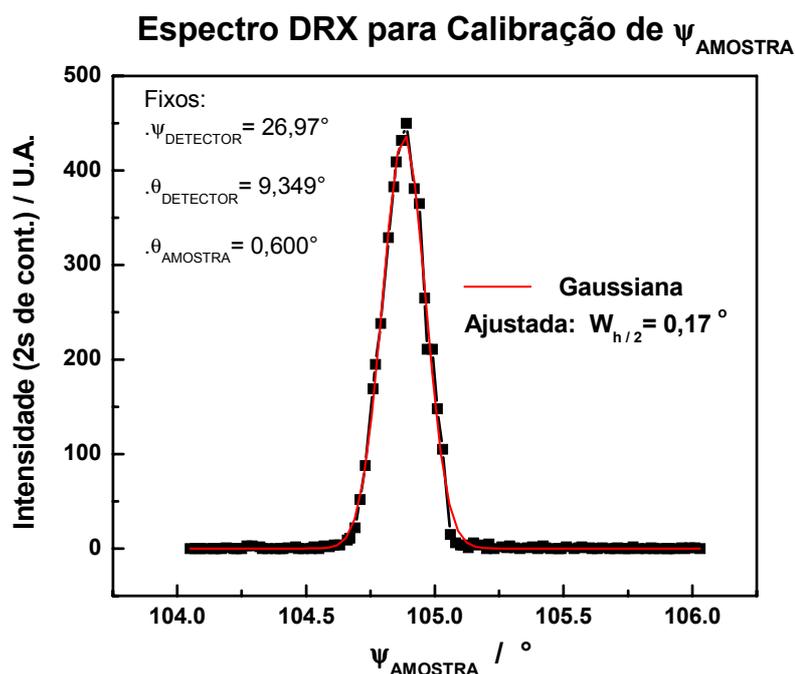


Figura I.3-14: Espectro DRX "rasante" obtido para demarcação do eixo azimutal da amostra (ψ_{AMOSTRA}).

Na Figura I.3-15 são apresentados alguns espectros característicos de *difração perpendicular à superfície* em diferentes valores de ψ_{AMOSTRA} para uma amostra da lâmina padrão Si(111) utilizada. A precisão nas medidas do valor da inclinação das amostras para a difração no plano [111] do silício ($\theta_{\text{Dif Si}[111]}$) é vinte vezes maior do que a do ângulo de precessão (ψ_{AMOSTRA}). As gaussianas ajustadas aos espectros experimentais para a determinação de $\theta_{\text{Dif Si}[111]}$ apresentam larguras típicas a meia altura $\approx 0,01^\circ$.

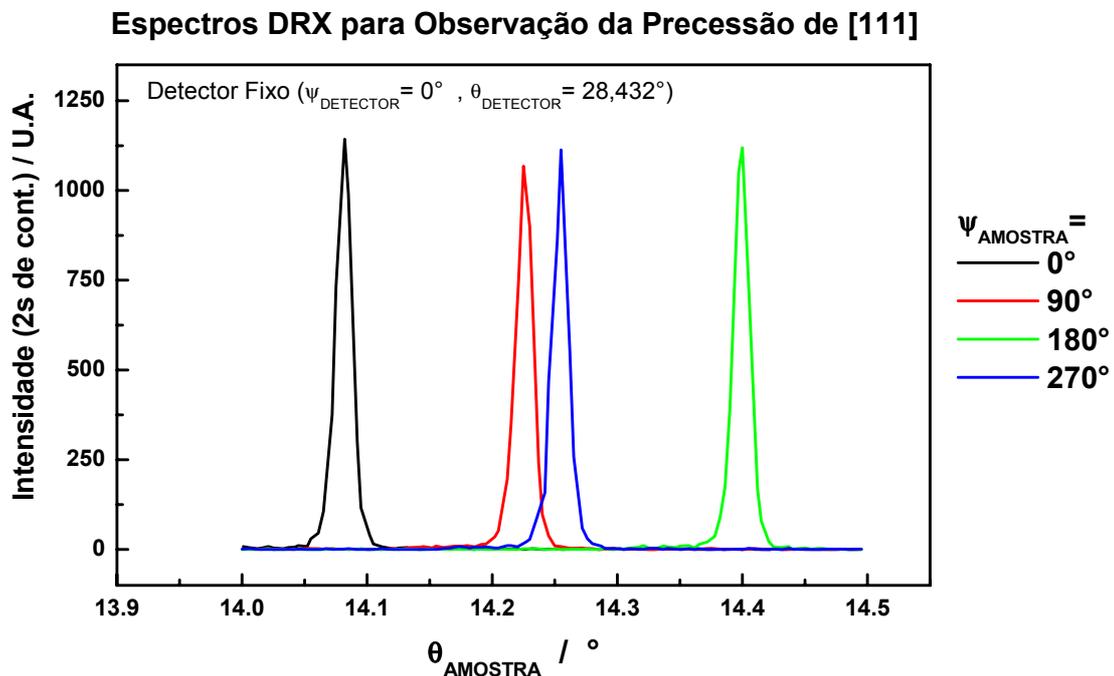


Figura I.3-15: Espectros DRX perpendiculares obtidos em diferentes posições ψ_{AMOSTRA} .

Na Figura I.3-16 são mostrados os valores de $\theta_{\text{Dif Si}[111]}$ obtidos em diferentes posições ψ_{AMOSTRA} e a função co-senoidal ajustada aos mesmos para uma amostra da lâmina padrão Si(111) utilizada. O módulo da amplitude ($|\theta_{\text{mag-Desvio}}|$) da co-senóide ajustada, ou seja, o valor da magnitude do desvio na orientação (ângulo entre a direção normal à superfície e a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$) da lâmina padrão é de $0,178^\circ$ (valor nominal, fornecido pelo fabricante: $\langle 0,2^\circ \rangle$). A direção do desvio da orientação das

lâminas, como foi descrito acima, é definida como o ângulo da projeção de $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ na superfície da amostra. Seu valor é determinado pela fase " $\Psi_{\text{rot-Desvio}}$ " da co-senóide ajustada aos pontos experimentais ($\theta_{\text{Dif Si}[111]} \times \Psi_{\text{AMOSTRA}}$). Deste modo, as lâminas de silício padrão utilizadas na preparação de superfícies H-Si(111) possuem desvio da orientação na direção igual a 2° .

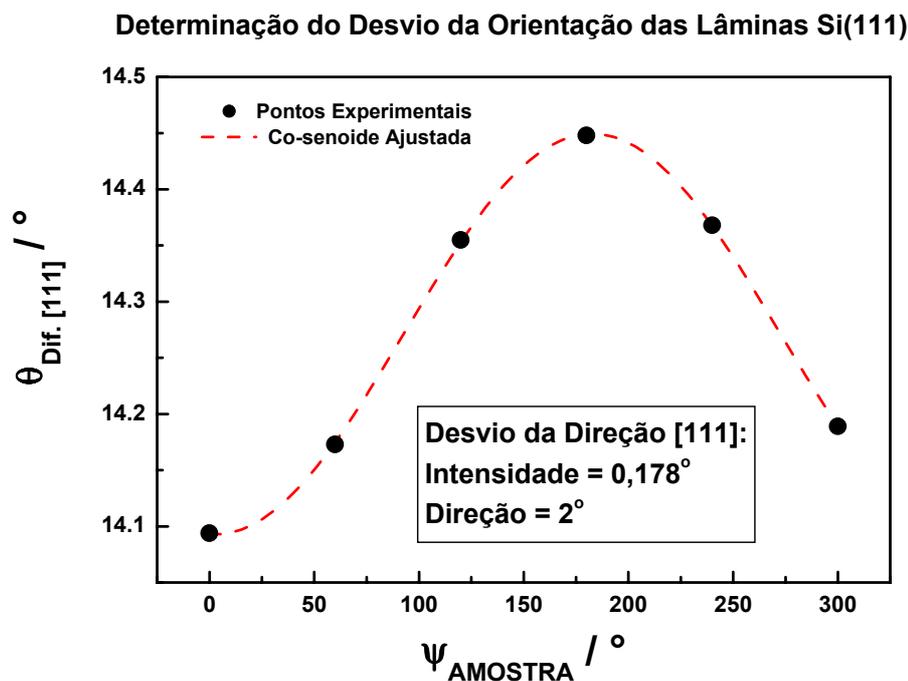


Figura I.3-16: Determinação do desvio na orientação das lâminas Si(111) padrão a partir do ângulo de difração nos planos [111] ($\theta_{\text{Dif Si}[111]}$) em diferentes Ψ_{AMOSTRA} .

O formato da função co-senoidal ajustada aos valores experimentais $\theta_{\text{Dif Si}[111]} \times \Psi_{\text{AMOSTRA}}$ varia de forma específica para lâminas de silício com desvio de orientação da superfície distintos. Na Figura I.3-17 são apresentadas as medidas da precessão de $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ para três lâminas diferentes. As co-senóides ajustadas aos pontos experimentais mostrados nesta figura possuem amplitudes ($\theta_{\text{mag-Desvio}}$) distintas, mas os valores de $\Psi_{\text{rot-Desvio}}$ são praticamente idênticos. Ou seja, tais medidas foram obtidas a partir de lâminas Si(111) com desvios de orientação de diferentes intensidades ($0,2^\circ$, $0,4^\circ$ e 2°), mas na mesma direção ($\Psi_{\text{rot-Desvio}} \approx 0^\circ$).

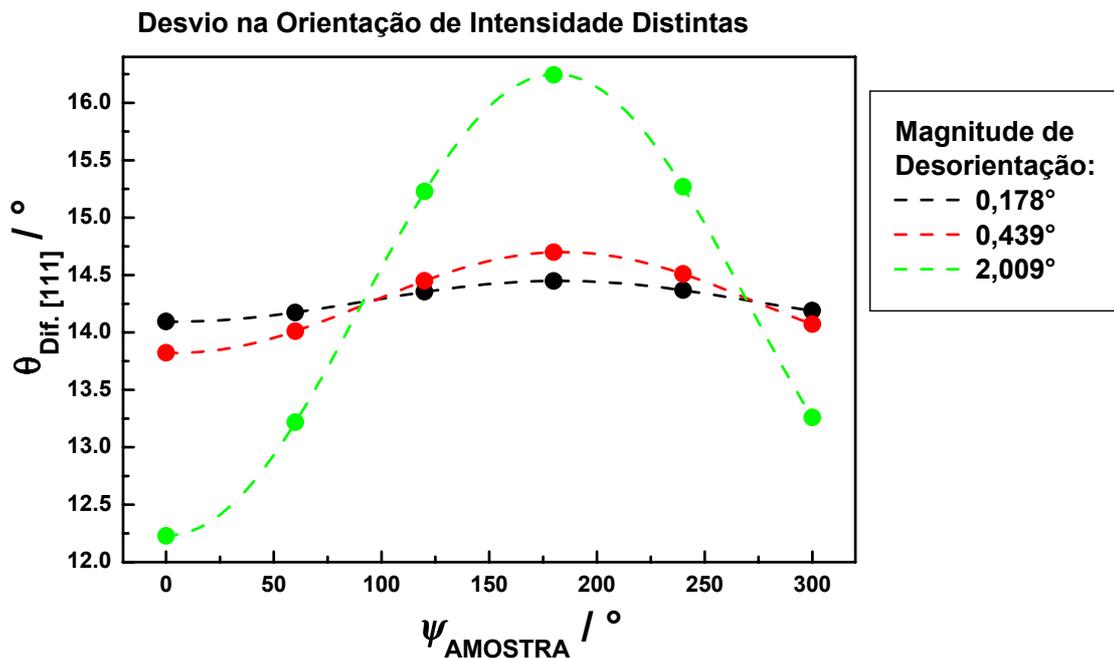


Figura I.3-17: $\theta_{\text{Dif [111]}} \times \psi_{\text{AMOSTRA}}$ para lâminas de silício Si(111) com diferentes valores de intensidades de desorientação ($\theta_{\text{mag-Desvio}} \approx 0,2^\circ$, $0,4^\circ$ e 2°) na mesma direção ($\psi_{\text{rot-Desvio}} \approx 0^\circ$).

Por outro lado, na Figura I.3-18 são apresentadas medidas da precessão de $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ para duas lâminas onde as co-senóides ajustadas às medidas de $\theta_{\text{Dif Si[111]}} \times \psi_{\text{AMOSTRA}}$ apresentam a mesma amplitude, mas estão deslocadas horizontalmente de $\approx 60^\circ$. Portanto, tais lâminas Si(111) possuem desvio na orientação de igual intensidade ($\approx 0,2^\circ$), porém em direções completamente distintas (4° e 58°). É importante lembrar, como foi explicado na seção I.2.5 -2, que co-senóides deslocadas no eixo " ψ_{AMOSTRA} " de valores múltiplos de 120° e/ou simétricos em torno de 60° correspondem a amostras com direções de desvio na orientação cristalograficamente idênticas e/ou simétricas.

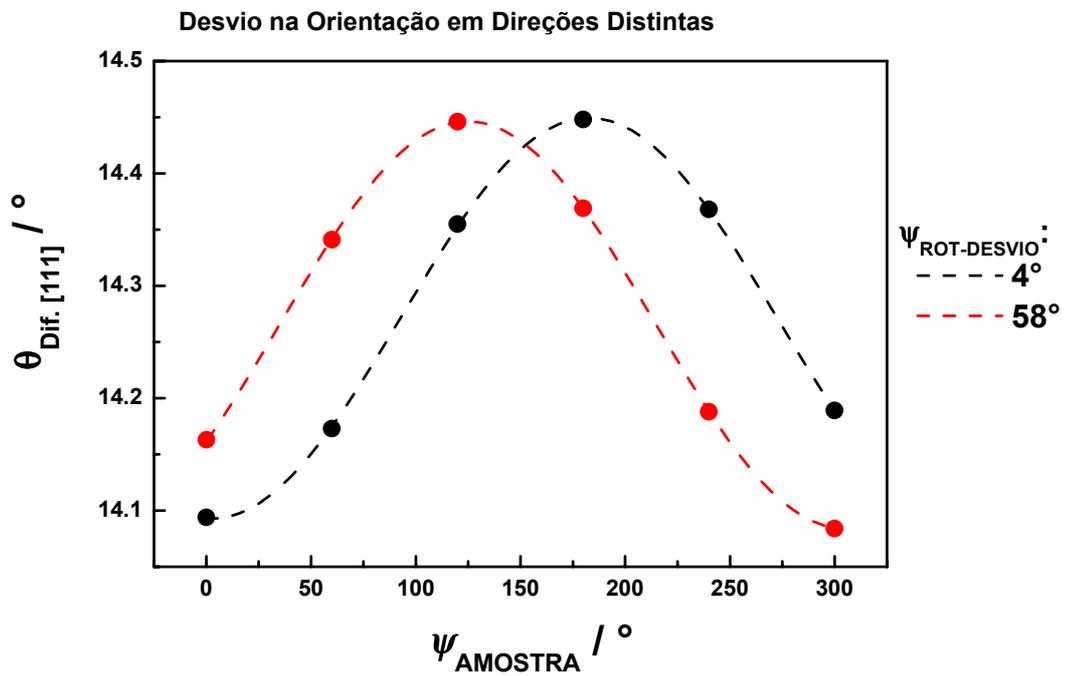


Figura I.3-18: $\theta_{Dif. [111]} \times \psi_{AMOSTRA}$ para lâminas de silício de intensidades de desorientação iguais ($\approx 0,2^\circ$), porém em direções distintas (4° e 58°).

I.3.5 - Topografia das Superfícies H-Si(111) Associada ao Desvio da Orientação das Lâminas de Partida.

As lâminas de silício com diferentes desvios entre a direção normal à superfície e a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ foram submetidas ao método de preparação de superfícies H-Si(111) padrão (limpeza em solução piranha e duas faces da amostra expostas a solução de desbaste de 40% NH_4F + 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$).

Na Figura I.3-19 são mostradas imagens AFM obtidas paralelamente aos degraus de superfícies H-Si(111) preparadas a partir de lâminas de silício com desvio de orientação de diferentes intensidades, porém de mesma direção (Figura I.3-17: $\theta_{\text{mag-Desvio}} \approx 0,2^\circ$, $0,4^\circ$ e 2° ; $\psi_{\text{rot-Desvio}} \approx 0^\circ$). Tanto a dopagem quanto a resistividade de tais lâminas são similares (tipo n, dopadas com fósforo e $\rho \sim 10\Omega\text{cm}$). A superfície H-Si(111) preparada a partir da lâmina com desvio de intensidade de $\approx 0,2^\circ$ apresenta cerca de 10 degraus monoatômicos em $1\mu\text{m}^2$. Para as superfícies obtidas a partir de lâminas com $\approx 0,4^\circ$ de desvio de desorientação apresentam o dobro de densidade de terraços monoatômicos ($21/\mu\text{m}^2$). Em imagens de $1\mu\text{m}^2$ de superfícies preparadas a partir de lâminas com 2° de desvio de orientação, é difícil determinar a quantidade de terraços e degraus. Para estas superfícies foi necessário obter imagens cem vezes menores ($0,1 \times 0,1\mu\text{m}^2$) para observar a mesma quantidade de terraços que em imagens de $1\mu\text{m}^2$ de superfícies preparadas a partir de lâminas com desvio de $0,2^\circ$ na orientação. Entretanto, imagens de $\sim 10^{-2}\mu\text{m}^2$ com boa resolução são mais difíceis de serem obtidas, pois dependem fortemente da qualidade da ponta AFM utilizada. Além disso, imagens dessa magnitude sofrem deformações muito mais significativas decorrentes do deslocamento da amostra (deriva) durante o processo de aquisição.

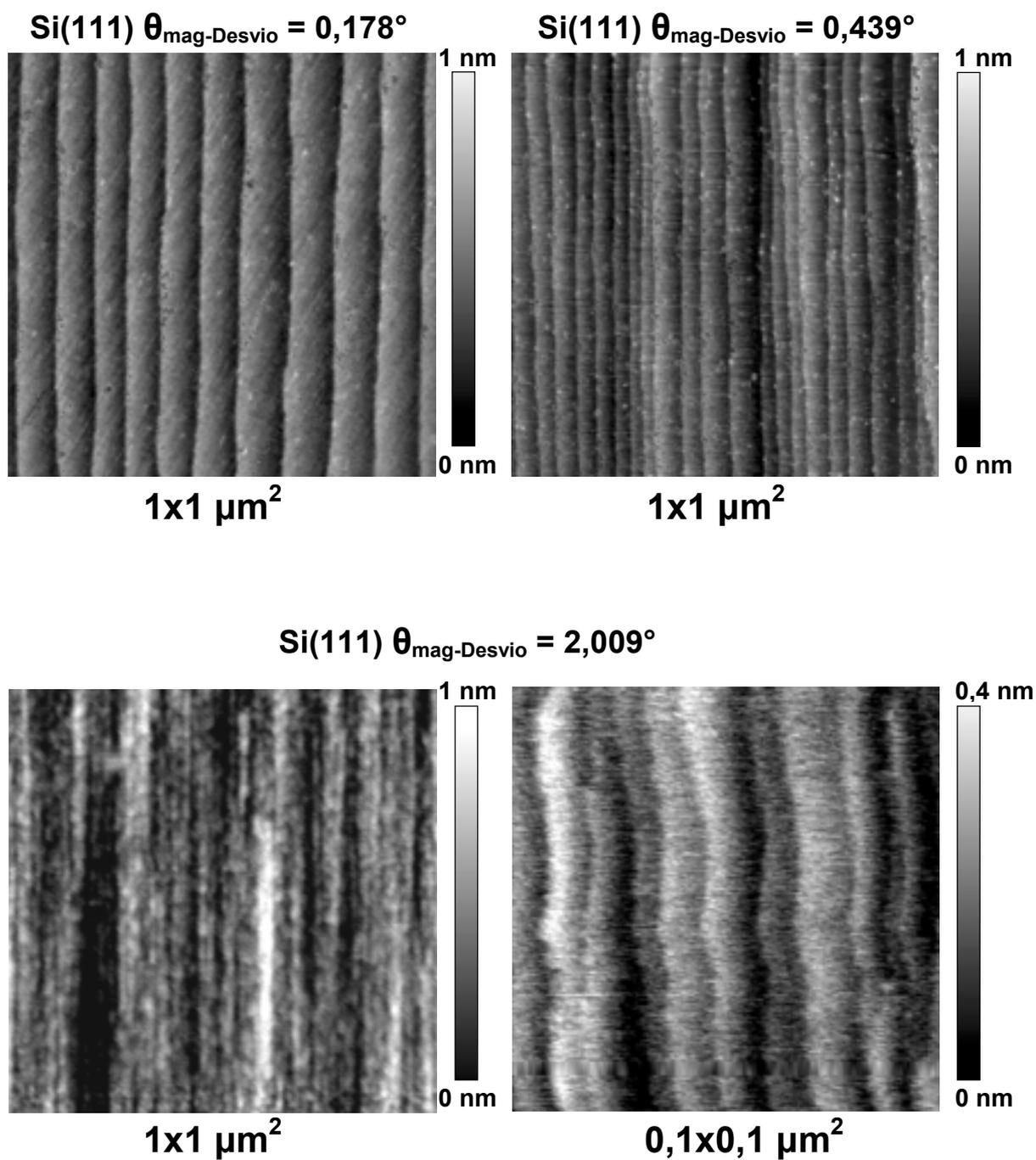


Figura I.3-19: Imagens AFM de superfícies H-Si(111) obtidas com o método de preparação padrão a partir de lâminas de silício com desvio de desorientação de intensidades diferentes ($\theta_{\text{mag-Desvio}} \approx 0,2^\circ$, $0,4^\circ$ e 2°) na mesma direção ($\psi_{\text{rot-Desvio}} \approx 0^\circ$).

Portanto, pode-se concluir que a densidade de terraços e degraus monoatômicos observados nas superfícies preparadas H-Si(111) é diretamente proporcional à intensidade do desvio de orientação das lâminas de partida. Por outro lado, a topografia da borda dos degraus monoatômicos observados é praticamente a mesma para todas as superfícies apresentadas na Figura I.3-19. Independentemente da intensidade do desvio da orientação das lâminas utilizadas, os degraus monoatômicos observados são retilíneos e paralelos entre si.

As superfícies H-Si(111) mostradas nas Figuras I.3-19 e I.3-5 foram obtidas a partir de lâminas de silício com direções do desvio de orientação em valores próximos a 0° . Na Figura I.3-20 são apresentadas imagens AFM de superfícies H-Si(111) preparadas a partir de lâminas com desvio da orientação em direções distintas ($\Psi_{\text{rot-Desvio}} = 12^\circ$ a 55°). Como as intensidades dos desvios da orientação ($\theta_{\text{mag-Desvio}}$) das lâminas de partida são próximas a $0,2^\circ$, as imagens AFM de mesma magnitude das superfícies H-Si(111) (Figura I.3-20) apresentam quantidades semelhantes de terraços monoatômicos. Por outro lado, a morfologia dos degraus monoatômicos observados é extremamente distinta. Para superfícies obtidas a partir de lâminas com desvio de orientação na direção de 12° não são mais observados degraus monoatômicos paralelos entre si. Nesta superfície, os degraus são retilíneos por uma extensão reduzida e observa-se a sobreposição de alguns terraços monoatômicos. Tal sobreposição dos planos monoatômicos se torna ainda mais acentuada ao utilizar lâminas de silício com desvio de orientação na direção de 26° . Superfícies H-Si preparadas a partir de tais lâminas possuem degraus monoatômicos totalmente irregulares. Nesta superfície não são observadas, mesmo de curta extensão, regiões onde os degraus monoatômicos são retilíneos. Por outro lado, para superfícies H-Si(111) obtidas a partir de lâminas com desvio de orientação na direção de 47° retorna-se a um padrão regular de disposição de terraços monoatômicos. Não são mais observados planos sobrepostos e os degraus são bem mais regulares. Entretanto as bordas dos terraços de tais superfícies, apesar de mostrarem uma tendência de paralelismo entre si, apresentam ondulações em escala micrométrica.

Todas as superfícies descritas acima foram obtidas a partir de lâminas Si(111), tipo n e resistividades próximas a 10Ωcm. Porém, a superfície H-Si(111) mostrada à direita na parte inferior da Figura I.3-20 foi preparada a partir de lâmina de silício tipo p e resistividade de 3mΩcm. Contudo, tal lâmina era a única disponível com desvio da orientação em direção próxima ao extremo do valores possíveis de " $\Psi_{\text{rot-Desvio}}$ " ($\sim 60^\circ$), ou seja praticamente oposta à direção do desvio da lâmina "padrão" ($\approx 0^\circ$). A superfície H-Si(111) preparada a partir de lâmina com desvio da orientação na direção de 55° apresenta um padrão extremamente regular de disposição de terraços monoatômicos. Apesar de irregulares em escala nanoscópica, o formato das bordas dos degraus monoatômicos de tais superfícies apresenta "zigzagues" regulares em escala micrométrica, e em fase em todos os terraços.

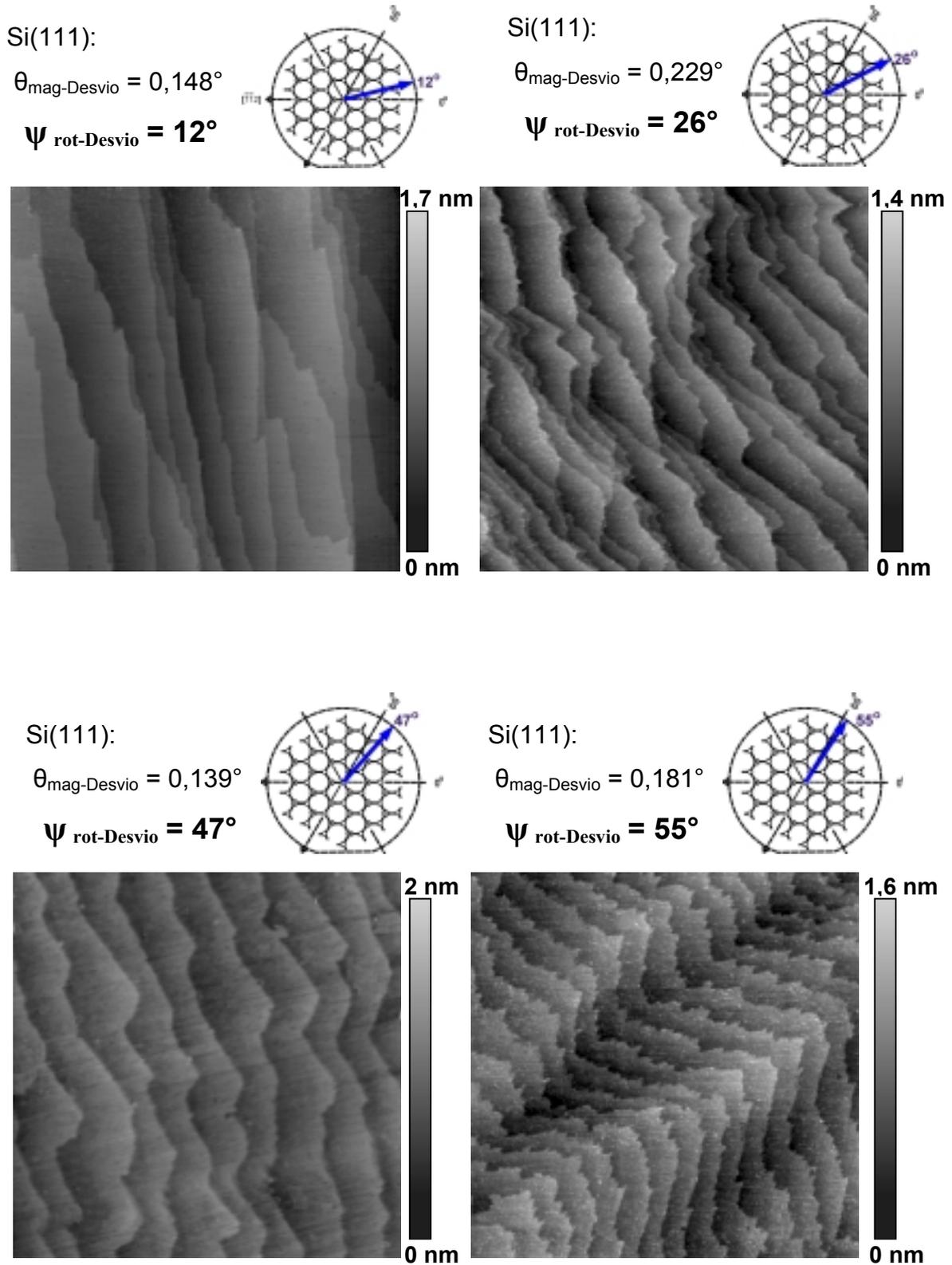


Figura I.3-20: Imagens AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de superfícies H-Si(111) obtidas com o método de preparação padrão a partir de lâminas de silício com desvio de orientação com intensidades semelhantes ($\approx 0,2^\circ$), porém em direções distintas (12° , 26° , 47° e 55°).

I.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

I.4.1 - Papel da Face Rugosa da Lâmina de Silício na Preparação de Superfícies H-Si(111)

Os resultados apresentados no capítulo anterior mostraram que é fundamental a presença de ambas as faces da lâmina de silício (rugosa e polida) em contato com a solução de 40% NH_4F e 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ durante o desbaste para obter superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos livres de defeitos. As faces da amostra se comportam de modo diferenciado durante o procedimento de desbaste do silício. Como será demonstrado a seguir, a presença da face rugosa da amostra induz polarização catódica à superfície de interesse (polida) o que interrompe a via eletroquímica de desbaste nesta face. A existência exclusiva de desbaste químico do silício da superfície polida levaria a revelação dos terraços monoatômicos da mesma.

O comportamento voltamétrico do silício na solução de desbaste padrão (40% NH_4F + 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) pode ser descrito a partir da soma de dois processos eletroquímicos distintos (Figura I.4-1). A corrente catódica ($I < 0$) medida nos voltamogramas estaria associada à evolução eletroquímica de hidrogênio (EEH) e a corrente anódica à dissolução eletroquímica do silício (DES). No potencial de circuito aberto ($\text{OCP} \equiv V(I=0)$) as reações EEH e DES entram em equilíbrio dinâmico, ou seja, coexistem, mas se contrapõem igualmente fazendo a corrente total do circuito igualar-se a zero.

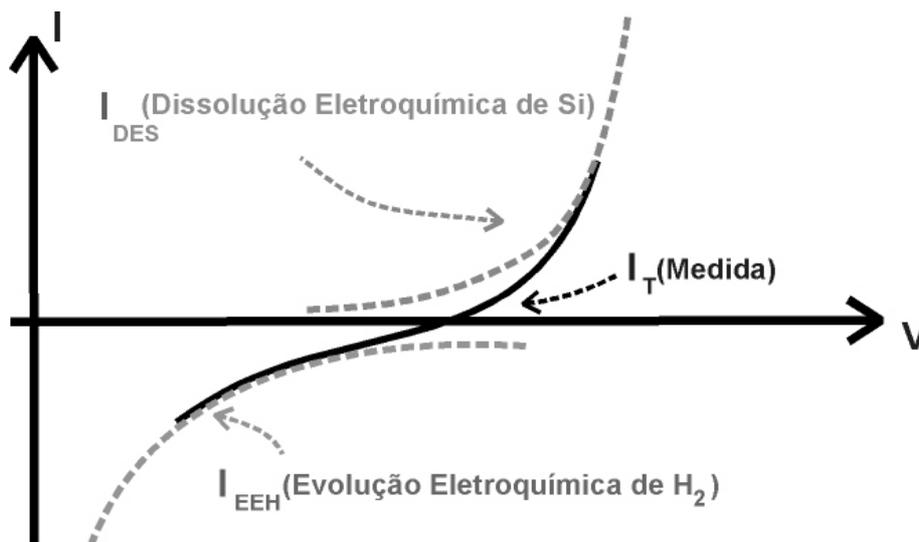


Figura I.4-1: Modelo para o comportamento voltamétrico do silício em solução de 40% NH_4F e 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Na solução de desbaste, devido ao pH básico ($\text{pH}=8$), existe pouco hidrogênio livre e a evolução eletroquímica do mesmo é resultante da quebra de moléculas de água. Deste modo, a EEH não é limitada por difusão e sim pela taxa de reação. Assim sendo, a corrente catódica cresce de forma exponencial para potenciais mais negativos sem apresentar patamar de saturação. De forma similar, em potenciais próximos ao equilíbrio ($E \geq \text{OCP}$), a dissolução eletroquímica do silício é limitada pela taxa de reação. Porém, em potenciais largamente positivos ($E \gg \text{OCP}$), a DES passa a ser limitada pela difusão de íons OH^- do volume da solução para a superfície do eletrodo. Tal comportamento se reflete diretamente nos valores de corrente anódica medidos nos voltamogramas. Próximo a OCP, a corrente anódica cresce de forma exponencial com o potencial aplicado ao eletrodo, e satura para valores intensos de potencial (ver voltamogramas obtidos para potenciais distantes de OCP).

Em torno do OCP, o formato das curvas $I \times V$ obtidas para cada uma das faces da lâmina de silício em solução de 40% NH_4F contendo sulfito são praticamente idênticas (seção I.3.3: Figura I.3-10). Entretanto, a curva voltamétrica para a face rugosa da lâmina de silício está deslocada para potenciais à esquerda dos potenciais medidos para a face polida. Conseqüentemente, o valor do OCP da superfície polida é cerca de 70mV mais positivo que o da face rugosa nesta solução. Como não há diferença de composição

entre as duas faces da lâmina (ambas são compostas por Si), pode-se concluir que, simplesmente devido à maior rugosidade, a face rugosa das lâminas de silício é eletroquimicamente mais oxidável (corrosível) que a face polida em 40% NH_4F + 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Por outro lado, como foi mostrado no capítulo anterior, durante a preparação padrão de superfícies H-Si(111), amostra fica em potencial intermediário ao valor do OCP de cada uma das faces expostas isoladamente à solução. Quando as duas faces da lâmina estão em contato com a solução de desbaste: $\text{OCP}_{-2\text{FACES}} = -1,40\text{V}/\text{MSE}$. Neste potencial, as faces polida e rugosa da amostra se comportam de forma diferenciada (Figura I.2- 2). A superfície polida da amostra se encontra em potencial mais negativo do que apresentaria caso estivesse exposta isoladamente à solução de desbaste, ou seja, polarizada catodicamente de aproximadamente 40mV. Analogamente, durante o preparo padrão, a face rugosa da amostra fica em potencial cerca de 20mV mais positivo (anódico) do que se estivesse exposta exclusivamente à solução de desbaste.

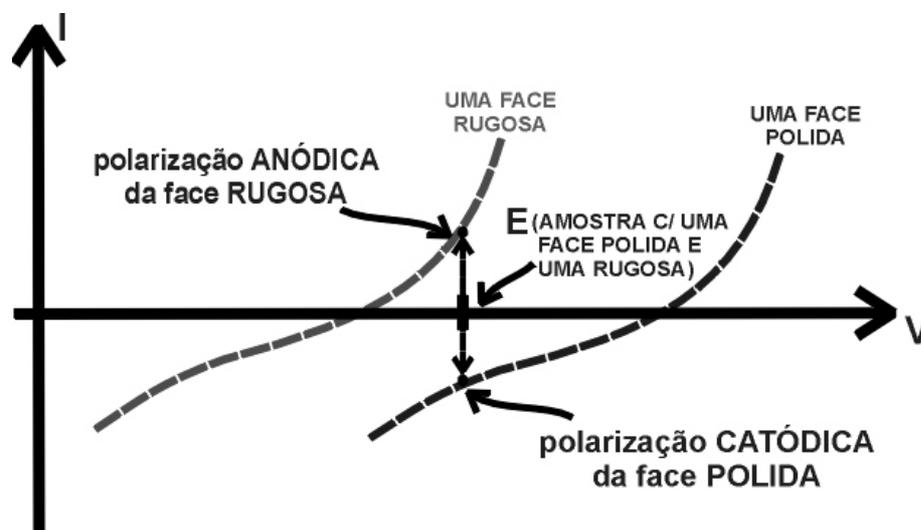


Figura I.4-2: Modelo para o comportamento eletroquímico das superfícies polida e rugosa da amostra de silício durante o desbaste em solução de 40% NH_4F e 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Devido à polarização catódica da face polida da amostra durante o procedimento de desbaste padrão, nesta superfície não ocorre a dissolução eletroquímica do silício. Segundo as medidas capacitivas, no potencial de $-1,40\text{V/MSE}$ (potencial da amostra durante a preparação padrão) na face polida da lâmina de silício estaria ocorrendo a acumulação de elétrons, pois o potencial de banda plana é superior a este valor ($E_{\text{FB}} \sim -0,9\text{V/MSE}$). Deste modo, na face polida da amostra durante o desbaste padrão, a injeção de elétrons na banda de condução do silício fica inviável, interrompendo a rota eletroquímica de desbaste nesta face. Ao expor simultaneamente as duas faces da lâmina à solução de desbaste, ocorre exclusivamente a corrosão química do silício da superfície polida da amostra. Segundo o modelo proposto para o desbaste de silício (descrito detalhadamente na introdução), a rota eletroquímica de corrosão é isotrópica (sem sítios preferenciais) enquanto a rota puramente química ocorre de maneira anisotrópica (preferencialmente na borda de terraços). Sendo assim, o bloqueio do mecanismo eletroquímico de desbaste e a presença de corrosão puramente química do silício na face polida da amostra levam à revelação de terraços monoatômicos desta e impede a formação de defeitos na superfície dos mesmos. Por outro lado, durante o preparo padrão a face rugosa da amostra fica polarizada anodicamente, e conseqüentemente sofre corrosão acelerada a partir da dissolução eletroquímica do silício. Portanto a face rugosa da amostra age como um anodo de sacrifício durante a preparação padrão, pois é a sua presença que induz a polarização catódica à superfície de interesse (polida). Indiretamente, a face rugosa da lâmina protege catodicamente a face polida da DES, permitindo a obtenção de superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos livres de defeitos.

Utilizando a célula eletroquímica para expor exclusivamente a face polida da lâmina à solução de NH_4F ainda ocorre o desbaste químico do silício. Porém, a ausência da face rugosa provoca o desaparecimento da "proteção catódica" da superfície de interesse. Neste arranjo, durante o desbaste, a face polida fica em potencial onde coexistem em equilíbrio dinâmico EEH e DES. Deste modo, o silício é removido da superfície da amostra tanto pela via puramente química (anisotrópica) quanto pela via eletroquímica (isotrópica). Logo, as superfícies H-Si(111) preparadas expondo unicamente a face polida da lâmina de silício à solução de desbaste apresentam grande quantidade de pites. São observados terraços monoatômicos, mas a superfície dos mesmos apresenta muitos

defeitos (ver Figura I.3-8). No outro método utilizado para excluir a participação da face rugosa da lâmina de silício do processo de desbaste (amostra apoiada na tensão superficial da solução) as arestas da amostra entram em contato com a solução. Os cantos da amostra, mais rugosos e conseqüentemente mais oxidáveis ($OCP_{(Cantos)} < OCP_{(Face\ Polida)}$), agiriam também como anodo de sacrifício. Entretanto, a área das arestas em contato com a solução é bem menor que a área da superfície polida da amostra. Deste modo, o potencial da amostra neste arranjo experimental deve ser apenas ligeiramente mais negativo que para a face polida exposta exclusivamente a solução de desbaste. Sendo assim, a proteção catódica à face polida da amostra devido à presença em conjunto (somente) das arestas é insuficiente para bloquear totalmente a dissolução eletroquímica do silício na superfície de interesse. Conseqüentemente, utilizando este método obtém-se superfícies H-Si(111) semelhantes às obtidas com a exposição exclusiva da face polida à solução de NH_4F , porém os terraços monoatômicos observados apresentam uma quantidade ligeiramente menor de defeitos e um padrão mais definido de pites (ver Figura I.3-7).

Como foi descrito na introdução, em soluções aquosas, para cada átomo de silício removido da superfície da lâmina por dissolução tanto eletroquímica quanto puramente química forma-se uma molécula de gás hidrogênio. Na observação macroscópica da preparação padrão de superfícies H-Si(111) (ambas faces da lâmina de silício expostas a solução de $40\%NH_4F + 30mM$ de $(NH_4)_2SO_3$) a quantidade de bolhas de hidrogênio formadas na face rugosa é evidentemente maior do que na face polida da amostra. Como foi descrito acima, a taxa de desbaste de silício na face rugosa da lâmina é bem mais acentuada do que na face polida. A grande quantidade de gás hidrogênio produzida na face rugosa seria decorrente do fato desta superfície ser mais corrosível (E_{EQ} menor) e também por estar anodicamente polarizada (ocorrendo DES) durante a preparação padrão de superfícies H-Si(111). O mesmo processo estaria ocorrendo nas arestas da amostra, tanto na preparação padrão quanto no método em que a amostra flutua sobre a solução de desbaste. Por outro lado, as bolhas de gás observadas na face polida da amostra durante a preparação padrão seriam provenientes da evolução eletroquímica de hidrogênio e da dissolução puramente química do silício. Ao expor isoladamente a superfície polida à solução de desbaste, diminui a quantidade de bolhas formadas nesta face em relação às observadas durante a preparação padrão. A quantidade de hidrogênio

produzido a partir da dissolução eletroquímica do silício na face polida, ao expô-la isoladamente, não compensaria a redução da taxa de gás produzida por EEH (devido à ausência de polarização catódica desta superfície neste caso). Analogamente, ao expor exclusivamente a superfície rugosa, ou as arestas da amostra, à solução de NH_4F , provavelmente seriam observadas menos bolhas de gás nestas superfícies do que durante a preparação padrão. O desaparecimento da polarização anódica destas superfícies ao expô-las isoladamente, provocaria redução da quantidade de hidrogênio produzido a partir da DES.

I.4.2 - Efeito da Presença de Oxigênio Diluído na Solução de Desbaste

Utilizando solução de 40% NH_4F contendo oxigênio diluído (sem adicionar 30mM de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$), não foram notadas diferenças macroscópicas na quantidade de bolhas de gás produzidas durante o desbaste de amostras de silício em todos os arranjos experimentais citados acima em relação à utilização da solução padrão (40% NH_4F + 30mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$). Entretanto, os ensaios de microscopia de força atômica mostram que a morfologia das superfícies H-Si(111) preparadas a partir da exposição simultânea das faces polida e rugosa à solução de desbaste contendo oxigênio diluído (40% NH_4F sem sulfito) apresenta defeitos não observados na preparação padrão (utilizando: NH_4F + sulfito). A presença de oxigênio diluído na solução de desbaste seria responsável pelo surgimento de pites nos terraços monoatômicos da superfície H-Si(111).

O potencial padrão da redução eletroquímica de O_2 para o íon superóxido $\text{O}_2^- \cdot$ é 0,32V/MSE (-0,33V/NHE) [79, 89]. Contudo, o potencial medido para as faces da lâmina de silício na solução contendo oxigênio diluído é cerca de 1V mais negativo que este valor. Portanto, pode-se esperar que ocorra a redução eletroquímica do oxigênio diluído da solução na superfície do silício durante o procedimento de desbaste. Deste modo, o comportamento voltamétrico do silício em solução de 40% NH_4F contendo oxigênio diluído seria descrito pela soma de três processos eletroquímicos distintos. Em

potenciais próximos ao OCP, como está esquematizado na Figura I.4-3, além da dissolução eletroquímica do silício (DES) e da evolução eletroquímica de hidrogênio (EEH), estaria ocorrendo a redução eletroquímica de oxigênio (REO) (Figura I.4-3). A intensidade da corrente catódica associada à formação de superóxidos $O_2^- \cdot$ é proporcional à concentração de O_2 diluído na solução. Próximo ao OCP, para a superfície de silício, é sensato supor que a REO se encontre em regime de controle difusivo. Ou seja, nas vizinhanças de OCP a corrente catódica associada a este processo apresenta valor constante, limitado pela difusão do O_2 para a superfície da amostra. Adicionalmente, conforme será discutido a seguir pode-se esperar que a presença de oxigênio na solução estimularia indiretamente o desgaste eletroquímico do silício, deste modo provocando o aumento da intensidade da corrente associada a este processo (DES).

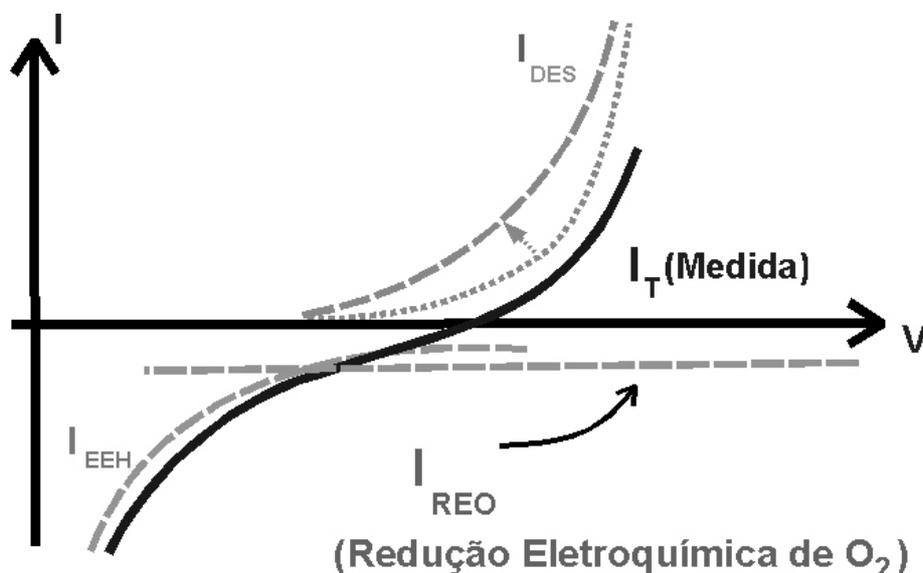


Figura I.4-3: Modelo para o comportamento voltamétrico do silício em solução de 40% NH_4F contendo oxigênio diluído.

A redução eletroquímica do oxigênio diluído da solução de desgaste provocaria o deslocamento do potencial em que a corrente total no circuito iguala-se a zero para valores mais positivos que os observados em solução contendo sulfito (sem O_2 diluído, sem REO). Deste modo, os valores de OCP para as superfícies das amostras de silício são mais positivos que os respectivos valores medidos em solução sem oxigênio diluído. Durante o desgaste com ambas as faces (polida e rugosa) em contato com a solução de

40%NH₄F contendo O₂ diluído, o OCP da amostra é -1,37V/MSE, ou seja, 30mV mais positivo que da mesma amostra na solução padrão (40%NH₄F + 30mM de (NH₄)₂SO₃). Contudo, o OCP da superfície polida exposta isoladamente à solução com O₂ diluído também se desloca para -1,34V/MSE. Conseqüentemente, a face polida das amostras padrão (duas faces: polida e rugosa) continua polarizada catodicamente em 40%NH₄F contendo oxigênio diluído. Porém, a intensidade desta polarização é cerca de 20mV, ou seja, 10mV menor do que em 40%NH₄F com sulfito. Adicionalmente, as medidas capacitivas mostram que o valor de E_{FB} é praticamente o mesmo na presença ou não de oxigênio diluído na solução de desbaste. Como o OCP da amostra desloca-se para valores mais positivos, pode-se concluir que também diminui a acumulação de elétrons na superfície de interesse durante o desbaste em 40%NH₄F contendo oxigênio diluído.

A redução da magnitude da polarização catódica da superfície de interesse durante o desbaste em 40%NH₄F contendo oxigênio diluído seria uma primeira explicação para o surgimento de defeitos na superfície dos terraços monoatômicos das superfícies H-Si(111). O potencial em que a face polida da amostra se encontra nesta solução não seria catódico o suficiente para bloquear totalmente a rota eletroquímica de desbaste do silício nesta superfície. Existindo DES, ocorreria o desbaste isotrópico do silício da superfície de interesse. Por conseqüência, durante o desbaste em 40%NH₄F contendo oxigênio diluído, constantemente seriam formados defeitos nos terraços monoatômicos revelados pela dissolução puramente química do silício na superfície polida das amostras. Deste modo, as superfícies obtidas a partir da exposição simultânea das faces polida e rugosa da lâmina de silício à solução de 40%NH₄F contendo O₂ diluído apresentam terraços monoatômicos bem definidos, porém, observam-se defeitos de diversos tamanhos nos mesmos.

Além da diminuição da intensidade da "proteção catódica" à superfície de interesse, Chidsey et all [79, 89] propõem um outro mecanismo para o surgimento de defeitos na superfície dos terraços monoatômicos H-Si(111) devido a presença de oxigênio diluído na solução de desbaste. Segundo seu modelo, após a REO, o superóxido O₂^{-•} pode remover átomos de hidrogênio ligados ao silício da superfície dos terraços monoatômicos a partir da seguinte reação:

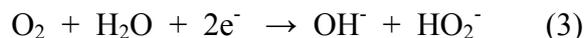


O radical $\bullet\text{Si}\equiv$ remanescente na superfície reage com uma molécula de água de forma análoga à segunda etapa da rota eletroquímica de dissolução:



Deste modo, conforme suposto acima, ocorreria um aumento da corrente associada ao processo eletroquímico de dissolução de silício devido a presença de O_2 na solução. Como descrito na introdução, após a formação da ligação $\text{HO-Si}\equiv$ altamente polarizada, o átomo de silício é removido a partir do ataque às ligações traseiras do mesmo. Sendo o primeiro passo para a remoção do silício (reação (1)) isotrópico, este processo seria responsável pelo surgimento de defeitos na superfície dos terraços monoatômicos das superfícies $\text{H-Si}(111)$ preparadas a partir de solução de $40\%\text{NH}_4\text{F}$ contendo oxigênio diluído.

Por outro lado, Allongue et [56] propõem uma outra origem para os defeitos observados nos terraços monoatômicos das superfícies obtidas utilizando como solução de desbaste $40\%\text{NH}_4\text{F}$ com O_2 diluído. Além da formação de superóxidos $\text{O}_2^- \bullet$, a redução eletroquímica de oxigênio pode ocorrer da seguinte maneira:



Os íons OH^- produzidos por esta reação provocariam o aumento do valor do pH da solução de desbaste na região próxima à superfície da amostra. A dissolução do silício da superfície dos terraços monoatômicos ocorreria devido à maior quantidade de ligações O-Si formadas. Em soluções de pH excessivamente básicos (>10), mesmo na ausência de oxigênio diluído [91], a velocidade de dissolução do silício da borda dos terraços monoatômicos não é suficientemente superior à da superfície dos mesmos para evitar o surgimento de defeitos nos terraços monoatômicos. Portanto, a redução eletroquímica do oxigênio diluído da solução de desbaste não agiria diretamente sobre as ligações H-Si , mas induziria a formação de defeitos na superfície dos terraços monoatômicos a partir do aumento local do pH.

I.4.3 - Topografia das Superfícies H-Si(111) Associada ao Desvio da Orientação das Lâminas de Partida

No capítulo anterior ficou claro que a diferença entre a direção cristalográfica <111> e a direção normal a superfície das lâminas de silício de partida determina a morfologia final das superfícies H-Si(111) obtidas a partir do método padrão de preparação. A densidade de degraus monoatômicos observados nas imagens AFM destas superfícies é regida pela magnitude do desvio na orientação das lâminas utilizadas. Por outro lado, verificou-se que a morfologia da borda dos terraços monoatômicos é fortemente influenciada pela direção do desvio da orientação das lâminas de partida.

A densidade superficial, ou quantidade, de degraus monoatômicos observados nas imagens AFM das superfícies H-Si(111) é definida pela distância entre as bordas dos terraços monoatômicos consecutivos (ou largura dos degraus monoatômicos). A inclinação horizontal dos terraços monoatômicos da superfície H-Si(111) é igual à magnitude do desvio da orientação das lâminas utilizadas (ângulo entre a direção cristalográfica <111> e a direção normal a superfície). A ocupação das ligações pendentes dos átomos de silício da superfície por átomos de hidrogênio age sobre a superfície Si(111) simplesmente como um recobrimento por uma monocamada uniforme de hidrogênio. Por conseguinte, a altura dos degraus monoatômicos da superfície hidrogenada de silício, como revelam as imagens AFM, é a mesma que dos terraços monoatômicos de uma superfície Si(111) "ideal", ou seja, 3,14Å. Deste modo, como está ilustrado na Figura I.4-4, conhecendo o valor da altura dos degraus monoatômicos e a intensidade do desvio da orientação das lâminas, pode-se predeterminar a largura dos terraços monoatômicos, L_{DEGRAU} , a partir da seguinte relação geométrica:

$$L_{DEGRAU} = \frac{h_{DEGRAU}}{\tan \theta_{Mag.-Desvio}}$$

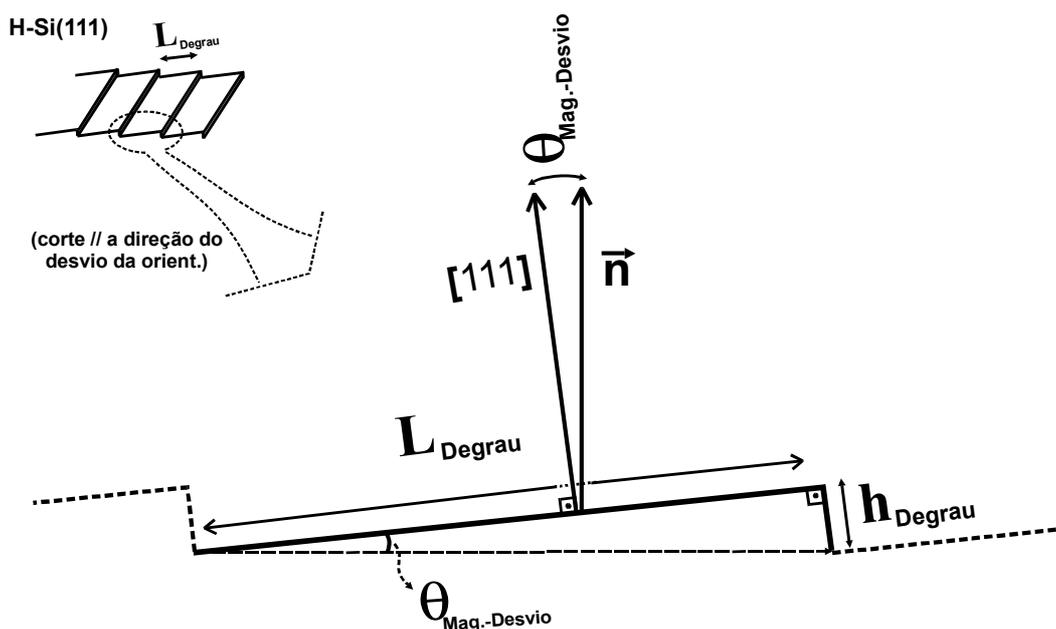
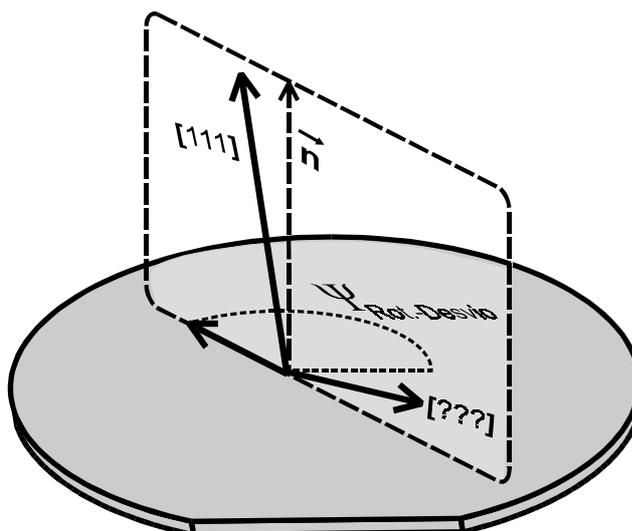


Figura I.4-4: Geometria espacial de degrau monoatômico da superfície H-Si(111).

Nas superfícies H-Si(111) preparadas a partir da lâmina de silício padrão (magnitude do desvio da orientação = $0,178^\circ$), espera-se que a distância entre as bordas dos terraços monoatômicos seja de 101nm. Este valor concorda com as observações da topografia desta superfície, onde imagens AFM de $1\mu\text{m}^2$, obtidas paralelamente à direção dos degraus, apresentam 10 terraços monoatômicos (seção I.3.5: Figura I.3-18). Analogamente, esta equação prevê corretamente a densidade de degraus monoatômicos observados nas superfícies obtidas a partir de lâminas com diferentes magnitudes de desvio da orientação. Portanto, a medida do valor da intensidade do desvio da orientação das lâminas de silício (a partir de ensaios de difração de raios X) serve para prever precisamente a largura dos degraus monoatômicos das superfícies H-Si(111) preparadas com o método padrão. Obviamente o raciocínio inverso também é válido. A partir de imagens AFM pode-se determinar a magnitude do desvio da orientação das lâminas de partida.

A direção do desvio da orientação das lâminas de silício, segundo a definição adotada neste trabalho, é determinada pelo ângulo da projeção da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ no plano da superfície da lâmina ($\psi_{\text{Rot-Desvio}}$). Do mesmo modo que o desvio na orientação faz surgir a projeção de $\langle 111 \rangle$ no plano da superfície da lâmina, no sentido contrário a esta projeção, emerge da superfície da lâmina uma direção cristalográfica paralela ao plano $[111]$ do silício (ou seja, perpendicular à direção $\langle 111 \rangle$). Por definição, esta direção que emerge da superfície da lâmina, como mostra a Figura I.4-5, está contida no plano formado pela direção $\langle 111 \rangle$ e a sua projeção na superfície da lâmina de silício. A orientação azimutal correspondente à direção cristalográfica que emerge da superfície da lâmina é exatamente oposta à projeção de $\langle 111 \rangle$ ($\psi_{\text{Rot-Desvio}}$) na superfície da lâmina utilizada. Tomando os valores extremos possíveis de $\psi_{\text{Rot-Desvio}}$, nota-se a partir da Figura I.4-5 que emerge da superfície da lâmina (paralelamente ao plano $[111]$) a direção cristalográfica $\langle -1 -1 2 \rangle$ para $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 0^\circ$ e a direção $\langle 1 -2 1 \rangle$ para $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 60^\circ$. Os átomos das bordas dos terraços monoatômicos da superfície Si(111) nas direções $\langle -1 -1 2 \rangle$ e $\langle 1 -2 1 \rangle$ possuem respectivamente uma e duas ligações pendentes, ou seja, "futuros" mono e di-hidretos na superfície H-Si(111) respectivamente.



Corte no plano formado por [111] e sua projeção na superfície da lâmina

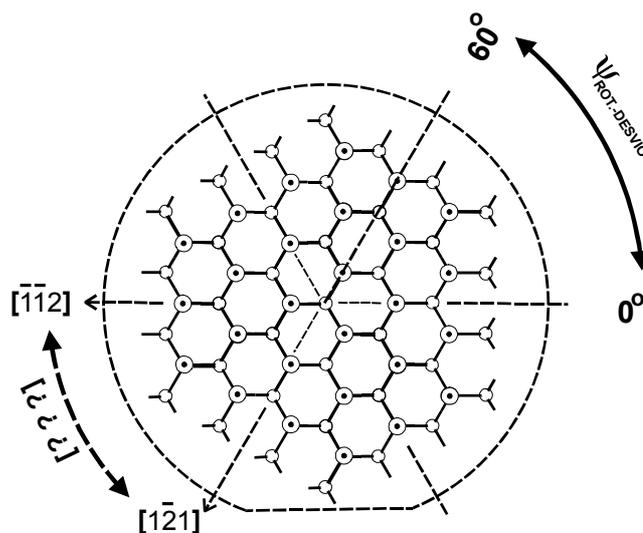
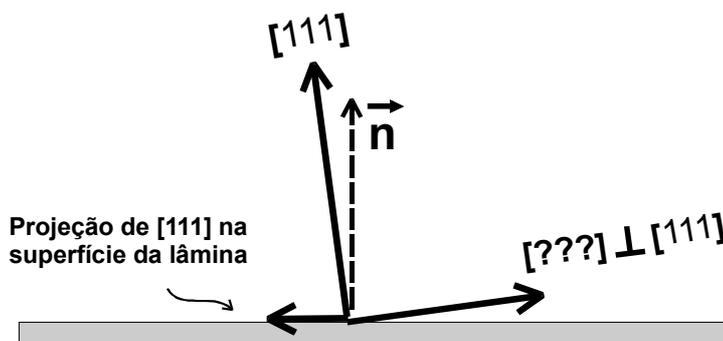


Figura I.4-5: Disposição espacial da direção cristalográfica paralela ao plano [111] que emerge da superfície da lâmina de silício.

Devido ao mecanismo de desgaste do silício na solução de NH_4F , sítios di-hidretos são atacados e removidos com maior facilidade que sítios mono-hidretos ($k_{\text{DESBASTE-Di-Hidreto}} > k_{\text{DESBASTE-Mono-Hidreto}}$). Deste modo, as bordas dos terraços monoatômicos das superfícies H-Si(111) preparadas com o método padrão tendem a ser dominadas por sítios mono-hidretos. Linhas de átomos com apenas uma ligação pendente nas bordas dos degraus monoatômicos da superfície Si(111) estão orientadas perpendicularmente às direções cristalográficas $\langle -1\ 2\ -1 \rangle$, $\langle -1\ -1\ 2 \rangle$ e $\langle 2\ -1\ -1 \rangle$. O ângulo azimutal entre estas direções, cristalograficamente equivalentes na superfície Si(111), é de 120° . Esta é a razão pela qual, na ocorrência de falhas no processo de preparação de superfícies H-Si(111), são observados pites na superfície dos terraços monoatômicos de formato triangular (Figura I.4-6).

**RITE em superfície de
terraço Monoatômico H-Si(111)**

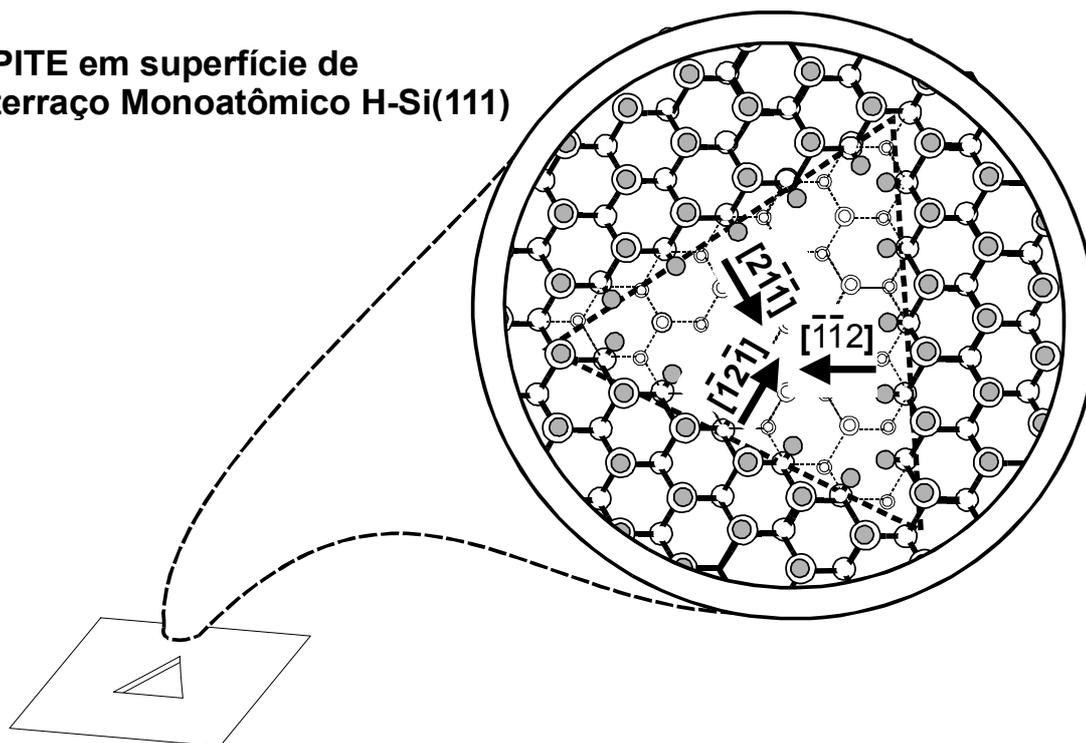


Figura I.4-6: Origem do formato triangular de pites observadas na superfície de terraços monoatômicos H-Si(111).

Durante o desbaste padrão de lâminas com desvio da orientação em $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 0^\circ$, como foi dito acima, a direção cristalográfica $\langle -1 -1 2 \rangle$ que emerge da superfície expõe bordas de degraus monoatômicos ocupadas por sítios mono-hidretos dispostos exatamente em linhas paralelas ao plano da superfície da lâmina. Conseqüentemente, a partir do desbaste padrão de tais lâminas obtém-se superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos cujas bordas são retílineas em larga escala (Figura I.4-7).

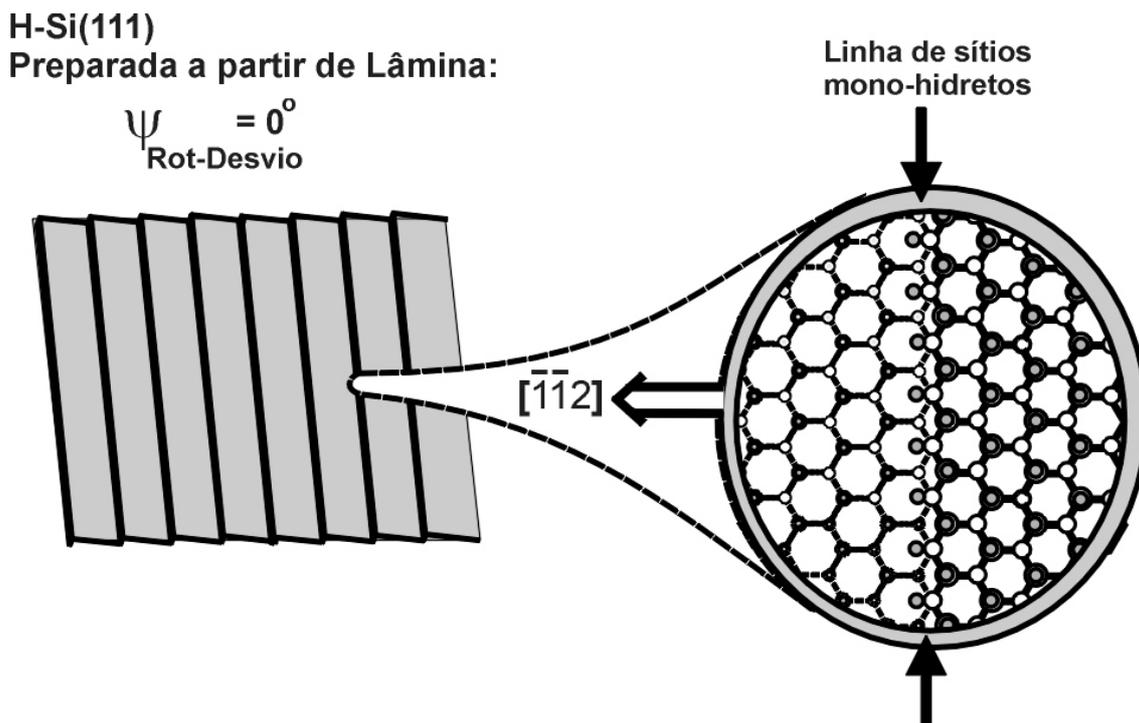


Figura I.4-7: Superfície H-Si(111) preparada a partir de lâmina de silício com desvio de orientação na direção $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 0^\circ$.

Por outro lado, ao expor à solução de desbaste uma lâmina de silício com desvio de orientação em $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 60^\circ$, onde a direção $\langle 1 -2 1 \rangle$ emerge da superfície, linhas de bordas de degraus monoatômicos ocupados por sítios **di-hidretos** ficam paralelas à superfície da lâmina. Contudo, nesta geometria superficial existem linhas de degraus mono-hidretos dispostos simetricamente em relação à direção $\langle 1 -2 1 \rangle$ (Figura I.4-8). Deste modo, durante o desbaste padrão de tais lâminas, os sítios di-hidretos são prontamente atacados e as bordas dos terraços monoatômicos tendem a alinhar-se com as direções de linhas de sítios mono-hidretos. Por conseguinte, as bordas dos terraços

monoatômicos de superfícies H-Si(111) preparadas a partir de lâminas com desvio de orientação na direção $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 60^\circ$ são ordenadamente sinuosas formando ziguezagues.

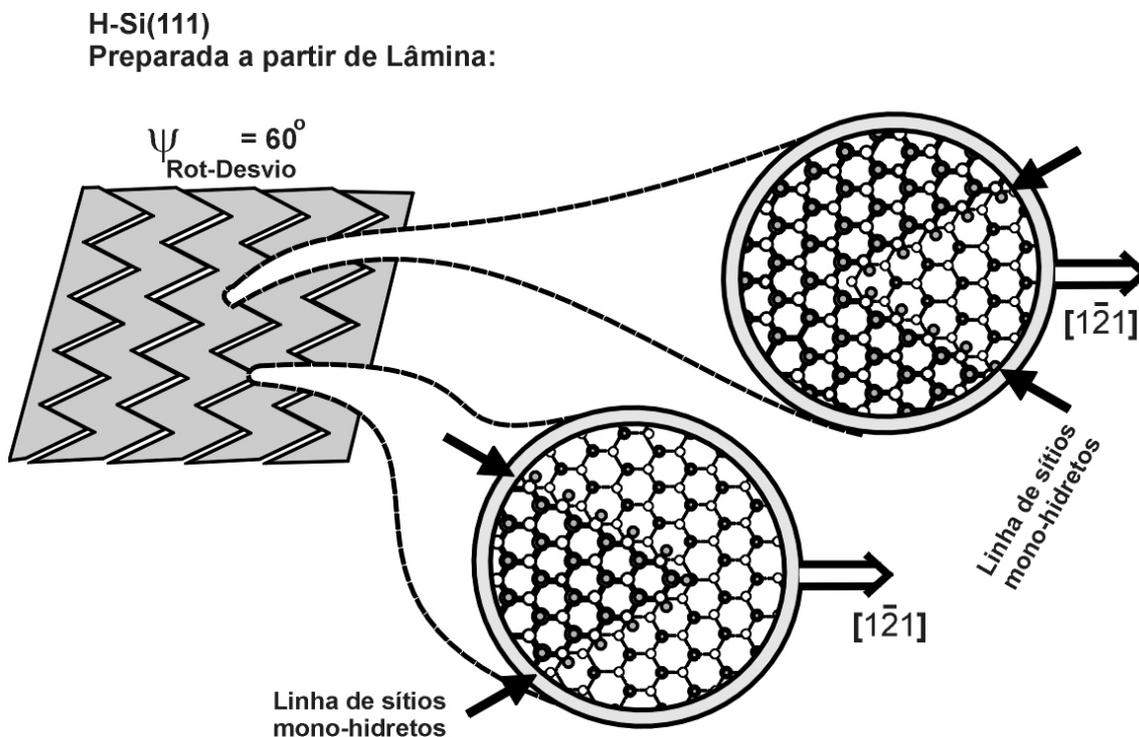


Figura I.4-8: Superfície H-Si(111) preparada a partir de lâmina de silício com desvio de orientação na direção $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 60^\circ$.

Em lâmina com direção do desvio na orientação em $\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 30^\circ$, os átomos das bordas dos degraus monoatômicos que emergem da superfície da lâmina (plano [111] perpendicular à direção $\langle 0\ 1\ -1 \rangle$) possuem alternadamente uma e duas ligações pendentes. Deste modo, durante o desbaste de tais superfícies, linhas de sítios mono-hidretos também estão dispostas aleatoriamente em relação à superfície da lâmina. Conseqüentemente, ao submeter tal lâmina ao processo de preparação, as bordas dos degraus monoatômicos da superfície H-Si(111) adquirem um formato desordenado, possibilitando até mesmo a sobreposição de terraços. Contudo, lâminas de silício com desvio de orientação em direções diferentes de 30° voltam a apresentar uma orientação preferencial para as linhas de sítios mono-hidretos em relação à superfície das mesmas. Utilizando lâminas com $\psi_{\text{Rot-Desvio}}$ entre 0° e 30° para preparar superfícies H-Si(111)

obtem-se terraços monoatômicos cujas bordas tendem a ser retilíneas em larga escala. Entretanto, como as linhas de sítios mono-hidretos das bordas dos degraus de tais lâminas não estão perfeitamente alinhadas à superfície, são observadas endentações de forma recorrente. Analogamente, a partir da preparação de lâminas de silício com $30^\circ < \psi_{\text{Rot-Desvio}} < 0^\circ$ existe a tendência de formação de bordas de degraus em formato de zig-zague, porém, não tão regulares quanto os observados em superfícies obtidas a partir de lâmina de $\psi_{\text{Rot-Desvio}}$ exatamente igual a 60° .

PARTE II

ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS EM SILÍCIO EM ESCALA NANOSCÓPICA

II.1 - INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é o processo de formação de depósito a partir de uma reação eletroquímica. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo/eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Reações eletroquímicas onde ocorre a formação de depósitos podem ser reações de redução ou reações de oxidação. Durante as reações de redução ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (*Deposição Catódica*) e durante as reações de oxidação ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (*Deposição Anódica*).

A eletrodeposição de metais e ligas em substratos metálicos tem um papel muito importante na tecnologia moderna. Processos de eletrodeposição são amplamente utilizados em aplicações na indústria eletrônica, como na produção de placas de circuitos impresso com trilhas de cobre, cabeças de leitura e gravação com multicamadas e mídias de gravação magnética de filmes finos magnéticos [106, 107]. Devido à importância tecnológica de contatos metal/semicondutores para a formação de junções do tipo Schottky e de linhas de interconexão em circuitos integrados, foram realizados diversos estudos sobre a eletrodeposição de metais em semicondutores [28, 29, 37-50, 92-104, 108-113]. A mudança recente do processo de produção de tais interconexões metálicas empregado em linhas de fabricação de dispositivos de silício de metalização por evaporação de alumínio por eletrodeposição de cobre renovou ainda mais o interesse em estudos relacionados à eletrodeposição de metais em semicondutores [21].

Existem diversas técnicas de eletrodeposição, dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito, uma técnica em específico é recomendada. Para a deposição de metais, as principais técnicas de eletrodeposição são: a *Galvanostática*, a *Potenciostática*, a *eletrodeposição espontânea (Electroless)* e a deposição *pulsada*. Na técnica de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa. Por outro lado, na técnica

potenciostática, é aplicado um sobrepotencial à célula eletroquímica que é mantido fixo. A eletrodeposição espontânea ocorre mesmo em circuito aberto, através de uma reação eletroquímica espontânea, sem a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes à célula. Na deposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Utilizando tanto a técnica potenciostática de eletrodeposição, como a galvanostática, é possível depositar a partir de um único eletrólito, que contenha íons metálicos diferentes, camadas de depósito com composição distintas (*multicamadas*), pela simples variação do potencial (para a técnica potenciostática), ou da corrente (para a técnica galvanostática) aplicados à célula eletroquímica [28, 49]. Nestas técnicas, a espessura do depósito pode ser controlada tanto pelo tempo de deposição quanto pela "carga depositada" (exceto para a deposição espontânea).

Na eletrodeposição em semicondutores, o processo de troca de cargas na interface eletrodo/eletrólito pode ocorrer via banda de condução, via banda de valência ou através de estados de superfície no eletrodo. Para a maioria dos semicondutores, a deposição espontânea (electroless) ocorre com a participação de buracos da banda de valência e pode levar à oxidação (corrosão) da superfície do eletrodo. Na eletrodeposição em semicondutores do tipo n pode-se utilizar para o processo de troca de cargas, elétrons da banda de condução. Deste modo, a partir de reações redutoras com tais elétrons, podem ser depositadas camadas na superfície destes semicondutores sem que ocorra a oxidação e consequente degradação da mesma. Assim sendo, semicondutores do tipo n são usualmente utilizados para eletrodeposição potenciostática ou galvanostática.

O processo de nucleação e crescimento das camadas depositadas em semicondutores é dependente do potencial de deposição. A taxa de transferência de cargas em semicondutores é freqüentemente mais lenta do que sobre superfícies metálicas devido à menor densidade de elétrons na superfície, a qual pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos, como adesão e textura. A termodinâmica e cinética da deposição de metais em superfícies de semicondutores é complexa devido a diversos fatores. A energia de interação entre diversos semicondutores e metais é relativamente fraca, o que faz a deposição geralmente seguir o mecanismo de crescimento tridimensional de aglomerados metálicos (mecanismo de crescimento tipo Volmer-Weber).

O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (Nucleação) e o crescimento de aglomerados a partir de tais núcleos. A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado, como na eletr deposição de metais em semicondutores. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, caso da eletr deposição de metais sobre substratos metálicos, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento. A formação dos núcleos de crescimento na superfície do eletrodo de trabalho a partir da redução eletroquímica dos íons metálicos da solução para formar uma ligação metal-silício exige um gasto de energia (*Energia de Nucleação*) maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal. Esta diferença de energia manifesta-se principalmente no comportamento voltamétrico de sistemas eletroquímicos empregados na eletr deposição de metais em semicondutores. Na primeira varredura em potencial de tais voltamogramas, enquanto a superfície do semicondutores não possui núcleos de crescimento, a corrente catódica inicia-se em potencial mais negativo do que o correspondente na varredura de volta (quando a superfície do eletrodo de trabalho já possui núcleos de crescimento). Por tais razões pode-se intitular o "laço" observado na corrente catódica de tais voltamogramas de *laço de Nucleação*.

Os íons metálicos do eletrólito passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Em solução, tais íons estão solvatados por moléculas de água ou até mesmo formando complexos com os demais componentes desta. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido sobre a superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente reduzido. O íon metálico torna-se deste modo um *adátomo*, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico em solução e o metálico incorporado ao depósito. Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma. Tal irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento de um aglomerado. Conforme foi dito acima, caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato, a energia gasta para formar este "novo" núcleo de crescimento (*Energia de Nucleação*) é maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal.

Esta diferença de energia também é uma das causas para que geralmente ocorra o crescimento tridimensional dos diversos núcleos.

Durante a eletrodeposição potenciostática, ao aplicar um potencial suficientemente negativo ao eletrodo semiconductor (maior que a energia de nucleação), a corrente que flui na célula eletroquímica é diretamente proporcional à quantidade de íons metálicos reduzidos na superfície deste eletrodo. Contudo, ao aplicar este potencial catódico ao eletrodo de trabalho, ocorre o arranjo de todas as espécies carregadas e dipolos existentes na interface eletrodo/eletrólito formando uma *dupla camada elétrica* (Helmholtz double layer). Sendo assim, é comum observar picos de correntes logo no início da eletrodeposição associados à formação desta dupla camada. Descartando tal pico de corrente, a curva de transiente de corrente esperada para a eletrodeposição de aglomerados tridimensionais com crescimento limitado por difusão apresenta um formato típico conforme mostra a ilustração na Figura II.1-1. Nos instantes iniciais da eletrodeposição ocorre a formação e o crescimento dos núcleos, conseqüentemente a área eletroativa cresce rapidamente resultando em um aumento acentuado do módulo da corrente. Quando a concentração de íons próximos à superfície do eletrodo de trabalho diminui devido à redução eletroquímica dos mesmos, a taxa de deposição passa a ser limitada pela difusão dos íons do volume da solução para a superfície do eletrodo. Concomitantemente a este processo, ocorre a coalescência das zonas de difusão de íons para tais núcleos em crescimento. Deste modo, diminui a área eletroativa do depósito e conseqüentemente diminui a intensidade da corrente que flui através do eletrodo. Quando a taxa de reação é totalmente controlada pelo transporte de massa e as diferentes zonas de difusão coalescem por completo, a corrente que flui através da célula eletroquímica tende para um valor estacionário. Sendo assim, nestes transientes "típicos" é observado um pico principal de intensidade de corrente I_{MAX} (t_{MAX}).

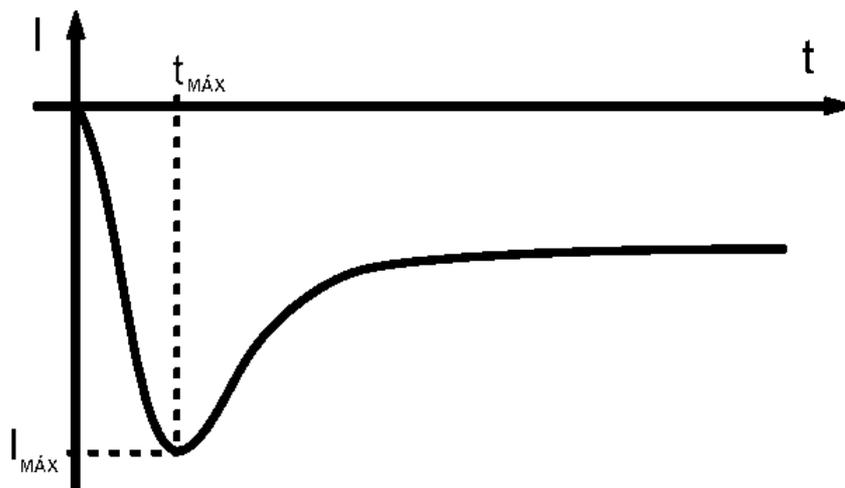


Figura II.1-1: Transiente de corrente "típico" obtido durante a deposição potencioestática.

O estudo tanto do formato da curva de transiente de corrente $I(t)$ obtida durante a eletr deposição potencioestática, quanto dos valores de $I_{MÁX}$ e $T_{MÁX}$, podem fornecer diversas informações sobre o mecanismo de nucleação e crescimento do depósito. O modelo mais empregado na literatura para descrever o formato de tais curvas de transiente de corrente é o modelo proposto por Scharifker e Hills [114, 115]. Segundo este, metais se depositariam em substratos compostos de materiais diferentes a partir da formação progressiva ou instantânea de núcleos de crescimento. Na nucleação progressiva, os núcleos são formados durante os instantes iniciais da eletr deposição com uma taxa constante (taxa de nucleação). Por outro lado, para nucleação instantânea esta taxa é tão elevada que se pode considerar que os núcleos se formam todos ao mesmo tempo (instantaneamente). Neste modelo são considerados núcleos de formato hemisférico cujo crescimento é limitado pela difusão de íons do volume da solução para a superfície do eletrodo. Inicialmente as zonas de difusão também apresentam formato hemisférico (tridimensional), posteriormente ocorre a coalescência destas numa única frente de difusão planar (unidimensional). A dependência temporal da corrente de deposição $I(t)$, para a nucleação instantânea e progressiva, segundo o modelo desenvolvido por Scharifker e Hills é dada pelas seguintes equações:

nucleação instantânea:

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-N_o \pi Dt (8\pi c V_m)^{1/2}\right) \right] \quad (\text{II.1-1A})$$

nucleação progressiva:

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{3} AN_o \pi Dt^2 (8\pi c V_m)^{1/2}\right) \right] \quad (\text{II.1-1B})$$

onde:

z é o número de elétrons envolvidos na reação;

F é a constante de Faraday ;

D é o coeficiente de difusão do íon metálico no eletrólito;

c é a concentração do íon metálico no volume da solução;

V_m é o volume molar do metal depositado (massa molar/densidade);

N_o (nucleação instantânea) é a densidade dos núcleos;

AN_o (nucleação progressiva) é a taxa de formação dos núcleos.

A partir do desenvolvimento matemático, conforme mostrado por Scharifker e Hills [114, 115], pode-se reescrever tais equações em função dos valores de I_{MAX} e t_{MAX} :

nucleação instantânea:

$$\frac{I^2}{I_{MAX}^2} = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{MAX}} \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{MAX}}\right) \right] \right)^2 \quad (\text{II.1-2A})$$

nucleação progressiva:

$$\frac{I^2}{I_{MAX}^2} = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{MAX}} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \frac{t^2}{t_{MAX}^2}\right) \right] \right)^2 \quad (\text{II.1-2B})$$

Tais equações permitem traçar curvas duplamente normalizadas adimensionais que facilitam a comparação entre curvas $I(t)$ obtidas em condições distintas. Conforme mostra a Figura II.1-2, para a nucleação instantânea, o módulo da corrente cresce nos instantes iniciais da deposição mais rapidamente do que para os sistemas onde a nucleação é progressiva. Após atingir o valor máximo, o módulo da corrente para a nucleação progressiva decai de forma mais brusca do que para a nucleação instantânea.

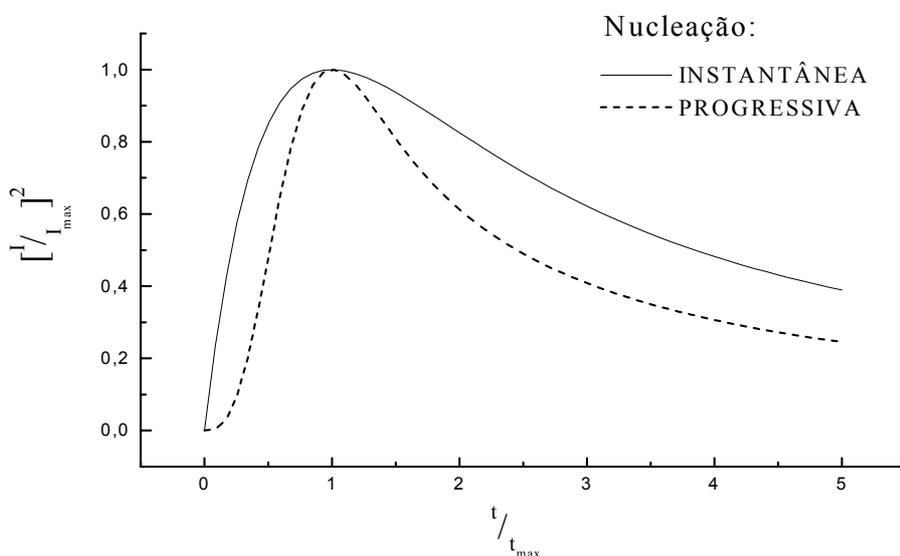


Figura II.1-2: Previsão teórica segundo Scharifker e Hills para a forma da curva de transiente de corrente adimensional (duplamente normalizada) obtidos durante eletrodeposição potencioestática.

Uma condição necessária para que o modelo proposto por Scharifker e Hills seja válido é que a seguinte relação entre os valores de I_{\max} e t_{\max} obtidos em função do potencial de deposição seja satisfeita:

$$\frac{dE_D}{d(\log|I_{\max}|)} = -2 \cdot \frac{dE_D}{d(\log t_{\max})} \quad (\text{II.1-3})$$

Adicionalmente, este modelo prevê valores para a taxa de nucleação, no caso de nucleação progressiva, e da densidade de núcleos, no caso de nucleação instantânea:

Densidade de núcleos depositados para a nucleação instantânea:

$$N_0 = 0.0065(8\pi c V_m)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{I_{\max}^2 t_{\max}^2} \quad (\text{II.1-4A})$$

Taxa de nucleação para a nucleação progressiva:

$$AN_0 = 0.2898(8\pi c V_m)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{I_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (\text{II.1-4B})$$

Neste modelo, os valores de I_{MAX} e t_{MAX} fornecem ainda o valor do coeficiente de difusão, D , dos íons na solução a partir da equação :

Para a nucleação instantânea:

$$D = \frac{I_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (\text{II.1-5A})$$

Para a nucleação progressiva:

$$D = \frac{I_{\max}^2 \cdot t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad (\text{II.1-5B})$$

Contudo, o coeficiente de difusão também pode ser obtido pela análise da amortização do módulo da corrente em $t > t_{\text{MAX}}$. Neste caso, D é dado pela equação de Cottrell que independe do mecanismo de nucleação:

$$D^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{zFc} \frac{dI}{dt^{-1/2}} \quad (\text{II.1-6})$$

O modelo de Scharifker e Hills, conforme foi observado por Staikov e outros autores [114, 116], também considera a existência de um *período de indução à nucleação* " t_0 ", esperado para sistemas eletroquímicos onde a difusão dos adátomos é significativa. Introduzindo esta constante na variável temporal das equações mostradas acima ($t=t-t_0$), alterações significativas são observadas, conforme será mostrado no próximo capítulo.

Para os instantes iniciais da eletrodeposição, ou seja, antes da coalescência das zonas de difusão de íons para os núcleos, espera-se que a corrente de deposição obedeça à seguinte relação:

$$I(t) = \alpha \cdot t^n \quad (\text{II.1-7})$$

Na Tabela II.1-1 são apresentados os valores esperados calculados por diversos autores [109, 117-120] para as constantes " α " e " n " considerando diferentes formatos de núcleos (hemisféricos ou cilíndricos) depositados progressivamente ou instantaneamente cujo crescimento é limitado por difusão ou por cinética de reação.

Crescimento	Forma do Núcleo	Nuc. Instantânea	Nuc. Progressiva
Controle Cinético	Cilíndrico	$n=1$ $\alpha = 2\pi z F V_m h N_0 k^2$	$n=2$ $\alpha = 2\pi z F V_m h A N_0 k^2$
	Hemisférico	$n=2$ $\alpha = 2\pi z F V_m^2 h A N_0 k^3$	$n=3$ $\alpha = \frac{2}{3} \pi z F V_m h A N_0 k^3$
Limitado por Difusão	Hemisférico (Dif. Planar)	$n=1/2$ $\alpha = \frac{8}{\pi^{1/2}} z F V_m^2 c^3 D^{3/2} N_0$	$n=3/2$ $\alpha = \frac{16}{3\pi^{1/2}} z F V_m^2 c^3 D^{3/2} A N_0$
	Hemisférico (Dif. Esférica)	$n=1/2$ $\alpha = \pi z F V_m^{1/2} (2cD)^{3/2} N_0$	$n=1/2$ $\alpha = \frac{4}{3} \pi z F V_m^{1/2} (cD)^{3/2} A N_0$

Tabela II.1-1: Valores de " n " e " α " para a relação $I(t) = \alpha \cdot t^n$, considerando diferentes mecanismos de nucleação e crescimento do depósito a partir de núcleos com formatos distintos.

Neste trabalho optou-se pelo método de deposição potenciostática para a obtenção de nanoestruturas metálicas sobre superfícies H-Si(111) preparadas com terraços monoatômicos (PARTE I da presente tese). Baseado no comportamento voltamétrico dos diferentes eletrólitos utilizados, foram escolhidos os potenciais para as eletrodeposições. O comportamento eletroquímico dos sistemas estudados foi analisado a partir das curvas de transiente obtidas, avaliando a coerência com os diversos modelos apresentados acima. Os resultados decorrentes desta análise foram confrontados com imagens AFM e medidas de DRX.

Nos próximos capítulos serão apresentados os principais resultados obtidos sobre a eletrodeposição de Au e Co em escala nanométrica diretamente sobre superfícies H-Si(111) e da eletrodeposição de Co em nanoestruturas Au/Si(111) previamente preparadas.

O eletrólito utilizado para a eletrodeposição de Au foi escolhido baseando-se em experiência anterior adquirida durante a eletrodeposição de Cu sobre Si(111) [111] e trabalhos de outros autores sobre a eletrodeposição de Au em superfícies Si(100) [38, 39, 108]. Para eletrodeposição de Co sobre superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos, de forma análoga foram empregadas soluções que se mostraram eficientes na eletrodeposição de filmes finos de Co sobre Si(100) [45, 93, 94, 98] e outros eletrólitos utilizados na eletrodeposição de monocamadas de Co sobre superfícies Au(111) com terraços monoatômicos [3].

II.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparação e caracterização das estruturas metal-silício obtidas. Estão descritos separadamente os procedimentos de preparo dos eletrodos de trabalho (substratos de silício) e das diferentes soluções utilizadas para a eletrodeposição de metais. São apresentados os equipamentos empregados para a caracterização voltamétrica e eletrodeposição nos diferentes sistemas eletroquímicos estudados. Também neste capítulo, são descritas sucintamente as técnicas utilizadas para a análise das propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas das estruturas obtidas.

II.2.1- Preparação de substratos

Neste trabalho foram utilizados substratos de silício preparados a partir de lâminas de silício monocristalino Si(111), tipo-n (dopadas com P), com resistividade $\sim 10 \Omega\text{cm}$, de diâmetro de 10cm, espessura 0,5mm e com apenas uma das faces polida. Estas foram clivadas em amostras de dimensões compatíveis com o arranjo experimental (áreas de 1 ou 3 cm^2). A partir de tais amostras, dependendo do objetivo do ensaio, foram preparadas superfícies hidrogenadas de silício (ver parte I) **H-Si (sem terraços monoatômicos)** ou **H-Si(111) (com terraços monoatômicos)**. As lâminas Si(111) empregadas nesta parte do presente estudo possuem desvio de orientação com $0,2^\circ$, $0,4^\circ$ ou 2° de magnitude ($\theta_{\text{Mag-Desvio}}$) orientados em $\langle 11-2 \rangle$ ($\psi_{\text{Rot-Desvio}} = 0^\circ$). Deste modo, conforme foi mostrado na primeira parte do presente trabalho, as superfícies H-Si(111) preparadas a partir de tais lâminas, possuem diferentes densidades de degraus monoatômicos, retílineos e paralelos entre si (ver Figura I.3-21, capítulo I.3). A seguir será utilizada a seguinte terminologia para se referir a estas superfícies: **H-Si(111) $0,2^\circ$** , **H-Si(111) $0,4^\circ$** e **H-Si(111) 2°** .

Após a preparação da superfície hidrogenada de silício (H-Si ou H-Si(111)), as amostras foram utilizadas na conformação de eletrodos de trabalho para a realização de experimentos eletroquímicos. O processo de montagem dos eletrodos de trabalho está esquematizado na Figura II.2-1. A haste de aço inox do eletrodo de trabalho é previamente isolada eletricamente da solução eletrolítica com fita adesiva especificamente destinada a experimentos eletroquímicos. Nesta haste ficam somente expostos, a extremidade superior, para realizar o contato elétrico com o potenciostato, e uma área ligeiramente maior que a amostra, para acomodação da mesma. O contato elétrico entre a haste metálica do eletrodo e a superfície rugosa (costas) da amostra foi obtido a partir da aplicação de liga eutética de índio-gálio (In-Ga). Tal liga proporciona a formação de contato ôhmico entre a amostra e a haste, evitando a formação de contato tipo Schottky metal-semicondutor (aço inox-silício) que impediria o fluxo de corrente elétrica em ambos os sentidos nesta interface. Finalmente, é colada uma fita com abertura de área conhecida sobre a amostra e a haste para expor somente a superfície de interesse ao eletrólito.

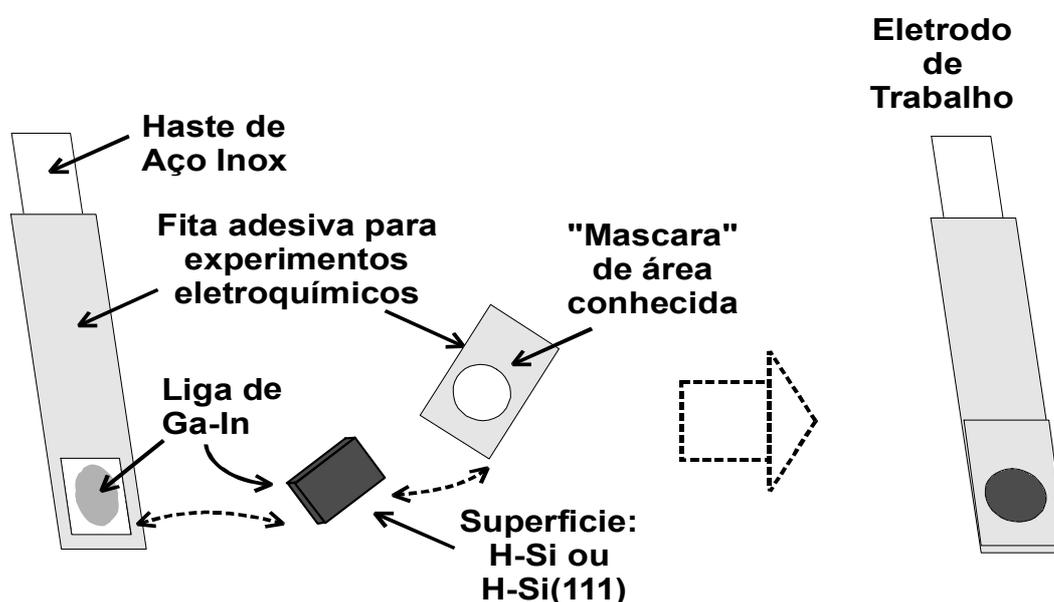


Figura II.2-1: Método de preparação de eletrodos de trabalho com superfícies hidrogenadas de silício H-Si e H-Si(111).

Como foi descrito na primeira parte deste trabalho, o procedimento de preparação de superfícies com terraços monoatômicos é bem mais trabalhoso que o de superfícies sem terraços monoatômicos. Deste modo, desenvolveu-se uma técnica para obter um melhor aproveitamento de superfícies H-Si(111). A partir de um artifício relativamente simples, pôde-se utilizar uma única amostra para a realização de diversos experimentos. Como está ilustrado na Figura II.3-2, utilizando fita adesiva com diversos orifícios com lacres removíveis que não tocam a superfície da amostra, pôde-se alternar a exposição de áreas específicas da amostra.

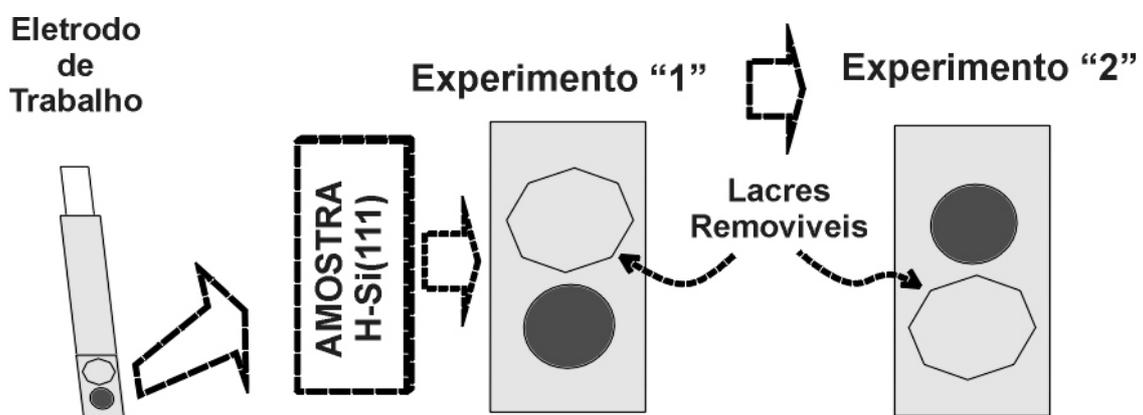


Figura II.2-2: "Mascara" com lacres removíveis para o eletrodo de trabalho que viabiliza a realização de vários ensaios (no caso 2) eletroquímicos a partir de uma mesma amostra.

II.2.2-Eletrólitos

Neste trabalho foram utilizadas soluções aquosas de diferentes sais como eletrólito nos experimentos eletroquímicos. Para a eletrodeposição dos diversos metais estudados foram utilizadas soluções de composições distintas. Todos os reagentes utilizados são de alta pureza, produzidos por Merck ou Aldrich.

A eletrodeposição de Au em silício foi realizada a partir de soluções alcalinas (pH=14) de 1 ou 5mM de dicianoaurato de potássio ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) em 2M hidróxido de sódio (NaOH)^{*}. A estes eletrólitos foi adicionado o dobro da concentração, ou seja, 2 ou 10mM de cianeto de sódio (NaCN) para aumentar a complexação dos íons de ouro na solução.

Cobalto foi eletrodepositado a partir de dois tipos de soluções ácidas (pH~4) de 5mM sulfato de cobalto (CoSO_4):

1. + 0,5M Na_2SO_4
2. + 10mM K_2SO_4 + 1mM H_2SO_4 + 0,1mM KCl

Quando necessário o encapsulamento "in-situ" de camadas de cobalto por uma camada de cobre para evitar a oxidação do Co, após a eletrodeposição deste, adicionou-se sulfato de cobre (CuSO_4) às soluções acima^{**}.

^{*}É necessário manter a solução básica, pois existe o perigo de formação de gás cianogênio (C_2N_2 , LETAL!) em pH ácido.

^{**} A seguir serão apresentados detalhes sobre esta técnica de encapsulamento in-situ.

II.2.3- Técnicas Eletroquímicas:

II.2.3-1 Aparelhagem

Os experimentos eletroquímicos (voltametria e eletródeseção) foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato automático Autolab modelo PGSTAT30 (Ecochemie, Holanda) para o controle e aquisição das condições experimentais. Foi empregado um béquer de vidro para a acomodação da solução eletrolítica e dos três eletrodos (Figura II.3-3). O eletrodo de trabalho descrito acima (ET, haste terminada por superfície H-Si ou H-Si(111)), pode ser inserido e retirado rápida e facilmente da solução. O potencial do eletrodo de trabalho foi medido em relação à solução utilizando dois tipos de eletrodo de referência (ER) disponíveis comercialmente:

1. mercúrio/sulfato de mercúrio em solução saturada de sulfato de potássio (MSE)
2. mercúrio/cloreto de mercúrio em solução saturada de cloreto de sódio(SCE)*.

Optou-se pela utilização de um contra-eletrodo (CE) de platina, pois esta é eletroquimicamente inerte nas diferentes soluções estudadas na faixa de potenciais aplicados à célula no presente trabalho.

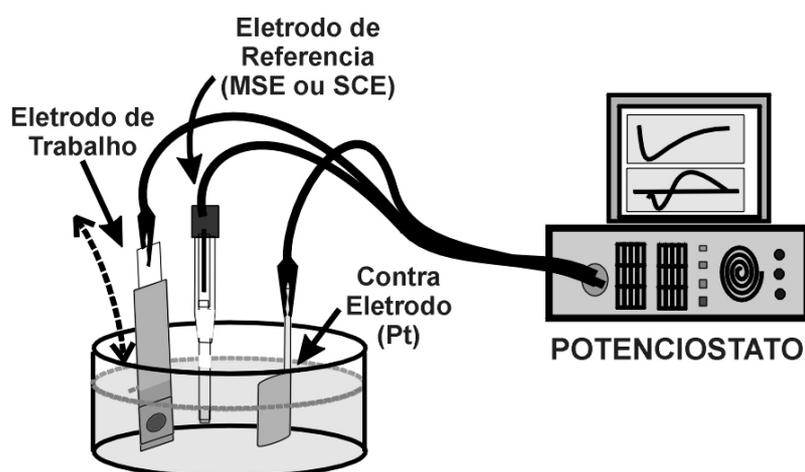


Figura II.2-3: Célula eletroquímica de três eletrodos conectada à potenciostato para a realização de experimentos eletroquímicos.

* Potenciais dos eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE):

$0V/NHE = -0,65V/MSE = -0,244V/SCE$

II.2.3-2 Voltametria

O estudo do comportamento voltamétrico dos diferentes sistemas eletroquímicos utilizados na eletr deposição de nanoestruturas em silício foi realizado com a técnica de voltametria cíclica. Esta técnica consiste em registrar a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do potencial do mesmo (medido em relação à solução com o ER), obtendo deste modo, curvas voltamétricas (ou voltamogramas) $I(V)$. A taxa de varredura de potencial é constante (v , $V.s^{-1}$) e a faixa de potenciais examinada é definida pelos potenciais: inicial E_i , de reversão E_r e final E_f (varredura completa: $E_{ET} = E_i \rightarrow E_r \rightarrow E_f$ com $v = \text{constante}$).

Para obter informações adicionais sobre o sistema eletroquímico empregado na deposição de ouro, foram realizados ensaios de voltametria de "estado estacionário" ("*Steady-State Voltammetry*") empregando superfícies Au(111) (Au evaporado sobre mica e submetido à *flame annealing*) como eletrodo de trabalho, rotatório ("*Rotation Disc Electrode*", RDE) ou não. Nestes experimentos também são obtidas curvas $I(V)$, contudo a taxa de varredura v pode ser considerada nula, pois a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é registrada somente após atingir um valor estacionário num determinado potencial. A partir de tais ensaios, como será mostrado no próximo capítulo, foi possível medir o coeficiente de difusão dos íons $Au(CN)_2^-$ na solução (D) e a constante cinética da reação de deposição de Au sobre Au (k_{Au-Au}).

II.2.3-3 Eletr deposição

As camadas metálicas foram eletr depositadas a partir da técnica de eletr deposição potenciostática, registrando os transientes de corrente $I(t)$ correspondentes. Esta técnica consiste em aplicar um potencial constante à célula eletroquímica (E_d , medido em relação ao ER) onde ocorre redução eletroquímica dos íons metálicos no ET e registrar a corrente que flui através do mesmo em função do tempo. A quantidade de metal eletr depositado é proporcional à integração dos transientes de corrente (carga depositada).

II.2.3-3 a) Eletr deposição em Soluções de pH Básico

Para a eletr deposição de metais em silício a partir de soluções alcalinas foi necessário desenvolver uma técnica específica. Como descrito detalhadamente na primeira parte deste trabalho, o silício sofre corrosão em soluções de pH básico mesmo em potencial de circuito aberto. Conseqüentemente, o eletrodo de trabalho (silício) não pode permanecer imerso em OCP ou potenciais anódicos na solução empregada para a deposição de Au (pH=14) sem comprometer a morfologia dos terraços e degraus monoatômicos da superfície H-Si(111).

Para evitar a corrosão eletroquímica (anódica) do silício antes da eletr deposição do metal, os eletrodos com superfícies H-Si(111) devem ser imersos na solução de pH alcalino em potenciais que garantam a polarização catódica da superfície ($I(E_I) < 0$). Por outro lado, após a eletr deposição e retirada do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica, a superfície do mesmo continua recoberta pela solução de deposição. Esta solução alcalina remanescente acabaria promovendo a corrosão da superfície do ET. Conseqüentemente, o eletrodo de trabalho deve permanecer catodicamente polarizado, também após a sua retirada da célula eletroquímica, para a remoção deste resquício de solução alcalina.

A partir de ensaios no eletrólito suporte para deposição de Au (2M NaOH + 10mM NaCN, pH=14), retratado esquematicamente na Figura II.2-3, verificou-se que o potenciostato mantém a superfície do eletrodo de trabalho sob polarização catódica somente quando é mantido o contato elétrico entre os três eletrodos (*ET*, *ER* e *CE*). Nestes experimentos, o potenciostato ficou intermitentemente aplicando potencial entre *ET* e *CE* de modo a medir -1,5V em relação à referência MSE (catódico para este sistema eletroquímico). Ou seja, tanto antes, quanto durante a imersão (~ 15 segundos) e após a retirada do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica, a célula eletroquímica ficou "ligada". Esta foi "desligada" somente após a remoção do eletrólito remanescente na superfície do eletrodo de trabalho com H₂O (DDD) em abundância. Antes da retirada de *ET* da célula eletroquímica, foi imerso (ou não) nesta um fio de platina conectado em curto-circuito ao eletrodo de trabalho, como "*eletrodo auxiliar*" (*EA*), para manter o contato elétrico com os demais eletrodos (*ER* e *CE*) dentro da célula. As imagens AFM ex-situ apresentadas na Figura II.2-3 mostram a superfície do *ET** antes da imersão no eletrólito suporte (Figura II.2-3A) e após o procedimento descrito acima sem e com o emprego do eletrodo auxiliar (Figuras II.2-3B e II.2-3C, respectivamente). Nota-se que, mesmo com a célula "ligada" em potencial catódico durante todo o experimento, os terraços e degraus monoatômicos da superfície H-Si(111) do eletrodo de trabalho sofrem nitidamente uma corrosão acentuada quando o eletrodo auxiliar não é utilizado (Figura II.2-3B). Por outro lado, quando empregado este artifício, a superfície do eletrodo de trabalho conserva sua topografia original (Figura II.2-3C), como esperado para um "mergulho catódico" em eletrólito alcalino.

*OBS: (1) Com o auxílio de "mascaras removíveis" (Figura II.2-2), foi utilizada a mesma amostra para a realização destes ensaios. (2) Neste estágio do trabalho, o método de preparação de superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos ainda não estava completamente estabelecido. A superfície mostrada na Figura II.2-3A foi preparada a partir de lâmina com desvio de orientação diferente da "lâmina padrão" submetidas ao desbaste (duas faces) em 40%NH₄F, cujo oxigênio foi removido com N₂ borbulhado. Deste modo, os pites triangulares observados na figura II.2-3A estão associados a falhas no procedimento de preparação (entrada de O₂ no sistema).

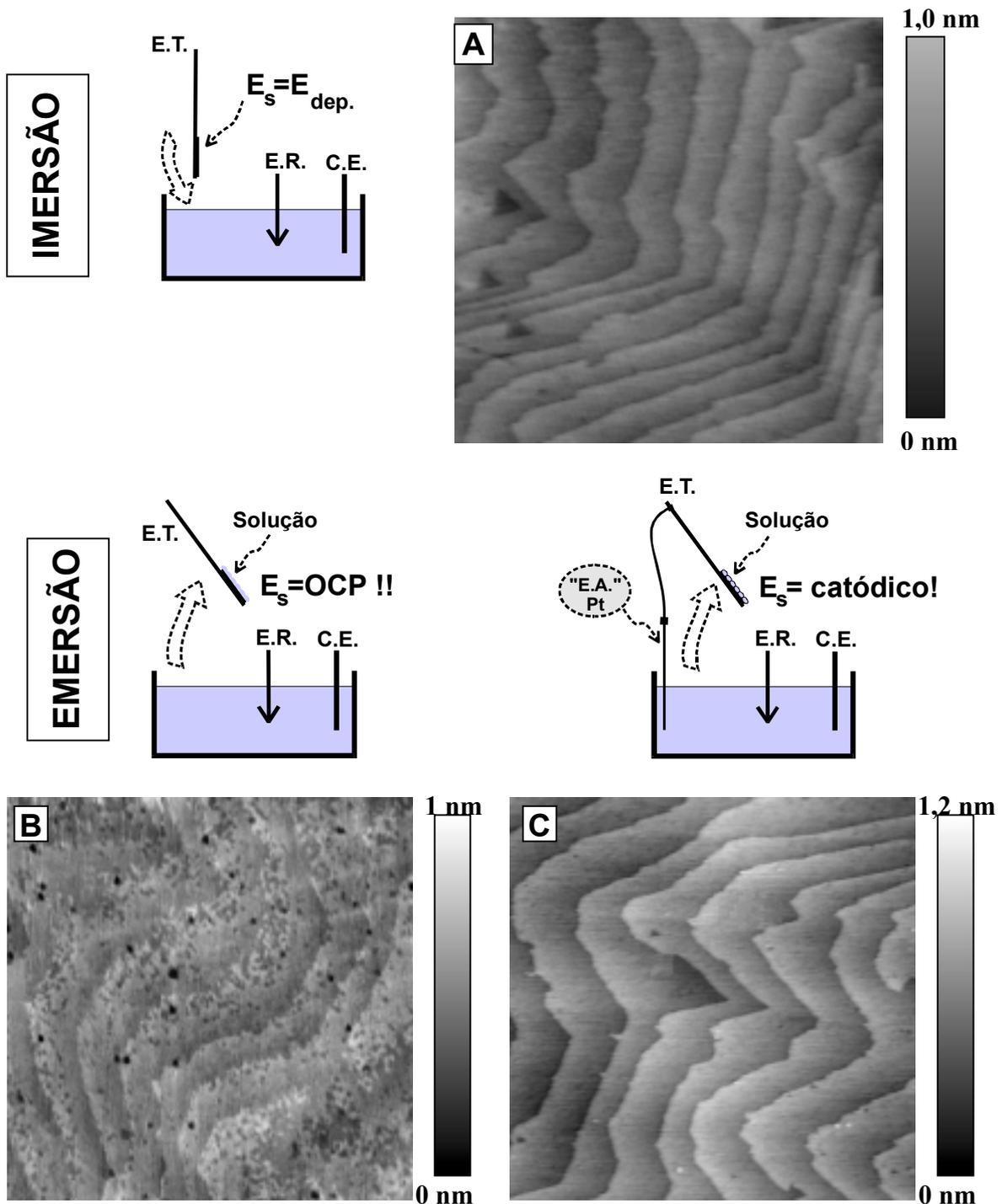


Figura II.2-4: Imagens AFM de $2\mu\text{m}^2$ de superfícies de eletrodos Si(111) submetidos à imersão sob potencial catódico ($-1,5\text{V/MSE}$) em solução de 2M NaOH e 10mM NaCN (pH=14): (A) superfície H-Si(111) original e superfícies obtidas após emersão sem (B) e com (C) o emprego do eletrodo auxiliar de platina*.

* obs: Ver nota de rodapé da página anterior

Esta técnica desenvolvida para manter a superfície do eletrodo de trabalho protegida sob potencial catódico em soluções de pH alcalino foi estendida para a eletrodeposição de ouro em H-Si(111) com algumas modificações. Na maioria dos ensaios realizados, os potenciais de imersão do eletrodo de trabalho foram iguais aos diferentes potenciais de deposição ($E_I = E_d$) utilizados. Deste modo, a eletrodeposição iniciou-se a partir do instante em que a amostra foi imersa na solução. Entretanto, para eletrodeposições de curta duração ($t_d < 2s$) com precisão, E_I foi substituído de E_d para um valor ligeiramente mais catódico que o potencial de circuito aberto da superfície H-Si(111) na solução de deposição ($E_I \leq E_{eq:H-Si(111)}$ = potencial de disparo da corrente catódica no voltamograma durante a varredura rumo à E_r). Somente após a imersão, o potencial do eletrodo de trabalho foi alterado para E_d em tais experimentos. Neste trabalho, chamaremos o primeiro método de eletrodeposição, onde $E_I = E_d$, de *Deposição Direta* e este segundo, onde $E_I \leq E_{eq:H-Si(111)}$, de *Deposição Indireta*. Passada a fase de eletrodeposição e registro da curva de transiente de corrente $I(t)$, o potencial do eletrodo de trabalho foi deslocado para um valor mais positivo que E_d e apenas ligeiramente catódico em relação ao OCP deste sistema ($E_{eq:Au-Si(111)} = V(I \rightarrow 0)$ observado no voltamograma durante a varredura "de volta", $E_r \rightarrow E_f$, para o sistema: Au-Si(111)). Embora sob regime de corrente catódica, a taxa de deposição de Au neste potencial é reduzida. Conseqüentemente, a quantidade de ouro depositada é controlada pelo tempo de permanência do eletrodo de trabalho dentro da célula eletroquímica sob potencial E_d . O eletrodo auxiliar de platina é acionado, utilizando um interruptor elétrico (conectado em curto-circuito ao ET), somente após a detecção da mudança de potencial aplicado à célula eletroquímica ($E_{ET} = E_d \rightarrow \leq E_{eq:Au-Si(111)}$). Desta maneira, os valores de corrente medidos nas curvas de transiente de corrente correspondem exclusivamente a reações de óxi-redução na superfície de interesse (H-Si(111) do eletrodo de trabalho).

Empregando o artifício de mascaras removíveis, foi possível determinar precisamente os valores de $E_{eq:H-Si(111)}$ e $E_{eq:Au-Si(111)}$ para cada uma das amostras utilizadas a partir da realização de voltamogramas antes da eletrodeposição de Au. Tal procedimento também garantiu uma maior reprodutibilidade das medidas realizadas.

II.2.3-3 b) Encapsulamento In-Situ de Co

Posteriormente à eletr deposição potenciostática de cobalto, sem retirar o eletrodo de trabalho da célula eletroquímica, o potencial deste é deslocado de E_d para um valor mais positivo, onde não ocorre a eletr deposição ou remoção anódica de Co ($E_{eq:Co-Co^{++}}$). Após esta mudança de potencial, com o auxílio de uma seringa, injeta-se na célula um volume conhecido de solução 100mM $CuSO_4$, de modo que a concentração final de sulfato de cobre seja ~ 1 mM. Conforme será apresentado nos próximos capítulos, o potencial em que se encontra o eletrodo de trabalho ($E_{eq:Co-Co^{++}}$) é suficientemente negativo para promover a eletr deposição de Cu. Deste modo, o depósito de Co é recoberto por uma camada de cobre. O montante de Cu eletr depositado é proporcional ao tempo de permanência do ET na célula após a adição de $CuSO_4$.

O valor de $E_{eq:Co-Co^{++}}$ foi determinado a partir do comportamento voltamétrico dos substratos empregados (Co/Si, Co/Si(111) ou Co/Au/Si(111)) nas diferentes soluções utilizadas na eletr deposição de Co.

Após este procedimento de encapsulamento, a solução não pode ser mais utilizada na eletr deposição exclusiva de Co. Devido à presença $CuSO_4$, caso seja utilizada esta mesma solução, ocorrerá a eletr deposição concomitante de Cu e Co. Conseqüentemente, ao término deste processo, uma nova solução tem de ser preparada, o que torna árdua a produção de diversas amostras. Este é o único inconveniente do método de encapsulamento in-situ utilizado.

II.2.4- Técnicas de Caracterização

II.2.4 - 1 AFM

As características morfológicas das diferentes superfícies obtidas foram observadas em microscopia de força atômica ex-situ (AFM). O aparato técnico e os cuidados aplicados em tais ensaios foram os mesmos que os empregados na observação da topografia de superfícies hidrogenadas de silício, descritos anteriormente (Parte I). Contudo, foi necessário maior atenção na escolha de pontas AFM para estes ensaios. Devido à maior rugosidade das amostras, podem surgir deformações nas imagens AFM associadas a "efeitos de ponta" incompatíveis com a realidade (obtem-se imagens da ponta AFM em vez da superfície). A topografia das superfícies obtidas também foi observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Porém esta técnica, apesar de prática e bem estabelecida, possui poder de resolução inferior à AFM. Conseqüentemente, utilizou-se MEV somente para verificar possíveis aberrações "macroscópicas".

II.2.4 - 2 Difração de Raios X

As propriedades estruturais de metais eletrodepositados em superfícies hidrogenadas de silício contendo terraços monoatômicos H-Si(111) foram analisadas a partir de ensaios de difração de raios X com o mesmo aparato empregado na caracterização do desvio de orientação de lâminas Si(111). Nestes experimentos, o alinhamento horizontal e a posição azimutal (ψ_{AMOSTRA}) das amostras Au/Si(111) foram aferidos empregando o mesmo procedimento utilizado na caracterização estrutural das lâminas Si(111) (Parte I, seção I.2.5 - Medida do Desvio da Orientação das Lâminas de Si(111)). Conseqüentemente, juntamente à análise estrutural dos depósitos de Au foi realizada a caracterização dos substratos Si(111) utilizados. Nos espectros de difração que serão apresentados, os valores das intensidades dos raios X difratados detectados foram normalizados em relação às intensidades dos raios difratados no substrato Si(111). O

procedimento de alinhamento e determinação do ângulo azimutal destas amostras M-Si também é o mesmo. Deste modo, novamente $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 0$ é igual à direção cristalográfica $\langle 11-2 \rangle$ do substrato de silício Si(111) (ver Figuras I.2-8 e I.4-7, parte I). Foram obtidos *espectros DRX rasantes e perpendiculares à superfície* das amostras. Entretanto, a posição do detector (ψ_{DETECTOR} e θ_{DETECTOR}) em tais experimentos foi deslocada para a detecção de raios X difratados em planos cristalográficos correspondentes à estrutura do metal eletrodepositado*. Como será mostrado nos próximos capítulos, tais medidas permitem a detecção de textura (111) nas camadas metálicas eletrodepositadas, a avaliação do grau de epitaxia de tais camada com o substrato de silício e também a determinação da orientação espacial da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ dos depósitos.

A orientação da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ preferencial dos aglomerados depositados com textura Au(111) em relação à superfície da amostra foi obtida a partir do ajuste da seguinte função co-senoidal à posição do pico de difração $[111]_{\text{Au}}$:

$$\theta_{\text{Dif.Au}[111]}(\psi_{\text{AMOSTRA}}) = \theta_{\langle 111 \rangle_{\text{Au-n}}} * \cos(\psi_{\text{AMOSTRA}} - \psi_{\text{proj} \langle 111 \rangle_{\text{Au} \rightarrow \text{Sup.}}}) + \theta_{[111]_{\text{Au}}}$$

Onde:

- $\theta_{\text{Dif.Au}[111]}$ é a posição do pico de difração $[111]_{\text{Au}}$, dada pelo centro da gaussiana ajustada ao espectro DRX perpendicular;
- $|\theta_{\langle 111 \rangle_{\text{Au-N.S.}}}|$ é o ângulo entre a direção normal à superfície e a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ preferencial dos aglomerados depositados com textura Au(111);
- $\psi_{\text{proj} \langle 111 \rangle_{\text{Au} \rightarrow \text{Sup.}}}$ é o ângulo da projeção de $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ na superfície da amostra;
- $\theta_{[111]_{\text{Au}}} = 19,087^\circ$: é o ângulo de difração "nominal" do plano $[111]_{\text{Au}}$ de Au(111), no caso da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ coincidir com a direção normal a superfície da amostra.

* Recordando a lei de Bragg: a difração de raios X ocorre somente quando a condição $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ é satisfeita. Como o parâmetro de rede ("d") da estrutura dos metais em questão é diferente da estrutura do silício, o ângulo de difração também é diferente.

II.2.4 -3 Caracterização Adicional

A quantidade total de metal eletrodepositada nas diferentes estruturas obtidas foi determinada a partir de medidas de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS). Esta técnica baseia-se na contagem e medida da energia de partículas α (${}^4\text{He}^+$) retroespalhadas por um alvo (amostra). A energia das partículas α incidentes, a intensidade do feixe incidente (corrente: quantidade de partículas incidentes por unidade de tempo), o ângulo de incidência e o ângulo do detector das partículas retroespalhadas, são parâmetros preestabelecidos para a análise RBS. Tal técnica fornece informações sobre a composição e a estrutura macroscópica (espessura de camadas, qualidade de interfaces, etc) da amostra analisada [121]. Tais medidas foram realizadas no acelerador *van der Graaf* do grupo de *Physique des Solides* (Universidade de Paris 7) com um feixe incidente de partículas α de 0,5mm de diâmetro com 2 MeV de energia.

As propriedades magnéticas das amostras obtidas (contendo cobalto) foram analisadas utilizando a técnica Magnetometria de Efeito Kerr Polar (*Polar Magnetic Optical Kerr Effect*, PMOKE) e um Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (*Alternating Gradient Force Magnetometer*, AGFM).

Medidas de Efeito Kerr detectam variações da polarização da luz refletida na superfície da amostra associadas a variações da magnetização superficial da mesma. No arranjo polar, o campo magnético é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. Deste modo, neste arranjo detecta-se componentes da magnetização perpendicular à superfície da amostra. Os laboratórios onde foi executado o presente trabalho não possuem a aparelhagem apropriada a ensaios de PMOKE. Portanto, não foi possível realizar um estudo sistemático utilizando esta técnica e apenas algumas amostras foram submetidas a medidas de efeito Kerr Polar no Laboratoire de Physique des Solides da Université Paris-Sud XI (Orsay, França).

Como ficou subentendido acima, as medidas de Efeito Kerr estão diretamente relacionadas à interação do laser com a superfície da amostra. Deste modo, essa técnica mede a contribuição da magnetização de regiões próximas à superfície das amostras.

Conseqüentemente, a sensibilidade destas técnicas fica comprometida principalmente em medidas de amostras onde o material magnético é revestido por uma camada espessa não magnética (Cu). Por outro lado, a técnica de AGFM mede a magnetização total das amostras, sendo sensível a variações da magnetização também em regiões de volume (distante da superfície da amostra). Nesta técnica, a amostra fica atada a uma haste que oscila devido a um campo magnético oscilante de pequena intensidade. Quando a amostra é submetida a um campo magnético constante (de maior intensidade que o primeiro), a posição do centro de oscilação do conjunto haste-amostra acompanha a intensidade da magnetização da amostra. Recentemente esta técnica foi implementada no LFFS, o que permitiu a realização de alguns ensaios com sucesso em amostras onde as medidas de efeito Kerr falharam.

II.3 - RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos no estudo da eletrodeposição e caracterização de nanoestruturas. Inicialmente serão descritos os resultados referentes ao estudo em escala nanoscópica da eletrodeposição de ouro sobre silício (Au/Si(111)) e as propriedades de tais estruturas. Em seguida, serão mostrados os resultados preliminares obtidos para a eletrodeposição de cobalto diretamente sobre silício e sobre superfícies Au/Si(111), juntamente com o encapsulamento destas nanoestruturas Co/Au/Si(111) a partir da eletrodeposição de cobre.

II.3.1- Eletrodeposição de Ouro Sobre Silício: Au/Si(111)

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos sobre o estudo da eletrodeposição de ouro sobre superfícies hidrogenadas de silício contendo terraços monoatômicos (H-Si(111)). Devido ao mecanismo anisotrópico de eletrodeposição de Au nestas superfícies, como será mostrado a seguir, foi executado um estudo mais aprofundado tanto sobre o comportamento eletroquímico dos sistemas empregados quanto sobre as propriedades das estruturas Au/Si(111) obtidas. A partir do comportamento voltamétrico dos sistemas eletroquímicos estudados foram escolhidos os potenciais para a eletrodeposição potencioestática de Au. A análise das curvas de transiente de corrente, como foi descrito na introdução desta segunda parte do trabalho, pôde fornecer informações sobre o mecanismo de nucleação e crescimento durante a eletrodeposição. As propriedades morfológicas e estruturais das nanoestruturas Au/Si(111) obtidas foram estudadas respectivamente com microscopia de força atômica e difração de raios X.

II.3.1-1 Voltametria Cíclica Au/Si(111)

O comportamento voltamétrico do sistema eletroquímico empregado na eletrodeposição de ouro em silício foi analisado inicialmente com superfícies H-Si (a partir de lâminas Si(111)), devido à maior simplicidade do método de preparação destas em comparação com o de superfícies H-Si(111)*. Na Figura II.3-1 são apresentadas as primeiras varreduras em potencial (taxa, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) deste eletrodo H-Si em soluções de 2M NaOH e 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$, contendo ou não 2mM NaCN. Em ambos os voltamogramas observa-se um "laço de nucleação", caracterizado pelo fato do potencial de disparo da corrente catódica na varredura em direção a E_r ** ser mais negativo que o potencial no qual a corrente iguala-se a zero na varredura rumo a E_f (ver setas na Figura II.3-1). O potencial de disparo da corrente catódica é mais negativo na solução contendo NaCN. Nota-se também que a intensidade do pico de corrente catódica associado à redução de ouro no eletrodo de trabalho diminui com a adição de NaCN. Estes fatos indicam que a adição de cianeto de sódio inibe a redução de Au, devido ao aumento do grau de complexação dos íons de ouro na solução. Em ambos eletrólitos, os valores de corrente anódica observados na varredura rumo a E_f são muito baixos, ou seja, o ouro depositado no silício durante a parte catódica do voltamograma não é removido anodicamente. Isto indica a formação de contato tipo diodo Schottky entre Au e Si que impediria a injeção de elétrons da solução no eletrodo de trabalho e a consequente remoção anódica do depósito.

* Conforme a notação definida na seção II.2.3: "H-Si" equivale à superfície sem terraços monoatômicos, enquanto "H-Si(111)" à superfície com terraços monoatômicos.

** Relembrando, durante a varredura completa no voltamograma (ver seção II.2.3): $E_{E1} = E_i \rightarrow E_r \rightarrow E_f$ com taxa v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) = constante.

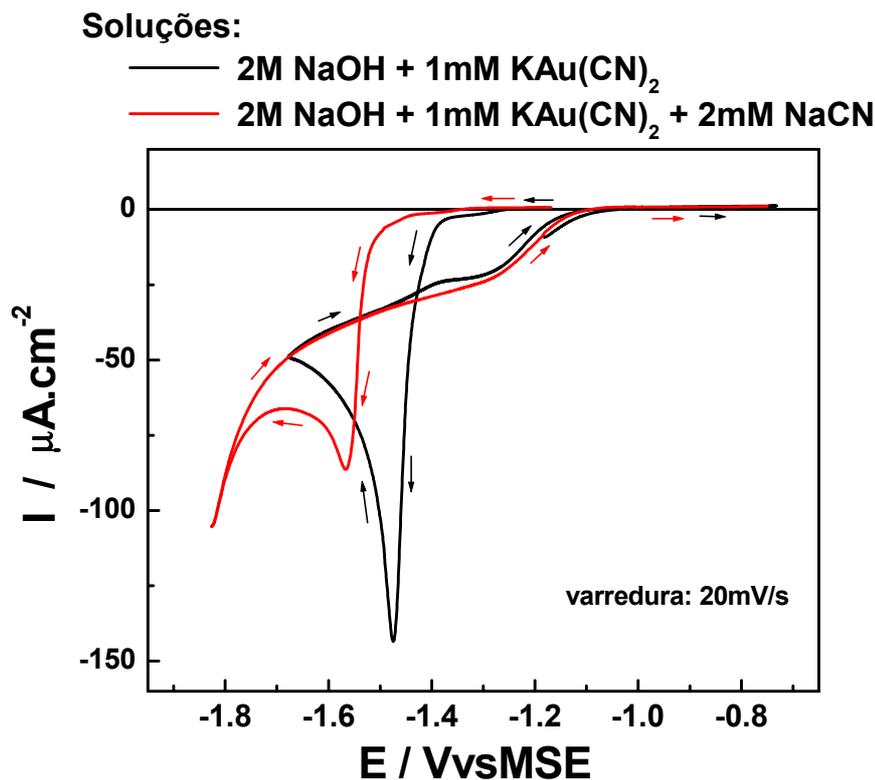


Figura II.3-1: Voltamogramas obtidos (primeira varredura, $v=20\text{mV/s}$) em soluções de 2M NaOH e 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$, contendo ou não 2mM NaCN, com superfícies H-Si, preparadas sem terraços monoatômicos a partir de lâminas Si(111).

No eletrólito com maior concentração de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e NaCN, além de um aumento na intensidade das correntes, não foram observadas variações significativas no comportamento voltamétrico do sistema eletroquímico descrito acima. Na Figura II.3-2 são apresentados voltamogramas (primeira varredura) típicos obtidos em solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, utilizando como eletrodo de trabalho superfícies hidrogenadas de silício Si(111) com diferentes morfologias. Para obter estes voltamogramas foram utilizadas superfícies H-Si sem terraços monoatômicos e superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos preparadas a partir de lâminas Si(111)0,2°, Si(111)0,4° e Si(111)2°. Devido ao pH alcalino da solução empregada na eletrodeposição de ouro (pH=14), as varreduras em potencial das superfícies H-Si(111) foram iniciadas em E_i ligeiramente catódico ($I(E_i) \leq 0$) para evitar a corrosão anódica do

silício e preservar a morfologia original da superfície destes eletrodos*. Nota-se que o potencial de disparo da corrente catódica associada à redução de ouro (E_{Au}) na superfície do eletrodo de trabalho desloca-se para valores ligeiramente mais negativos para superfícies H-Si(111) com menor densidade de degraus monoatômicos ($E_{Au}(Si(111)0,2^\circ) < E_{Au}(Si(111)0,4^\circ) < E_{Au}(Si(111)2^\circ)$). O mesmo acontece com o potencial do pico de saturação da corrente catódica associada à redução de Au nos voltamogramas. Contudo, as intensidades deste pico e da corrente associada à evolução de hidrogênio crescem para eletrodos com menor densidade de degraus monoatômicos. É interessante ressaltar que o voltamograma obtido com a superfície H-Si(111)2° (com ~100 degraus monoatômicos por μm) se aproxima do comportamento voltamétrico da superfície preparada sem terraços monoatômicos.

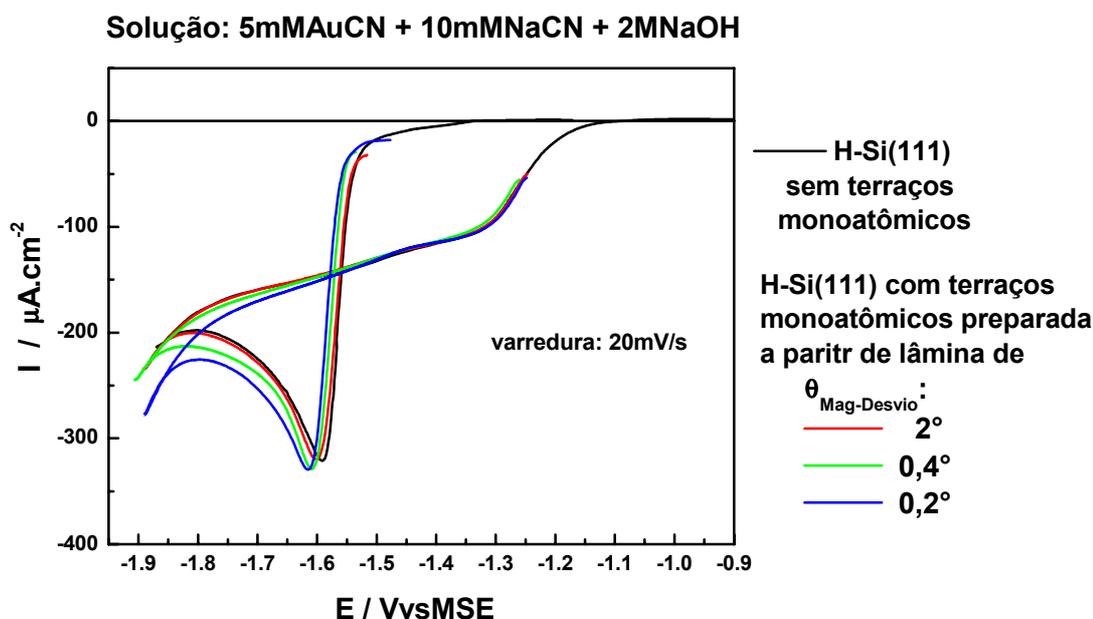


Figura II.3-2: Voltamogramas (primeira varredura, com $v=20\text{mV/s}$) obtidos em solução de 2M NaOH, 5mMKAu(CN)₂ e 10mMNaCN de superfície H-Si sem terraços e H-Si(111) com terraços monoatômicos preparadas a partir de lâminas Si(111) com diferentes intensidades de desvio da orientação.

* Para garantir a polarização catódica destas superfícies H-Si(111) no início dos voltamogramas, o procedimento de aquisição dos mesmos foi iniciado antes da imersão dos eletrodos de trabalho na solução estudada. Ou seja, tais eletrodos foram imersos na solução sob polarização catódica.

II.3.1-2 Transientes de Corrente Au/Si(111)

Conforme foi descrito detalhadamente no capítulo anterior (seção II.2.3), para preservar a topografia original dos terraços e degraus monoatômicos dos substratos, Au foi depositado potenciostaticamente sobre superfícies H-Si(111) empregando a técnica de *Eletrodeposição em Soluções de pH Básico*. Na Figura II.3-3 são apresentadas as curvas de transientes de corrente obtidas durante a eletrodeposição de Au sobre H-Si(111)0,2° com diferentes potenciais de deposição E_d , em soluções de 2M NaOH contendo: 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN (Figura II.3-3A) ou 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN (Figura II.3-3B). O efeito predominante relacionado com esta diferença de concentração nos eletrólitos é notado na magnitude das densidades de correntes. Conforme o esperado, são mais intensas as correntes medidas na solução com 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN. Independentemente das concentrações de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e NaCN nos eletrólitos, são observados dois picos de corrente catódica nestes transientes. O primeiro, de menor intensidade e logo no início do processo de eletrodeposição, mostrado no detalhe da Figura II.3-3B, provavelmente é decorrente da agitação da solução promovida durante a imersão do eletrodo de trabalho*. O segundo e principal pico de corrente catódica ($I_{\text{MAX}}(t_{\text{MAX}})$), estaria associado ao processo de coalescência das diversas zonas de difusão de íons para cada um dos núcleos de Au eletrodepositados. Em potenciais de deposição mais negativos, este máximo de corrente é atingido mais rapidamente ($t_{\text{MAX}} \downarrow$) com valores mais intensos ($|I_{\text{MAX}}| \uparrow$). Após atingir o máximo, o módulo da corrente total diminui gradativamente até um valor estacionário I_L . Em ambos eletrólitos, o valor de I_L é independente do potencial de deposição. Contudo, na solução de 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, a corrente estacionária é alcançada mais rapidamente em potenciais de deposição mais negativos, ou seja, as curvas de decréscimo da intensidade de corrente não coincidem (Figura II.3-3B). Esta defasagem entre curvas obtidas em diferentes potenciais, também foi observada nesta solução empregando substratos com maior densidade superficial de degraus monoatômicos,

* O tempo de duração dos picos iniciais de corrente catódica observados nos transientes de corrente $I(t)$ é muito maior do que a de picos associados à formação da dupla camada de Helmholtz (ver introdução), freqüentemente observados no início da eletrodeposição potenciostática.

H-Si(111)0,4° H-Si(111)2° (resultados não apresentados). Tal fato indica a existência de um período de incubação necessário para a formação de núcleos na superfície H-Si(111) (período de indução à nucleação, t_0), proporcional ao potencial de deposição. Ao subtrair t_0 dos dados originais, conforme esperado, a redução da intensidade de corrente após t_{MAX} coincide para os diferentes potenciais nestes transientes de corrente "corrigidos" $I(t-t_0)$ (Figura II.3-3C). A seguir será apresentado o critério utilizado para determinar o valor do período de indução à nucleação durante as deposições na solução de 5mM $KAu(CN)_2$ e 10mM NaCN.

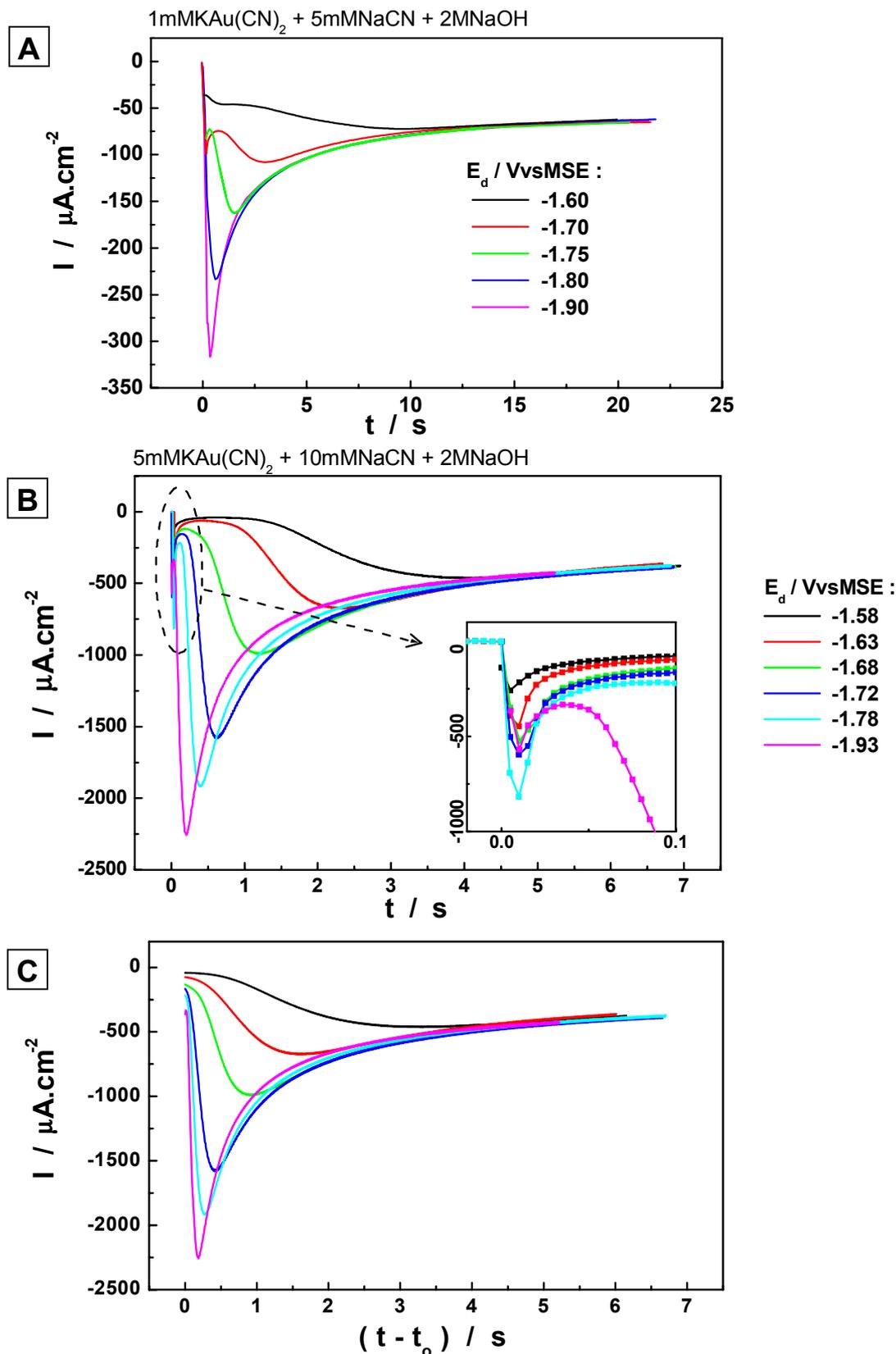


Figura II.3-3: Transientes de corrente obtidos durante a eletrodeposição de Au sobre superfície H-Si(111)0,2°, sob diferentes potenciais de deposição, em solução de: (A) 2M NaOH, 1mM KAu(CN)_2 e 2mM NaCN ou (B) 2M NaOH, 5mM KAu(CN)_2 e 10mM NaCN. Para esta última, também é apresentado em (C) os transientes $I(t-t_0)$, corrigidos pelo período de indução à nucleação.

Na Figura II.3-4 estão apresentadas separadamente as curvas duplamente normalizadas correspondentes aos transientes de corrente mostrados acima (Figura II.3-3). Nesta figura, juntamente aos dados experimentais, estão traçadas as curvas teóricas referentes ao modelo proposto por Scharifker e Hills para descrever o mecanismo de nucleação e crescimento de camadas eletrodepositadas. Neste modelo é considerada a nucleação (progressiva ou instantânea, equações II.1-1 e II.1-2 respectivamente) de ilhas hemisféricas com crescimento limitado por difusão (com frentes de difusão inicialmente individuais hemisféricas, 3D, que posteriormente coalescem em uma única frente planar, 1D). Na solução contendo 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN (Figura II.3-4A), a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo, o mecanismo de nucleação de ouro em silício se aproxima do modelo progressivo proposto. Por outro lado, para a solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN (Figura II.3-4B), os valores das intensidades normalizadas referentes aos dados experimentais originais $I(t)$ ficam abaixo destes modelos, independente do potencial de deposição. Este comportamento também foi observado para esta solução utilizando substratos preparados a partir de lâminas Si(111) com desvio de orientação de maior intensidade. Subtraindo o período de indução à nucleação no cálculo da normalização temporal dos dados experimentais, é possível determinar valores para t_0 que promovem o ajuste das curvas ao modelo de nucleação progressiva, como mostra a Figura II.3-4C para o caso dos transientes obtidos com a superfície H-Si(111)0,2°.

Modelo "Scharifker e Hills" p/ Nucleação: (—) Progressiva e (- - -) Instantânea

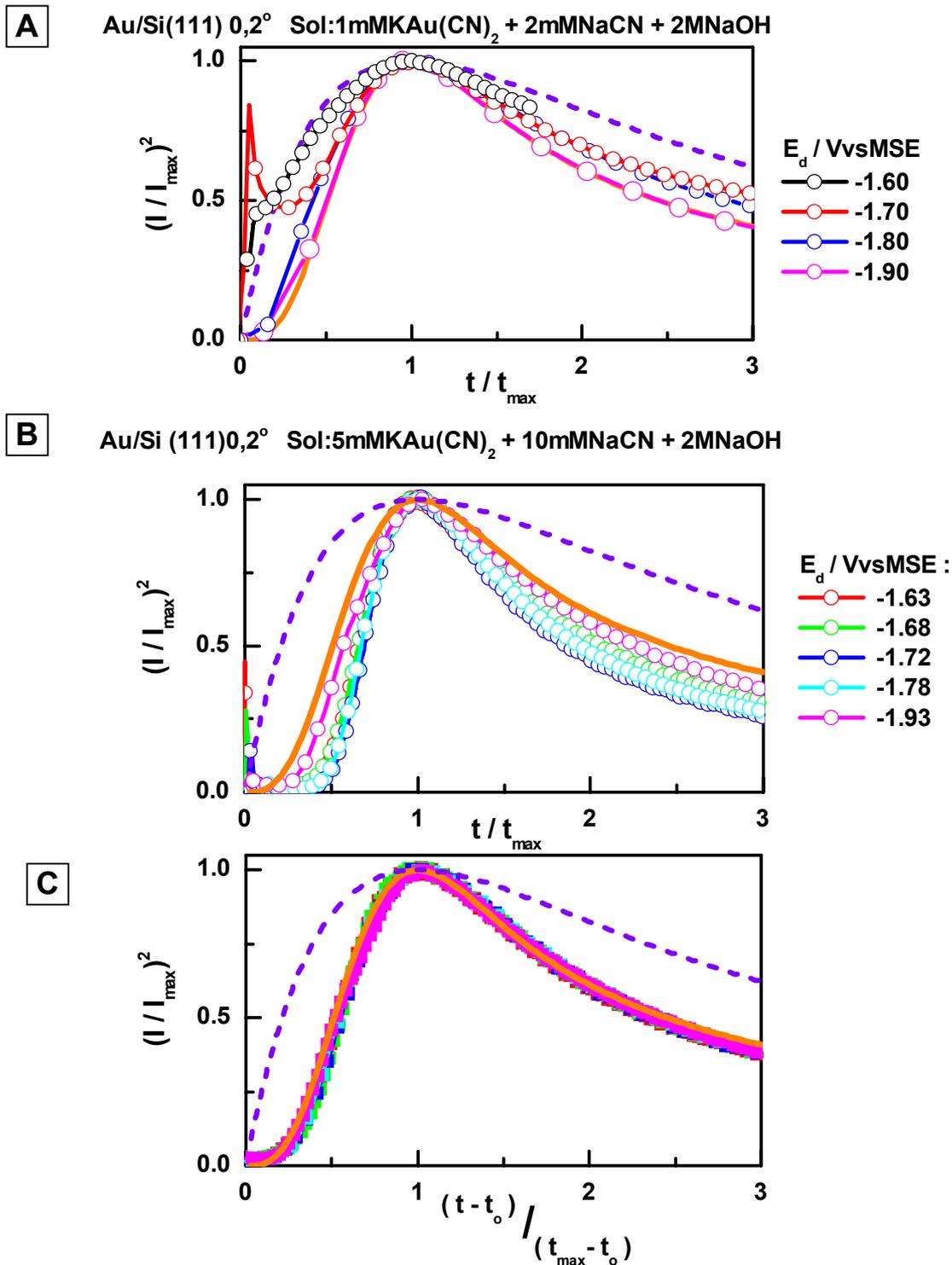


Figura II.3-4: Transientes de corrente duplamente normalizados para a eletr deposição de Au na superfície H-Si(111)0,2°, sob diferentes potenciais E_d , em solução de 2M NaOH contendo: (A) 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN ou (B) 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN. Em (C) é mostrado o efeito da inclusão do período de indução a nucleação " t_0 " nas curvas desta solução.

Como ficou subentendido acima, os períodos de indução à nucleação durante as deposições na solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN foram determinados de modo a promover o ajuste dos transientes duplamente normalizados ao modelo de nucleação progressiva proposto por Scharifker e Hills*. Na Figura II.3-5 são apresentados os valores de t_0 empregados aos dados experimentais obtidos nesta solução utilizando diferentes substratos em função do potencial de deposição. O período de indução à nucleação diminui à medida que E_d torna-se mais negativo ($E_d \downarrow \rightarrow t_0 \downarrow$) com a mesma intensidade em todos os substratos utilizados. Contudo, os valores determinados de t_0 são ligeiramente menores em superfícies H-Si(111) com maior densidade de degraus monoatômicos ($t_{0 \text{ Si}(111)0,2^\circ} > t_{0 \text{ Si}(111)0,4^\circ} > t_{0 \text{ Si}(111)2^\circ}$).

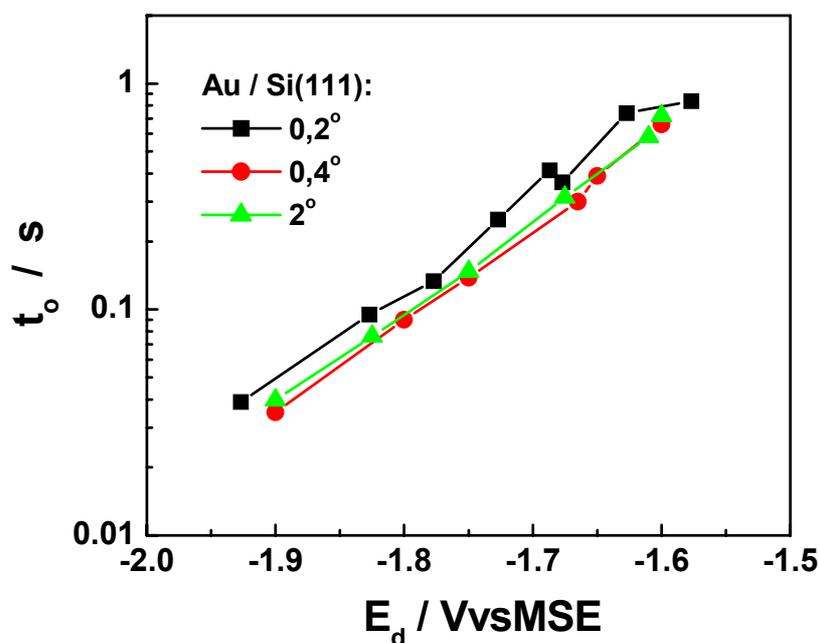


Figura II.3-5: Valores do período de indução à nucleação " t_0 " utilizados nos transientes de corrente "corrigidos" $I(t-t_0)$ obtidos na solução de 2M NaOH , 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN empregando substratos: H-Si(111)0,2°, 0,4° e 2°.

* A seguir serão apresentadas imagens AFM destes depósitos onde o tamanho diferenciado dos aglomerados de Au indica a formação progressiva de núcleos de crescimento.

Através da análise do comportamento dos valores de I_{MAX} e t_{MAX} (referentes ao pico principal de corrente dos transientes) em função do potencial de deposição pode-se verificar a validade da utilização do modelo de Scharifker e Hills. Caso a eletrodeposição de ouro em silício nas duas soluções estudadas realmente ocorra a partir da nucleação progressiva de ilhas hemisféricas de Au com crescimento limitado por difusão, a seguinte relação deve ser satisfeita (ver introdução):

$$\frac{dE_D}{d(\log |I_{MAX}|)} = -2 \cdot \frac{dE_D}{d(\log t_{MAX})} \quad (\text{II.1-3})$$

Na Figura II.3-6 estão plotados, simultaneamente e em escala logarítmica, os valores de $|I_{MAX}|$ e t_{MAX} em função do potencial de deposição nos dois eletrólitos utilizados na eletrodeposição de Au. Para a eletrodeposição a partir da solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN (Figura II.3-6B) são apresentados os valores t'_{MAX} , correspondentes aos valores experimentais t_{MAX} corrigidos pelo período de indução, ou seja: $t'_{MAX} = t_{MAX} - t_0$. Para ambas soluções estudadas, tanto os valores de $\log(|I_{MAX}|)$ quanto de $\log(t_{MAX})$, não variam linearmente com o potencial de deposição. Nos dois gráficos da Figura II.3-6, a escala de $|I_{MAX}|$ varia apenas uma ordem de grandeza enquanto a de t_{MAX} (ou t'_{MAX}) varia duas ordens de magnitude. Deste modo, pode-se perceber que as curvas de $|I_{MAX}|$ e t_{MAX} em função do potencial de deposição apresentam inclinações opostas nestas escalas, tornando evidente que a relação II.1-3 é satisfeita em ambas as soluções. Conseqüentemente, estes sistemas eletroquímicos obedecem pelo menos a uma das condições necessárias para garantir a validade da utilização do modelo de Scharifker e Hills na descrição do mecanismo de nucleação e crescimento de Au. Contudo, é importante ressaltar que foi necessário introduzir a correção relativa ao período de indução à nucleação nos dados correspondentes às eletrodeposições na solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN. Caso contrário, a relação citada acima não seria observada para os dados desta solução.

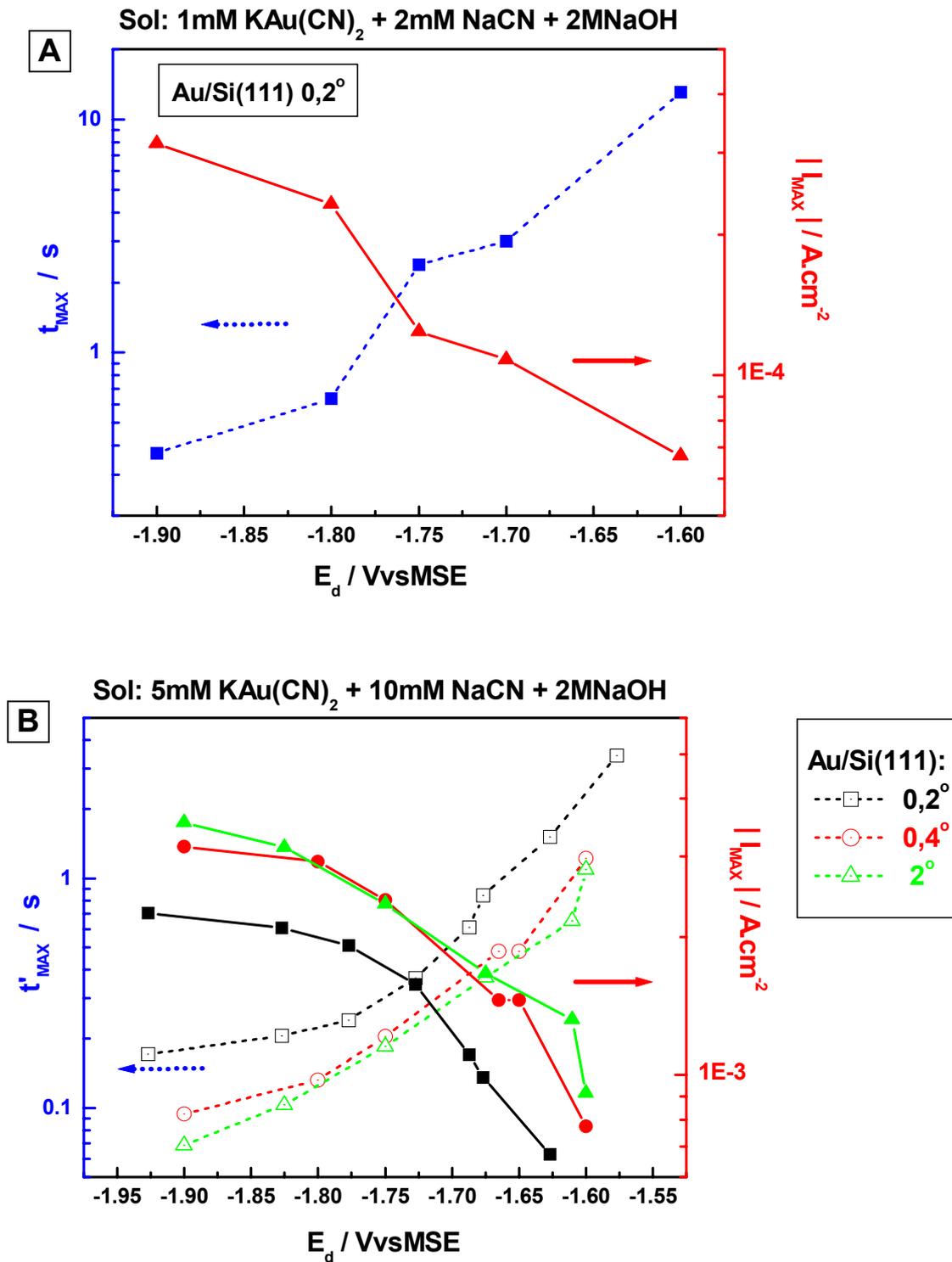


Figura II.3-6: Valores de " t_{MAX} " e " I_{MAX} " para a eletrodeposição de Au sob diferentes potenciais E_d , em solução de 2M NaOH contendo: (A) 1mM KAu(CN)₂ e 2mM NaCN ou (B) 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN*.

*OBS: Nesta solução são mostrados os valores: $t_{MAX}' = t_{MAX} - t_0$

Outra condição necessária para verificar a validade da utilização do modelo de Scharifker e Hills pode ser obtida a partir da análise do formato dos transientes de corrente nos instantes iniciais da eletrodeposição ($t < t_{MAX}$). Antes da coalescência das zonas de difusão de íons para os núcleos depositados, a corrente no eletrodo de trabalho seria dada pela equação (ver introdução):

$$I(t) = \alpha \cdot t^n \quad (\text{II.1-7})$$

Caso a eletrodeposição de Au obedeça ao modelo de Scharifker e Hills nestes instantes iniciais, o expoente "n" em II.1-7 será respectivamente 0,5 ou 1,5 para nucleação progressiva ou instantânea. Entretanto, conforme foi resumido esquematicamente na Tabela II.1-1, valores de "n" iguais ou diferentes a estes podem corresponder a outros mecanismos de nucleação e crescimento. Experimentalmente, "n" e " α " podem ser extraídos facilmente dos transientes de corrente, traçando os mesmos em escala logarítmica, tanto a corrente quanto o tempo de deposição. Ajustando retas à parte linear destes gráficos em $t < t_{MAX}$ obtém-se os valores dos coeficientes desejados.

Na Figura II.3-7 estão apresentados os transientes de corrente em escala logarítmica e os valores de "n" e " α " obtidos para as deposições realizadas na solução contendo 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN. As linhas pontilhadas na Figura II.3-7A indicam a região onde $\log(I)$ varia linearmente com $\log(t)$ (antes de atingir t_{MAX}). Nesta solução, o expoente "n" (Figura II.3-7B) muda gradualmente de 0,5 para 1,5 a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Deste modo, analogamente ao observado a partir da Figura II.3-4A, em toda a faixa de potencial empregado nesta solução, a eletrodeposição de Au na superfície H-Si(111)0,2° se aproxima do modelo proposto por Scharifker e Hills. Porém, consultando a Tabela II.1-1, também pode-se supor que o crescimento nestes instantes iniciais da eletrodeposição seja limitado por frentes de difusão planares em vez de hemisféricas. Contudo, mesmo seguindo estes modelos, a formação dos núcleos passaria gradativamente de instantânea para progressiva ao tornar E_d mais negativo. Nesta solução, o coeficiente " α " (Figura II.3-7C) aumenta cerca de duas ordens de grandeza com a redução do potencial de deposição. Deste modo, é difícil definir um único modelo para descrever o mecanismo de nucleação e crescimento de Au nesta solução. Conseqüentemente, estipular uma das formulas apresentadas na Tabela

II.1-1 apropriadas ao coeficiente " α " para estes transientes não é trivial. Entretanto, nos modelos propostos cujos dados experimentais se aproximam (crescimento limitado por difusão de núcleos hemisféricos), " α " é sempre diretamente proporcional à taxa de nucleação (αN_0 , para nucleação progressiva) ou à densidade de núcleos eletrodepositados ($N_0 = d_{\text{NUC}}$, para nucleação instantânea).

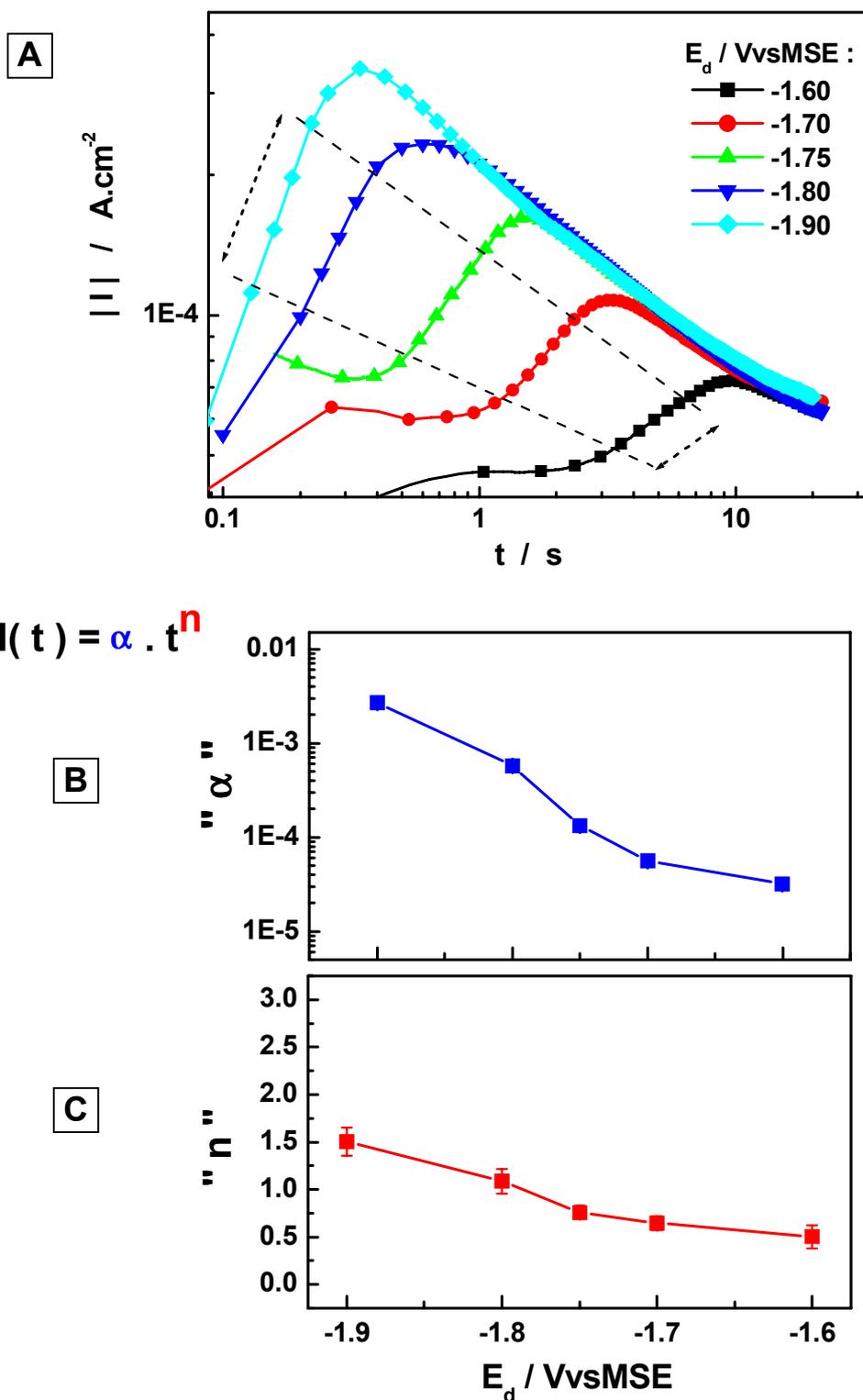


Figura II.3-7: (A) Transientes de corrente em escala duplamente logarítmica obtidos em diferentes potenciais na solução de 2M NaOH, 1mM KAu(CN)₂ e 2mM NaCN, onde as linhas pontilhadas assinalam a região ($t < t_{\text{MAX}}$) utilizada para determinar os coeficientes (B) "n" e (C) "α" da relação esperada: $I(t) = \alpha \cdot t^n$.

Na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, o expoente "n" obtido a partir da análise dos dados originais $I(t)$ (Figuras: II.3-8A) apresenta valores totalmente distintos dos esperados para o mecanismo de nucleação e crescimento proposto por Scharifker e Hills. Para E_d mais positivo que -1,7V/MSE, "n" é aproximadamente 3 em todos os substratos empregados na eletrodeposição nesta solução mais concentrada. Este fato indica, consultando a Tabela II.1-1, que nesta faixa de potencial, a eletrodeposição de Au sobre Si(111) (independentemente do desvio de orientação do substrato) origina-se da formação progressiva de núcleos hemisféricos cujo crescimento é controlado pela cinética de reação. Para as deposições realizadas na superfície H-Si(111)0,2°, o valor de "n" diminui gradualmente a partir de potenciais mais negativos que -1,7V/MSE, até atingir 1,75 em $E_d \sim -1,9\text{V/MSE}$. Este comportamento de "n" em relação ao potencial de deposição pode levar a três interpretações plausíveis: (1) O mecanismo de nucleação nesta superfície muda de progressivo para instantâneo, porém, mantendo o crescimento de núcleos hemisféricos controlado pela cinética de reação (Tabela II.1-1, $n=2$). (2) Conserva-se a nucleação progressiva e o crescimento determinado por cinética de reação, porém altera-se o formato dos núcleos para cilíndrico (Tabela II.1-1, n também =2). (3) Por último, mantém-se a nucleação progressiva de núcleos hemisféricos, no entanto, em potenciais mais negativos, o crescimento passa a ser limitado por difusão (Tabela II.1-1, $n = 1,5$). No substrato H-Si(111)0,4°, o valor do expoente "n" diminui de 3 para 2 somente em $E_d = -1,9\text{V/MSE}$. Este comportamento indica que nesta superfície também estariam ocorrendo mudanças no mecanismo de nucleação e crescimento no extremo negativo da faixa de potenciais de deposição empregada (podem ser consideradas as hipóteses (1) e (2) descritas acima para deposição em H-Si(111)0,2°). Por outro lado, na superfície H-Si(111)2°, o expoente "n" mantém-se próximo a 3 em todos os potenciais utilizados. Neste substrato com maior densidade superficial de degraus monoatômicos, a deposição de Au estaria sempre ocorrendo a partir da nucleação progressiva de núcleos hemisféricos com crescimento limitado pela taxa de reação.

O coeficiente " α " obtido a partir da análise dos transientes de corrente $I(t)$ da solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN (Figura II.3-8A), varia em cada superfície cerca de quatro ordens de grandeza na faixa de potencial estudada. A magnitude de " α "

cresce com a redução do potencial de deposição ($E_d \downarrow \rightarrow \log \alpha \uparrow$), do mesmo modo em todos os substratos até $E_d \sim -1,8V/MSE$. Em potenciais mais negativos, os valores de " α " obtidos com superfícies H-Si(111)0,4° e 2° não são distinguíveis entre si, enquanto que os medidos com H-Si(111)0,2° são inferiores pouco menos que uma ordem de grandeza. Para $E_d < -1,8V/MSE$, somente nos transientes obtidos com a superfície H-Si(111)2°, " α " continua a aumentar de magnitude. Nos demais substratos, o valor de " α " tende a estabilizar-se para potenciais mais negativos. Em $E_d \sim -1,9V/MSE$, uma ordem de grandeza separa os valores de " α " obtidos nos diferentes substratos ($\alpha_{Si(111)0,2^\circ} \sim 10^{-1}$, $\alpha_{Si(111)0,4^\circ} \sim 10^0$, $\alpha_{Si(111)2^\circ} \sim 10^1$). Obviamente, o coeficiente " α " está associado à densidade de núcleos eletrodepositados. Contudo, nos modelos propostos para os quais se aproximam a maioria dos pontos experimentais obtidos nesta solução, " α ", além de proporcional à taxa de nucleação ou à d_{NUC} , também é proporcional à k^2 ou k^3 (Tabela II.1-1, $n = 3$ ou $2 \rightarrow$ crescimento controlado pela cinética da reação). Infelizmente, determinar o valor e o comportamento da constante cinética para a reação de deposição " k ", no caso da eletrodeposição de Au sobre Si(111) (k_{Au-Si}), não é uma tarefa trivial*. Conseqüentemente, torna-se difícil estabelecer uma relação direta entre d_{NUC} e os valores de α dos transientes de corrente desta solução.

Ao subtrair o período de indução à nucleação nos transientes de corrente obtidos na solução de 2M NaOH, 5mM $KAu(CN)_2$ e 10mM NaCN, o expoente " n " em $I(t-t_0)$ iguala-se a 1,5 (Figura II.3-8C), independentemente do potencial de deposição ou do substrato utilizado. Deste modo, conforme o esperado, a eletrodeposição de Au em Si(111) nesta solução se aproximaria do modelo de formação progressiva de núcleos hemisféricos com crescimento limitado por difusão. O coeficiente " α " obtido a partir da análise destes transientes "corrigidos" (Figura II.3-8C), varia cerca de duas ordens de grandeza em cada substrato na faixa de potencial estudada. Ou seja, uma variação bem menor que a observada na análise dos dados originais $I(t)$ (Figura II.3-8B). Contudo, os valores de " α " na superfície H-Si(111)0,2° mantêm-se abaixo dos obtidos nos demais substratos. Nesta superfície e na H-Si(111)0,4°, a inclusão de t_0 nos transientes de corrente também provoca a atenuação da tendência à saturação de " α " observada para

* A seguir serão apresentados os resultados para a determinação de k_{Au-Au} , o que é intrinsecamente diferente de k_{Au-Si} , principalmente nos instantes iniciais da eletrodeposição e conseqüentemente, falharam na determinação de AN_0 ou d_{NUC} .

potenciais mais negativos que $-1,8\text{V/MSE}$. No extremo negativo da faixa de potenciais estudada ($E_d \sim -1,9\text{V/MSE}$), novamente obtém-se os maiores valores de " α ", entretanto a diferença entre estes em relação ao substrato utilizado é menor do que na análise dos dados originais. Considerando o crescimento limitado por difusão de núcleos hemisféricos formados progressivamente, " α " é diretamente proporcional à taxa de nucleação AN_0 .

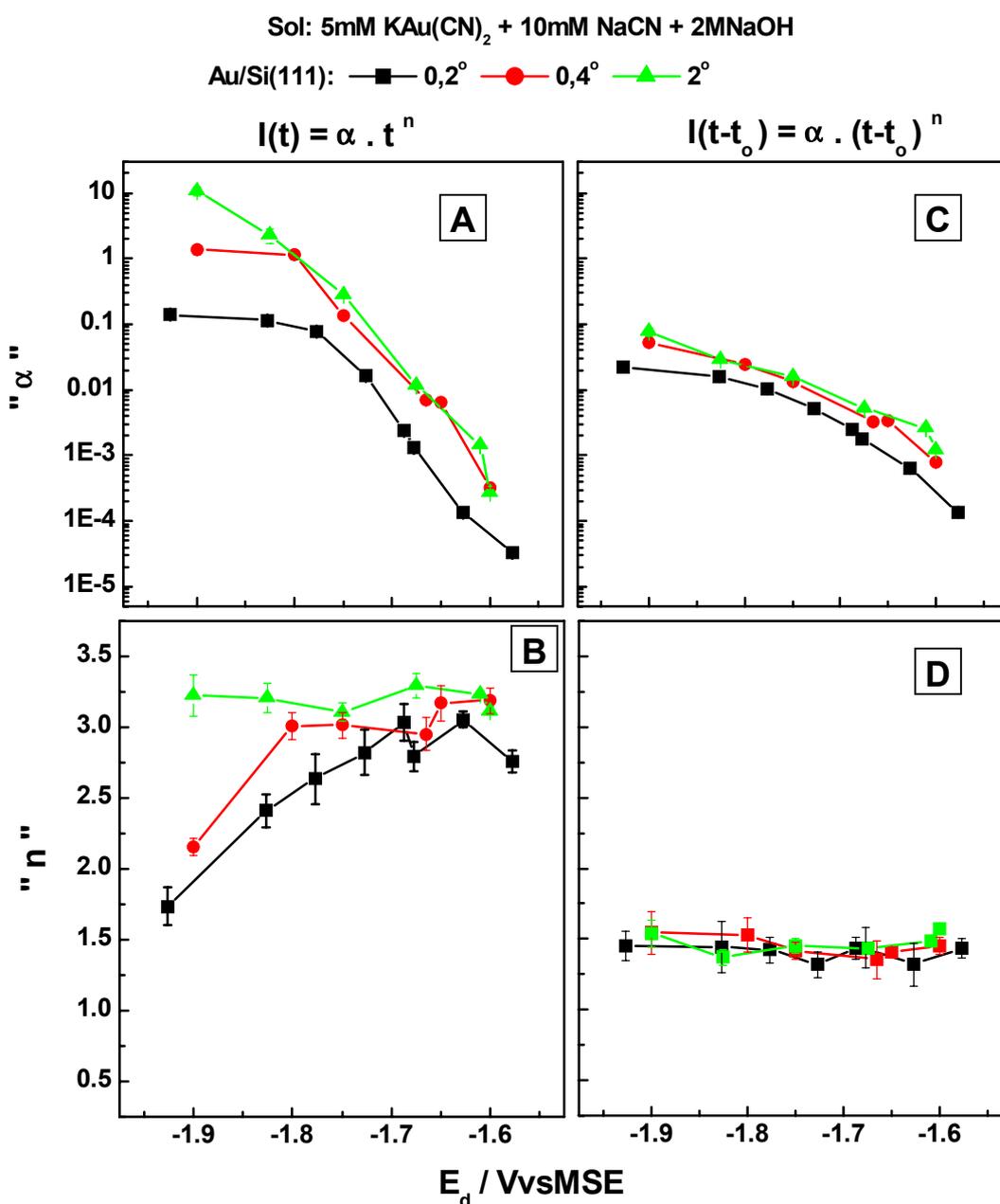


Figura II.3-8: Coeficientes (A) " α " e (B) " n " de $I(t) = \alpha \cdot t^n$ obtidos a partir do ajuste à parte linear de $\log(I(\log(t)))$ em $t < t_{\text{MAX}}$, e considerando $t = t_{\text{EXP}} - t_0$ (C e D), em função do potencial de deposição na solução de 2M NaOH , 5mM KAu(CN)_2 e 10mM NaCN .

Conseqüentemente, o modelo de nucleação progressiva proposto por Scharifker e Hills pode ser aplicado para descrever o mecanismo da eletrodeposição de Au em H-Si(111) na solução de 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, contanto que seja descontado o período de indução à nucleação nos transientes de corrente. Considerar a nucleação progressiva de Au na solução com menor concentração de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e NaCN também é uma hipótese plausível, como mostrarão a seguir as imagens AFM destes depósitos. Segundo este modelo, a densidade superficial de núcleos eletrodepositados, d_{NUC} , é dada pelo produto de t_{MAX} pela taxa de nucleação que pode ser escrita da seguinte maneira*:

$$AN_0 = 0.2898(8\pi cV_m)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{I_{\text{max}}^2 t_{\text{max}}^3} \quad (\text{II.1-4B})$$

Os valores calculados da densidade de núcleos de ouro eletrodepositados sobre silício nos dois eletrólitos estudados estão apresentados em função do potencial de deposição na Figura II.3-9. Para potenciais mais negativos, d_{NUC} aumenta significativamente de valor. Na solução de 2M NaOH, 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN (Figura II.3-9A), d_{NUC} varia cerca de duas ordens de grandeza na faixa de potenciais utilizados (entre 10^5 e 10^7 núcleos por cm^2). Em $E_d = -1,9\text{V/MSE}$, a densidade de núcleos depositados na superfície H-Si(111)0,2° apresenta a mesma magnitude ($\sim 1 \times 10^7$ núcleos por cm^2) nas duas soluções empregadas na deposição de Au. No entanto, na solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN (Figura II.3-9B), os valores de d_{NUC} variam pouco mais que uma ordem de grandeza na faixa de potencial estudada. Neste eletrólito, a diferença de intensidade do desvio de orientação do substrato influencia nos valores calculados de d_{NUC} . A densidade de núcleos eletrodepositados aumenta em substratos com maior quantidade de degraus monoatômicos. Contudo, este aumento de d_{NUC} não é diretamente proporcional à variação do desvio de orientação do substrato. Esta diferença entre os valores de d_{NUC} para substratos distintos torna-se mais significativa em potenciais mais negativos que $-1,8\text{V/MSE}$. A partir deste valor, na superfície H-Si(111)0,2° (linha preta, Figura II.3-9B), diminui a intensidade do crescimento da densidade de núcleos eletrodepositados em função do potencial de deposição, enquanto nos demais substratos, $\Delta \log(d_{\text{NUC}})/\Delta E_d$ mantém-se constante.

* Equivalente à apresentada na Tabela II.1-1, com o coeficiente de deposição dado pela equação II.1-5B.

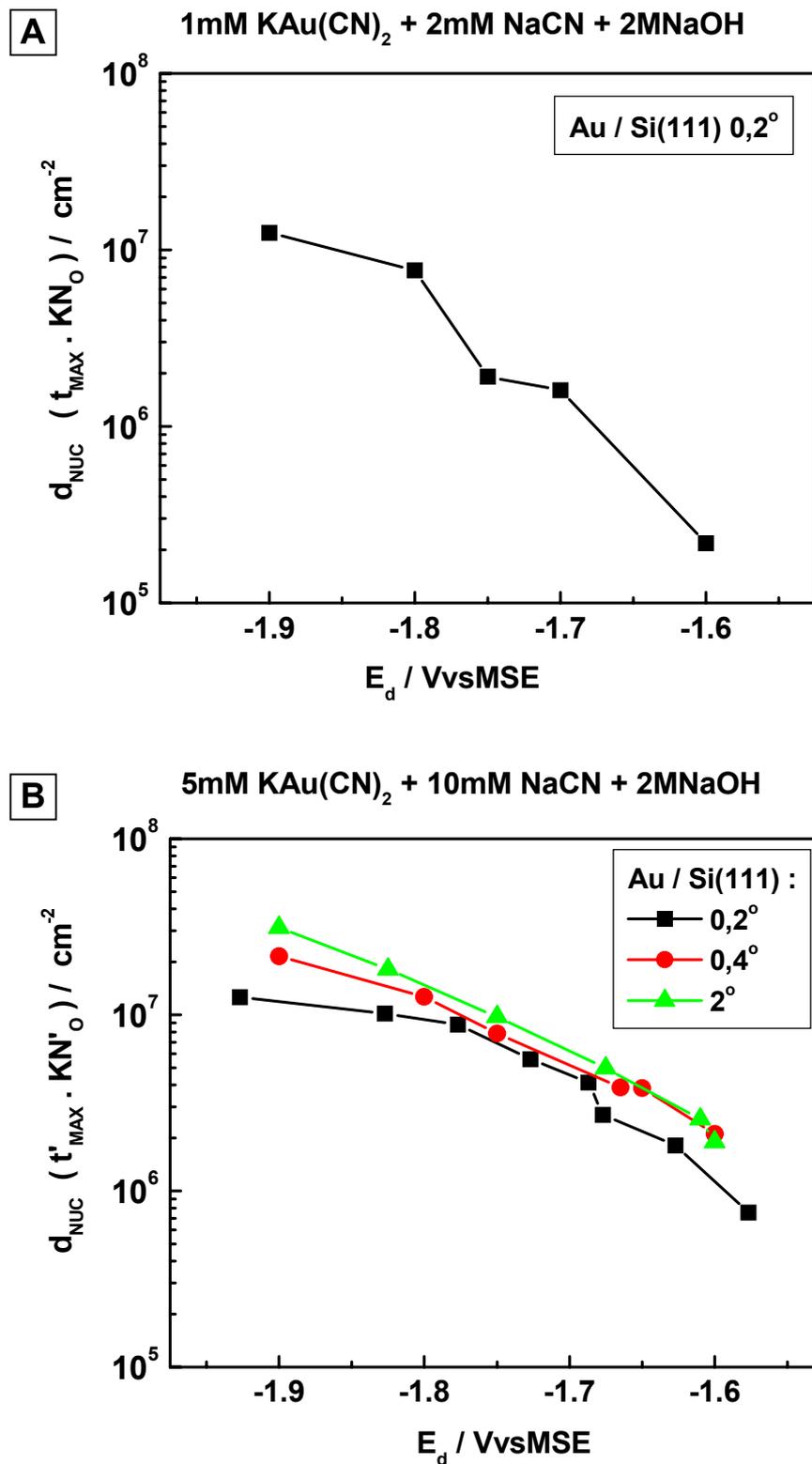


Figura II.3-7: Densidade de núcleos de Au eletrodepositados em função do potencial de deposição, calculada a partir dos valores de t_{MAX} (ou t'_{MAX}) e I_{MAX} , em solução de 2M NaOH contendo: (A) 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN ou (B) 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN.

Adicionalmente, os transientes de corrente fornecem indiretamente o valor do coeficiente de difusão dos íons $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ na solução (D). Segundo o modelo de Scharifker e Hills, D é obtido a partir dos valores de I_{MAX} e t_{MAX} aplicados à equação:

$$D = \frac{I_{\text{max}}^2 \cdot t_{\text{max}}}{0.2598(zFc)^2} \quad (\text{II.1-5B})$$

Entretanto, o coeficiente de difusão também pode ser obtido a partir da curva de redução do módulo da corrente em $t > t_{\text{MAX}}$. Neste caso, D é dado pela equação de Cottrell:

$$D^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{zFc} \frac{dI}{dt^{-1/2}} \quad (\text{II.1-6})$$

Na Figura II.3-10 são apresentados os valores do coeficiente de difusão obtidos com as equações II.1-5B e II.1-6 para as duas soluções utilizadas na eletrodeposição de ouro sobre silício em função do potencial de deposição*. Na solução contendo 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN (Figura II.3-10A), o coeficiente de difusão calculado com os valores de I_{MAX} e t_{MAX} estabiliza-se em $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a partir de -1,7V/MSE. Empregando a equação de Cottrell nesta solução, D é $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a -1,6V/MSE, sobe para potenciais mais negativos, estabilizando em $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a partir de -1,8V/MSE. Portanto, D calculado com a equação de Cottrell apresenta valores inferiores aos obtidos com a equação II.1-5B proposta por Scharifker e Hills neste eletrólito. Por outro lado, na solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, esta diferença de valores não é tão significativa (por isso estão plotados separadamente). Nesta solução com maior concentração de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e NaCN, o coeficiente de difusão calculado com os valores de I_{MAX} e t_{MAX} (Figura II.3-10B) dos transientes obtidos em superfícies H-Si(111)0,4° e 2°, em grande parte da faixa de potencial utilizado, é ligeiramente maior que o obtido com H-Si(111)0,2°. Em $E_d \sim -1,9\text{V/MSE}$, o valor de D calculado deste modo é $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para todos os substratos utilizados. No entanto, o coeficiente de difusão calculado com a equação de Cottrell (Figura II.3-10C) apresenta valores distintos para os diferentes substratos somente em potenciais de deposição mais positivos que -1,65V/MSE. Abaixo deste valor, o coeficiente de difusão calculado com a equação II.1-6 também é de $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, independentemente do substrato empregado.

* Para a solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN novamente foram utilizados os dados corrigidos t'_{MAX} ($t_{\text{MAX}} - t_0$) no lugar dos valores originais t_{MAX} .

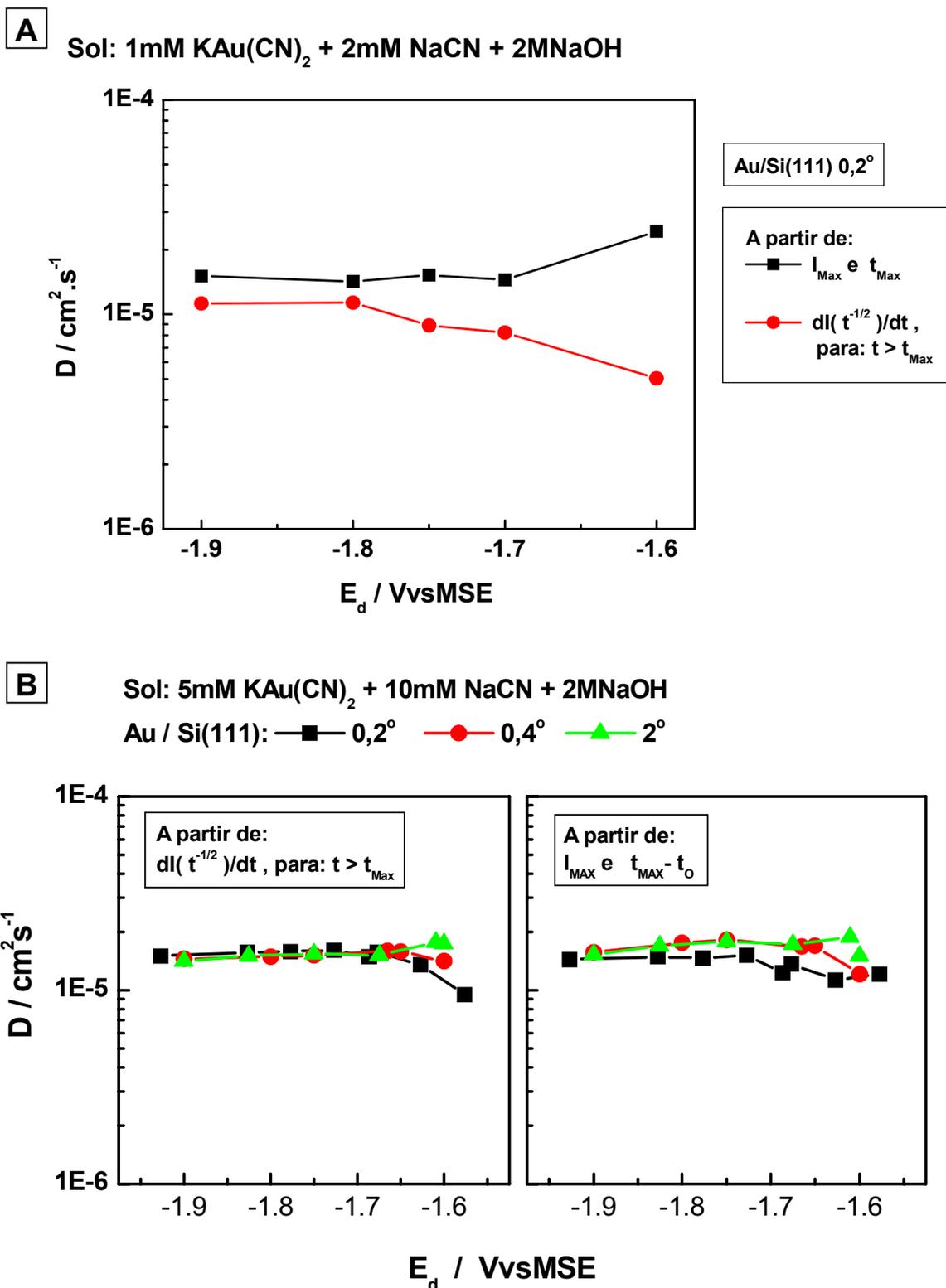


Figura II.3-10: Coeficiente de difusão em função do potencial de deposição, calculado a partir dos valores de t_{MAX} (ou $t_{\text{MAX}'}$) e I_{MAX} (modelo de Scharifker e Hills, eq. II.1-5B) ou pela amortização da densidade de corrente em $t > t_{\text{MAX}}$ (equação de Cottrell: II.1-6), em solução de 2M NaOH contendo: (A) 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN ou (B) 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN.

II.3.1-3 Voltametria de Estado Estacionário Au/Au

Empregando superfícies Au(111) como eletrodo de trabalho em ensaios de voltametria de estado estacionário com eletrodo rotatório (RDE), determinou-se o coeficiente de difusão dos íons $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN a partir da equação de Levich [122]:

$$I_{\text{lim}} = 0,620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c$$

Onde: I_{lim} = Corrente de saturação observada em $I(V)$

(obtido em estado estacionário), para $V \ll E_{\text{Eq}}$;

$n = 1$ (número de elétrons envolvidos na reação);

F = Constante de Faraday;

ω = Freqüência angular de rotação do RDE ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

ν = Viscosidade cinética da solução (tipicamente para soluções aquosas, $\nu^{-1/6} = 2,198 \text{ s}^{1/6} \text{ cm}^{-1/3}$); e

c = concentração do íon metálico no volume da solução.

Na solução contendo 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, a corrente de saturação I_{lim} nas curvas $I(V)$ obtidas com eletrodo rotatório de Au(111) em diferentes freqüências de rotação (Figura II.3-11A) é alcançada em torno de $E_{\text{ET}} = -1,8\text{V}/\text{MSE}$. A partir de potenciais mais negativos que $-1,9\text{V}/\text{MSE}$, a densidade de corrente em tais curvas $I(V)$ começa a aumentar devido à evolução de hidrogênio no eletrodo de trabalho. O comportamento linear de $I_{\text{lim}}(\omega^{-1/2})$ observado na Figura II.3-11B indica a validade da utilização da equação de Levich. O coeficiente de difusão é facilmente obtido a partir da inclinação deste gráfico. O valor obtido com este procedimento, $D = 2,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, é um pouco acima dos valores calculados a partir da análise dos transientes de corrente mostrados acima para esta solução. Contudo, em todos os métodos empregados, os valores obtidos de D apresentam a mesma a ordem de grandeza ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

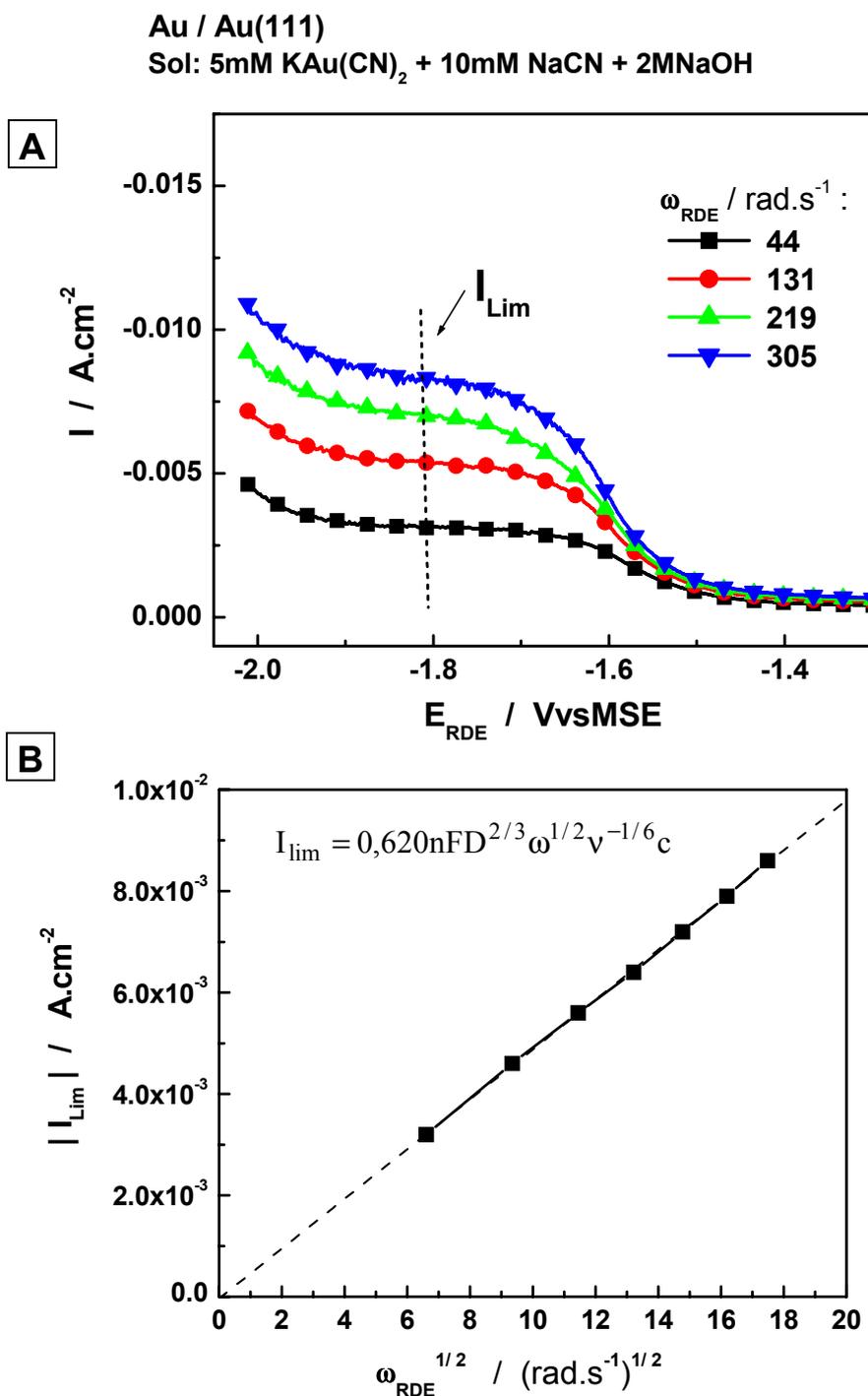


Figura II.3-11: (A) Curvas de voltametria de estado estacionário empregando eletrodo rotatório (RDE) de Au(111) com diferentes freqüências angulares de rotação (ω_{RDE}) na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN. (B) Corrente limite obtida em função de $\omega_{\text{RDE}}^{1/2}$ para a medida do coeficiente de difusão neste eletrólito a partir de: $I_{\text{lim}} = 0,620nFD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c$.

A partir da curva I(V) da superfície Au(111) (obtida com voltametria de estado estacionário sem empregar RDE) é possível determinar a constante cinética para a reação de redução (deposição) de Au sobre Au, $k_{\text{Au-Au}}$. Esta constante varia com o potencial do eletrodo da seguinte maneira [122]:

$$k_{\text{Au-Au}}(E) = k^0 e^{-\alpha_c n f (E - E_{\text{EqAu-Au}})}$$

Onde: k^0 = constante da taxa de reação heterogênea padrão

(Standard Heterogeneous Rate Constant);

α_c = coeficiente catódico de transferência de carga; e

$f = F/RT$.

As constantes k^0 e α_c podem ser obtidas experimentalmente a partir da equação de Butler-Volmer:

$$I = I_0 \left(e^{-\alpha_c n f \eta} - e^{(1-\alpha_c) n f \eta} \right)$$

Onde: $I_0 = nFck^0$; e

$\eta = \text{sobrepotencial}, E - E_{\text{Eq Au-Au}}$.

Em potenciais suficientemente negativos: $I = I_0 e^{-\alpha_c n f \eta}$

A partir da curva I(V) apresentada na Figura II.3-12A estabeleceu-se o valor de -1,23V/MSE para $E_{\text{Eq Au-Au}}$ para a reação de redução de Au em Au(111) na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN. Traçando o valor de ln(|I|) em função do sobrepotencial " η " (Figura II.3-12B), foi possível obter os valores de k^0 e α_c ($1,01 \times 10^{-4} \text{cm.s}^{-1}$ e 0,157, respectivamente) com o ajuste de uma reta à parte linear deste gráfico. Deste modo, como está ilustrado na Figura II.3-12C, a constante cinética para a reação de deposição de Au sobre Au, $k_{\text{Au-Au}}$, varia pouco mais de uma ordem de grandeza na faixa de potencial estudada nesta solução.

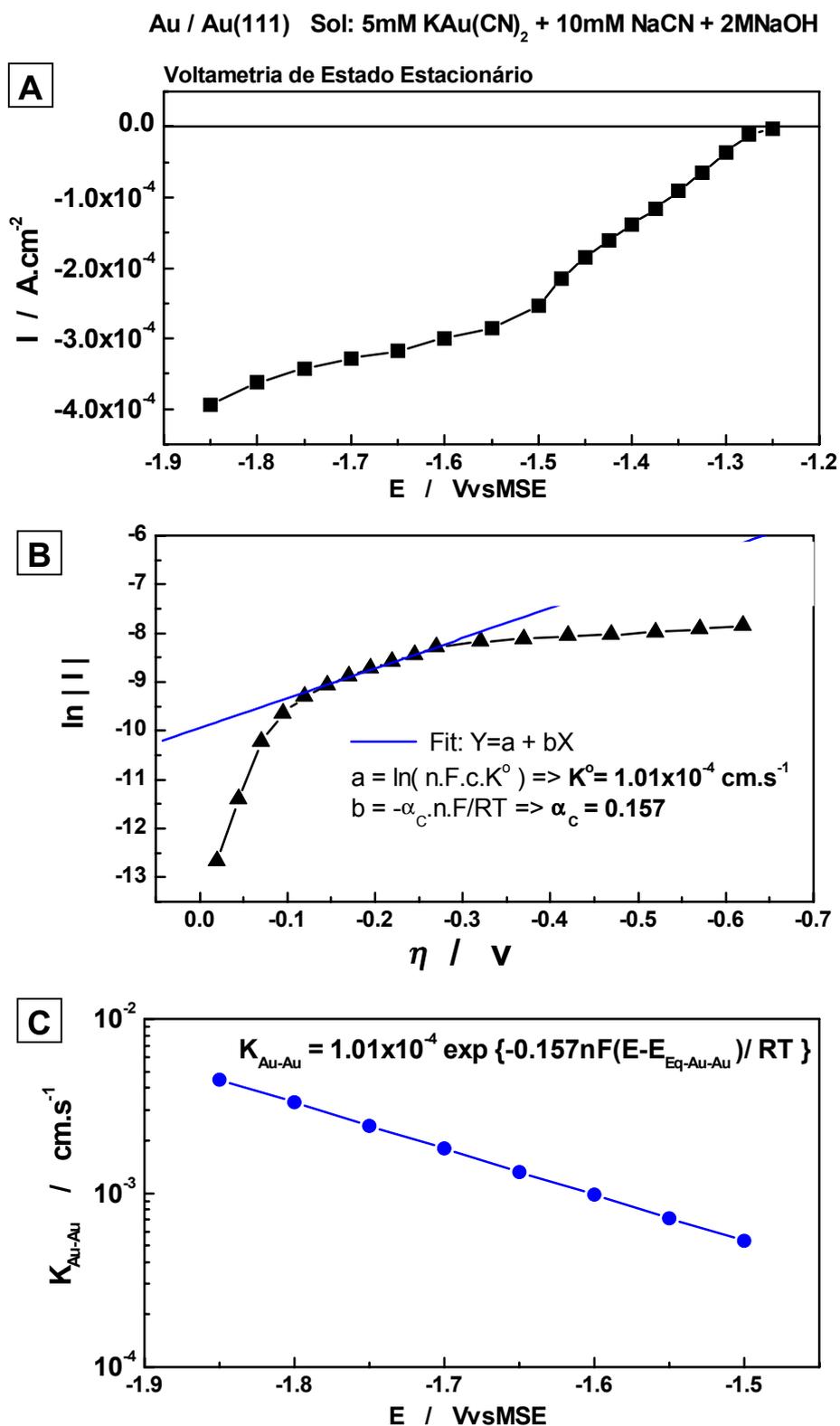


Figura II.3-12: Determinação de $K_{\text{Au-Au}}$ na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN: (A) Curva IxV obtida com Au(111) como eletrodo de trabalho em voltametria de estado estacionário. (B) Valor de $\ln(|I|)$ em função do sobrepotencial η aplicado a este eletrodo. (C) Comportamento de $K_{\text{Au-Au}}$ obtido na faixa de potencial aplicada durante a eletrodeseção de Au.

Conforme foi citado anteriormente na análise dos transientes de corrente, foram obtidos resultados inconsistentes (não mostrados) com o emprego da função $k_{\text{Au-Au}}(E)$ acima nos modelos que consideram o crescimento limitado por cinética de reação (Tabela II.1-1, "n" =3 ou 2) para determinar d_{NUC} ou a taxa de nucleação nas superfícies H-Si(111). Os valores obtidos de d_{NUC} e AN_0 desta maneira, são excessivamente baixos ($\sim 10^{-1}$ a 10^1 cm^{-2}), indicando que a magnitude da constante cinética da reação empregada ($k_{\text{Au-Au}}$) é muito maior que a correspondente à realidade ($k_{\text{Au-Si}}$). Nos instantes iniciais da eletrodeposição de Au sobre H-Si(111), é sensato supor que estaria ocorrendo a deposição de Au tanto sobre o silício (formação de novos núcleos) quanto sobre o Au já depositado (crescimento dos núcleos). Conseqüentemente, determinar a constante cinética da reação $k_{\text{Au-Si}}$ de redução de Au em Si(111) não é uma tarefa trivial. Obviamente, ensaios de voltametria de estado estacionário com superfícies H-Si(111) excluiriam a dinâmica de nucleação presente nos estágios iniciais da eletrodeposição potencioestática de Au nestas superfícies.

II.3.1-4 RBS Au/Si(111)

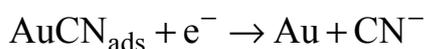
A quantidade de Au eletrodepositada nas superfícies H-Si(111) foi determinada a partir de medidas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Esta análise forneceu a densidade superficial média de átomos de Au depositados nas amostras Au/Si(111) ($N_{\text{tAu}} / \text{Atm.cm}^{-2}$). Tais valores foram convertidos para a quantidade equivalente de monocamadas (*Monolayers*, ML) de Au depositadas empregando o seguinte fator de conversão: 1ML de Au = $1,39 \times 10^{15} \text{ At.cm}^{-2}$ *.

* No arranjo cúbico de corpo centrado (ccp), cada átomo ocupa na superfície (direção [111]) a área de: $d^2 \cdot \cos 30^\circ$, onde d é distancia entre os primeiros vizinhos ($d_{\text{Au-Au}} = 2,88 \text{ \AA}$).

A eficiência média do processo de eletrorodposição de Au é determinada pela razão entre a carga despendida na formação das camadas depositadas, Q_{Au} , e a carga total transferida do eletrodo de trabalho para a solução ($E=Q_{Au}/Q_{TOTAL}$). Esta última, Q_{TOTAL} , é facilmente obtida a partir da integração da curva de transiente de corrente:

$$\int_0^{t_d} I(t)dt = \frac{Q_{TOTAL}}{A_{ET}} (\text{C.cm}^{-2})$$

A eletrorodposição de Au com soluções de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ocorre em dois passos subsequentes, conforme proposto por Searson e Oskam [39, 108, 123-125]:



Deste modo, para cada átomo de Au depositado, é necessária a transferência de um elétron para a solução. Conseqüentemente, a densidade de carga utilizada para formar as camadas de Au depositadas é obtida a partir do produto da densidade superficial de átomos de ouro nas amostras, Nt_{Au} (Atm.cm^{-2} , resultado RBS), pela carga do elétron, e ($-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$):

$$\frac{Q_{Au}}{A_{ET}} = Nt_{Au} \cdot e$$

O processo de eletrorodposição de Au na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, apresenta eficiência média de aproximadamente 80% nas diferentes superfícies H-Si(111) empregadas. Neste eletrólito, para o tempo de deposição típico ($t_d=7\text{s}$), foram depositadas camadas com 10 a 15ML de Au na faixa de potencial estudada. Deste modo, a taxa de deposição de Au nesta solução é de aproximadamente duas monocamadas por segundo. Por outro lado, na solução contendo 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN, apesar de apresentar uma eficiência média em torno de 75%, a taxa de deposição de Au é bem menor ($0,3\text{ML.s}^{-1}$). Nas deposições típicas nesta solução ($t_d = 21\text{s}$), mesmo com o maior tempo de deposição, foram depositadas camadas de Au de menor espessura.

II.3.1-5 AFM Au/Si(111)

A topografia da estrutura Au/Si(111) obtida e do substrato H-Si(111) utilizado num dos primeiros ensaios de eletr deposição de Au ($E_d = -1,7V/MSE$, $t_d = 15s$) realizados em solução de 2M NaOH, 1mM $KAu(CN)_2$ e 2mM NaCN, empregando a técnica de eletr deposição em eletrólitos alcalinos (seção II.2.3), é apresentada nas imagens AFM da Figura II.3-13. Nota-se claramente que Au não se deposita sobre a superfície Si(111) em camadas bidimensionais, e sim em núcleos de formato tridimensional, seguindo o mecanismo de crescimento do tipo Volmer-Weber. Contudo, estas imagens mostram que, nestas condições de deposição, a nucleação de ouro ocorre preferencialmente nos degraus monoatômicos do substrato H-Si(111). Este resultado preliminar motivou o estudo aprofundado tanto da eletr deposição de Au quanto do método de preparação de superfícies H-Si(111) com terraços e degraus monoatômicos ordenados. A percolação dos aglomerados ("*clusters*") de Au eletr depositados anisotropicamente nestes substratos levaria à obtenção de nanofios de ouro em silício. Deste modo, a topografia do substrato controlaria indiretamente a morfologia dos nanofios eletr depositados.

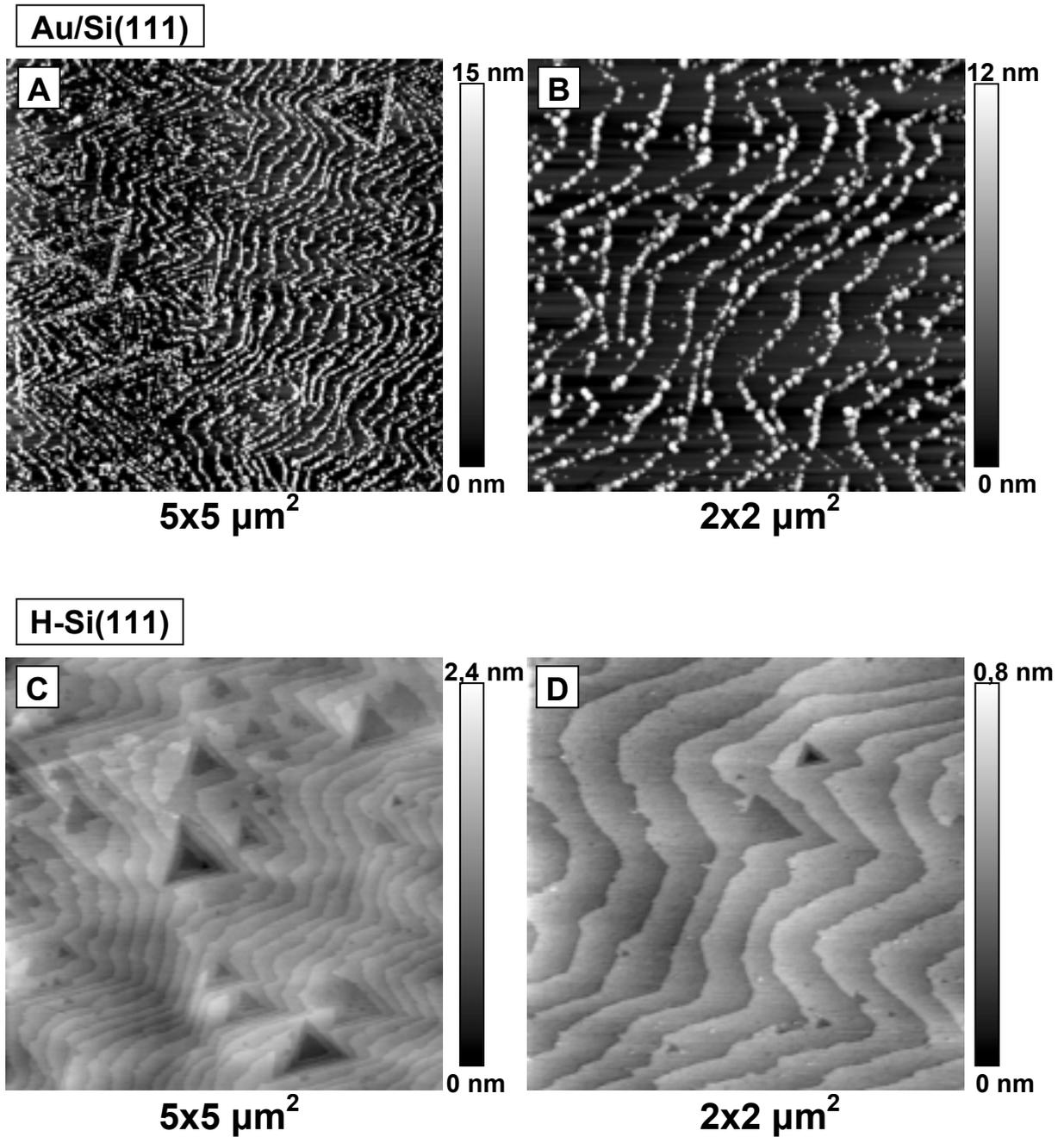


Figura II.3-13: Imagens AFM da superfície de amostra Au/Si(111) obtida (A e B) e do substrato H-Si(111) (C e D) empregado num dos primeiros ensaios de eletrodeposição de Au utilizando a solução de 2M NaOH, 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN ($E_d = -1,7\text{V}/\text{MSE}$, $t_d = 15\text{s}$).

OBS:(ensaio realizado em 29/12/1999) Método de preparação de superfícies H-Si(111) ainda em fase de aperfeiçoamento.

Após o aprimoramento da técnica de preparação de superfícies hidrogenadas de silício com terraços monoatômicos (Parte I), foram analisadas por AFM diferentes estruturas Au/Si(111) obtidas a partir da eletrodeposição nas duas soluções estudadas. Nesta seção, serão analisadas a densidade e localização dos núcleos de Au em função das condições de eletrodeposição (eletrólito, potencial de deposição e espessura). Também será mostrada a correlação entre os aspectos morfológicos dos núcleos de Au e os substratos H-Si(111).

II.3.1-5 a) Localização e densidade dos Núcleos Eletrodepositados

Na Figura II.3-14 são apresentadas imagens AFM de amostras Au/Si(111)0,2° preparadas na solução de 2M NaOH, 1mM KAu(CN)₂ e 2mM NaCN, com o mesmo tempo de deposição ($t_d = 21s$, ~6 ML de Au) em diferentes potenciais. Optou-se pela apresentação da escala vertical de tais imagens em "modo deflexão" (obtida a partir da derivação da coordenada vertical, $\frac{dz}{dx}$) para facilitar a visualização dos contornos tanto dos núcleos depositados quanto dos degraus do substrato H-Si(111). Os depósitos de Au permaneceram aderentes ao substrato durante a obtenção de tais imagens. Somente as camadas depositadas em -1,6V/MSE, ou potenciais mais positivos, mostraram-se susceptíveis à ação da ponta AFM, sendo extraídas por esta em varreduras subseqüentes*. Nas amostras Au/Si(111)0,2° preparadas nesta solução em potenciais de -1,6 a -1,75V/MSE, os núcleos de Au localizam-se predominantemente nos degraus monoatômicos do substrato (Figuras II.3-14B a II.3-14D). Este comportamento indica a existência de um mecanismo de nucleação anisotrópico para Au sobre a superfície H-Si(111)0,2° nesta faixa de potenciais. Em $E_d = -1,8V/MSE$ (Figuras II.3-14E), apesar dos maiores núcleos de Au manterem-se localizados preferencialmente nos degraus do substrato, detecta-se uma quantidade significativa de aglomerados de Au, de menor dimensão, sobre a superfície dos terraços monoatômicos da superfície Si(111)0,2°. No extremo negativo da faixa de potenciais empregados ($E_d = -1,9V/MSE$, Figuras II.3-14F), a nucleação é quase isotrópica.

* Para obter imagens AFM de tais superfícies foi necessário minimizar a força empregada pelo cantilever utilizado e registrar as primeiras varreduras.

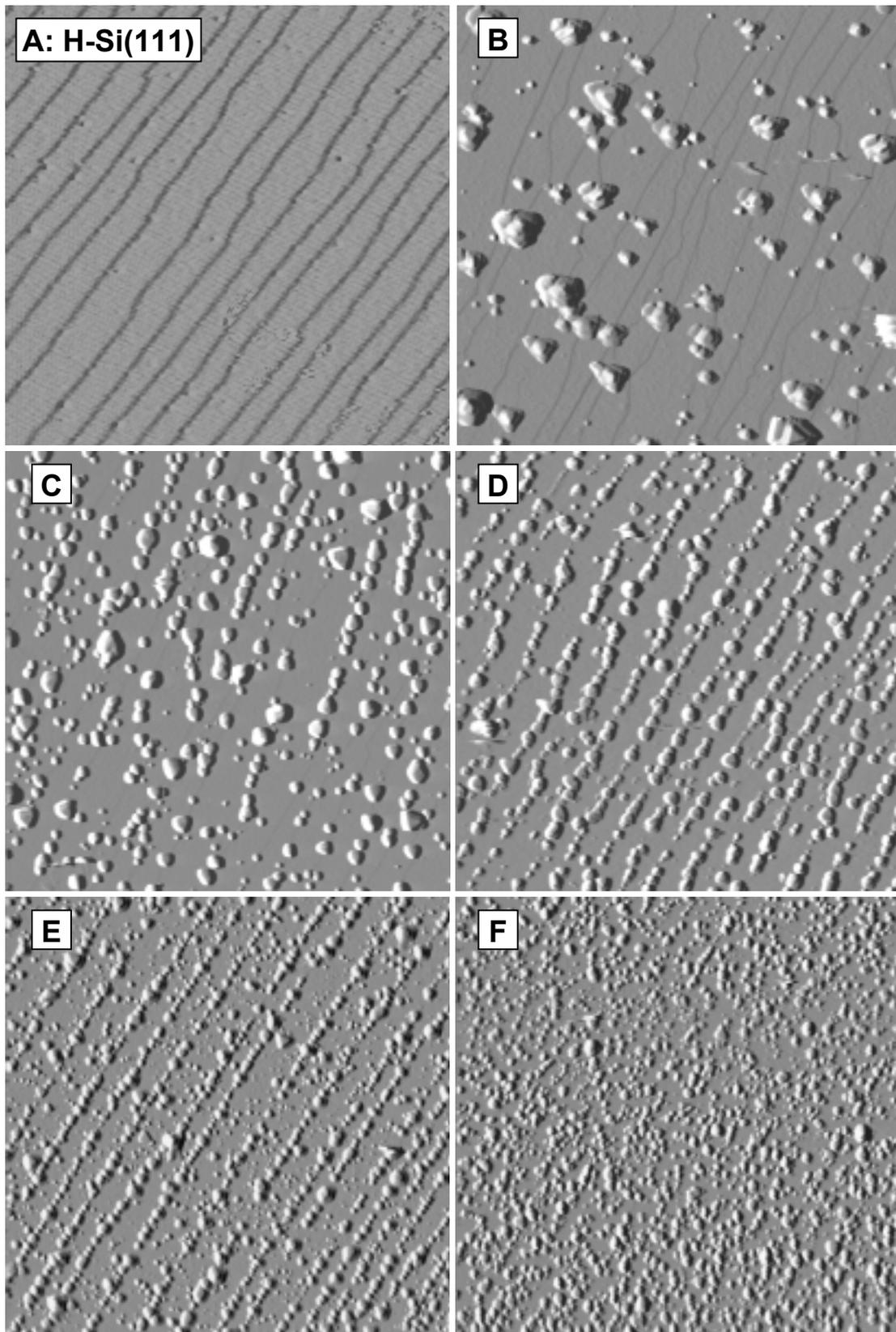


Figura II.3-13: Imagens AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (apresentadas em modo deflexão) da superfície de amostras Au/Si(111) obtidas com substrato H-Si(111) $0,2^\circ$ (A), eletrodepositadas na solução de 2M NaOH, 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN em diferentes valores de E_d (V/MSE): -1,6 (B), -1,7 (C), -1,75 (D), -1,8 (E) e -1,9 (F), com $t_d = 20\text{s}$.

Na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, novamente foi constatado que os depósitos de Au obtidos em $E_d \sim -1,6\text{V/MSE}$ (ou mais positivos) são pouco aderentes ao substrato de silício, pois estes também mostraram-se facilmente removíveis pela ponta AFM durante os ensaios de microscopia. Na Figura II.3-15 são mostrados alguns exemplos de imagens AFM (coordenada z apresentadas em modo deflexão) de depósitos de Au sobre superfície H-Si(111)0,2° obtidos com esta solução ($t_d = 7\text{s}$, 10 a 15ML de Au) em diferentes potenciais de deposição. Pode-se perceber em tais imagens que os aglomerados de Au depositam-se quase que exclusivamente sobre as linhas correspondentes à localização dos degraus monoatômicos da superfície H-Si(111)0,2°. Mesmo nas camadas preparadas em $E_d = -1,93\text{V/MSE}$ (Figura II.3-15D), apenas uma pequena fração do total de núcleos de Au é observada sobre a superfície dos terraços monoatômicos do substrato.

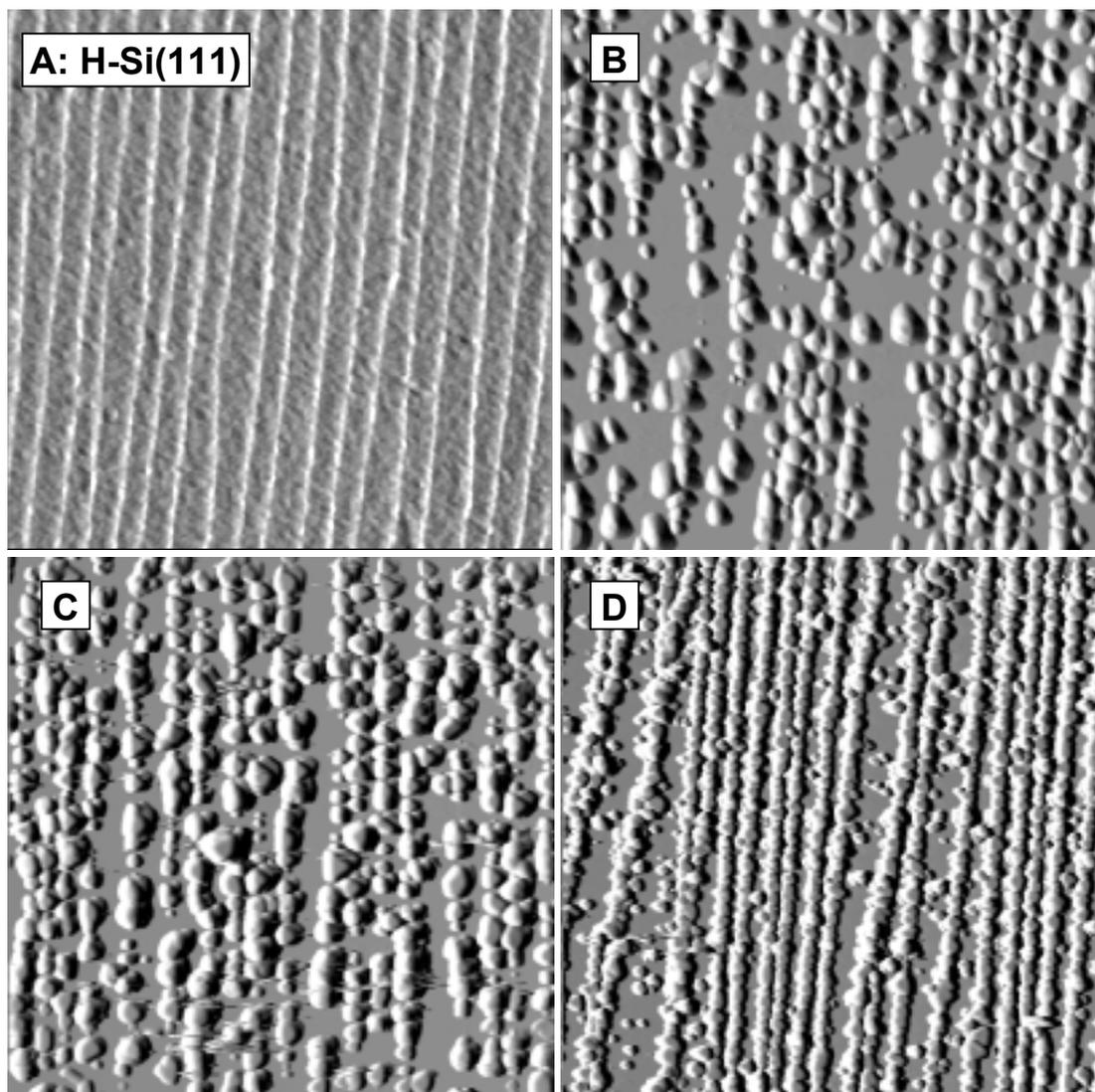


Figura II.3-15: Imagens AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (modo deflexão) da superfície de amostras Au/Si(111) obtidas com substrato H-Si(111) $0,2^\circ$ (A), eletrodepositadas na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN em diferentes valores de E_d (V/MSE): -1,68 (B), -1,78 (C), -1,93 (D) com $t_d = 7\text{s}$.

Imagens AFM de estruturas Au/Si(111)0,4° e 2°, obtidas com a solução contendo 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN e empregando superfícies H-Si(111)0,4° e 2° como eletrodo de trabalho, mostraram que a nucleação de Au também é anisotrópica nestes substratos (ocorre exclusivamente nos degraus monoatômicos). Contudo, a densidade de núcleos de Au depositados nestas superfícies com maior quantidade de degraus monoatômicos é maior do que na superfície H-Si(111)0,2°, principalmente no extremo negativo da faixa de potenciais aplicados durante a deposição ($E_d \sim -1,9V/MSE$), como mostra as imagens AFM da Figura II.3-16.

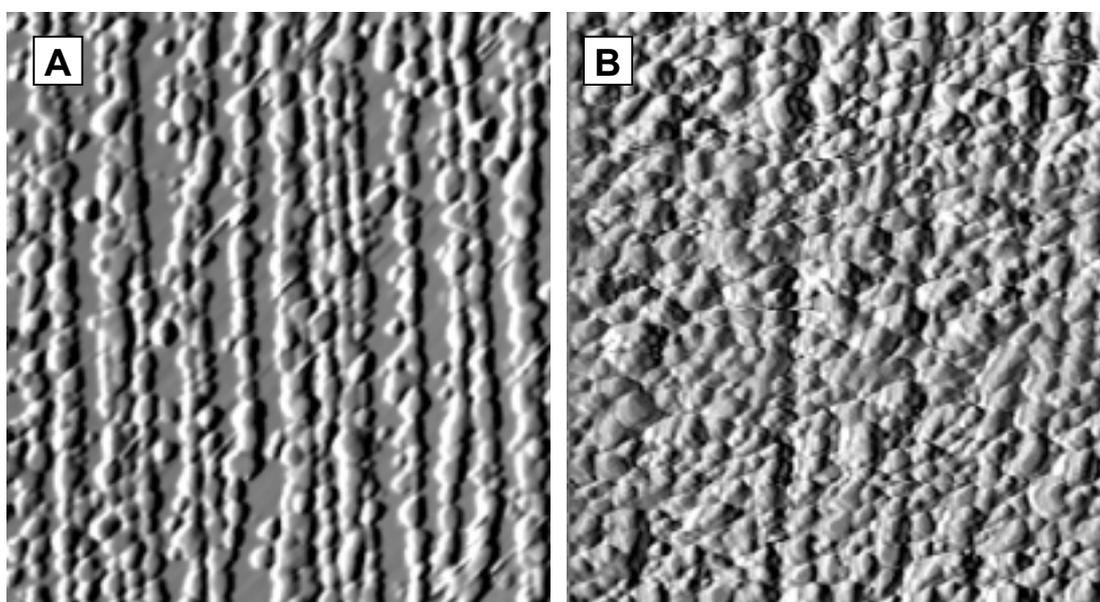


Figura II.3-16: Imagens AFM $2 \times 2 \mu m^2$ (modo deflexão) de amostras Au/Si(111)0,4° e 2° (A e B, respectivamente) eletrodepositadas na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN em $E_d = -1,9V/MSE$ com $t_d = 7s$.

A partir da análise das imagens AFM das estruturas Au/Si(111), foi determinada a densidade de núcleos de Au eletrodepositados (d_{NUC} / núcleos.cm⁻²) sobre as superfícies H-Si(111). Na Figura II.3-17 são mostrados os valores médios de d_{NUC} obtidos durante as eletrodeposições típicas de Au nos dois eletrólitos estudados ($t_d = 21$ e 7s, para solução contendo respectivamente 1 e 5mM de KAu(CN)₂) em função do potencial de deposição empregado. Como pôde ser notado pelas imagens da Figura II.3-14, a densidade de núcleos eletrodepositados na solução contendo

1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 2mM NaCN aumenta significativamente à medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Conforme mostra o gráfico apresentado na Figura II.3-17A, nesta solução, d_{NUC} sobre a superfície H-Si(111)0,2° varia de $3,3 \times 10^9$ a $5,1 \times 10^{10}$ núcleos de Au por centímetro quadrado na faixa de potencial estudada. Ou seja, d_{NUC} aumenta mais que uma ordem de grandeza com a redução do potencial de deposição nesta solução. Por outro lado, empregando o mesmo substrato H-Si(111)0,2° na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, a densidade de núcleos de Au eletrodepositados apenas dobra de valor na faixa de potencial estudada (curva preta -■- na Figura II.3-17B, d_{NUC} aumenta de $7,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ em $E_d = -1,58 \text{ V/MSE}$ para $1,7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ em $E_d = -1,93 \text{ V/MSE}$). Deste modo, a variação de d_{NUC} na superfície H-Si(111)0,2° em função do potencial de deposição é bem menor no eletrólito com maiores concentrações de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e M NaCN. Contudo, nos potenciais entre -1,75 e -1,7V/MSE, onde a nucleação de Au ocorre predominantemente nos degraus monoatômicos deste substrato em ambos eletrólitos, d_{NUC} apresenta valores ligeiramente maiores na solução contendo 5mM de $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Empregando substratos H-Si(111)0,4° e 2° para a eletr deposição na solução de 2M NaOH, 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ e 10mM NaCN, observa-se um aumento acentuado da densidade de núcleos depositados para potenciais mais negativos que -1,8V/MSE (Figura II.3-17B). Como foi mostrado acima, a nucleação de Au nesta solução ocorre exclusivamente nos degraus monoatômicos das superfícies H-Si(111). Deste modo, pode-se determinar a densidade média de aglomerados de Au depositados nos degraus do substrato, $d_{\text{NUC/DEG}}$, das amostras Au/Si(111) preparadas nesta solução a partir de:

$$d_{\text{NUC/DEG}} = \frac{d_{\text{NUC}}}{d_{\text{DEG}}} \left(\frac{\text{núcleos}}{\text{cm}} \right)$$

Onde: d_{DEG} é a densidade média de degraus monoatômicos da superfície H-Si(111) (recordando: $d_{\text{DEG Si 0,2°}} \approx 0,5 \times d_{\text{DEG Si 0,4°}} \approx 10^{-1} \times d_{\text{DEG Si 2°}}$)*.

* Ver Parte I, cap. Discussão de Resultados, seção I.4.3.

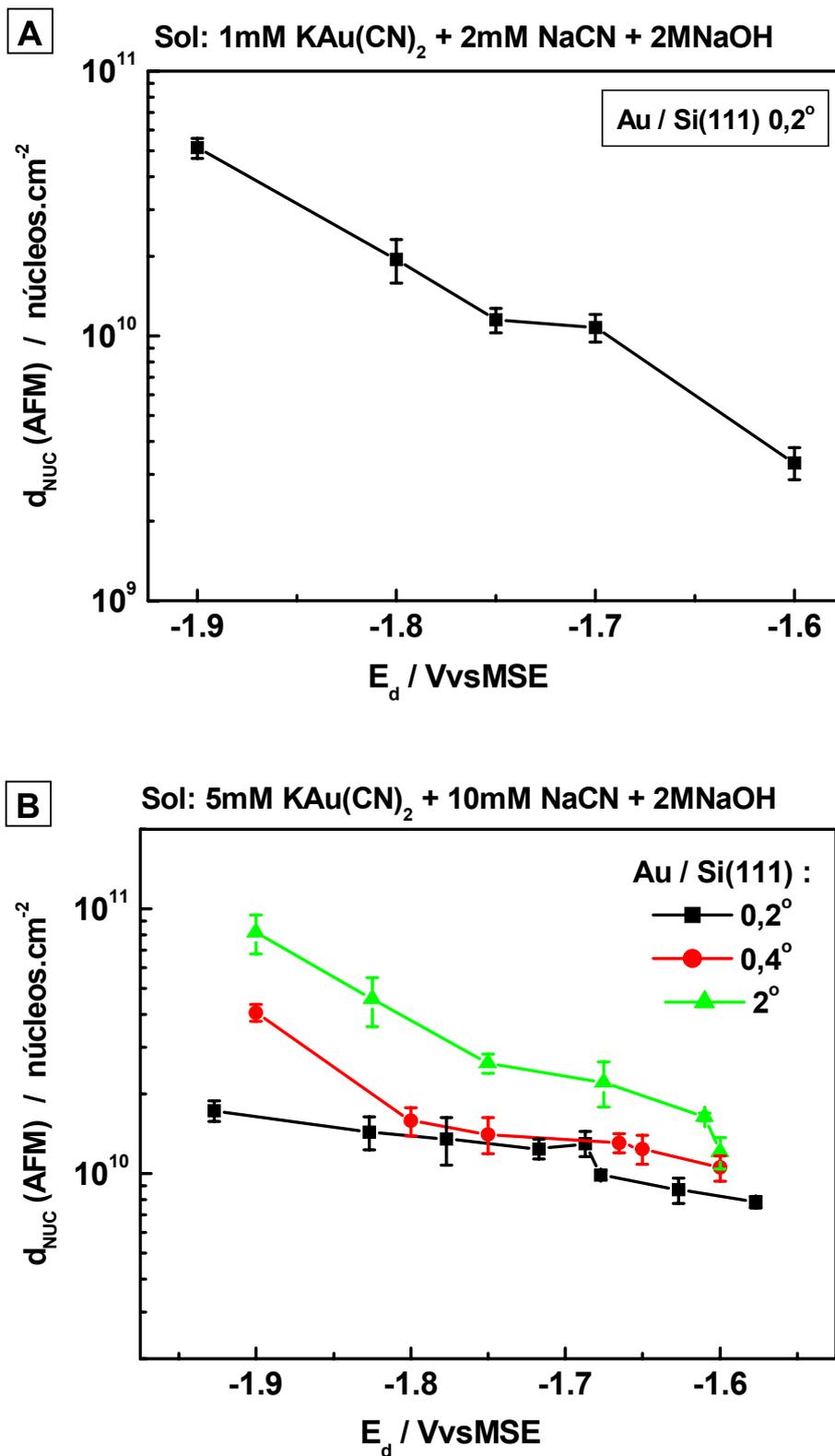


Figura II.3-17: Densidade de núcleos detectados nas imagens AFM de amostras Au/Si(111) eletrodepositadas nas duas soluções estudadas em função do potencial de deposição empregado.

Caso a densidade de núcleos de Au nos degraus monoatômicos dos substratos das amostras Au/Si(111) preparadas nesta solução fosse similar em todas as superfícies H-Si(111) utilizadas, espera-se que d_{NUC} obedeça às seguintes relações de proporção:

$$d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)0,4}^\circ} = 2x d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)0,2}^\circ} \quad (1)$$

$$d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)2}^\circ} = 10x d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)0,2}^\circ} \quad (2)$$

$$\text{ou } d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)2}^\circ} = 5x d_{\text{NUC}} |^{\text{Au/Si(111)0,4}^\circ} \quad (3)$$

Na prática, conforme mostra a Figura II.3-17B, a relação (1) acima foi observada somente em $E_d \sim -1,9\text{V/MSE}$. Deste modo, valores similares de $d_{\text{NUC/DEG}}$ nas amostras Au/Si(111)0,2° e 0,4° ($\sim 3 \times 10^5$ núcleos.cm⁻¹) foram observados unicamente no extremo negativo da faixa de potenciais utilizados. Nos demais valores de E_d , a densidade de núcleos detectados nos ensaios de AFM nas amostras Au/Si(111)0,4° é apenas levemente maior do que d_{NUC} observada em Au/Si(111)0,2°. Isto implica em pouco mais da metade de núcleos por degraus em Au/Si(111)0,4° que em 0,2° em grande parte da faixa de potenciais de deposição estudada. Nos depósitos Au/Si(111)2°, em praticamente todos valores de E_d , a densidade de núcleos observados é maior do que nas amostras obtidas com os demais substratos. Entretanto, as relações (2) ou (3) citadas acima, não foram observadas em nenhum dos potenciais de deposição utilizados. Novamente obteve-se o maior valor de d_{NUC} nestas amostras para o valor mais negativo de E_d . Porém, mesmo neste potencial, a densidade de núcleos depositados e detectados por AFM é apenas cinco vezes maior do que a observada em Au/Si(111)0,2° em $E_d \sim -1,9\text{V/MSE}$, o que sugere a metade do valor de $d_{\text{NUC/DEG}}$. Nas amostras Au/Si(111)2° preparadas em potenciais entre -1,6V/MSE e -1,75V/MSE, d_{NUC} apresenta valores próximos ao dobro do observado em Au/Si(111)0,2°, que indica cinco vezes menos núcleos de Au em cada degrau do substrato. Contudo, esta análise quantitativa da densidade de núcleos de Au depositados a partir de imagens AFM, principalmente para as amostras Au/Si(111)2° pode ser influenciada pela rugosidade da superfície da amostra. Conseqüentemente, os valores reais de d_{NUC} nestas amostras podem ser maiores do que os detectados a partir de ensaios de microscopia de força atômica.

Na Figura II.3-18 é apresentada a densidade de núcleos de Au observados em imagens AFM de amostras Au/Si(111)0,2° preparadas com diferentes tempos de deposição na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN, com $E_d = -1,73\text{V/MSE}$. Tais amostras foram obtidas empregando os dois métodos de eletrodeposição ("*Deposição Direta*" e "*Deposição Indireta*") descritos no capítulo II.2*. Deposições com $t_d < 2\text{s}$ foram realizadas exclusivamente com o método de *Deposição Indireta*. Para maiores valores de t_d , foram empregados ambos métodos de eletrodeposição. Nota-se que a densidade de núcleos de Au depositados no substrato H-Si(111)0,2° neste potencial é diferente exclusivamente para tempos de deposição menores que um segundo. Depósitos obtidos com tempos maiores que este valor apresentam o mesmo valor de d_{NUC} , independentemente do método de deposição empregado.

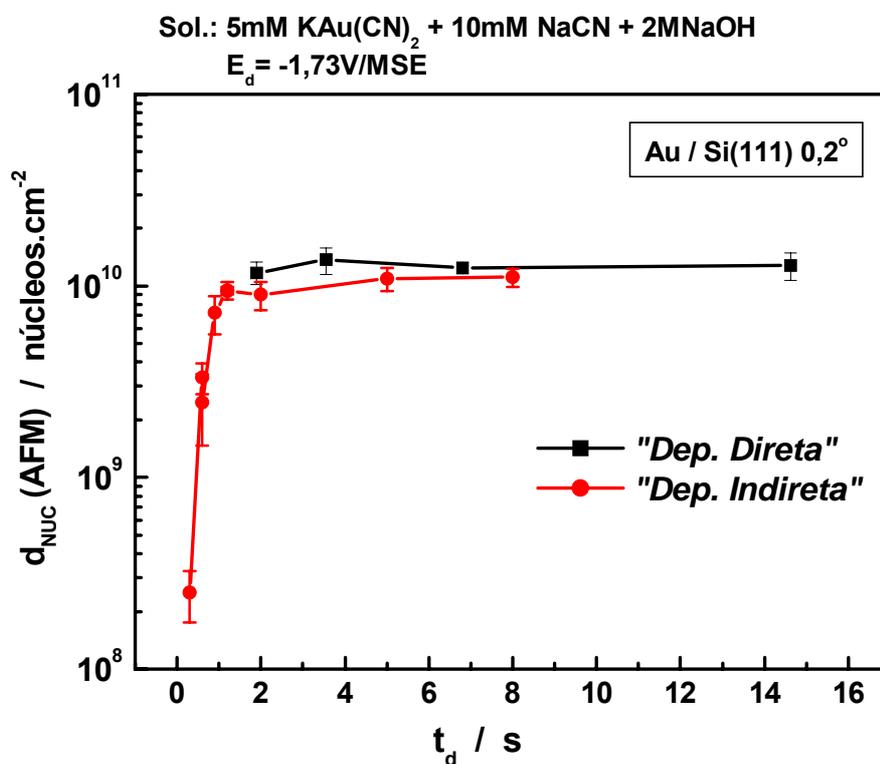


Figura II.3-18: Densidade de núcleos detectados nas imagens AFM de amostras Au/Si(111) eletrodepositadas na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$ com diferentes tempos de deposição t_d .

* Recordando: Na Deposição Indireta, o potencial de imersão do ET é apenas ligeiramente mais negativo que o potencial de equilíbrio da superfície H-Si(111) na solução ($E_1 \leq E_{\text{eq:H-Si(111)}}$). Nas demais eletrodeposições (Deposição Direta), $E_1 = E_d$.

II.3.1-5 b) Formato dos Núcleos Eletrodepositados

Os aglomerados de Au observados nas imagens AFM das amostras Au/Si(111) preparadas em ambos eletrólitos sempre possuem altura (h_{NUC}) inferior à largura (L_{NUC}). Ou seja, apesar do formato tridimensional, existe uma tendência de crescimento lateral dos núcleos de Au. Na solução de 2M NaOH, 1mM KAu(CN)₂ e 2mM NaCN, tanto os valores médios quanto a distribuição das alturas e larguras dos aglomerados de Au são menores nas amostras depositadas em potenciais mais negativos. Preparada em $E_d = -1,6\text{V/MSE}$, L_{NUC} em média $\approx 80\text{nm}$ (determinado a meia altura, para evitar a influência do raio da ponta AFM) e $h_{\text{NUC}} \approx 25\text{nm}$ (equivalente à $\sim 105\text{ML}$ de Au, considerando que: $h_{\text{ML-Au}(111)} = 2,36 \text{ \AA}$). Por outro lado, empregando $E_d = -1,9\text{V/MSE}$, L_{NUC} e h_{NUC} passam respectivamente para 32nm e 13nm ($\sim 55\text{ML}$ de Au). A razão entre os valores médios das alturas e larguras das camadas depositadas nesta solução, no entanto, aumenta de $\sim 0,3$ com $E_d = -1,6 \text{ V/MSE}$ para $\sim 0,4$ com $E_d = -1,9\text{V/MSE}$. Isto indica que em potenciais de deposição mais negativos nesta solução, diminui a tendência de crescimento bidimensional dos depósitos ($E_d \downarrow \rightarrow h/L \uparrow$).

Nas amostras Au/Si(111)0,2° preparadas na solução contendo 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN também ocorre a redução tanto da distribuição de valores quanto dos valores médios de L_{NUC} e h_{NUC} , a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo*. Nos depósitos Au/Si(111)0,4° e 2°, a medida que E_d torna-se mais negativo, acompanhando o aumento de d_{NUC} (Figura II.3-17B), também é observada a redução do valor de L_{NUC} . Entretanto, devido à maior rugosidade de tais superfícies e à proximidade entre os aglomerados de Au, torna-se difícil estabelecer os valores de h_{NUC} nas mesmas. Nas amostras Au/Si(111)0,2° depositadas com $E_d = -1,63\text{V/MSE}$, $L_{\text{NUC}} \approx 70\text{nm}$ e $h_{\text{NUC}} \approx 32\text{nm}$ (136ML de Au), enquanto que as preparadas em $-1,93\text{V/MSE}$ possuem respectivamente 49 e 16nm (68ML). Porém, a razão entre h_{NUC} e L_{NUC} é $\sim 0,5$ e $\sim 0,3$, em $E_d = -1,63$ e $-1,93\text{V/MSE}$ respectivamente. Este resultado sugere,

* Nas amostras Au/Si(111)0,4° e 2°, a medida que E_d torna-se mais negativo, acompanha o aumento de d_{NUC} (Figura II.3-17B), também é observada a redução do valor de L_{NUC} . Entretanto, também devido a maior rugosidade de tais amostras e a proximidade entre os aglomerados de Au, torna-se difícil estabelecer os valores de h_{NUC} nas mesmas.

ao contrário do observado na solução contendo 1mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$, um aumento da tendência de crescimento bidimensional dos aglomerados de Au em potenciais de deposição mais negativos ($E_d \downarrow \rightarrow h/L \downarrow$). Obviamente, tanto as larguras quanto as alturas médias dos aglomerados eletrodepositados crescem para tempos de deposição maiores. Nas amostras Au/Si(111)0,2° preparadas nesta solução em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$, com $t_d = 2\text{s}$, $h_{\text{NUC}} \approx 15\text{nm}$ (64ML) e $L_{\text{NUC}} \approx 40\text{nm}$, que aumentam para 37 (157ML) e 55nm, respectivamente em $t_d = 17\text{s}$. Isto implica num aumento da razão entre a altura e largura dos núcleos depositados em torno de 0,4 para 0,5 em quinze segundos a mais de deposição. Sendo assim, ao decorrer da eletr deposição os aglomerados de Au passariam gradativamente de um crescimento bidimensional para tridimensional.

A partir das imagens AFM das amostras Au/Si(111) preparadas em ambos eletrólitos, foi constatado que o topo da grande maioria dos aglomerados de Au eletrodepositados é plano. A observação de alguns núcleos de dimensões equivalentes, porém sem o formato "achatado", indica que a morfologia citada acima não é um artifício produzido por efeitos da ponta AFM, e sim uma propriedade real dos depósitos. Deste modo, esta característica reforça a idéia da existência de tendência ao crescimento bidimensional dos aglomerados de Au.

Uma peculiaridade morfológica marcante de muitos dos aglomerados depositados é o contorno poliédrico dos mesmos, com cantos formando ângulos de 60° ou 120°. Conforme indicado na imagem mostrada na Figura II.3-19, são observados aglomerados com formato de trapézios, hexágonos e, em maior quantidade, triângulos. Novamente pode-se descartar a possibilidade de tais formas geométricas estarem associadas a efeitos produzidos pela ponta AFM, pois neste caso seriam observados quadriláteros devido à base piramidal da mesma. Nota-se que um dos lados destes poliedros estão alinhados com a direção dos degraus monoatômicos do substrato Si(111). Contudo, para os aglomerados de formato triangular foi observada uma dispersão de aproximadamente 5° no grau de paralelismo de um de seus lados com a direção dos degraus do substrato.

Estes aglomerados de formato triangular estão dispostos sobre o substrato Si(111) em duas orientações distintas, girados entre si de 180° (ou apenas 60°, considerando que se tratam de triângulos equiláteros). Existem triângulos que "apontam" na direção ascendente dos terraços do substrato e os que "apontam" na direção descendente

(respectivamente, triângulos do tipo **A** e **B** na Figura II.3-19). Aglomerados do tipo **A** são mais frequentes do que do tipo **B**. Notadamente, conforme mostra a ilustração a direita na Figura II.3-19, os aglomerados do "tipo **A**" foram observados com a maior parte da sua área disposta sobre os terraços superiores dos degraus do substrato Si(111). Por outro lado, os aglomerados triangulares do "tipo **B**" são observados tanto com sua maior parte sobre os terraços inferiores quanto distribuídos simetricamente entre os dois terraços, ou seja, centrado sobre os degraus do substrato (Figura II.3-19).

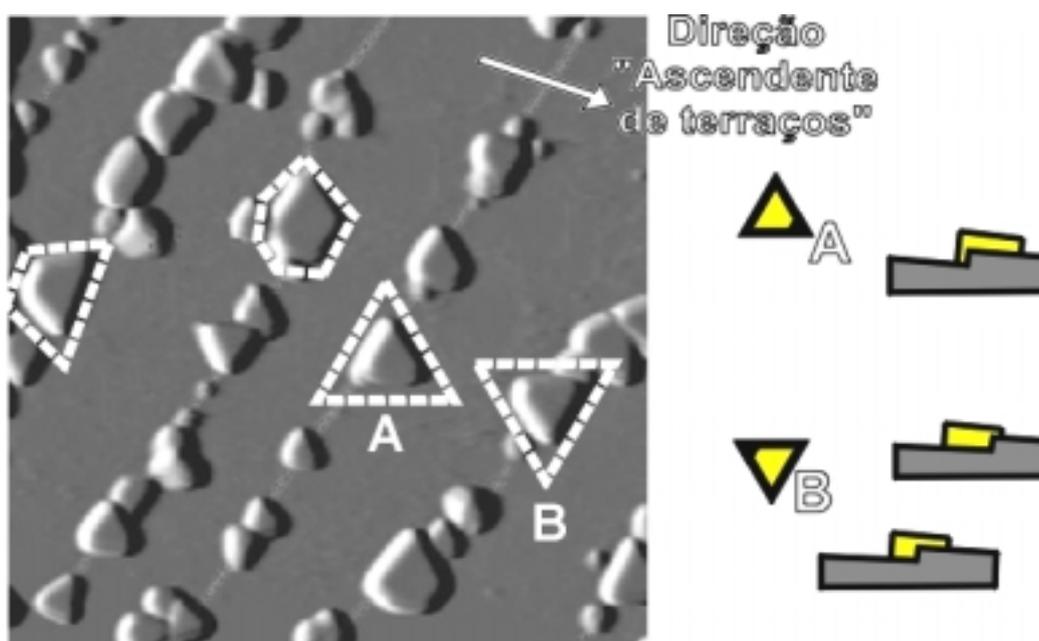


Figura II.3-19: Imagem AFM $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$ (modo deflexão) destacando o formato poliédrico dos aglomerados de Au de amostra Au/Si(111) $0,2^\circ$ eletrodepositadas na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN) $_2$ e 10mM NaCN em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$ com $t_d = 5\text{s}$. A ilustração à direita da imagem AFM descreve a posição dos dois "tipos" principais de aglomerados observados em relação ao degrau do substrato Si(111).

O formato poliédrico bem definido dos aglomerados de Au é um forte indício de que durante a eletr deposição de ouro esteja ocorrendo o crescimento ordenado (cristalográfico) de Au(111). Adicionalmente, o fato de tais poliedros estarem sistematicamente orientados em relação aos degraus do substrato, sugere a existência de epitaxia entre este depósito Au(111) e o substrato Si(111).

II.3.1-6 DRX Au/Si(111)

As amostras Au/Si(111) preparadas na solução de 2M NaOH, 5mM KAu(CN)₂ e 10mM NaCN foram submetidas a ensaios de difração de raios X para a caracterização estrutural dos depósitos. Nestes experimentos foram avaliadas as propriedades estruturais de camadas: (1) eletrodepositadas em diferentes valores de potencial E_d ($t_d=7s$, 10-15ML de Au) e (2) camadas de Au com espessuras distintas (diferentes valores de t_d) obtidas no mesmo potencial de eletrodeposição.

A partir da obtenção de espectros DRX *perpendicular* e *rasante* à superfície destas amostras Au/Si(111) (ver procedimento na seção: II.2.4-2), foram analisadas a presença de textura Au(111) nos depósitos, a orientação da direção $\langle 111 \rangle_{Au}$ de tais camadas e o grau de epitaxia destas com o substrato Si(111).

II.3.1-6 a) DRX Perpendicular à Superfície

Na Figura II.3-20 são apresentados *espectros DRX perpendiculares* (detecção de raios difratados em planos $[111]_{Au}$ de Au(111) em função da inclinação da amostra, $\theta_{AMOSTRA}$) obtidos com $\psi_{AMOSTRA} = 0^\circ$, de amostras Au/Si(111)0,2° preparadas com $t_d=7s$ (espessuras entre 10 e 15 ML de Au) em potenciais de deposição distintos (Figura II.3-20A) e com diferentes espessuras (6 a 20 ML de Au $\leftrightarrow t_d$ de 2 a 15s) depositadas em $E_d=-1,73V/MSE$ (Figura II.3-20B). Em todas as amostras Au/Si(111) analisadas, foi observado nestes espectros um pico de difração em $\theta_{AMOSTRA} \approx 19^\circ$, indicando deste modo a presença de textura Au(111) nas camadas eletrodepositadas. A intensidade de tais picos de difração $[111]_{Au}$ aumenta tanto para potenciais de deposição mais negativos quanto para camadas mais espessas de Au.

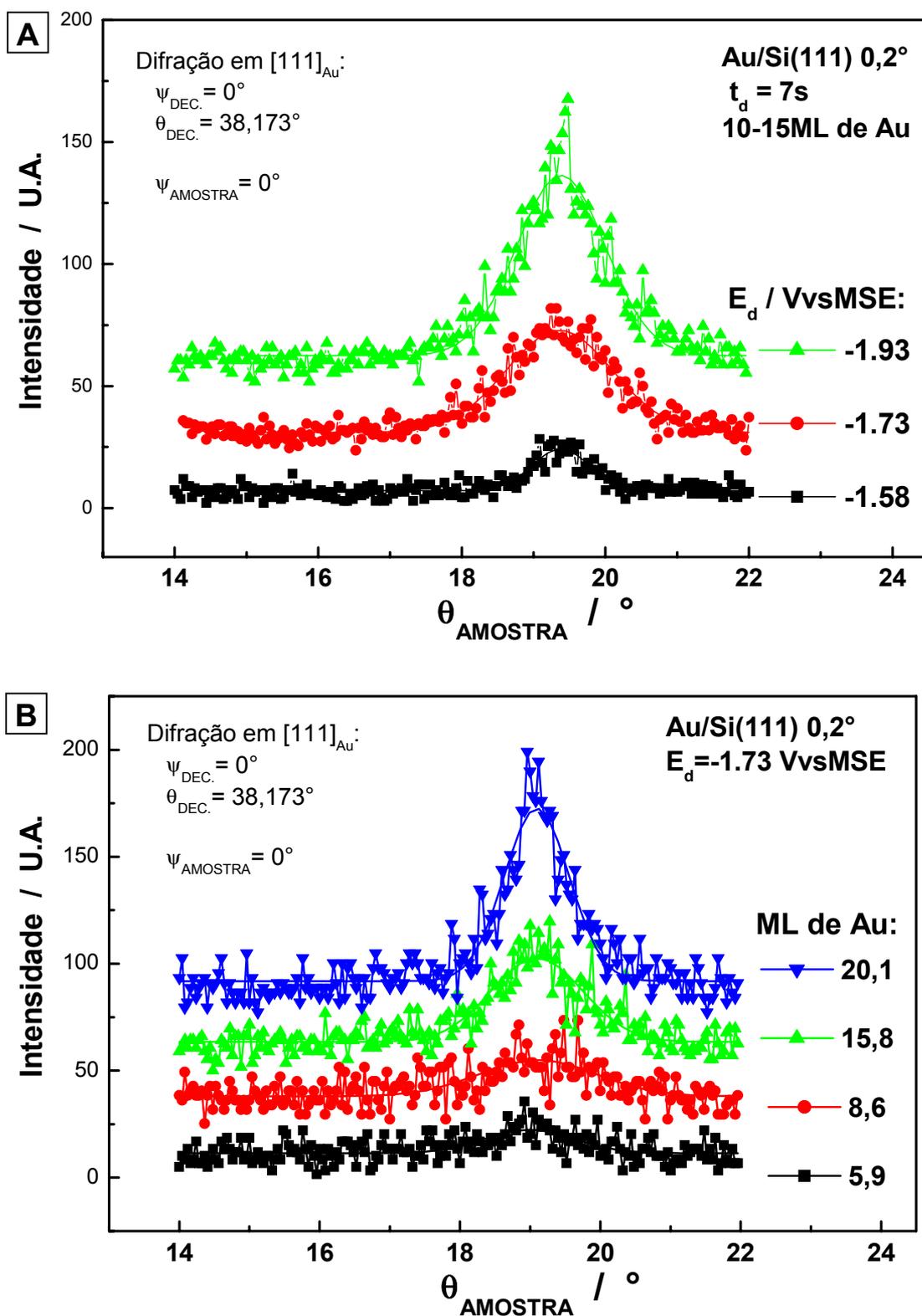


Figura II.3-20: Espectros DRX perpendiculares para a detecção de raios difratados nos planos $[111]_{Au}$ dos aglomerados depositados com textura Au(111) obtidos em amostras Au/Si(111)0,2° eletrodepositadas em: **(A)** diferentes potenciais de deposição ($t_d=7s$) e **(B)** com espessuras distintas ($E_d=-1,73V/MSE, \neq t_d$).

O espectro DRX *perpendicular* pode fornecer uma medida indireta da quantidade de ouro depositado com textura Au(111). A área do pico $[111]_{Au}$ observado é diretamente proporcional a esta quantidade. Para reduzir a influência do ruído experimental na determinação das áreas de tais picos, foram ajustadas gaussianas aos espectros obtidos. Conforme mostra a Figura II.3-21A, a área do pico $[111]_{Au}$ aumenta aproximadamente 6 vezes de valor a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo e de maneira semelhante para todos os substratos empregados. Este resultado sugere a presença de uma maior fração de ouro com textura Au(111) em amostras preparadas em potenciais mais negativos. Contudo, apesar de terem sido preparadas com o mesmo tempo de deposição ($t_d \sim 7s$), tais amostras não possuem exatamente a mesma quantidade de Au. Como mostra o gráfico da Figura II.3-21B, a quantidade total de ouro depositado (determinada por RBS) interfere drasticamente na área do pico $[111]_{Au}$. No caso de $E_d = -1,73V/MSE$, a área da gaussiana ajustada a este pico aumenta de forma mais intensa entre 5 e 7 ML de Au. A partir desta espessura, aparentemente este aumento na área do pico de difração torna-se linear, indicando que a quantidade de Au(111) presente na amostra torna-se diretamente proporcional à quantidade total de Au depositado. Conseqüentemente, o efeito observado na Figura II.3-21A pode estar sendo influenciado pela diferença de quantidade de ouro nas amostras. Para excluir esta contribuição da espessura depositada, os valores das áreas dos picos $[111]_{Au}$ (Figura II.3-21A) foram normalizados pela quantidade total de Au detectada por RBS nestas amostras. Esta razão entre a área do pico $[111]_{Au}$ e a quantidade de monocamadas depositadas, como mostra a Figura II.3-21C, aumenta para potenciais de deposição mais negativos. Tal fato indica com maior segurança o aumento da proporção de Au(111) nos depósitos a medida que o E_d torna-se mais negativo.

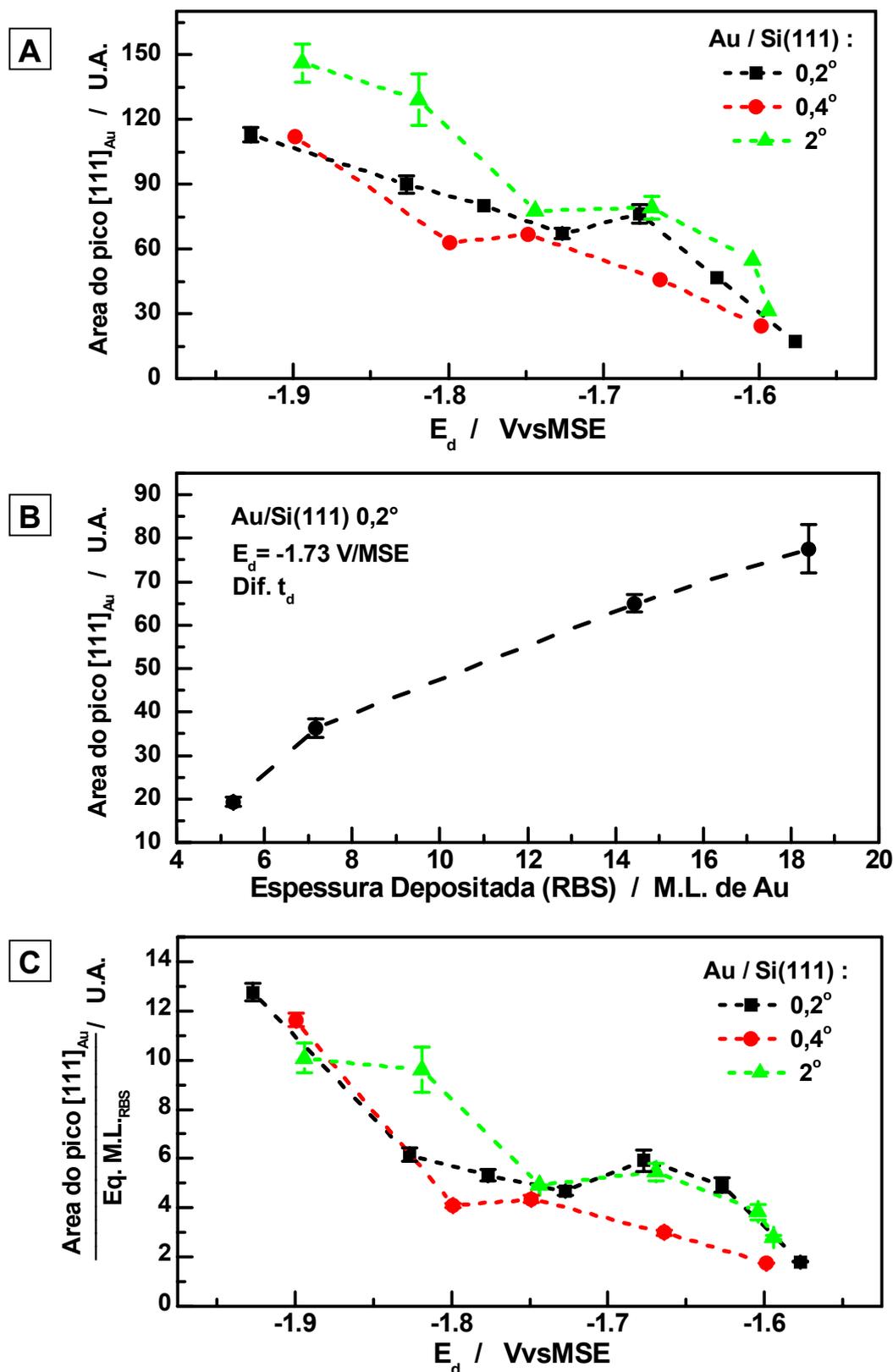


Figura II.3-21: Área do pico $[111]_{Au}$ dos espectros DRX perpendiculares de amostras Au/Si(111) eletródpostas em: (A) diferentes potenciais de deposição ($t_d=7s$) e (B) com espessuras distintas ($E_d=-1,73V/MSE$, $\neq t_d$). Em (C) são apresentados os valores mostrados em (A) normalizados pela espessura RBS das amostras.

A Figura II.3-22A mostra que a razão entre a altura e a largura ($W_{1/2h}$, medida a meia altura) do pico de difração $[111]_{Au}$, medido com $\psi_{AMOSTRA} = 0^\circ$, aumenta significativamente (quase que exponencialmente) a medida que a camada depositada torna-se mais espessa. O aumento desta razão indica que diminui a dispersão na orientação dos aglomerados com textura Au(111) conforme cresce a espessura do depósito. Uma possível explicação para este comportamento, é o crescimento preferencial de aglomerados com textura Au(111) orientados numa direção específica. Em camadas depositadas em potenciais diferentes, a razão $h/W_{1/2h}$ do pico de difração $[111]_{Au}$ (novamente normalizada pela quantidade total de Au depositado, como está apresentado na Figura II.3-22B) aumenta somente para depósitos obtidos com $E_d < \sim -1,8V/MSE$. Este resultado sugere que a partir deste potencial, diminui gradativamente a dispersão na orientação dos aglomerados depositados com textura Au(111) a medida que E_d torna-se mais negativo.

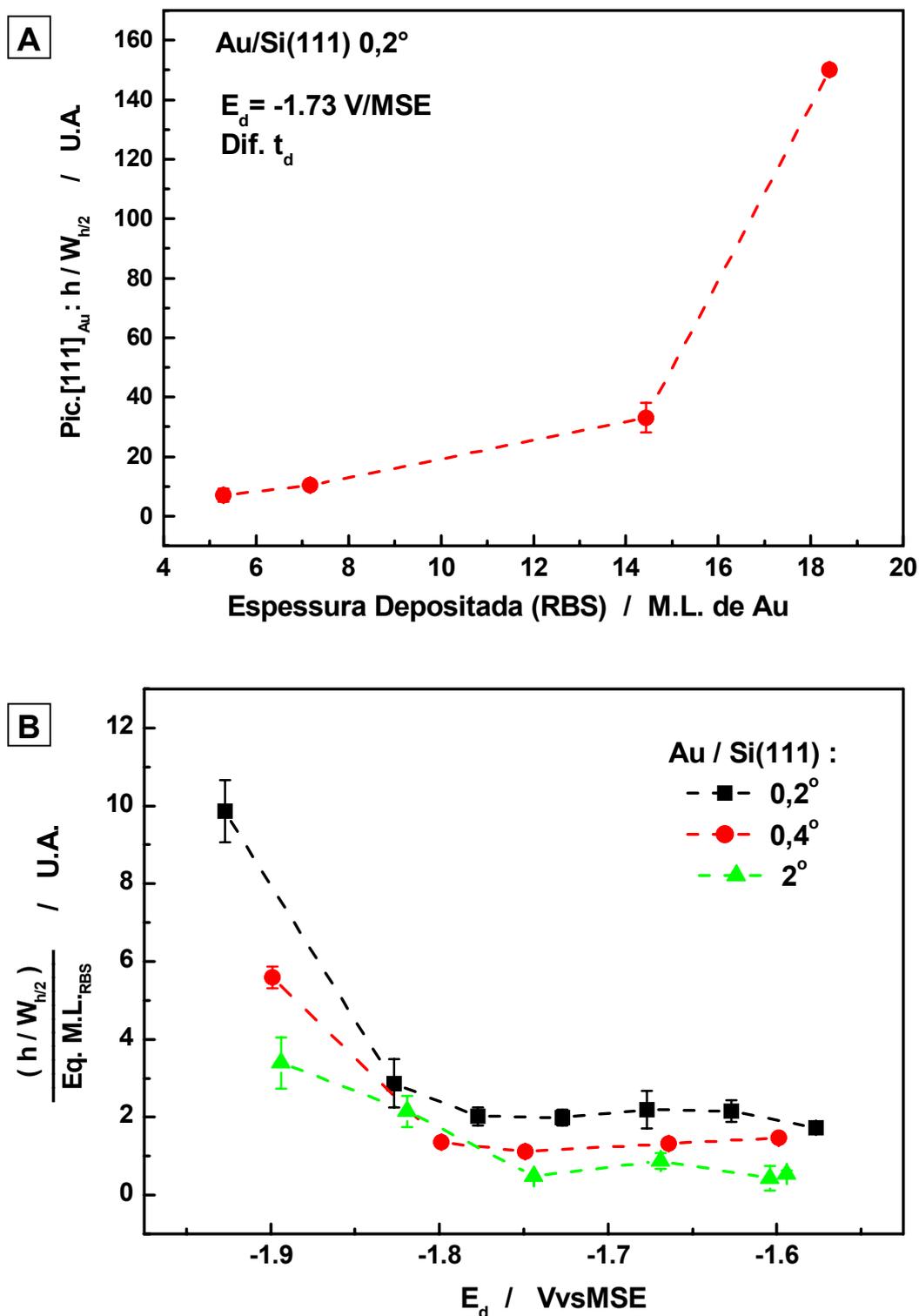


Figura II.3-22: Razão entre a altura e largura ($h/W_{1/2}$) do pico $[111]_{\text{Au}}$ dos espectros DRX de amostras Au/Si(111) eletrodepositadas com espessuras distintas ($E_d = -1,73 \text{ V/MSE}$, $\neq t_d$) (A). Para as amostras preparadas em diferentes potenciais de deposição ($t_d = 7 \text{ s}$) são apresentados os valores desta razão, normalizados pela espessura RBS (B).

A orientação da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ preferencial dos aglomerados depositados com textura Au(111) em amostras Au/Si(111)0,2° e 2° foi determinada a partir da medida da precessão desta direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ em torno do eixo azimutal (Ψ_{AMOSTRA}) empregando o procedimento descrito na seção II.2.4. Para tais amostras, também foi determinada a relação desta direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ preferencial dos depósitos e a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ dos substratos utilizados (novamente determinada conforme descrito na seção I.2.5-2). Conseqüentemente, para realizar tais experimentos foram obtidos separadamente dois conjuntos de espectros DRX perpendiculares em posições azimutais (Ψ_{AMOSTRA}) distintas: (1) para a detecção de raios difratados nos planos $[111]_{\text{Au}}$ dos depósitos com textura Au(111) e (2) nos planos $[111]_{\text{Si}}$ dos substratos*. Para exemplificar tais medidas, são apresentados na Figura II.3-23 os diferentes espectros de difração em $[111]_{\text{Au}}$ obtidos em Ψ_{AMOSTRA} distintos (Figura II.3-23A) para uma amostra Au/Si(111)0,2° (preparada com $E_d = V/\text{MSE}$ $t_d = 7\text{s}$), a posição $\theta_{\text{Dif Au}[111]}$ destes picos (dada pelo ajuste de uma gaussiana) em função de Ψ_{AMOSTRA} e a co-senóide ajustada a estes valores (respectivamente, pontos e linha no gráfico da Figura II.3-23B).

* Estes espectros de difração em $[111]_{\text{Si}}$ não serão reapresentados aqui, pois os resultados obtidos são idênticos aos apresentados na seção I.3.4.

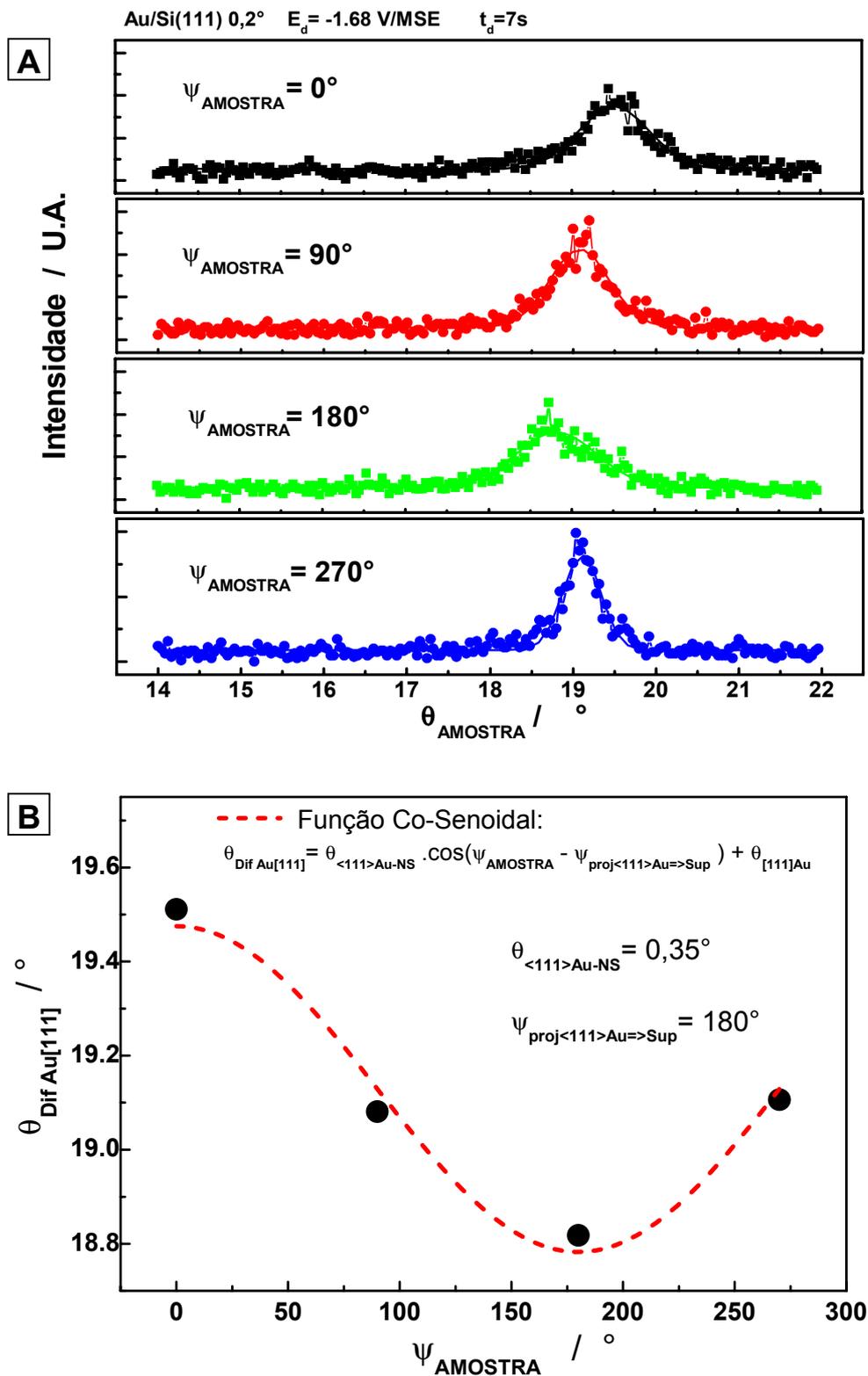


Figura II.3-23: (A) Espectros DRX perpendiculares obtidos em diferentes posições azimutais ($\psi_{AMOSTRA}$) de amostra Au/Si(111)0,2° ($E_d = -1,68$ V/MSE $t_d = 7$ s). (B) Posição $\theta_{Dif Au[111]}$ do pico de difração [111]_{Au} destes espectros em função de $\psi_{AMOSTRA}$ e a função co-senoidal ajustada a estes ($\theta_{<111>Au-N.S} = 0,35^\circ$ e $\psi_{proj<111>Au \rightarrow Sup} = 180^\circ$)

Antes de prosseguir na apresentação dos resultados relativos à orientação $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos depósitos, torna-se relevante apresentar algumas observações relativas às variações no formato do pico de difração destes espectros. A área do pico de difração $[111]_{\text{Au}}$ não varia significativamente com a posição azimutal da amostra. Porém, a razão entre a altura e largura ($h/W_{1/2h}$) do pico $[111]_{\text{Au}}$ obtido com $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 0^\circ$ e 180° é menor do que para a amostra posicionada em $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 90^\circ$ e 270° . Como mostra a Figura II.3-24, esta diferença aumenta tanto para potenciais de deposição mais negativos quanto para camadas mais espessas. Recordando que as bordas dos terraços monoatômicos do substrato Si(111) estão alinhadas à direção $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 90^\circ$ e 270° (nestes substratos: $\Psi_{\text{rot-Desvio Si(111)}} \approx 0^\circ$), este resultado indica que a dispersão na orientação $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados com textura Au(111) é menor na direção paralela aos degraus do substrato que na direção perpendicular aos mesmos (ver ilustração na Figura II.3-24D).

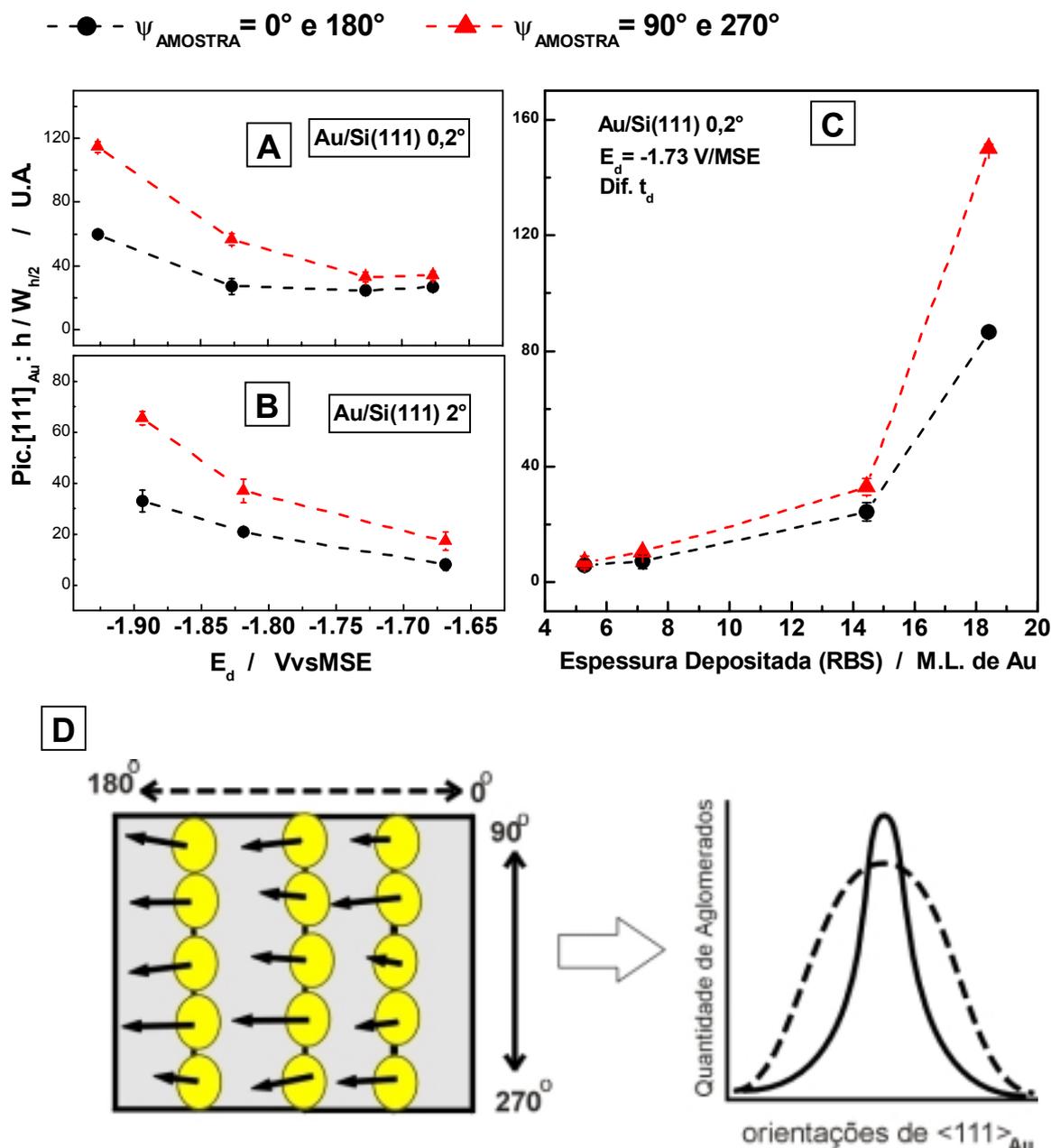


Figura II.3-24: Razão entre a altura e largura ($h/W_{1/2h}$) do pico $[111]_{\text{Au}}$ obtido com $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 0^\circ$ e 180° ou $\psi_{\text{AMOSTRA}} = 90^\circ$ e 270° em função do potencial deposição de amostras Au/Si(111)0,2° e 2° (A e B, respectivamente) e da espessura de Au depositada (C) na superfície Si(111)0,2°. Em (D) é apresentada uma ilustração que mostra a orientação azimutal dos degraus monoatômicos do substrato e a maior dispersão da orientação $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos depósitos na direção perpendicular a estes.

A projeção na superfície da amostra da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ preferencial dos aglomerados com textura Au(111) depositados em todas as amostras analisadas é perpendicular à direção dos degraus do substrato ($\Psi_{\text{proj}\langle 111 \rangle_{\text{Au}} \rightarrow \text{Sup}} = 0^\circ$ para Au/Si(111)2° e $\Psi_{\text{proj}\langle 111 \rangle_{\text{Au}} \rightarrow \text{Sup}} = 180^\circ$ para Au/Si(111)0,2°). Ou seja, esta projeção $\Psi_{\text{proj}\langle 111 \rangle_{\text{Au}} \rightarrow \text{Sup}}$ mantém-se paralela à projeção $\Psi_{\text{rot-Desvio}_{\text{Si}(111)}}$ dos substratos independentemente do potencial ou do tempo de deposição das amostras. Deste modo, o ângulo entre a direção preferencial $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos depósitos e a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do substrato é obtida de forma direta:

$$\theta_{\langle 111 \rangle_{\text{Au}}-\langle 111 \rangle_{\text{Si}}} = \theta_{\text{Mag-Desvio}_{\langle 111 \rangle_{\text{Si}}}} + \theta_{\langle 111 \rangle_{\text{Au}}-\text{N.S}}$$

Esta diferença entre a orientação preferencial dos aglomerados com textura Au(111) mantém-se constante para camadas de diferentes espessuras depositadas na superfície H-Si(111)0,2° em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$ ($\theta_{\langle 111 \rangle_{\text{Au}}-\langle 111 \rangle_{\text{Si}}} = 0,6^\circ$). Por outro lado, como mostra a Figura II.3-25A, o ângulo entre a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos depósitos e a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do substrato diminui gradativamente a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Conseqüentemente, este resultado indica que a redução do valor de E_d proporciona um maior alinhamento da direção preferencial $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados com textura Au(111) com a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do substrato Si(111) (ver ilustração na Figura II.3-25B).

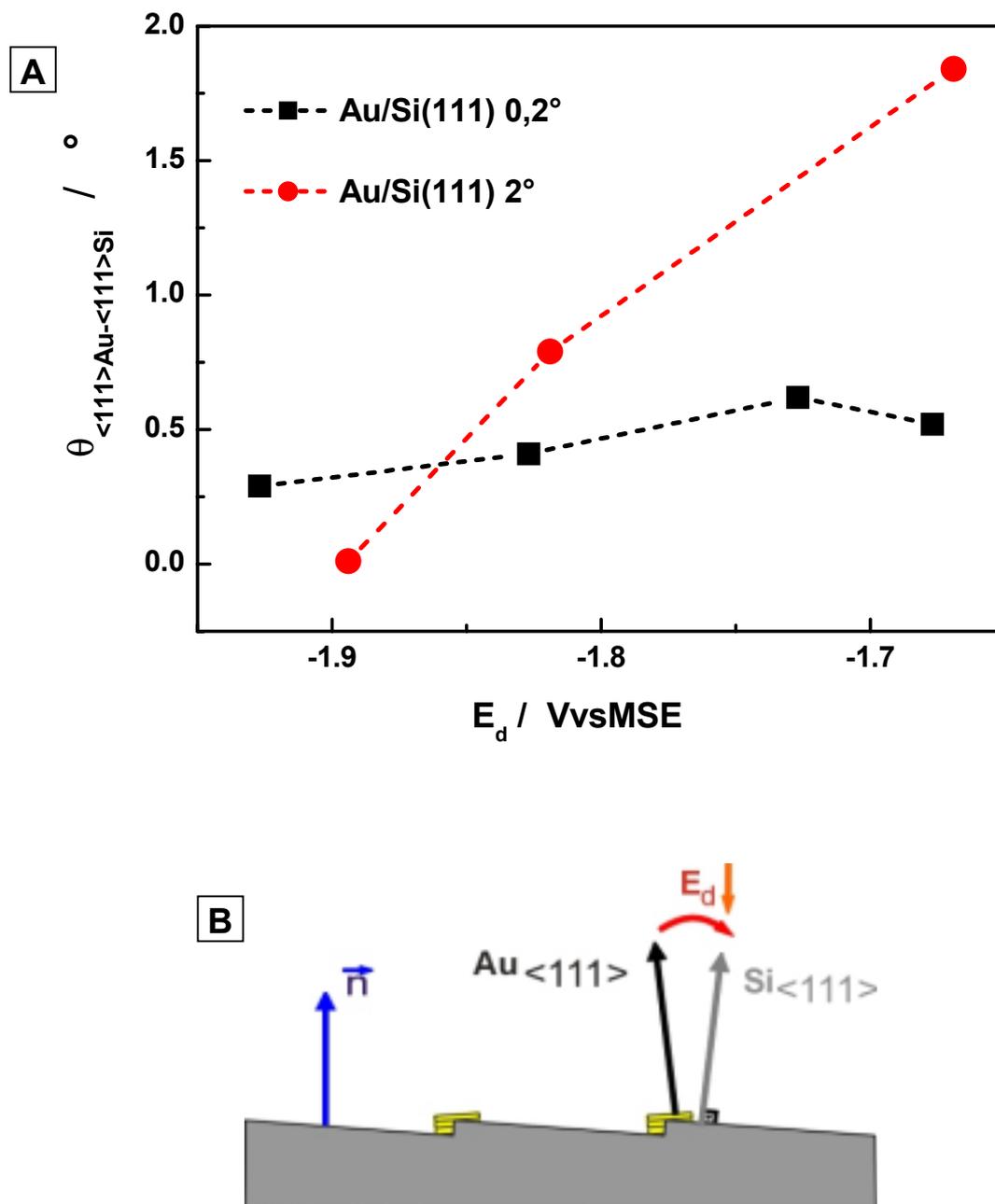


Figura II.3-25: (A) Ângulo entre a direção preferencial $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados depositados com textura Au(111) e a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do substrato Si(111) em função do potencial de deposição de amostras Au/Si(111)0,2° e Au/Si(111)2°. (B) Ilustração mostrando o alinhamento da direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados com a direção $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$ do substrato para E_d mais negativos.

II.3.1-6 b) DRX Rasante à Superfície

Na Figura II.3-26 são apresentados *espectros DRX rasantes* (detecção de raios difratados em planos $\{-111\}_{\text{Au}}$ de Au(111) em função do ângulo de precessão da amostra, ψ_{AMOSTRA}) de amostras Au/Si(111)0,2° preparadas com $t_d=7\text{s}$ (espessuras entre 10 e 15 ML de Au) em potenciais de deposição distintos (Figura II.3-26A) e com diferentes espessuras (6 a 20 ML de Au $\leftrightarrow t_d$ de 2 a 15s) depositadas em $E_d=-1,73\text{V/MSE}$ (Figura II.3-26B). Em todos os espectros obtidos foram observados seis picos de difração que indicam a presença de orientação azimutal preferencial dos aglomerados Au(111) das camadas eletrodepositadas. Caso contrário, o espectro DRX rasante de tais amostras Au/Si(111) não apresentaria picos e seria observado apenas uma intensidade contínua de raios difratados nos planos $\{-111\}_{\text{Au}}$ dos aglomerados Au(111) depositados em orientações azimutais aleatórias. A intensidade destes picos nos espectros aumenta tanto para potenciais de deposição mais negativos quanto para camadas mais espessas de Au. Três destes picos, chamados aqui de: "*picos pares*", estão situados em $\psi_{\text{AMOSTRA}}= 110,1^\circ, 230,1^\circ$ e $350,1^\circ$ correspondentes respectivamente à difração em planos $[11-1]_{\text{Au}}$, $[1-11]_{\text{Au}}$ e $[-111]_{\text{Au}}$ de Au(111) alinhados exatamente com as direções $\langle 11-1 \rangle_{\text{Si}}$, $\langle 1-11 \rangle_{\text{Si}}$ e $\langle -111 \rangle_{\text{Si}}$ dos substratos Si(111) utilizados. Os outros três picos ("*picos ímpares*") são observados em ψ_{AMOSTRA} transladados de 60° das posições dos três primeiros. Conseqüentemente, tais picos sugerem a presença de dois "modos de epitaxia" entre os aglomerados Au(111) e o substrato Si(111) das amostras Au/Si(111) obtidas. Num primeiro, indicado pela existência dos *picos pares*, ocorre o alinhamento exato entre as direções azimutais $\langle -110 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ e $\langle 10-1 \rangle$ de Au(111) de aglomerados e Si(111) dos substratos. No segundo modo de epitaxia, aglomerados Au(111) estariam depositados girados de 180° em relação aos substratos Si(111)*, conforme indica a presença de *picos ímpares* nos espectros obtidos.

* Como as direções cristalográficas $\langle -110 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ e $\langle 10-1 \rangle$ são indistinguíveis entre si, uma rotação de 60° na orientação azimutal também é equivalente a 180° .

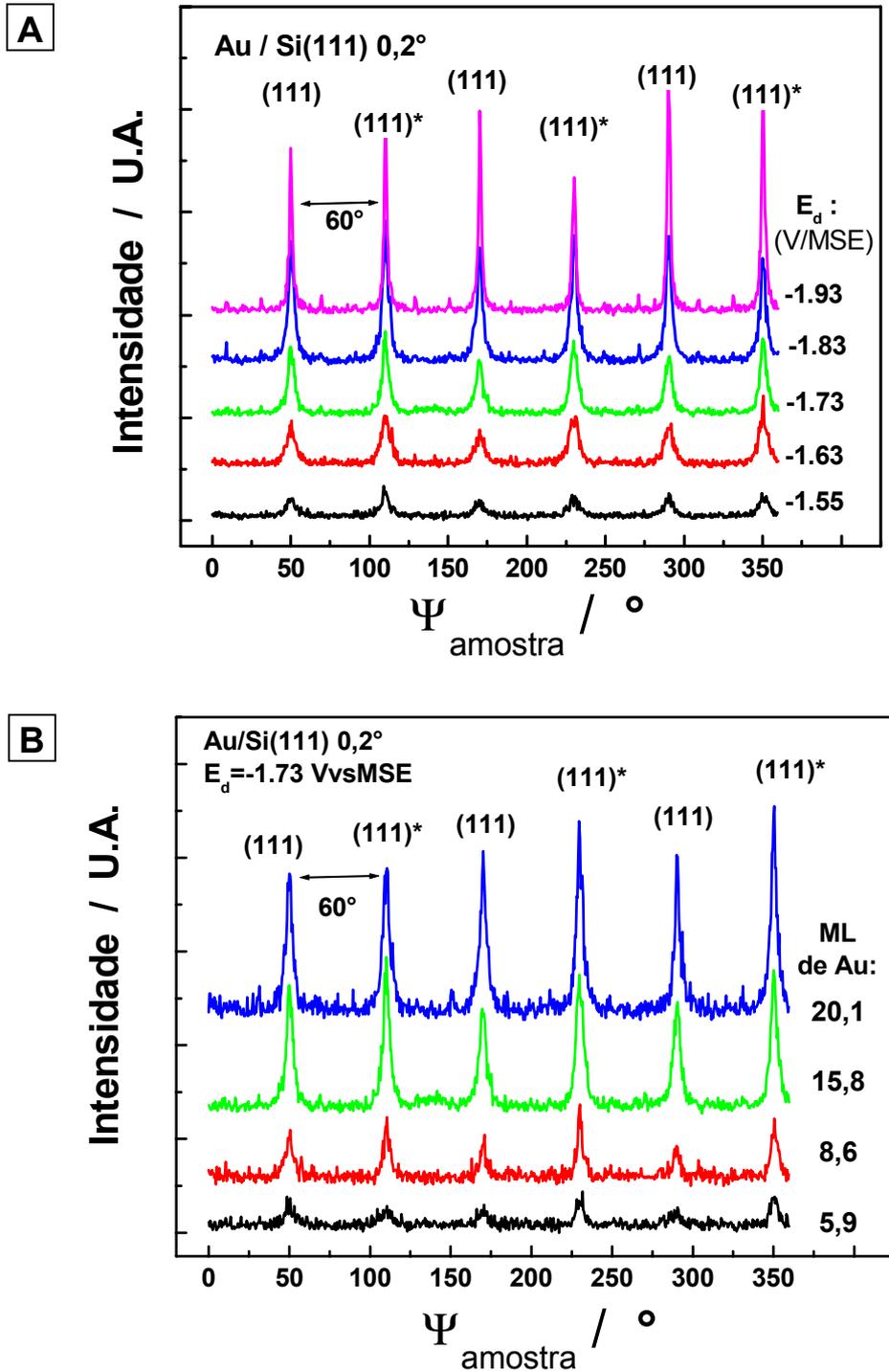


Figura II.3-26: Espectros DRX rasantes para a detecção de raios difratados nos planos $\{-111\}_{Au}$ dos aglomerados depositados com textura Au(111) obtidos em amostras Au/Si(111)0,2° eletrodepositadas em: **(A)** diferentes potenciais de deposição ($t_d=7s$) e **(B)** com espessuras distintas ($E_d=-1,73V/MSE, \neq t_d$).

Uma medida quantitativa da porcentagem de epitaxia entre os aglomerados Au(111) depositados com o substrato Si(111) pode ser obtida a partir da análise dos espectros de DRX rasante das amostras Au/Si(111). A porcentagem de aglomerados Au(111) depositados em epitaxia com o substrato Si(111) é proporcional à razão entre as áreas dos picos e a área total destes *espectros DRX rasantes* (ver ilustração na Figura II.3-27):

$$\% \text{ de epitaxia Au(111) - Si(111)} \propto \frac{A_{\text{PICOS}}}{A_{\text{TOTAL}}}$$

A área dos picos (A_{PICOS}) foi determinada a partir da soma das áreas das gaussianas ajustadas aos *picos pares e ímpares*, descontado do valor da intensidade da base da mesma. A partir da soma de A_{PICOS} à área do fundo contínuo do espectro, dada pela integração dos valores de intensidade medidos fora dos picos e subtraído do valor do ruído experimental (ver procedimento na seção II.2.4-2), determinou-se a área total (A_{TOTAL}) do espectro associada à difração nos planos $\{-111\}_{\text{Au}}$ de Au(111) presente nas amostras.

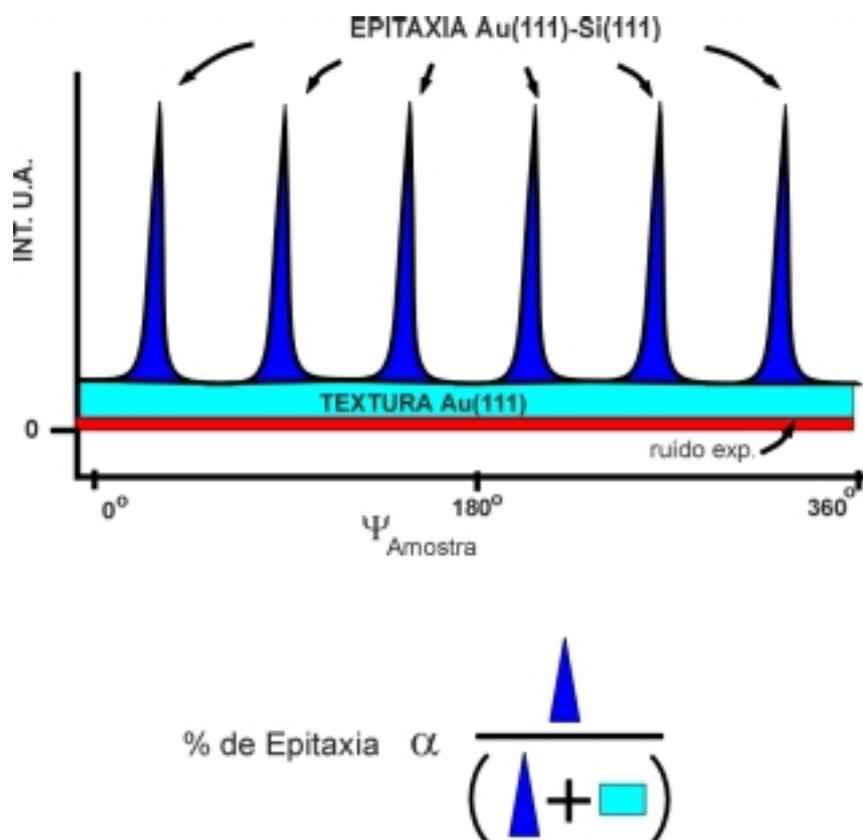


Figura II.3-27: Ilustração para demonstrar o método empregado para o cálculo da porcentagem de epitaxia entre Au(111) depositado e o substrato Si(111) a partir do *espectro DRX rasante* de amostra Au/Si(111).

A Figura II.3-28A mostra que a porcentagem de Au(111) depositado em epitaxia com o substrato Si(111) aumenta a medida que cresce a quantidade total de Au (determinada por RBS) depositada nas amostras Au/Si(111). Uma causa para esta variação pode ser o crescimento preferencial de aglomerados de Au que estão depositados em epitaxia com o substrato Si(111) em relação àqueles que não estão. Contudo, a porcentagem de Au depositado em epitaxia não aumenta linearmente com a espessura da camada depositada e tende à saturação. Obviamente, este valor não pode passar de 100%. Para deposições realizadas em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$, como sugere a linha pontilhada na Figura II.3-28A, a partir de ~ 14 ML de Au a porcentagem de Au(111) depositado em epitaxia tende a estabilizar em aproximadamente 80%. Este resultado também indica que não é trivial efetuar uma normalização da % de epitaxia pela quantidade total de Au presente na amostra. Quando a porcentagem de epitaxia satura, a razão entre esta e a espessura da camada de Au diminui de valor com o aumento da quantidade de Au depositada. Deste modo, para observar a variação da % de epitaxia de depósitos preparados em diferentes potenciais de deposição (t_d 's iguais, porém espessuras distintas) não foi empregada a normalização destes valores pela quantidade de Au depositada nas amostras. A Figura II.3-28B mostra que a porcentagem de Au depositado em epitaxia com substrato aumenta a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo de modo semelhante em todos os substratos Si(111) empregados. As amostras Au/Si(111)0,4° (curva vermelha na Figura II.3-28B) possuem praticamente a mesma espessura de Au (resultado RBS não apresentado), o que indica que realmente existe um efeito do potencial de deposição no grau de epitaxia das camadas depositadas. Entretanto, para separar completamente o efeito do potencial de deposição do efeito da espessura da camada depositada, seria necessário obter curvas semelhantes à apresentada na Figura II.3-28A em diferentes valores de E_d .

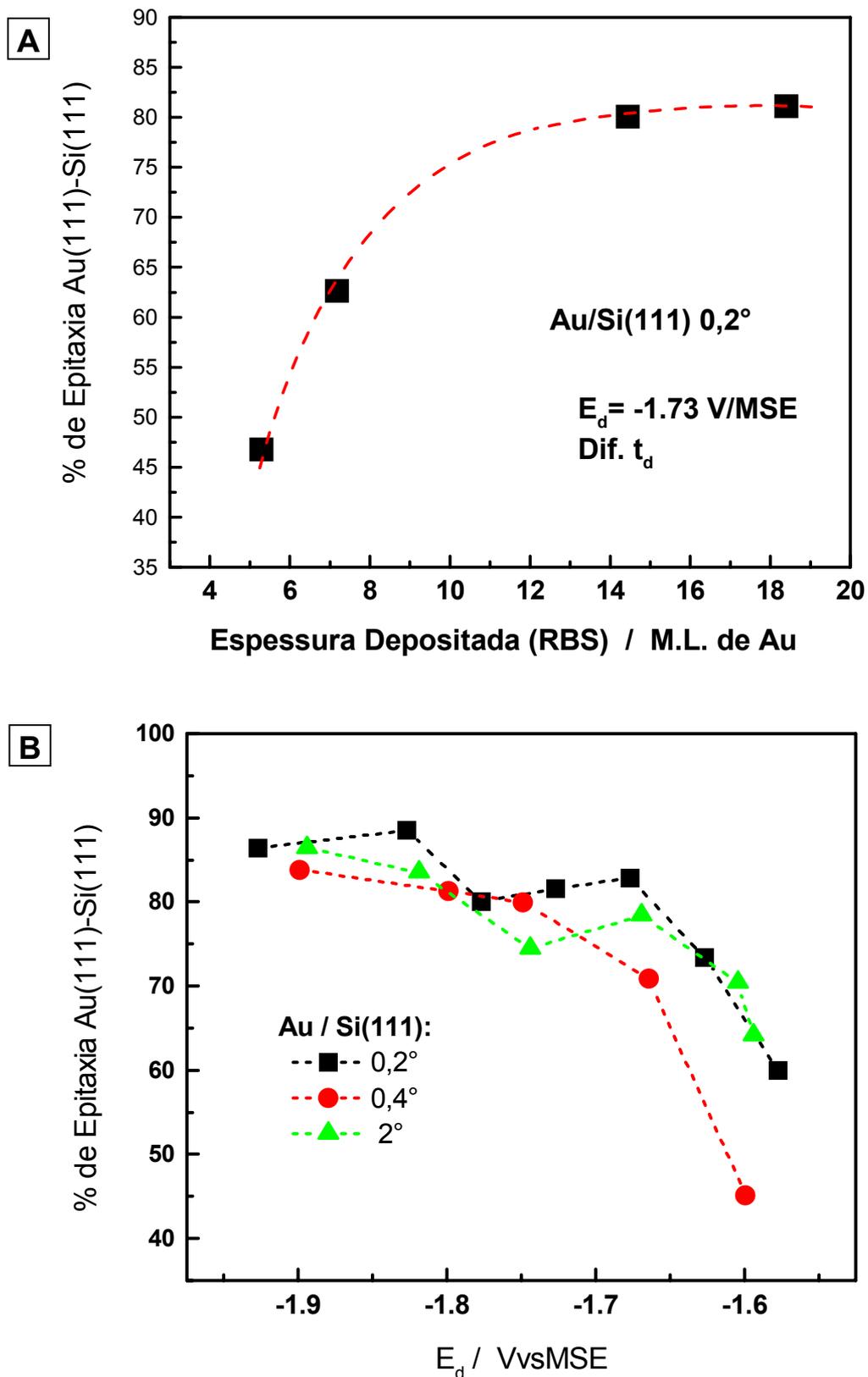


Figura II.3-28: Porcentagem de epitaxia entre Au(111) e Si(111) detectada a partir dos espectros DRX rasantes de amostras Au/Si(111)0,2° eletr depositadas com (A) espessuras distintas ($E_d = -1,73 \text{ V/MSE}$, $\neq t_d$) e (B) em diferentes potenciais de deposição ($t_d = 7 \text{ s}$).

Semelhante ao tratamento empregado na seção anterior na análise dos *espectros DRX perpendiculares*, pode-se associar a dispersão na orientação azimutal dos aglomerados de Au(111) depositados em epitaxia com o substrato à razão entre a altura e a largura ($h/W_{1/2h}$) dos picos observados nos *espectros DRX rasantes*. A Figura II.3-29A mostra que a média desta razão dos seis picos observados nos espectros é maior em camadas mais espessas. Novamente pode-se associar este aumento de $h/W_{1/2h}$ ao crescimento preferencial de aglomerados que estão depositados em epitaxia com menor desvio na orientação azimutal em relação à orientação do substrato Si(111). Ou seja, este resultado sugere que aglomerados depositados com maior "qualidade" de epitaxia tendem a crescer mais que os outros. Aparentemente, a razão $h/W_{1/2h}$ dos picos nos espectros obtidos cresce linearmente com a espessura do depósito de Au. Deste modo, para amostras Au/Si(111) preparadas em diferentes valores de E_d , torna-se razoável normalizar os valores médios de $h/W_{1/2h}$ pela quantidade total de Au depositada para eliminar efeitos decorrentes da diferença de espessura destas amostras. Na Figura II.3-29B nota-se que esta "razão normalizada" dos picos observados nos espectros das diferentes amostras Au/Si(111) aumenta a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo e cresce rapidamente de valor para $E_d \sim -1,8V/MSE$ de modo semelhante em todos os substratos Si(111) utilizados. Este resultado é mais um forte indício de que a "qualidade" da epitaxia entre as camadas depositadas e os substratos tende a aumentar a medida que o valor do potencial de deposição torna-se mais negativo.

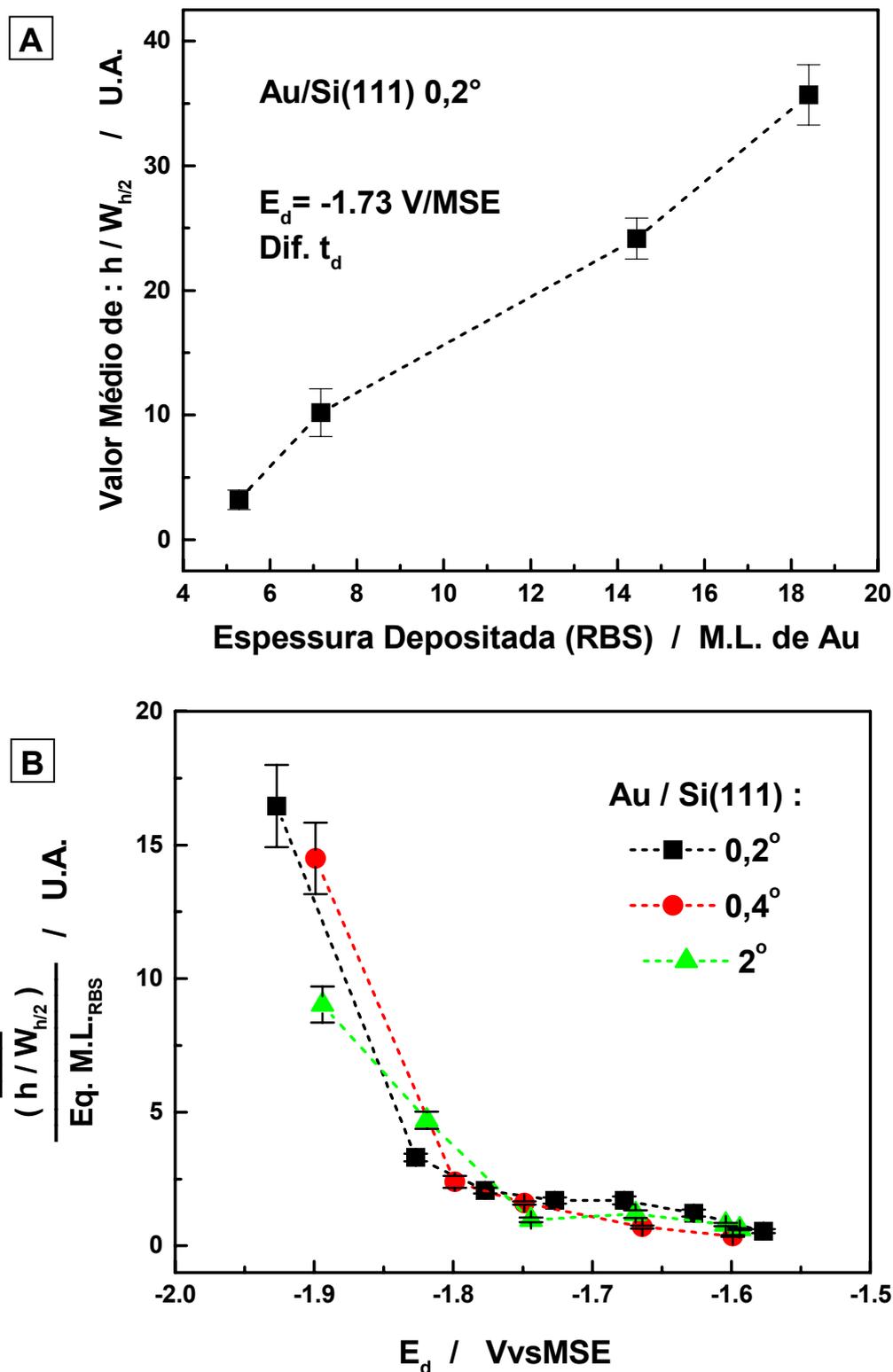


Figura II.3-29: Razão entre os valores médios das alturas e larguras dos picos observados nos espectros DRX rasantes de amostras Au/Si(111)0,2° eletr depositadas com (A) espessuras distintas ($E_d = -1,73 \text{ V/MSE}$, $\neq t_d$) e (B) em diferentes potenciais de deposição ($t_d = 7 \text{ s}$). Os valores mostrados em (B) foram normalizados pela quantidade total de Au presente nas amostras (obtida com RBS).

Para verificar a existência de deposição preferencial entre um dos dois modos de epitaxia descritos acima, foram comparadas as áreas dos *picos pares e ímpares* observados nos espectros DRX perpendiculares das diferentes amostras Au/Si(111). Como mostra a Figura II.3-30A para a análise de espectros de depósitos preparados em $E_d = -1,73\text{V/MSE}$ com diferentes valores de t_d , a área dos *picos pares e ímpares* aumentam linearmente com a espessura da camada de Au depositada. Nota-se os valores da área média dos *picos pares* acima dos valores médios das áreas dos *picos ímpares* e esta diferença mantém-se praticamente constante com o aumento da espessura de Au depositada. Este resultado indica que neste potencial de deposição, o modo de epitaxia onde ocorre o alinhamento entre as direções $\langle -110 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ e $\langle 10-1 \rangle$ de Au(111) de aglomerados e Si(111) do substrato, indicado pela presença dos *picos pares*, prevalece sobre o modo de epitaxia onde existe a rotação de 180° entre estas direções (associado aos *picos ímpares*). O fato da diferença entre as áreas dos *picos pares e ímpares* ser observada no espectro de amostra com apenas ≈ 3 ML de Au e manter-se praticamente constante nos demais espectros de camadas mais espessas sugere que esta preferência no modo de epitaxia do depósito surge nos instantes iniciais da eletrodeposição, ou seja, durante a formação dos núcleos de Au, e permanece inalterada durante o crescimento dos aglomerados. Deste modo, a nucleação ocorre preferencialmente sobre um tipo de sítio da superfície Si(111) determinante do modo de epitaxia a ser seguido pelas camadas a serem depositadas na fase de crescimento do depósito. Nos espectros DRX rasantes de amostras Au/Si(111) depositadas em potenciais maiores que $\approx -1,8\text{V/MSE}$, a Figura II.3-30B mostra que as áreas médias dos *picos pares* são maiores que as áreas médias dos *picos ímpares*. Isto indica que nesta faixa de potencial ocorre preferencialmente a deposição de Au no modo de epitaxia sem rotação entre as orientações azimutais de Au(111) e Si(111). Para valores de E_d mais negativos, desaparece esta preferência no modo de epitaxia entre Au(111) e Si(111), conforme sugere a igualdade dos valores médios das áreas dos *picos pares e ímpares* dos espectros.

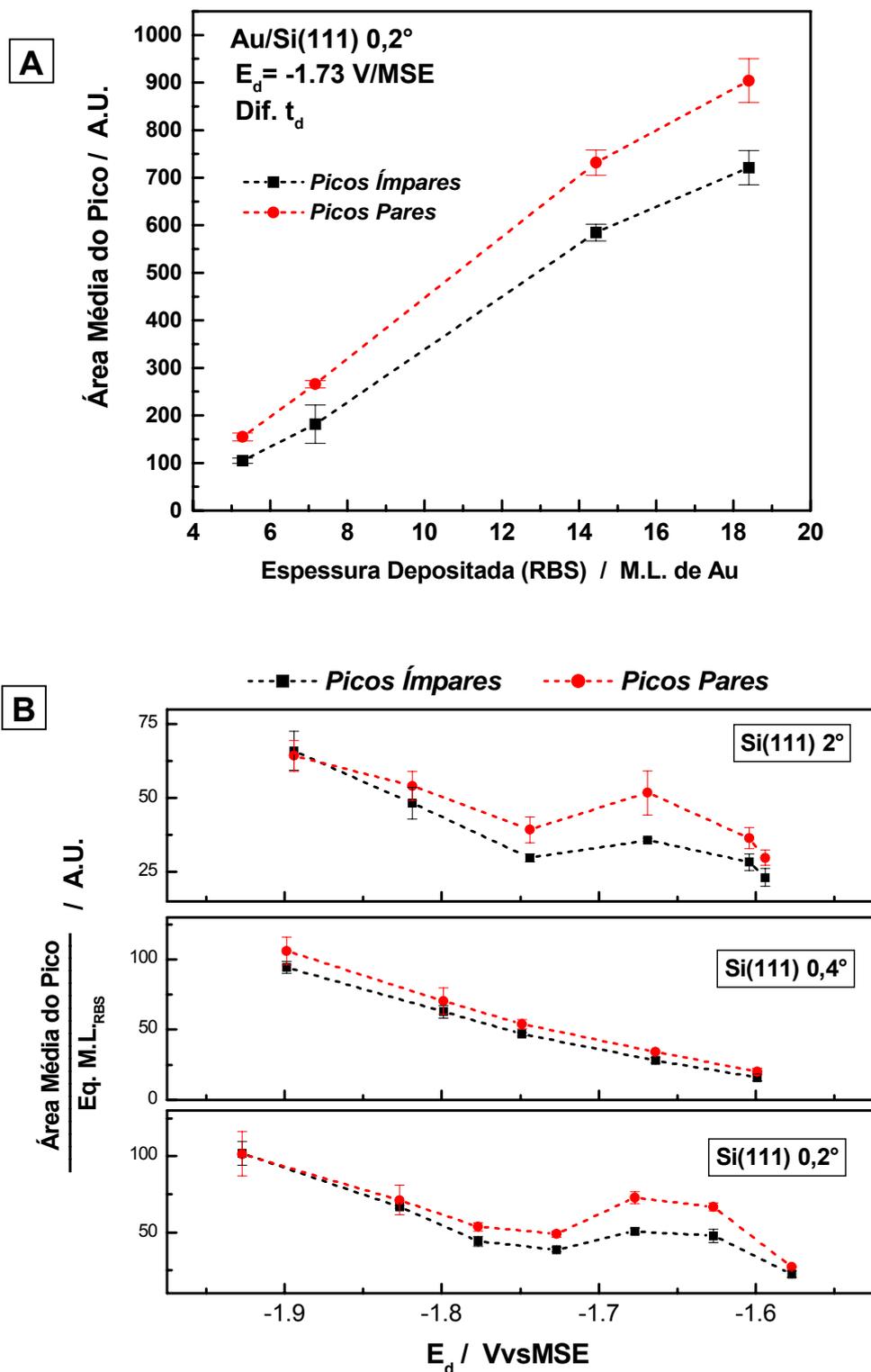


Figura II.3-30: Valores médios das áreas dos *picos pares* e *ímpares* observados nos espectros DRX rasantes de amostras Au/Si(111)0,2° eletrodepositadas com (A) espessuras distintas ($E_d = -1,73 \text{ V/MSE}$, $\neq t_d$) e (B) em diferentes potenciais de deposição ($t_d = 7 \text{ s}$). Os valores apresentados em (B) foram normalizados pela quantidade total de Au presente nas amostras (obtida com RBS).

Os *espectros DRX rasantes* também podem fornecer uma medida indireta da quantidade total de ouro depositado com textura Au(111) nas amostras Au/Si(111). A área total destes espectros (A_{TOTAL}) é diretamente proporcional a esta quantidade. Para amostras preparadas num mesmo potencial ($E_d = -1,73V/MSE$) com tempos de deposição diferentes (Figura II.3-31A), a área total dos *espectros DRX rasantes*, principalmente a partir de 7 ML de Au, aumenta linearmente com a quantidade total de ouro depositado. Este resultado novamente indica que a quantidade de ouro depositado com textura Au(111) aumenta linearmente com a quantidade total de metal depositado. Para eliminar o efeito da diferença de espessura das amostras preparadas em diferentes potenciais de deposição, mais uma vez são apresentados na Figura II.3-31B os valores de A_{TOTAL} dos *espectros DRX rasantes* destas amostras normalizados pela quantidade total de Au depositado nas mesmas. Estas quantidades normalizadas aumentam a medida que o valor de E_d torna-se mais negativo, indicando deste modo que a fração de depósito com textura Au(111) aumenta para potenciais de deposição mais negativos. Deve-se ressaltar que estes resultados obtidos a partir da análise dos *espectros DRX rasantes* das amostras Au/Si(111) preparadas com diferentes valores de E_d ou t_d são semelhantes aos obtidos com a análise dos *espectros DRX perpendiculares* apresentados na seção anterior (Figura II.3-21).

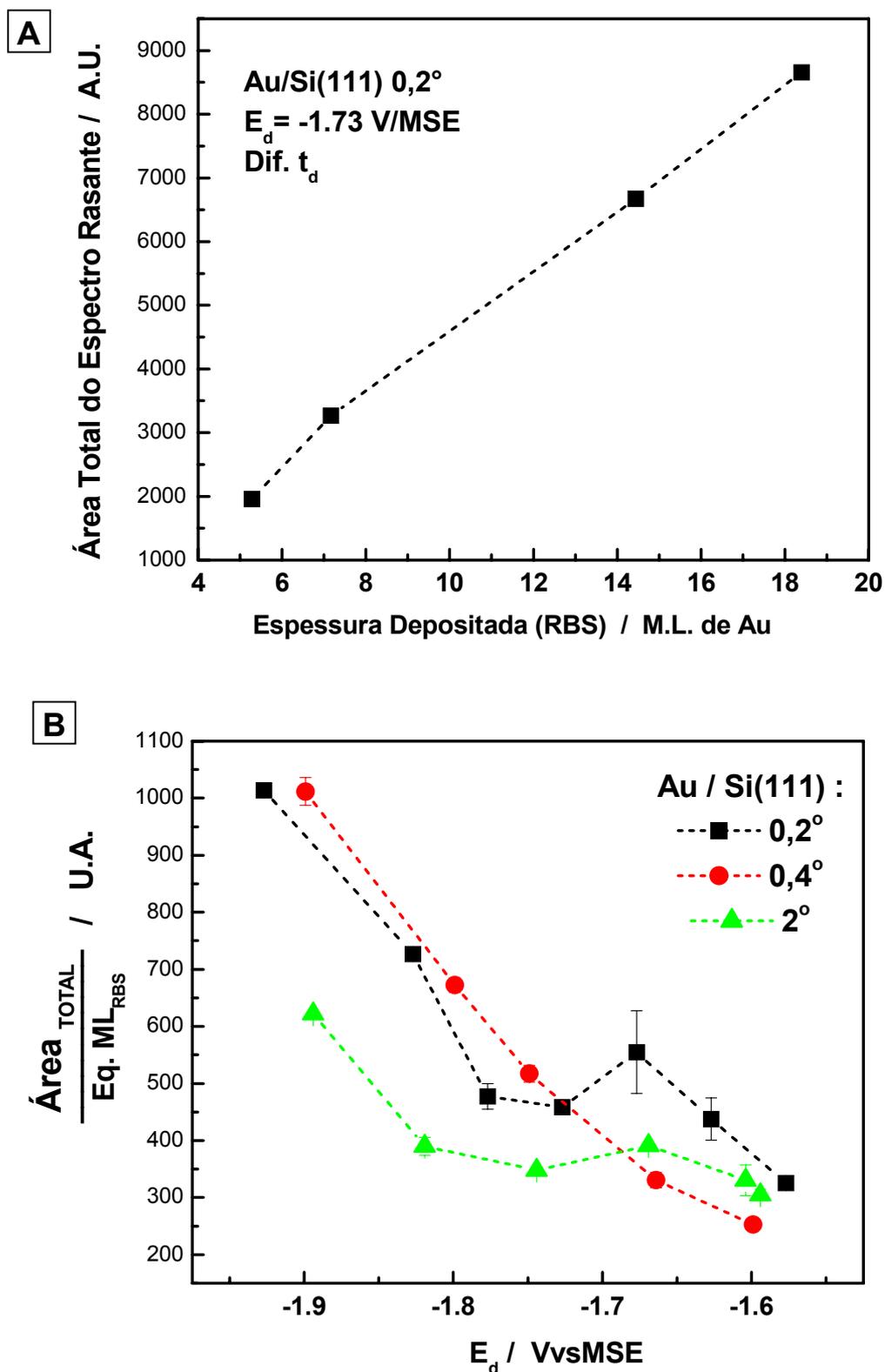


Figura II.3-31: Valores da área total dos espectros DRX rasantes de amostras Au/Si(111)0,2° eletrodepositadas com (A) espessuras distintas ($E_d = -1,73 \text{ V/MSE}$, $\neq t_d$) e (B) em diferentes potenciais de deposição ($t_d = 7 \text{ s}$). Os valores apresentados em (B) foram normalizados pela quantidade total de Au presente nas amostras (obtida com RRS)

II.3.2 Eletr deposição de Cobalto sobre Silício (Co/Si(111))

Nesta seção serão apresentados os resultados mais significativos obtidos sobre a eletr deposição de cobalto diretamente sobre superfícies H-Si(111) a partir de eletrólitos de sulfato de cobalto empregados em estudos anteriores para eletr deposição de: (1) filmes finos de Co sobre superfícies H-Si(100) (sem terraços monoatômicos) [45, 93, 94, 98] e (2) monocamadas de Co sobre terraços monoatômicos Au(111) [3] (filmes de Au preparados sobre mica). Novamente a partir do comportamento voltamétrico dos dois sistemas eletroquímicos estudados foram escolhidos os potenciais para a eletr deposição potenciostática de Co. A morfologia das estruturas Co/Si(111) obtidas foi estudada com microscopia de força atômica. Devido à ausência de eletr deposição anisotrópica, como será mostrado a seguir, no presente estudo não foram avaliadas as propriedades magnéticas e estruturais destas camadas Co/Si(111) e tão pouco aprofundado o estudo do comportamento destes sistemas eletroquímicos.

II.3.2-1 Voltametria Cíclica Co/Si(111)

Na Figura II.3-32 são apresentadas as primeiras varreduras em potencial (taxa, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de superfícies H-Si(111)0,2° em soluções de 5mM CoSO₄ contendo: 0,5M Na₂SO₄ ou 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl (respectivamente, linha preta e vermelha na Figura II.3-32). Nos dois voltamogramas observa-se "laço de nucleação", caracterizado pelo fato do potencial de disparo da corrente catódica na varredura em direção a E_r ser mais negativo que o potencial no qual a corrente iguala-se a zero na varredura rumo a E_f (ver setas na Figura II.3-32). Também em ambos eletrólitos são observados picos de corrente anódica na varredura rumo a E_f. Porém, os valores de corrente anódica são baixos, indicando que o cobalto depositado no silício durante a parte catódica dos voltamogramas não é totalmente removido. Este comportamento sugere a formação de contato tipo diodo Schottky entre Co e Si que impediria a injeção de elétrons da solução no eletrodo de trabalho e a conseqüente remoção anódica do depósito. Contudo, o potencial de disparo da corrente catódica e o pico associado à

redução de Co^{++} nos voltamogramas são evidentemente mais negativos na solução 5mM CoSO_4 contendo 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl . Esta diferença de comportamento é de extrema relevância, pois demonstra a possibilidade da eletrodeposição de Co sobre $\text{H-Si}(111)$ em potenciais mais positivos na solução de 5mM CoSO_4 e 0,5M Na_2SO_4 .

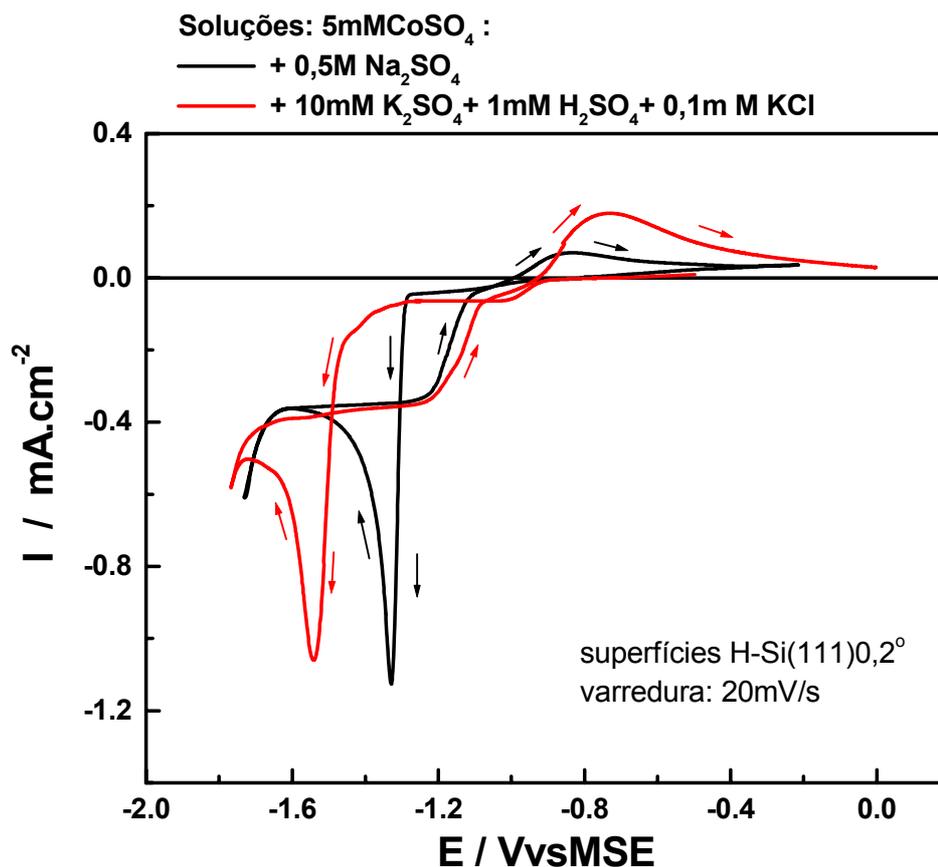


Figura II.3-32: Voltamogramas obtidos com superfícies $\text{H-Si}(111)0,2^\circ$ em soluções de 5mM CoSO_4 contendo: 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl ou 0,5M Na_2SO_4 (primeira varredura, $v=20\text{mV/s}$)

II.3.2-2 Transientes de Corrente Co/Si(111)

Para garantir a preservação da topografia dos terraços e degraus monoatômicos dos substratos H-Si(111), apesar do pH ácido das soluções utilizadas, na eletródese de Co os eletrodos de trabalho foram imersos nos eletrólitos em potencial de deposição E_d . Na Figura II.3-33 são apresentadas as curvas de transientes de corrente obtidas durante a eletródese de Co sobre H-Si(111)0,2° com diferentes valores de E_d , em soluções de 5mM CoSO₄ contendo: 0,5M Na₂SO₄ ou 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl. Os transientes de corrente obtidos na solução de 5mM CoSO₄ e 0,5M Na₂SO₄ (Figura II.3-33A) têm o formato muito semelhante aos obtidos durante a eletródese de ouro sobre H-Si(111). Nestas curvas novamente são observados dois picos de corrente bem definidos. Primeiro, um pico inicial de menor intensidade associado à agitação do eletrólito no instante da imersão do eletrodo de trabalho, e um segundo de maior importância ($I_{MAX}(t_{MAX})$) associado à sobreposição das zonas de difusão de íons. Analogamente à deposição de Au/Si(111), com a diminuição do valor de E_d , aumenta a intensidade de I_{MAX} , reduz o valor de t_{MAX} e mantém o valor de corrente de saturação I_L . Contudo, não foram observadas defasagens entre as curvas obtidas em diferentes potenciais de deposição para atenuação da corrente após I_{MAX} , sugerindo deste modo a inexistência de período de indução à nucleação t_0 . Por outro lado, os transientes de corrente obtidos na solução 5mM CoSO₄, 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl (Figura II.3-33B) apresentam formato totalmente diferenciado. Nestes, também são observados os picos de corrente iniciais decorrentes da agitação do eletrólito. Contudo, somente para $E_d = -1,65V/MSE$ é observado o pico de corrente catódica associado à sobreposição das zonas de difusão de íons. Sendo este pico muito mais largo do que os observados na outra solução empregada. Nos demais potenciais, somente é possível identificar o valor máximo da corrente em t_d 's próximos ao final destes transientes.

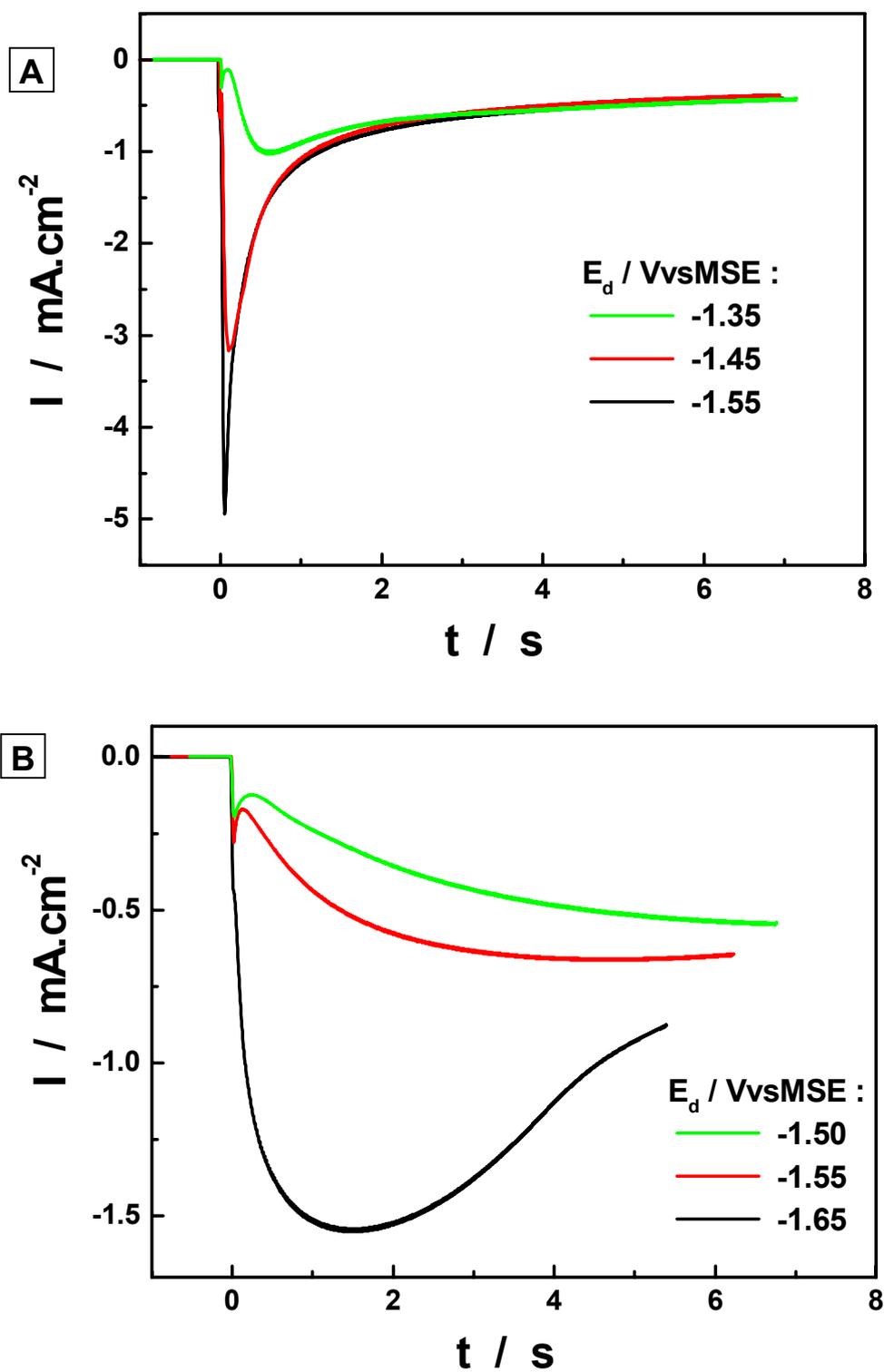


Figura II.3-33: Transientes de corrente obtidos com superfícies H-Si(111)0,2° em soluções de 5mM CoSO₄ contendo: (A) 0,5M Na₂SO₄ ou (B) 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl.

Na Figura II.3-34 são apresentadas os transientes de corrente duplamente normalizados obtidos nos dois eletrólitos, juntamente com as curvas teóricas previstas pelo modelo de nucleação e crescimento proposto por Scharifker e Hills. Para ambos eletrólitos, as curvas experimentais se aproximam deste modelo teórico. Na solução de 5mM CoSO₄ e 0,5M Na₂SO₄ os transientes de corrente duplamente normalizados estão próximos ao modelo de nucleação progressiva seguido de crescimento limitado por difusão, principalmente para curvas obtidas em potenciais de deposição mais negativos (Figura II.3-34A). Por outro lado, as curvas obtidas na solução de 5mM CoSO₄, 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl (Figura II.3-34B) se aproximam do modelo de nucleação instantânea (também seguido de crescimento limitado por difusão). Para o transiente obtido com E_d=-1,65V/MSE nesta solução, observa-se que a intensidade da corrente normalizada baixa após t/t_{MAX}≈2 desviando-se deste modo do modelo de nucleação instantânea. Uma explicação plausível para este comportamento é a possibilidade da formação de bolhas de hidrogênio neste potencial mais negativo que reduziriam a área efetiva do eletrodo de trabalho e conseqüentemente o módulo da corrente total no mesmo.

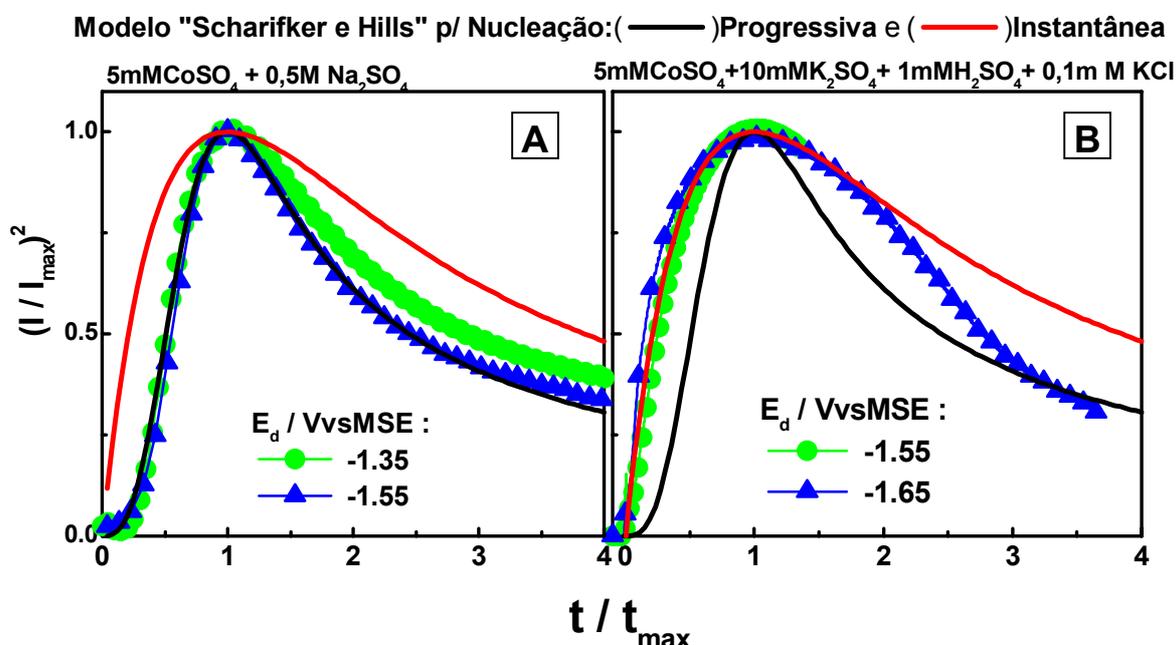


Figura II.3-34: Transientes de corrente duplamente normalizados obtidos com superfícies H-Si(111)0,2° em soluções de 5mM CoSO₄ contendo: (A) 0,5M Na₂SO₄ ou (B) 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl.

Para verificar a validade da utilização do modelo de Scharifker e Hills na descrição do mecanismo de eletrodeposição de cobalto, novamente foi analisado o formato das curvas de transiente de corrente nos instantes iniciais da eletrodeposição nas duas soluções estudadas. Na Figura II.3-35 são apresentadas os transientes de correntes obtidos, com " $|I|$ " e " t " em escala logarítmica e a região utilizada para o ajuste da função polinomial esperada para estes instantes iniciais da eletrodeposição de Co:

$$I(t) = \alpha \cdot t^n \quad (II.1-7)$$

Na solução de 5mM CoSO₄ e 0,5M Na₂SO₄ o índice "n" mantém-se próximo a 1,5 , enquanto que no eletrólito contendo 10mM K₂SO₄ , 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl este índice iguala-se a 0,5 na faixa demarcada em todos os transientes analisados. Deste modo, tais resultados corroboram a análise dos transientes de corrente duplamente normalizados mostrada acima. Na solução contendo apenas 0,5M Na₂SO₄ a eletrodeposição de cobalto ocorreria a partir da formação progressiva de núcleos hemisféricos e na outra solução tais núcleos se formariam instantaneamente. Contudo, empregando ambos eletrólitos, pode-se supor que o crescimento dos depósitos é limitado pela difusão de íons Co⁺⁺ do volume da solução.

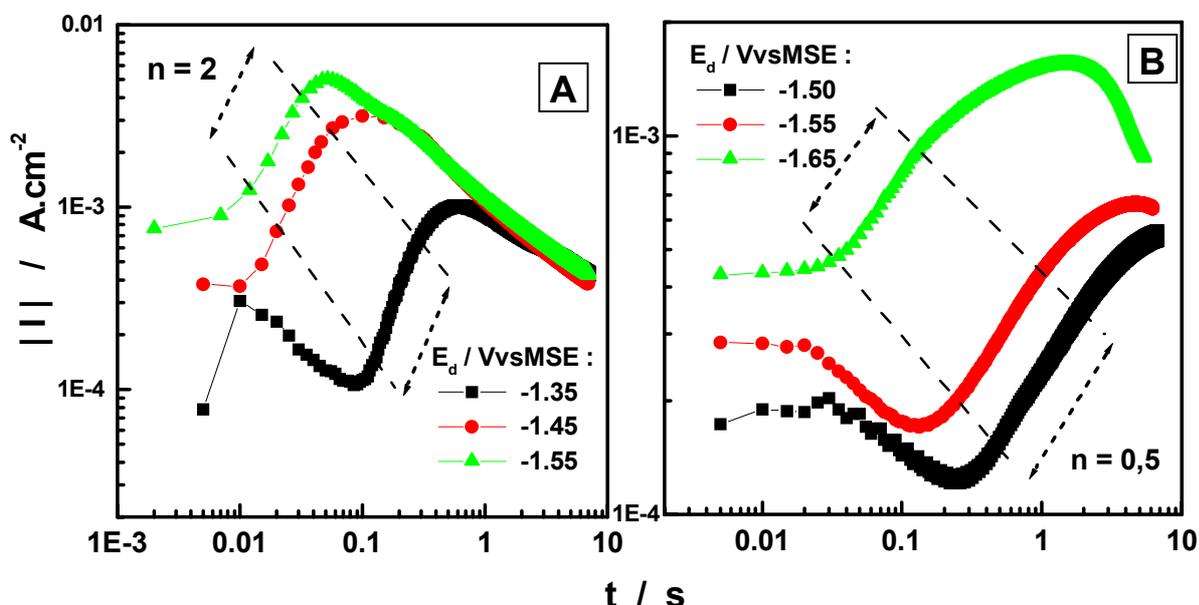


Figura II.3-35: Transientes de corrente obtidos com superfícies H-Si(111)0,2° em soluções de 5mM CoSO₄ contendo: (A) 0,5M Na₂SO₄ ou (B) 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl, traçados em escala logarítmica.

II.3.2-3 AFM Co/Si(111)

Na Figura II.3-36 são apresentadas imagens AFM (modo deflexão) da superfície de amostras Co/Si(111)0,2° preparadas em diferentes potenciais de deposição com $t_d=7s$ na solução de 5mM CoSO₄ e 0,5M Na₂SO₄. Nota-se claramente que cobalto se deposita sobre a superfície Si(111) formando núcleos tridimensionais. Somente nas amostras Co/Si(111) depositadas nesta solução em $E_d=-1,35V/MSE$ pôde-se perceber a existência de dois tamanhos distintos de aglomerados depositados (Figura II.3-36A e A'). Nestas amostras são observados aglomerados tipicamente hemisféricos de dimensões superiores ($h\sim 60nm$ e $L\sim 120nm$) depositados aleatoriamente sobre o substrato em quantidade muito inferior a aglomerados com aproximadamente uma ordem de grandeza menores ($h\sim 8nm$ e $L\sim 20nm$). A imagem da Figura II.3-36A pode sugerir que tais aglomerados de menor dimensão depositam-se preferencialmente na borda dos degraus do substrato Si(111). Entretanto, como mostra a imagem ampliada da Figura II.3-36A', verifica-se que estes aglomerados estão depositados uniformemente sobre a superfície do substrato. Estes aglomerados não são mais observados em amostras Co/Si(111) preparadas nesta solução em potenciais mais negativos. A medida que E_d torna-se mais negativo, aumenta a densidade de aglomerados hemisféricos depositados na superfície Si(111). A diversidade de tamanhos observada indica a existência de mecanismo de nucleação progressivo. Deve-se ressaltar que não são detectados sítios preferenciais para a nucleação; os aglomerados de Co são observados tanto na borda dos degraus quanto nos terraços monoatômicos do substrato Si(111)0,2°.

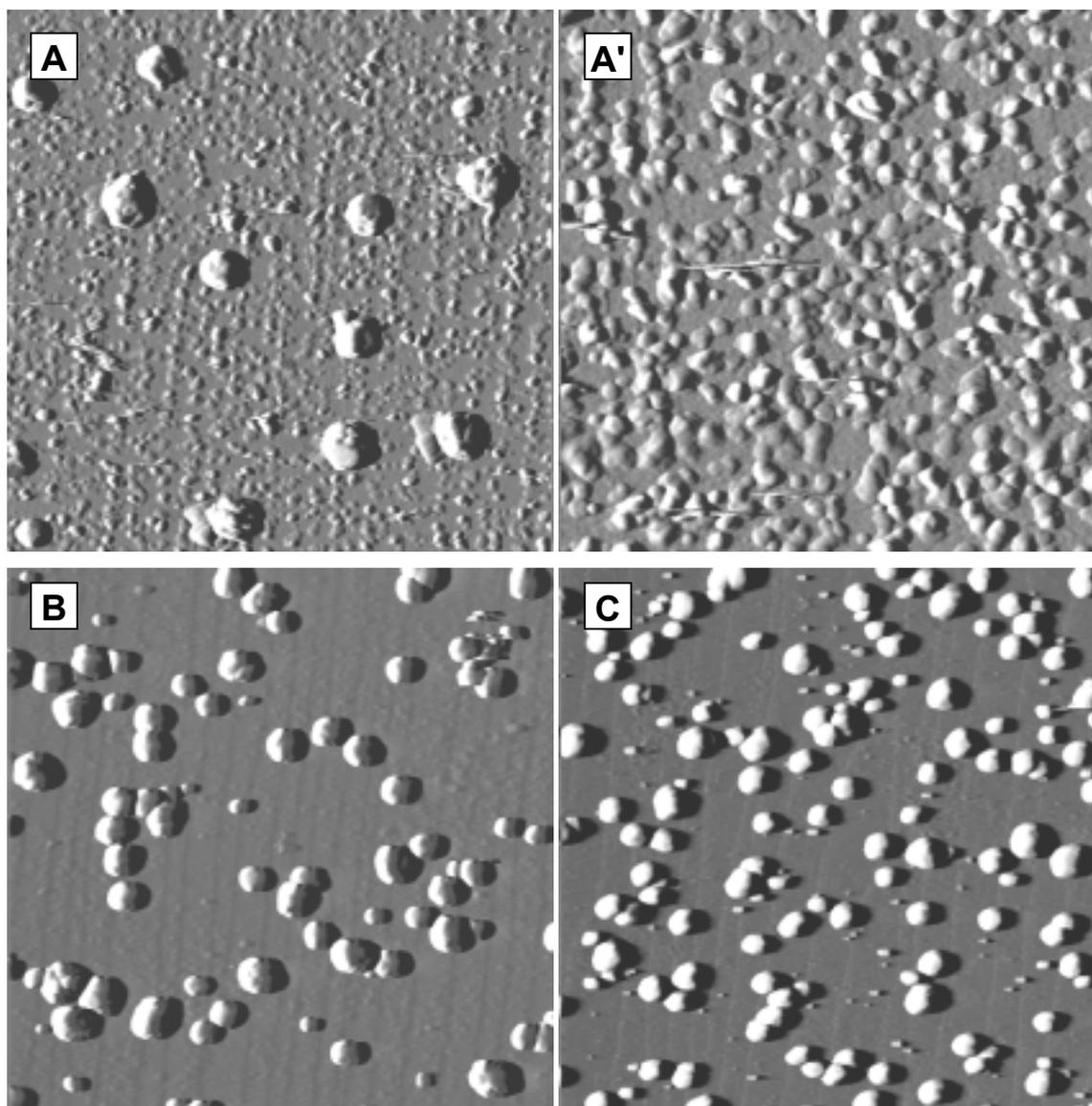


Figura II.3-36: Imagens AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (apresentadas em modo deflexão) da superfície de amostras Co/Si(111)0,2° eletrodepositadas com $t_d = 7\text{s}$ na solução de 5mM CoSO_4 e 0,5M Na_2SO_4 em diferentes valores de E_d (V/MSE): -1,35 (A e A'), -1,45 (B), -1,55 (C). Em (A') é apresentado uma ampliação de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ da imagem (A).

A morfologia da superfície das amostras Co/Si(111)0,2° preparadas na solução de 5mM CoSO₄ contendo: 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl não é significativamente diferente das amostras preparadas nesta faixa de potencial ($E_d < -1,45\text{V/MSE}$) descritas acima. Conforme mostram as imagens AFM da Figura II.3-37 (apresentadas mais uma vez em modo deflexão) de amostras preparadas nesta solução, também são observados aglomerados hemisféricos de Co ($h \sim 50\text{nm}$ e $L \sim 100\text{nm}$) depositados "aleatoriamente" sobre a superfície dos substratos Si(111). Novamente a densidade de aglomerados depositados aumenta a medida que E_d torna-se mais negativo. Contudo, é importante destacar que depósitos preparados nesta solução em potenciais mais positivos que $-1,5\text{V/MSE}$ mostraram-se pouco aderentes à superfície do substrato, sendo facilmente removidos pela ação da ponta AFM durante a obtenção de imagens.

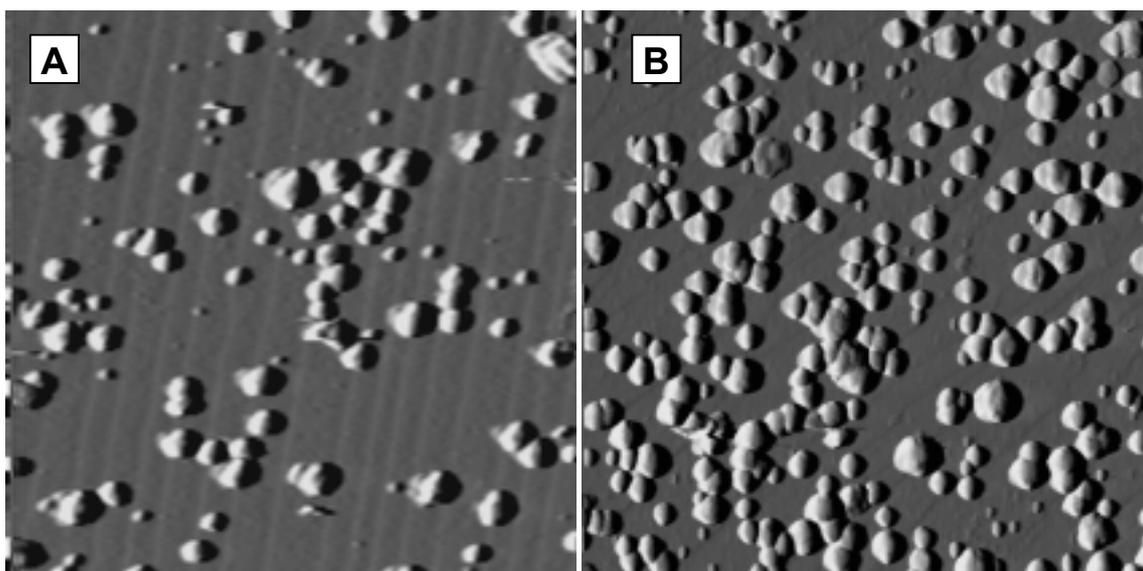


Figura II.3-37: Imagens AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (apresentadas em modo deflexão) da superfície de amostras Co/Si(111)0,2° eletrodepositadas com $t_d \approx 7\text{s}$ na solução de 5mM CoSO₄, 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl em diferentes valores de E_d (V/MSE): -1,55 (A), -1,65 (B).

II.3.3 Eletr deposição de Cobalto sobre Nanoestruturas de Ouro Previamente Eletr depositadas em Silício (Co/Au/Si(111))

Conforme foi mostrado na seção anterior, empregando as duas soluções estudadas, não foram obtidas amostras Co/Si(111) com uma distribuição anisotrópica de aglomerados de cobalto diretamente sobre superfícies H-Si(111). Frente a este quadro, foram utilizadas amostras Au/Si(111) como substrato para a eletr deposição de cobalto. Caso o ouro depositado nestes substratos servisse para "ancorar" a deposição de Co, seriam obtidas amostras com uma distribuição anisotrópica de material magnético (Co), induzida pela disposição dos aglomerados de Au ao longo dos degraus monoatômicos da superfície Si(111).

Deste modo, nesta seção serão apresentados os resultados preliminares obtidos para a eletr deposição de cobalto sobre superfícies Au/Si(111). Optou-se pela utilização da solução de 5mM CoSO₄, 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl para a eletr deposição de cobalto nestas amostras devido ao conhecimento prévio deste sistema eletroquímico adquirido no estudo da eletr deposição em escala nanoscópica de Co em superfícies Au(111) [3]. Como será apresentado a seguir, o estudo do comportamento voltamétrico de amostras Au/Si(111) nesta solução permitiu a escolha de potencial apropriado para a eletr deposição de cobalto sobre os aglomerados de Au e não sobre o silício do substrato original. Adicionando sulfato de cobre a esta solução, também foi realizado estudo análogo com estas amostras para a eletr deposição de cobre e conseqüente encapsulamento do material magnético. A quantidade de cobalto depositada nas amostras foi determinada com medidas RBS. Para finalizar, serão apresentadas imagens AFM e os primeiros resultados referentes às propriedades magnéticas das nanoestruturas Cu/Co/Au/Si(111) obtidas.

Neste estudo foram utilizadas como substrato amostras Au/Si(111)0,2° preparadas na solução: 2M NaOH + 5mM KAu(CN)₂ + 10mM NaCN, com E_d=-1,9V/MSE e t_d=7s.

II.3.3-1 Voltametria Cíclica Co/Au/Si(111) e Cu/Au/Si(111)

Na Figura II.3-38 é mostrado a primeira varredura em potencial (taxa, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) na solução de 5mM CoSO_4 , $10\text{mM K}_2\text{SO}_4$, $1\text{mM H}_2\text{SO}_4$ e $0,1\text{mM KCl}$ de uma amostra Au/Si(111)0,2°. Nesta figura também é mostrada novamente a curva voltamétrica obtida com a superfície H-Si(111)0,2° nesta solução. A principal diferença observada entre estes voltamogramas é a ausência de laço de nucleação na curva obtida com a superfície Au/Si(111)0,2°. Empregando a amostra Au/Si(111)0,2° como eletrodo de trabalho, a corrente e pico catódicos associados à redução de íons Co^{++} aparecem em potencial bem mais positivo do que sobre a superfície H-Si(111)0,2°. Os aglomerados metálicos de Au na superfície da amostra Au/Si(111) serviriam como núcleos para a redução dos íons de Co^{++} , o que explica a ausência de laço de nucleação nestas varreduras*. Deste modo, esta primeira varredura com a amostra Au/Si(111) assemelha-se a uma "segunda varredura em potencial" com uma superfície H-Si(111), onde os aglomerados depositados durante a "primeira varredura" tornam dispensável o surgimento de novos núcleos para que ocorra a redução de cobalto (desaparecendo o laço de nucleação observado na 1ª varredura). Estas curvas voltamétricas também são importantes no que diz respeito à escolha do potencial para a eletrodeposição de Co. Para que esta ocorra exclusivamente sobre os aglomerados de Au das amostras Au/Si(111), deve-se escolher valores de E_d entre $-1,3$ e $-1,45\text{V/MSE}$. Nesta faixa de potencial os íons Co^{++} têm energia suficiente para reduzir-se sobre Au, mas insuficiente para formar novos núcleos de cobalto na superfície Si(111). Por outro lado, a existência de pico anódico de corrente na varredura a E_f , apesar de pouco intenso, alerta para a possibilidade de remoção anódica pelo menos parcial do Co depositado, caso a amostra fique sob esta polarização.

* A redução de um íon metálico sobre um metal requer menos energia do que a de um íon metálico sobre substrato semiconductor.

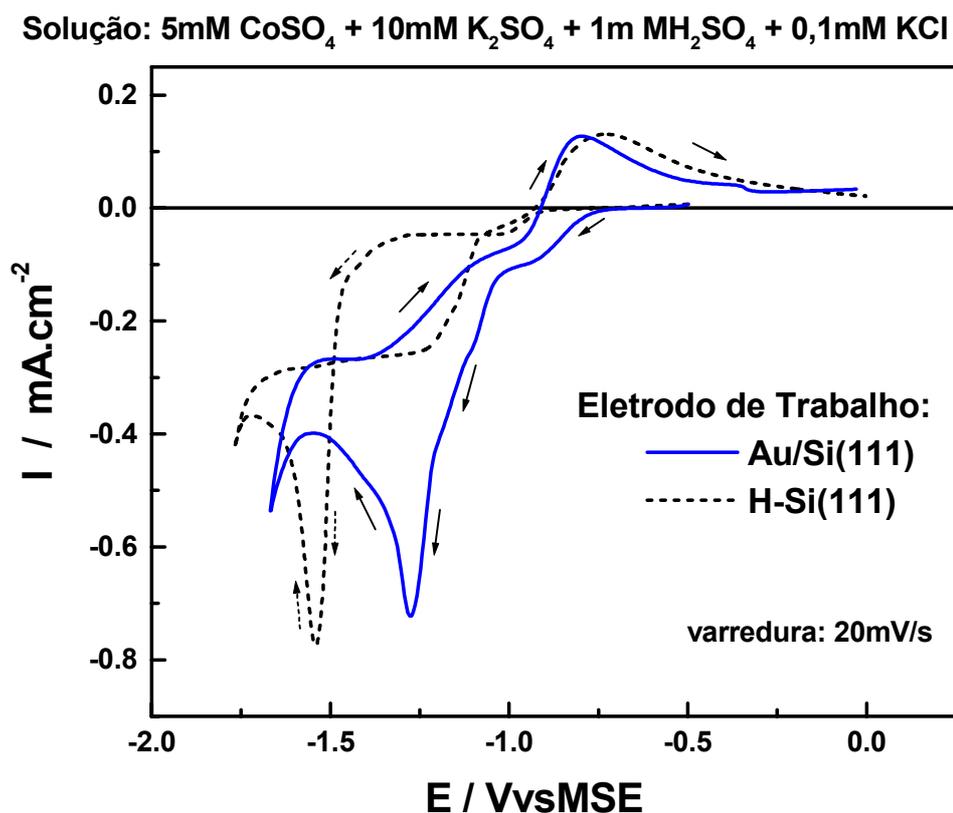


Figura II.3-38: Voltamogramas obtidos com superfícies H-Si(111)0,2° ou Au/Si(111)0,2° em solução de 5mM CoSO_4 , 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl (primeira varredura, $v=20\text{mV/s}$).

Na Figura II.3-39 é apresentado o voltamograma referente à primeira varredura de uma amostra Au/Si(111)0,2° em solução de 1mM CuSO_4 contendo o eletrólito suporte utilizado na solução de deposição de cobalto: 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl . O pico catódico apontado na Figura II.3-39 está associado à redução de cobre enquanto que o pico mais largo observado em potencial mais negativo está associado à redução do oxigênio diluído na solução sobre a amostra, conforme comprovado em trabalhos anteriores [3]. A ausência de laço de nucleação e pico anódico de remoção mais uma vez sugerem que os íons Cu^{++} estão reduzindo-se sobre o Au previamente depositado na superfície Si(111) e que existe a formação de contato tipo diodo Schottky na interface destes depósitos Cu/Au/Si(111). Deste modo para o encapsulamento de amostras Co/Au/Si(111) nesta solução, basta submeter estas a potencial mais negativo que $\approx -0,6\text{V/MSE}$ que camadas de Cu serão eletrodepositadas.

Solução: 1mM CuSO₄ + 10mM K₂SO₄ + 1mM H₂SO₄ + 0.1m M KCl

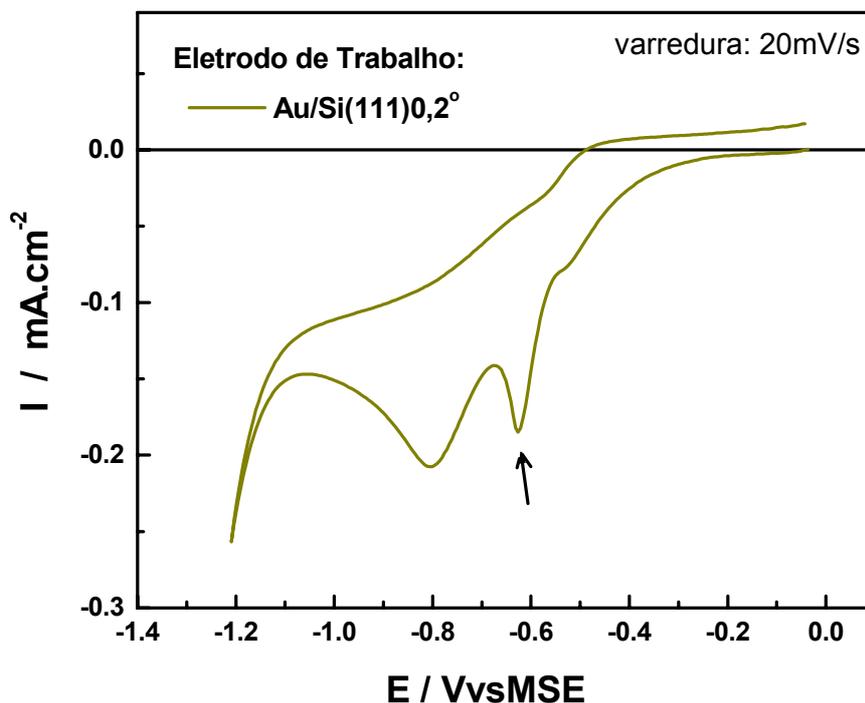


Figura II.3-39: Voltamograma obtido com superfície Au/Si(111)0,2° em solução de 1mM CuSO₄ no eletrólito suporte utilizado na eletródeposição de cobalto: 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl.

II.3.3-1 Eletródeposição de Cu/Co/Au/Si(111)

Na Figura II.3-40 é apresentado um exemplo de transiente de corrente obtido durante a eletródeposição de cobalto sobre amostras Au/Si(111) e posterior encapsulamento in-situ com a eletródeposição de Cu. As amostras Au/Si(111)0,2° logo após serem preparadas em célula distinta foram imersas na solução de 5mM CoSO₄, 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl e em seguida foi aplicado o potencial para deposição de cobalto sobre os núcleos de Au ($E_d = -1,3V$). A espessura de cobalto depositada foi controlada indiretamente pelo tempo que a amostra permaneceu sob E_d . A corrente observada nos transientes de corrente obtidos durante a fase de deposição de Co (linha preta na Figura II.3-40) inicia-se quase que instantaneamente em valor catódico

acentuado. Este comportamento indica que a deposição de Co esteja ocorrendo sobre os aglomerados de Au, e não sobre novos núcleos de Co criados sobre a superfície do substrato Si(111), pois neste caso o módulo da corrente apresentaria um valor crescente nos instantes iniciais da eletrodeposição. Por outro lado, a intensidade da corrente diminui gradativamente, provavelmente devido ao processo de crescimento limitado pela difusão de íons do volume da solução para a superfície do eletrodo. Passada a fase de deposição de Co, o potencial do eletrodo de trabalho desloca-se para $-1,1\text{V/MSE}$ assinalado pela diminuição brusca do valor da corrente. Neste potencial não ocorre a deposição catódica nem a remoção anódica de Co, conforme indica o comportamento voltamétrico deste sistema. Após a adição de CuSO_4 (de modo que a concentração final seja $\sim 1\text{mM}$) observa-se um aumento gradativo da intensidade de corrente associado ao aumento de concentração dos íons Cu^{++} na região próxima à superfície do eletrodo. Após atingir o equilíbrio de concentração, a corrente associada à eletrodeposição de Cu diminui gradativamente até atingir um valor estacionário I_L que persiste até o final do processo de deposição.

Solução Inicial: $5\text{mM CoSO}_4 + 10\text{mM K}_2\text{SO}_4 + 1\text{m MH}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{mM KCl}$

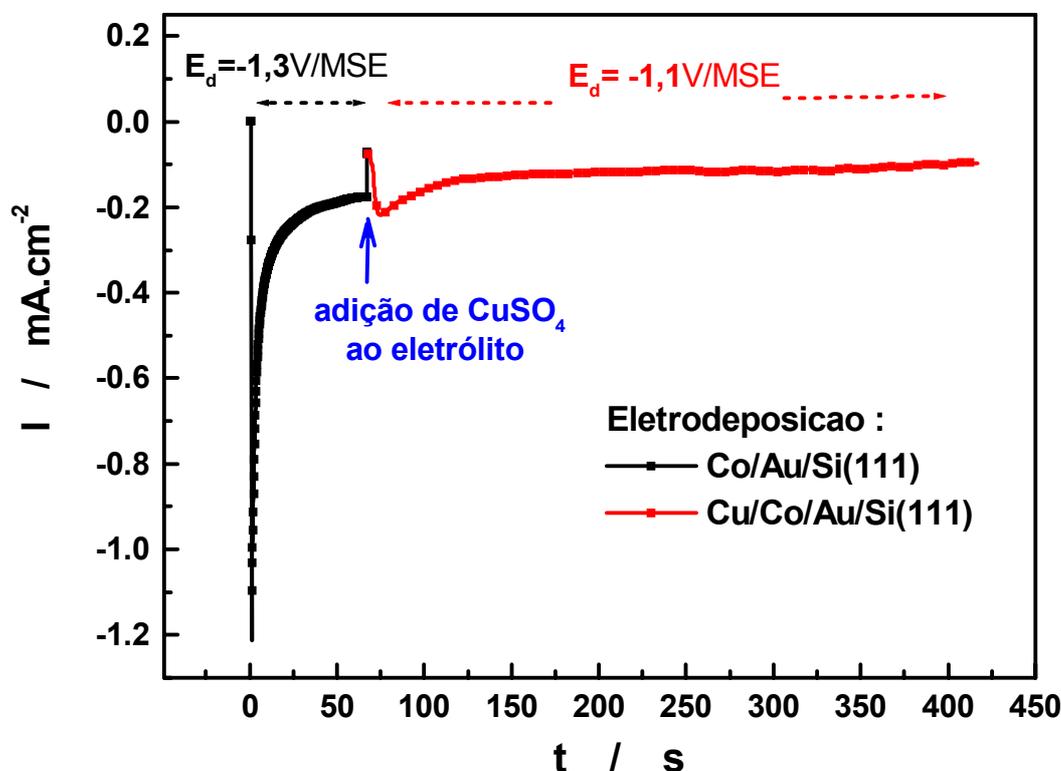


Figura II.3-40: Transiente de corrente obtido durante a eletrodeposição de $\text{Cu/Co/Au/Si(111)}_{0,2^\circ}$.

A quantidade total de cobalto presente nas amostras Cu/Co/Au/Si(111) obtidas foi determinada através de medidas RBS. Supondo que a deposição de Co ocorra exclusivamente sobre os aglomerados de Au e considerando que estes recobrem aproximadamente 10% da superfície do eletrodo, pode-se estimar a espessura média das camadas de cobalto sobre tais aglomerados de Au a partir da seguinte equação*:

$$\bar{h}_{Co}(\text{ML de Co}) = \frac{Nt_{Co}(\text{RBS : at.cm}^{-2}) \times 10}{1,5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}}$$

Variando o tempo de deposição de Co foi possível preparar amostras Cu/Co/Au/Si(111) com aglomerados de Au recobertos com aproximadamente 5 a 100 ML de cobalto.

II.3.3-3 AFM Cu/Co/Au/Si(111)

Na Figura II.3-41 são apresentadas imagens AFM (de 5 e 2 μm^2 em modo deflexão) da superfície de estruturas Cu/Co/Au/Si(111) preparadas com diferentes tempos de deposição de Co e Cu. Na amostra apresentada nas Figuras II.3-41A e B foram empregados 15 e 10s para a deposição de cobalto e cobre respectivamente. Estima-se que a camada de material magnético depositada nesta amostra sobre os aglomerados de Au possui em média aproximadamente 4 ML de Co. Nas imagens desta amostra pode-se perceber claramente que a tricamada metálica Cu/Co/Au deposita-se ao longo dos degraus da superfície do substrato Si(111). Deste modo, tais imagens servem também como uma constatação de que a eletrodeposição de Co e Cu é "ancorada" pelos aglomerados de Au previamente eletrodepositados de modo anisotrópico sobre os degraus do substrato Si(111). Para a amostra cujas imagens são apresentadas nas Figuras II.3-41C e D o tempo de deposição de Co e Cu aumentou para 70 e 300s respectivamente. Nesta amostra estima-se que estão depositados em média 40 ML de Co sobre os aglomerados de Au. Obviamente a quantidade total de metal depositada nesta amostra é bem maior do que na descrita acima, o que implica numa rugosidade muito maior. Talvez seja esta a razão de não serem observados os terraços

* 1ML de Co $\approx 1,8 \times 10^{15}$ Atm.cm⁻²

monoatômicos do substrato Si(111) nas imagens AFM. Contudo, pode-se perceber em tais imagens que os aglomerados da tricamada Cu/Co/Au novamente estão depositados ao longo dos degraus do substrato (linhas verticais).

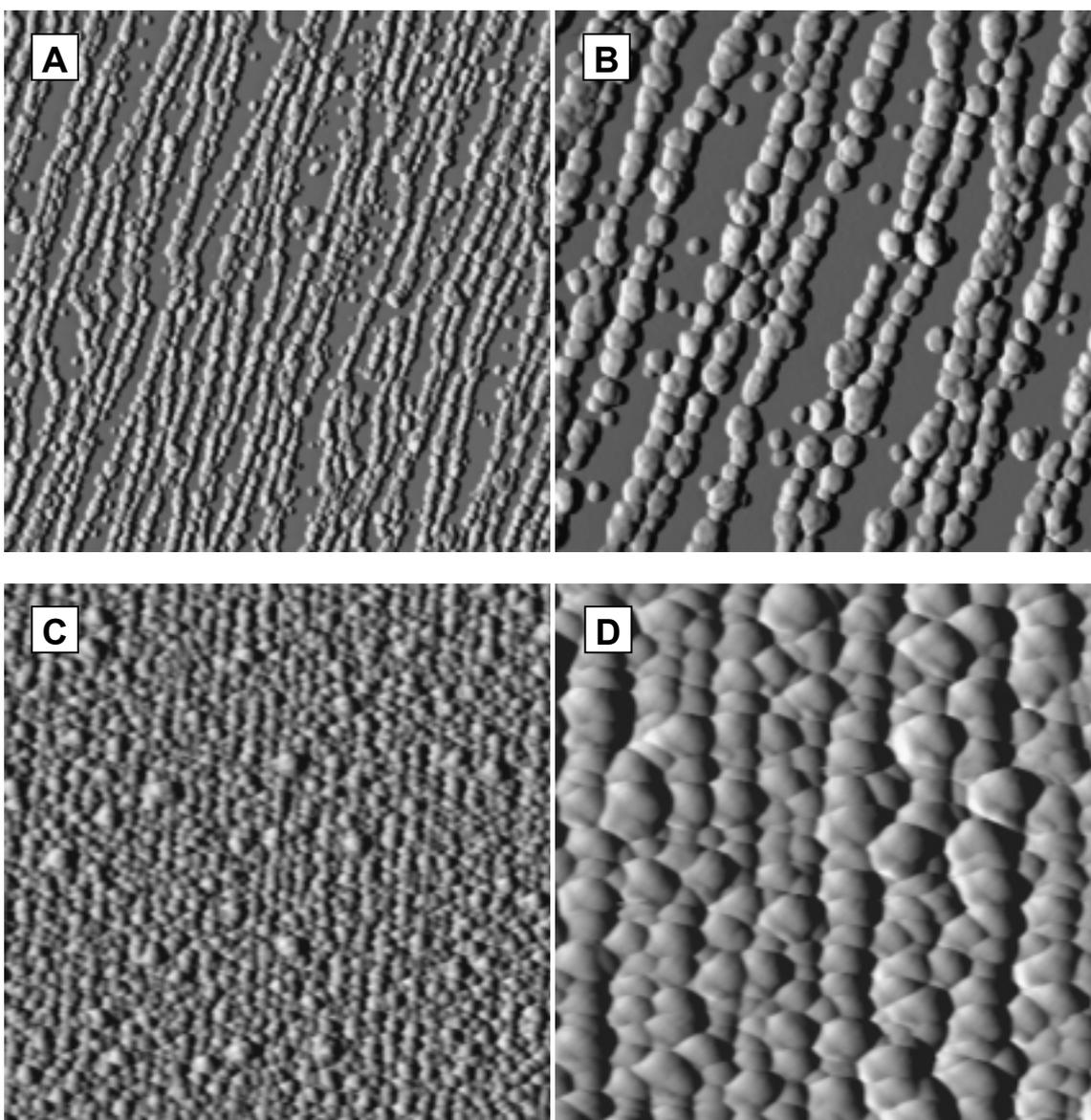


Figura II.3-41: Imagens AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (à esquerda e à direita da figura, apresentadas em modo deflexão) da superfície de amostras Cu/Co/Au/Si(111)0,2° eletrodepositadas com: (A e B) $t_d\text{-Co}=15\text{s}$ $t_d\text{-Cu}=10\text{s}$ e (B e C) $t_d\text{-Co}=70\text{s}$ $t_d\text{-Cu}=300\text{s}$.

II.3.3-4 Medidas Magnéticas de Amostras Cu/Co/Au/Si(111)

Para finalizar a apresentação dos resultados obtidos no estudo da eletr deposição de metais em escala nanoscópica, nesta seção serão mostrados alguns dos resultados preliminares das medidas das propriedades magnéticas das estruturas Cu/Co/Au/Si(111) obtidas*.

II.3.3-4 a) P.M.O.K.E.

Houve grande dificuldade em obter medidas magnéticas utilizando a técnica de Magnetometria de Efeito Kerr Polar (PMOKE) devido à baixa intensidade do sinal magnético refletido pelas amostras Cu/Co/Au/Si(111) analisadas. Em grande parte destas amostras, a camada de Cu depositada mostrou-se excessivamente espessa, impedindo a interação do laser com a camada magnética de Co. Apesar disso, conforme mostra a curva de histerese apresentada na Figura II.3-42, foi detectada a componente de magnetização perpendicular em amostra Cu/Co/Au/Si(111) com ~ 4 ML de Co depositado sobre os aglomerados de Au.

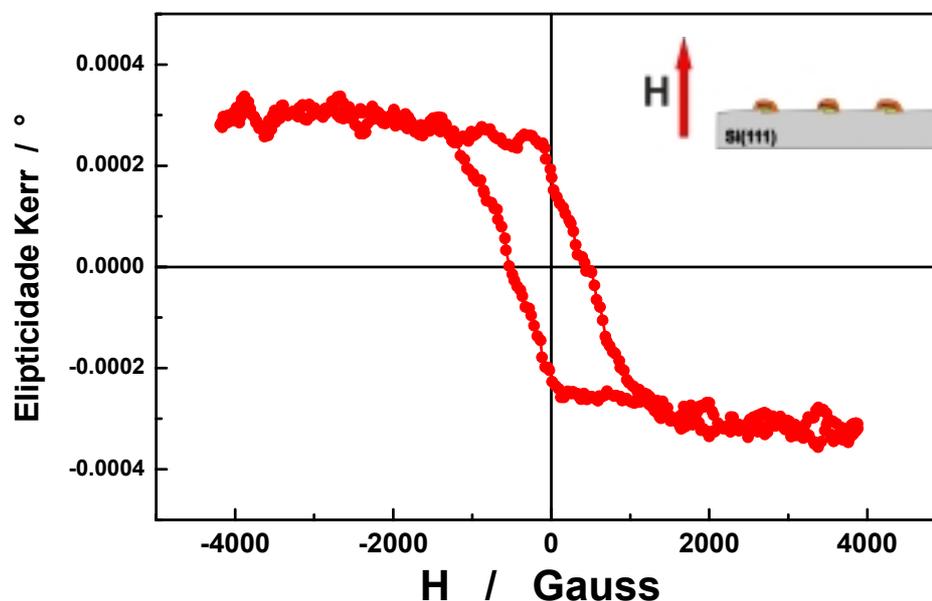


Figura II.3-42: Curva de histerese de efeito Kerr Polar (PMOKE) de amostra Cu/Co/Au/Si(111)0,2° (Campo perpendicular à superfície)

* Pode-se dizer que esta seção é apenas "a cereja do bolo".

II.3.3-4 a) A.G.F.M.

Utilizando Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (AGFM) foi medida a magnetização no plano da superfície das amostras Cu/Co/Au/Si(111). A partir de tais medidas foi possível verificar a existência de anisotropia magnética no plano de tais amostras, induzida pela distribuição anisotrópica de aglomerados com material magnético (Co). As curvas de histerese apresentadas na Figura II.3-43 foram obtidas com campo magnético aplicado paralelamente e transversalmente à direção dos degraus do substrato Si(111) de uma amostra Cu/Co/Au/Si(111) (contendo ~60 ML de Co sobre os aglomerados de Au). Nota-se que o campo coercitivo na direção paralela à linha de aglomerados Cu/Co/Au (ver ilustração na Figura II.3-43) é praticamente o dobro do observado na direção perpendicular a estes ($H_{Coer} \approx 400$ e 200 Gauss, respectivamente).

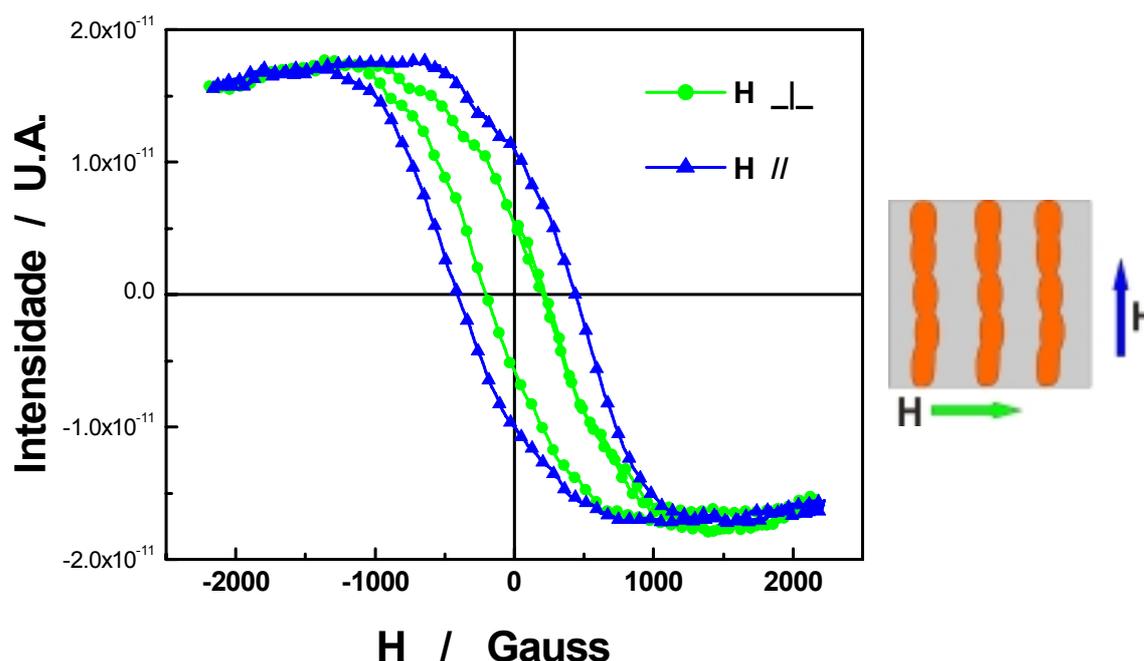


Figura II.3-43: Curvas de histerese obtidas com Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (AGFM) para amostra Cu/Co/Au/Si(111)0,2°. (Campo Magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra e: paralelo ou perpendicular à direção da "linha de aglomerados").

II.4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão discutidos alguns aspectos relevantes sobre a eletrodeposição de ouro sobre H-Si(111) não abordados durante a apresentação dos resultados no capítulo anterior.

II.4.1- Mecanismo de Nucleação e Crescimento de Au Sobre Superfície H-Si(111)

As imagens AFM das superfícies Au/Si(111) obtidas mostram que a eletrodeposição de Au ocorre a partir do crescimento de aglomerados tridimensionais em modo Volmer-Weber. O tamanho diferenciado de tais aglomerados nestas imagens e o aumento da densidade de núcleos nos instantes iniciais da deposição (Figura II.3-18) demonstram a existência de mecanismo de nucleação progressivo.

Apesar das curvas adimensionais (duplamente normalizadas) dos transientes de corrente obtidos encaixarem-se ao modelo proposto por Scharifker e Hills de nucleação progressiva seguido por crescimento limitado por difusão, os valores de densidade de núcleos eletrodepositados previstos por este modelo (Figura II.3-7) são entre 4 e 3 ordens de grandeza abaixo do observado nas imagens AFM (Figura II.3-17). Oskam e Searson obtiveram resultados semelhantes no estudo da eletrodeposição de ouro sobre Si(100) [108]. Uma explicação para esta discrepância entre os valores de d_{NUC} (previstos e medidos) proposta por estes é que o pico de corrente observado nos transientes $I(t)$ e empregados no cálculo de d_{NUC} não descreveriam com precisão o instante onde ocorre a sobreposição das zonas de difusão dos núcleos. Segundo o modelo de Scharifker e Hills, para $d_{\text{NUC}} \sim 10^{10} \text{ nuc.cm}^{-2}$, espera-se que t_{MAX} seja $\sim \mu\text{s}$ (substituindo o valor de D dado pela equação II.1-5B em AN_0 na equação II.1-4B). Entretanto, os valores de t_{MAX} medidos estão entre 10^{-1} e 10^1 s (Figura II.3-6). Deste

modo, o máximo de corrente observado estaria associado à difusão de íons para múltiplos núcleos e à sobreposição das zonas de difusão dos aglomerados ao invés da sobreposição das zonas de difusão dos núcleos. Como consequência, o valor de d_{NUC} acaba sendo subestimado. No entanto, conforme foi demonstrado experimentalmente, o coeficiente de difusão calculado a partir dos transientes de corrente apresenta valores coerentes com os medidos com RDE.

Embora seja difícil de estimar precisamente, para a maioria dos mecanismos de eletrodeposição é esperado que o fluxo de deposição aumente para potenciais de deposição mais negativos. Adicionalmente, a barreira de energia para a formação de núcleos diminui em potenciais de deposição mais negativos. Deste modo, o aumento da densidade de aglomerados de Au a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo pode ser decorrente do aumento do fluxo de íons para a superfície do eletrodo no estágio de nucleação e/ou do decréscimo da barreira de energia de nucleação. Para a eletrodeposição na solução de 5mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ observa-se que a densidade de aglomerados depositados em valores de $E_d > -1,8\text{V}/\text{MSE}$ depende pouco da densidade de degraus monoatômicos do substrato H-Si(111) (Figura II.3-17). A partir de potenciais mais negativos que, esta a densidade de aglomerados varia com a densidade de degraus do substrato. Contudo, considerando que nesta solução a nucleação ocorre quase que exclusivamente nos degraus monoatômicos da superfície H-Si(111), nota-se que a densidade de núcleos não é diretamente proporcional à densidade de degraus do substrato. Assim sendo, nestes potenciais a taxa de nucleação não depende exclusivamente da disponibilidade de sítios de nucleação (degraus do substrato). O deslocamento para potenciais mais negativos do pico de redução de Au nos voltamogramas obtidos com superfícies H-Si(111) com menor densidade de degraus (Figura II.3-X) também é um indicio de que a eletrodeposição de Au é influenciada pela densidade de sítios de nucleação no substrato. Deste modo, torna-se difícil determinar um único mecanismo de limitação para a formação de núcleos de crescimento. A dependência de d_{NUC} com o valor de E_d sugere a limitação por difusão enquanto que a dependência com a densidade de sítios de nucleação disponíveis indica que a cinética de reação também influencia d_{NUC} final.

O aumento da dispersão de tamanhos de aglomerados de Au observados em amostras preparadas em potenciais de deposição mais positivos deve-se provavelmente à

presença de aglomerados com estruturas diferentes cujas taxas de crescimento são distintas. Este efeito é reduzido em potenciais de deposição mais negativos porque i) o crescimento torna-se limitado por transporte de massa na solução, ou ii) a diferença de estrutura entre os aglomerados distintos diminui em potenciais mais negativos.

A nucleação preferencial de Au nos degraus monoatômicos da superfície H-Si(111) pode ser interpretada de modo semelhante ao observado durante a eletr deposição de metais sobre substratos metálicos [126, 127]. Nestes sistemas eletroquímicos a nucleação também ocorre preferencialmente nos degraus dos substratos metálicos. No caso do substrato H-Si(111), devido à terminação por hidrogênio quase perfeita, a superfície apresenta homogeneidade química acentuada e não oferece defeitos específicos para a nucleação, exceto pelos di-hidretos e mono-hidretos localizados na borda dos terraços monoatômicos (degraus). Ao mesmo tempo, a maior reatividade eletroquímica de tais sítios favorece a transferência de cargas necessária para que a eletr deposição ocorra mais facilmente nos degraus do substrato.

A transição de uma nucleação exclusivamente nos degraus para uma nucleação também sobre os terraços para potenciais de deposição mais negativos pode ser explicada simplesmente assumindo duas barreiras de energia distintas para a nucleação de Au nestes sítios. Pelos mesmos motivos citados acima, é razoável supor que a barreira de energia de nucleação é maior sobre os terraços monoatômicos do substrato do que nos degraus.

II.4.2- Segregação de Hidrogênio Induzida pelo Potencial

A origem do aumento da porcentagem de epitaxia em aglomerados depositados com potenciais mais negativos é bem intrigante. Para um aglomerado Au(111) estar em epitaxia com os planos $\{-110\}_{\text{Si}}$ do substrato é necessário reduzir ao máximo a interface entre Au(111) e Si(111) de modo a fixar azimutalmente as direções cristalográficas $\{-110\}_{\text{Au}}$ do aglomerado Au(111). Se assumirmos que os átomos de Au estão ligados

diretamente aos átomos de Si da superfície, a deposição de Au ocorre juntamente com a dessorção (remoção) de hidrogênio da superfície H-Si(111).

Na evaporação de metais que não reagem com silício sobre superfícies hidrogenadas H-Si(111), o hidrogênio é segregado parcialmente da interface (caso de Al e Ag) ou permanece entre o depósito e o substrato (caso de In e Pb). A evaporação de Au parece ser um caso intermediário, com remoção parcial de H [128]. A substituição de ligações H-Si por ligações M-Si supõem um ganho de energia. Para Índio, a energia de ligação In-Si ($\sim 2.5-2.8\text{eV}$) é menor que a energia da ligação H-Si ($\sim 3.5\text{eV}$), e a camada de H permanece intacta entre o depósito e o substrato [133]. Na evaporação de camadas espessas de Au, a remoção parcial do H [128] é consistente com a maior reatividade deste metal. Contudo este processo de substituição de ligações ocorre exclusivamente em sítios di-hidretos enquanto os mono-hidretos permanecem inalterados [128].

A peculiaridade da interface eletroquímica é a ocorrência de dessorção de hidrogênio da superfície de silício induzida pelo potencial. Espera-se que sua taxa aumente para potenciais mais negativos. Na escala molecular, tanto o mecanismo de dissolução de silício (anódica) quanto o de evolução de hidrogênio (catódica) na superfície H-Si, envolvem um passo de dessorção de hidrogênio [55, 129]. A densidade superficial de vacâncias de hidrogênio aumenta juntamente com a taxa destas reações. Entretanto, a diferença entre estes mecanismos é que os degraus são sítios preferenciais para a dessorção catódica enquanto o processo anódico é isotrópico.

No caso da eletrodeposição de Au, a dessorção catódica de H estaria envolvida. Colocando este último argumento junto com o aumento da estabilidade mecânica dos aglomerados em potenciais mais negativos*, pode-se supor o modelo apresentado esquematicamente na Figura II.4-1 para descrever a deposição de Au. O primeiro passo para a nucleação é a incorporação de átomos de ouro nos degraus do substrato onde o hidrogênio dessorve preferencialmente (Figura II.4-1A). Núcleos são gerados (com ligação Au-Si) e estes agem como centro para o crescimento de aglomerados de Au

* Relembrando que depósitos preparados em $E_d = -1,65\text{V/MSE}$ são facilmente removidos pela ponta AFM.

(Figura II.4-1B e C)**. Para potenciais de deposição próximos ao valor de disparo da corrente catódica nos voltamogramas ($E_d \approx -1,65\text{V/MSE}$), ou seja "pouco negativos" a taxa de evolução de hidrogênio é baixa. A camada de Au cresce sobre o terraço hidrogenado a partir da incorporação de adátomos ao núcleo do degrau. (Figura II.4-1B). Em potenciais mais negativos, a taxa de evolução de hidrogênio promove a remoção dos átomos de hidrogênio do terraço (Figura II.4-1C). A dessorção deve ocorrer exclusivamente na fronteira entre a camada de H e a interface Au-Si, pois este processo é provavelmente catalisado pela proximidade da camada de H com o degrau de Au. No decorrer do crescimento tridimensional das camadas, a estrutura final da interface Au/Si depende do potencial de deposição. Para $E_d > -1,65\text{V}$, a camada de H permanece intacta sob os aglomerados (Figura II.4-1D). Para $E_d < -1,85\text{V}$ ocorre a segregação total do hidrogênio da interface Au/Si (Figura II.4-1E). Em potenciais intermediários (Figura II.4-1F) a taxa de dessorção de H não é suficientemente elevada para suplantarmos o fluxo de adátomos rumo aos aglomerados. Deste modo, nestes potenciais Au passa a aderir aos cantos dos aglomerados sem remover o hidrogênio. A diferença entre a altura da camada de H-Si ($\approx 1,6 \text{ \AA}$) e da monocamada Au-Si ($2,35 \text{ \AA}$) gera um defeito estrutural no grão. Até mesmo na melhor condição de deposição ($E_d = -1,93\text{V/MSE}$) o crescimento permanece tridimensional porque a camada de H é removida somente progressivamente durante a eletrodeposição. Em uma superfície com composição química mista, os adátomos de Au possuem grande mobilidade sobre a parte recoberta por H, e são incorporadas na fronteira entre a camada de H e o aglomerado de Au. O crescimento tridimensional de aglomerados de Au supõe que os adátomos de ouro são hábeis a atravessar a barreira no degrau monoatômico de ouro e que a deposição direta nos aglomerados também participa do processo de crescimento tridimensional.

** Na Figura II.4-1 são mostrados aglomerados cujo crescimento ocorre sobre o terraço superior, contudo a possibilidade de crescimento sobre o terraço inferior não é descartada.

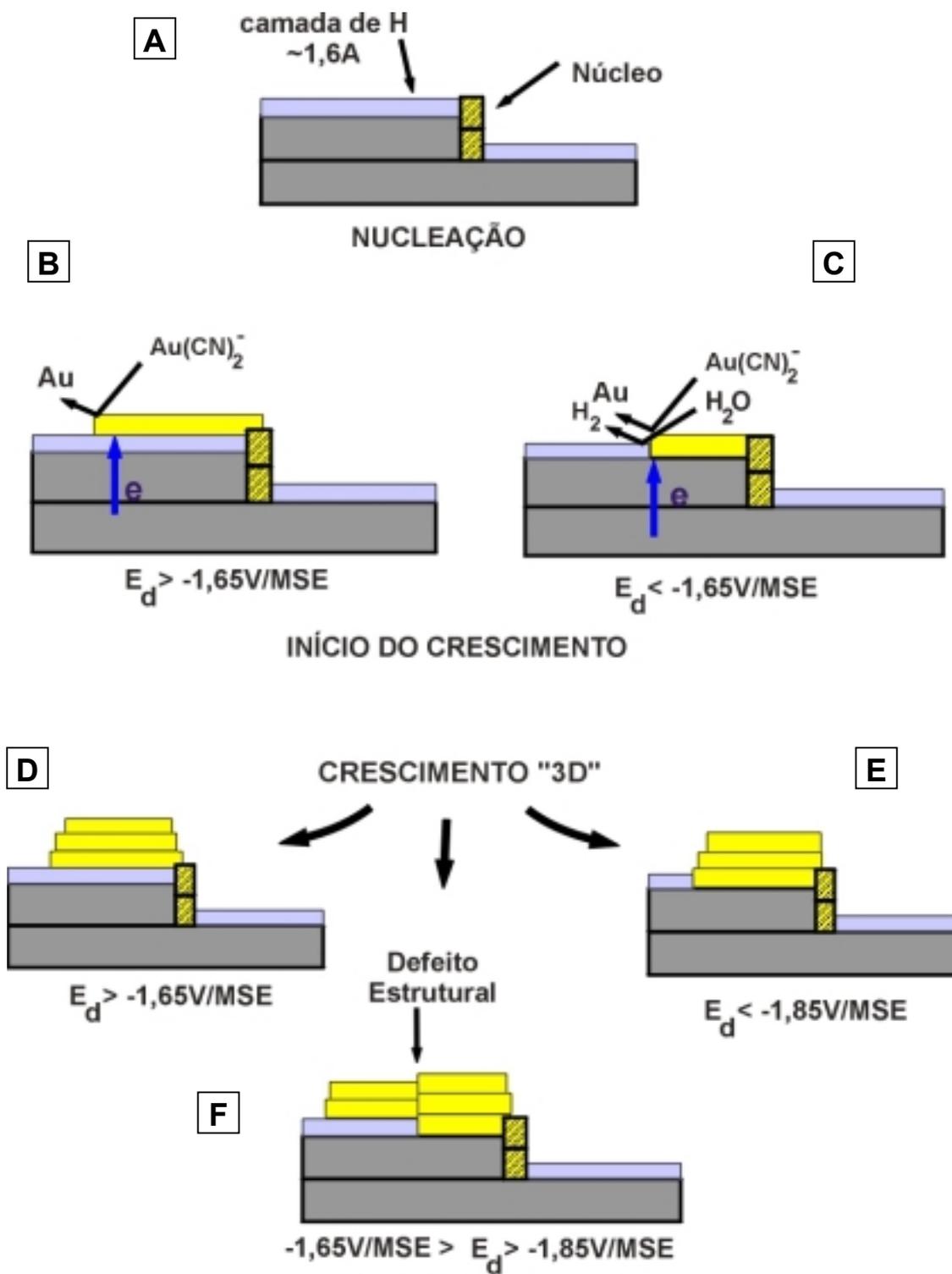


Figura II.4-1: Diferentes etapas da eletrodeposição de Au em Si(111) segundo o modelo proposto para a segregação de hidrogênio induzida pelo potencial de deposição.

Este modelo simplificado que supõe o aumento da segregação de hidrogênio da interface Au/Si em potenciais de deposição mais negativos é suportado por diversas observações. (1) A nucleação ocorre predominantemente nos degraus. (2) A densidade de aglomerados ao longo dos degraus aumenta com potenciais mais negativos, pois aumenta a dessorção de H nos degraus do substrato. (3) O aumento da estabilidade mecânica dos aglomerados depositados em potenciais mais negativos estaria associado à formação de uma interface Au/Si de melhor qualidade. Quando a camada de hidrogênio permanece prensada entre o silício e o depósito de Au a adesão não é suficiente para prevenir que a ponta AFM remova os aglomerados.

II.4.3- Estrutura do Depósito

II.4.3-1 Morfologia e Textura dos Aglomerados e Relação de Epitaxia

Conforme mostraram as imagens AFM das superfícies Au/Si(111) obtidas, na faixa de espessuras considerada neste estudo (0 a 15 ML de Au) os aglomerados de tamanho nanométrico apresentam contorno com formato geométrico bem definido e topo plano. A simetria dos poliedros indica a presença textura Au(111) detectada pelos espectros DRX (*perpendiculares* e *rasantes*). As direções específicas adotadas pelos lados dos poliedros sugerem que esteja ocorrendo epitaxia. A ocorrência de picos nos espectros DRX *rasantes* indicam a presença de alinhamento azimutal entre as direções $\{-110\}_{\text{Au}}$ e $\{-110\}_{\text{Si}}$ e conseqüente epitaxia entre depósito e substrato. A presença de *picos pares* e *ímpares* em tais espectros mostra que os nanocristais de Au(111) possuem duas orientações azimutais específicas, em fase e fora de fase em relação às direções cristalográficas do substrato Si. O mesmo comportamento foi observado no caso da evaporação de prata [130]. Na verdade é freqüente a observação de imagens AFM com aglomerados triangulares que apontam para direções opostas.

II.4.3-2 Influência da Espessura do Depósito

A largura do pico observado nos espectros DRX perpendiculares é bem maior do que a resolução do difratômetro utilizado ($< 0.02^\circ$). Esta pode originar tanto da dispersão entre as orientações $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos diferentes nanocristais Au(111) depositados, conforme foi discutido durante a apresentação dos resultados (Figura II.3-22A), como também ser devido à diferença de tamanho de tais nanocristais. Um efeito de alargamento do pico de difração é esperado caso a dimensão dos grãos "L" na direção perpendicular aos planos de difração torne-se muito pequena. Neste caso a largura do pico de difração é, segundo a formula de Scherer:

$$W_{h/2} = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

onde: λ é o comprimento de onda do feixe de raios X (1,54 Å)
e θ é o ângulo de difração.

Nos espectros DRX *perpendiculares*, a direção perpendicular aos planos de difração ($[111]_{\text{Au}}$) é próxima à direção normal à superfície da amostra. Deste modo, a altura média "h" dos aglomerados pode ser considerada como a dimensão relevante L. Assim sendo, logo que h torna-se maior do que 10nm, o que é o caso de todas as imagens apresentadas neste trabalho, o alargamento esperado para os picos, segundo a formula de Scherer é menor que 1° . Ou seja, menor do que o valor medido experimentalmente. No caso da difração rasante $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$, a superfície dos planos $[-111]_{\text{Au}}$ está inclinada de 57° em relação à direção $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$, e $L \sim 1,8H$. Adicionalmente, os picos observados nos espectros DRX rasantes são muito mais largos do que os picos dos espectros perpendiculares. Deste modo, esta largura não está associada ao tamanho reduzido dos nanocristais Au(111) das amostras, e sim indica a presença de um maior espalhamento na distribuição de orientações azimutais deste nanocristais.

Conseqüentemente a diminuição da largura do pico de difração e o aumento da razão de aspecto destes picos mostrada na Figura II.3-22A não são decorrentes de um efeito de aumento do tamanho de cristalito decorrente do maior tempo de deposição. Isto é confirmado pelos espectros DRX rasantes, pois a medida que aumenta a espessura

depositada cresce a porcentagem de epitaxia e reduz a dispersão azimutal do depósito. A existência de dependência da cinética de crescimento com a orientação dos nanocristais é uma explicação plausível para este comportamento. Aparentemente, os planos Au(111) depositados em epitaxia sofrem crescimento mais acelerado do que outras orientações. Esta suposição pode explicar, pelo menos em parte, que a textura das camadas aumente com potenciais mais negativos, isto é, com o aumento da cinética de crescimento.

II.4.3-3 Influência do Potencial de Deposição

Um dos resultados de DRX mais intrigantes é o aumento da intensidade do pico de difração em Au(111) com a redução do potencial de deposição em espessuras de Au constantes (Figura II.3-21C). A proporção de aglomerados com textura Au(111) é somente 20% do total depositado em $E_d = -1,65\text{V/MSE}$ se tomarmos como referência a deposição em $-1,93\text{V/MSE}$. No potencial mais positivo, a estrutura do depósito se assemelha à estrutura de pó. Os aglomerados possuem diferentes orientações que não são detectadas nos espectros DRX perpendiculares. Em potenciais mais negativos, o aumento da textura é acompanhado por um aumento da % de epitaxia (Figura II.3-28B). A dispersão azimutal dos depósitos também diminui acentuadamente (a razão de aspecto aumenta, Figura II.3-29B). Adicionalmente, os planos $[111]_{\text{Au}}$ são paralelos aos planos $[111]_{\text{Si}}$ para $E_d = -1,93\text{V/MSE}$ enquanto são mais paralelos ao plano óptico da superfície quando $E_d = -1,65\text{V/MSE}$. ($\downarrow \theta_{\langle 111 \rangle \text{Au} - \langle 111 \rangle \text{Si}} \leftrightarrow E_d \downarrow$, Figura II.3-25).

O comportamento descrito acima é consistente com o modelo proposto na Figura II.4-1. Uma epitaxia perfeita entre Au e Si com os planos $[111]_{\text{Au}}$ paralelos aos planos $[111]_{\text{Si}}$ supõe a existência de interações suficientemente fortes entre o depósito e o substrato. Um contato acentuado Au-Si preenche esta condição e é bem conhecido que em superfícies Si(111) "limpas" (Ultra alto Vácuo) durante a evaporação de Au ocorre o crescimento de camadas por camadas [128]. O aumento da epitaxia observado em $-1,93\text{V/MSE}$ corrobora muito bem com a segregação antecipada de hidrogênio (Figura II.4-1E). Em potenciais intermediários, a segregação parcial de H

(Figura II.4-1F) gera defeitos estruturais que implicam num alargamento dos picos de DRX e consequente degradação da textura dos depósitos. Em valores próximos a $-1,65\text{V/MSE}$, 40% do depósito comporta-se como pó (% de epitaxia $\approx 60\%$, Figura II.3-28). Este modelo considera também a variação do ângulo entre $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ e $\langle 111 \rangle_{\text{Si}}$.

Par discutir a variação induzida pelo potencial de deposição do modo de epitaxia, consideremos inicialmente um modelo atômico que levaria a coexistência de nanocristais em epitaxia cujas direções azimutais estão em fase e fora de fase em relação às direções cristalográficas do substrato Si(111). Este modelo envolve a formação de camadas em terraços distintos que compõem os degraus monoatômicos distintos do substrato. Na Figura II.4-2A a nucleação ocorre na borda do degrau seguindo a orientação do terraço superior. A deposição da camada subsequente induz, por construção, a orientação do cristal com triângulo "apontando para cima" na ilustração. Por outro lado, caso a nucleação ocorra seguindo a orientação do terraço inferior, o nanocristal adquire orientação oposta (Figura II.4-2B)*.

Experimentalmente, a intensidade dos *picos pares* e *ímpares* é praticamente a mesma em potenciais mais negativos. Neste modelo a proporção entre uma das orientações relacionada a E_d vem de um problema de difusão pelo terraço através do degrau da superfície H-Si(111) [131, 132]. Em potenciais mais positivos uma porcentagem maior de aglomerados de Au nucleia sobre o terraço superior (área dos *picos pares* maior que dos *picos ímpares*, Figura II.3-30) o que é consistente com a ilustração da Figura II.4-2A. Para descer pelo degrau requer uma energia de difusão maior do que para subir. Em potenciais mais negativos, a acumulação de elétrons na superfície suaviza a barreira de Schwoebel, e os aglomerados podem crescer também sobre os terraços inferiores Figura II.4-2B.

* A relação de epitaxia entre Au(111) e Si(111) corresponde à estrutura atômica mostrada na Figura II.4-2, onde o primeiro plano atômico de Au constrói uma estrutura (3x3) com a camada superior de silício. Para a monocamada de Au(111) sobre uma superfície 1x1 de Si(111): $3 \times (\text{Si-Si} = 3.84 \text{ \AA}) = 4 \times (\text{Au-Au} = 2.88 \text{ \AA}) = 10.52 \text{ \AA}$

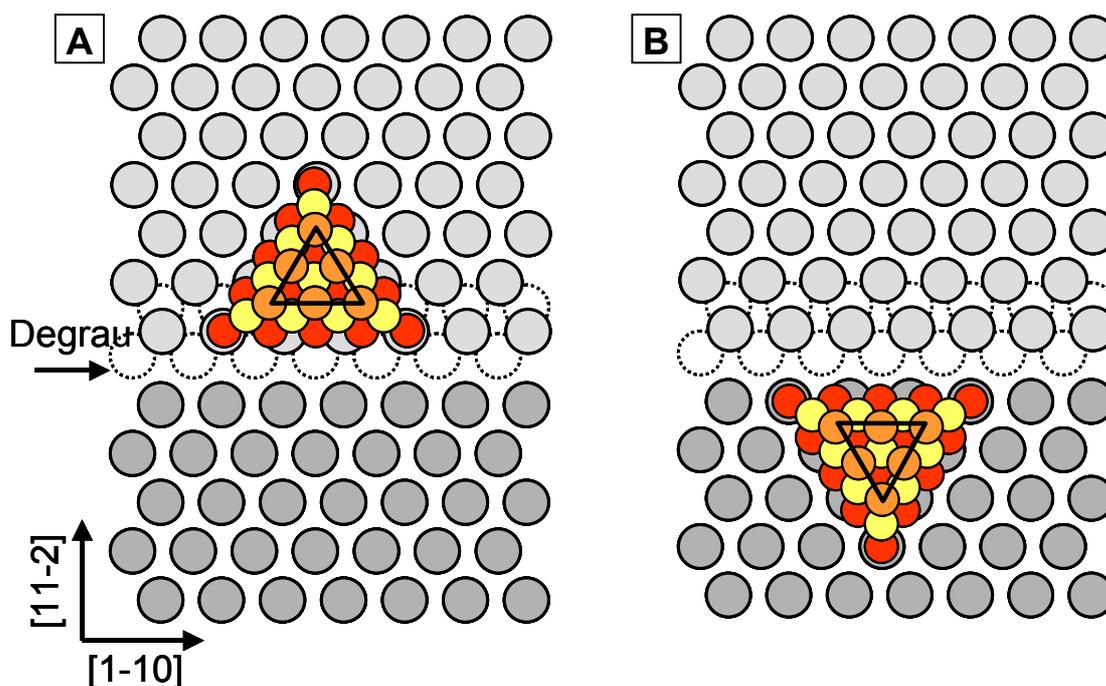


Figura II.4-2: Modelo para descrever os dois modos de epitaxia de nanocristais Au(111) com o substrato Si(111) com alinhamento das direções $\{1-10\}_{\text{Au}}$ em fase (A) e fora de fase (B) com as direções $\{1-10\}_{\text{Si}}$.

II.4.3-4 Papel dos Degraus Monoatômicos do Substrato

A largura do pico de difração observado nos espectros DRX perpendiculares também depende da orientação dos degraus monoatômicos do substrato H-Si(111) em relação ao plano de difração. O pico sistematicamente é mais largo quando os degraus estão orientados perpendicularmente ao plano de difração. Esta mesma tendência foi observada para todos os potenciais de deposição, espessuras de Au e substratos empregados. Nota-se deste modo que o espalhamento na distribuição de orientações $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados em relação à direção perpendicular aos degraus do substrato é maior do que em relação à direção paralela a estes. Esta diferença pode ser explicada simplesmente pela presença do degrau monoatômico de silício, o qual pode induzir um defeito no aglomerado de Au ou adicionar um grau de liberdade na orientação $\langle 111 \rangle_{\text{Au}}$ dos aglomerados na direção perpendicular aos degraus. Esta flutuação de orientação é menos significativa paralelamente aos degraus devido à ausência de tal defeito de superfície. Para ser válida tal interpretação, é necessário que os aglomerados de Au sobreponham os degraus do substrato, o que não é uma suposição, mas sim uma realidade observada nos ensaios AFM (Figura II.3-19).

CONCLUSÃO FINAL E PROPOSTA DE CONTINUIDADE

Para obter superfícies H-Si(111) com terraços monoatômicos livres de pites, foi demonstrado que são indispensáveis tanto a remoção do oxigênio diluído na solução de desbaste quanto a presença da face rugosa da lâmina durante o processo de corrosão. Verificou-se que esta age como um anodo de sacrifício na amostra, polarizando catodicamente a superfície de interesse, protegendo-a da corrosão anódica do silício responsável pela formação de pites nos terraços. As características estruturais das lâminas de partida, determinadas por difração de raios X, influenciam a topografia final da superfície H-Si(111). A quantidade de degraus monoatômicos observados nas imagens AFM destas superfícies é diretamente proporcional à intensidade do desvio entre a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ e a normal à superfície das lâminas de partida. Por outro lado, a morfologia das bordas dos terraços monoatômicos está associada à direção cristalográfica no plano [111] que emerge da superfície das lâminas. Quando esta é próxima à $\langle -1 -1 2 \rangle$, são obtidas superfícies H-Si(111) com degraus monoatômicos retilíneos em larga escala ($> \mu\text{m}$).

A eletrodeposição de Au mostrou-se ser seletiva em tais superfícies H-Si(111). Dependendo do potencial de deposição empregado, conforme observado com AFM, varia tanto a quantidade quanto a localização dos sítios de nucleação de Au nesta superfície. Numa faixa de potencial este sistema eletroquímico apresentou um mecanismo anisotrópico de nucleação, onde Au deposita-se predominantemente ao longo dos degraus monoatômicos do substrato. Deste modo foi possível preparar nanoestruturas Au/Si(111) cujo padrão nanométrico de organização é regido pela topografia do substrato empregado. Nos ensaios de AFM também constatou-se que uma quantidade significativa dos aglomerados de Au eletrodepositados possuem formato achatado com contorno poliédrico bem definido cujo um dos lados está alinhado com os degraus da superfície H-Si(111). Este indício de crescimento ordenado Au(111) e em epitaxia com o substrato foi investigado a partir de ensaios de DRX de difração normal

e plana respectivamente. Com estes experimentos, foi verificado que tanto a quantidade de ouro depositada com textura Au(111), quanto o grau de epitaxia e alinhamento perpendicular do depósito com o substrato, aumentam gradativamente a medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Foi proposto um modelo para a dependência com o potencial de deposição para o mecanismo de nucleação de crescimento de Au sobre Si(111), no qual ocorre a segregação da camada de hidrogênio da superfície H-Si(111) para potenciais mais intensos (mais negativos) privilegiando a formação de ligações Au-Si.

Para finalizar, tais estruturas Au/Si(111) foram empregadas como substrato para a eletr deposição de camadas metálicas de cobalto. Os aglomerados de Au na superfície destas amostras serviram para ancorar a nucleação de Co. Deste modo, foi possível produzir nanoestruturas magnéticas com morfologia determinada, indiretamente, pela distribuição de degraus monoatômicos do substrato Si(111). Em tais amostras Co/Au/Si(111) verificou-se a presença de anisotropia magnética perpendicular e plana. Sendo esta última induzida pela distribuição anisotrópica de aglomerado na superfície do substrato.

As técnicas que foram aprendidas no *Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie* poderão ser implementadas no Brasil. Será apenas necessária a aquisição de aparelhagem de pequeno porte.

Até o presente momento foram obtidos excelentes resultados que demonstram claramente a possibilidade da utilização de métodos eletroquímicos para a produção de nanoestruturas. As principais frentes de pesquisa que estão sendo exploradas podem ser esquematizadas da seguinte maneira:

Superfícies H-Si(111):

Após termos obtido o controle da morfologia das superfícies H-Si(111), resta ainda esclarecer alguns aspectos referentes ao processo de preparação. Serão variados os valores de pH da solução de desbaste e correlacionadas as medidas eletroquímicas com observações SPM.

Tais superfícies podem ser empregadas na eletrodeposição de outros metais como também como substrato para a deposição de estruturas orgânicas.

Eletrodeposição de Nanoestruturas Ferromagnéticas:

Serão retomados os estudos de eletrodeposição de Co diretamente sobre Si(111). Pretende-se variar os parâmetros de eletrodeposição (eletrólitos e potenciais de deposição) e verificar possíveis mudanças no mecanismo de nucleação e crescimento dos depósitos.

Pretende-se também, dar continuidade ao estudo sobre a eletrodeposição de cobalto sobre nanoestruturas Au/Si(111). Serão estudadas tanto a influência das características das estruturas Au/Si como dos depósitos de Co nas propriedades das nanoestruturas finais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Feynman R. P., Caltech's Engineering and Science, ed Caltech's Eng. and Sci. (1960)
2. Bruno P.; IFF-Ferienkurs; **8**,19 (1993)
3. Cagnon L., Gundel A., Devloder T., Morrone A., Chappert C., Schmidt J. E. and Allongue P.; Applied Surface Science, **164**, 22 (2000)
4. Schindler W, Koop T, Hofmann D, Kirschner J; IEEE Trans. Magn., **34**, 963 (1998)
5. Naik V. M., Hammed S., Naik R., Pust L., Wenger L. E., Dunifer G. L. and Auner G. W.; J Appl. Phys., **84** (6), (1998)
6. Hipsel F. J., Otega J. E., Mankey G. J. and Willis R. F.; Adv. in Phys., **47** (4), 511, (1998)
7. Jonge W. J. M. and Bloemen P. J. H.; Ultrathin Magnetic Structures, Vol I, edited by B. Heinrich and J.A.C. Bland (1993)
8. Fert A., Piraux L.; J Magn. Magn. Mat., **200**, 338 (1999)
9. Hu J. T., Odom T. W., Lieber CM, Accounts of Chemical Research , **32**, 435 (1999)
10. Liu K. Chien C. L., Searson P. C. e Kui Y. Z., Appl. Phys. Lett., **73**, 1736 (1998)
11. Raposo V., Garcia J. M., Gonzalez J.M. and Vazquez M., J Magn. Magn. Mat., **222**, 227 (2000)
12. Blom S., Gorelik L. Y., Jonson M., Shekhter R. I., Scherbakov A. G., Bogachek E. N. and Landman U.; Phys. Rev. B- Condensed Matter, **58**, 16305 (1998)
13. Pchellyakov O. P., Bolkhovityanov Y. B., Dvurechenskii A. V., Sokolov L. V., Nikiforov A. I. and Voigtlander B.; Semiconductors, **34** (11), 1229 (2000)
14. Rego L. G. C. and Kirczenow; Phys. Rev. Lett., **81** (1), 232 (1998)
15. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Vandau F. N., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G, Friederich A. and Chazelas J.; Phys. Rev. Lett., **61** (21), 2472 (1988)
16. .Attenborough K., Boeve H., de Boeck J., Borghs G. and Celis J. P.; Appl. Phys. Lett., **74**, 2206 (1995)

17. Manoharan H. C., Lutz C. P. and Eigler D. M.; *Nature*, **403**, 512 (2000)
18. Spiller T. P.; *Proceedings of The IEEE*, **84**, 1719 (1996)
19. Lowenheim F. A.; *Modern Electroplating*, Wiley Interscience 3^a Edição (1973)
20. Schwarzacher W., Lashmore D.S.; *IEEE Transactions on Magnetics*, **32**, Part 2, 3133 (1996)
21. Andricacos P. C., *Interface*, **8** (1), 32 (1999)
22. Sonnenfeld R. and Hansma P. K.; *Science* **232** (4747), 211 (1986)
23. Feenstra R.M. and Oehrlein G. S.; *Appl. Phys. Lett.* **47** (2), 97 (1985)
24. Schindler W., Hofmann D. and Kirschner J.; *Journal of Applied Physics*, **87**, 7007 (2000)
25. Tao N. J., Li C. Z. and He H. X.; *J Electroanal. Chem.*, **492**, 81 (2000)
26. Jyoko Y, Kashiwabara S, Hayashi Y; *J Magn. Magn. Mat.*, **165**, 280 (1997)
27. Schindler W. and Kirschner J.; *Phys. Rev. B*, **55** (1997)
28. O'Keeffe A. P., Kasyutich O. I., Schwarzacher W., de Oliveira L. F. S. and Pasa A. A.; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1002 (1998)
29. Seligman L., Sartorelli M. L., Pasa A. A., Schwarzacher W. and Kasyutich O. I., *J Magn. Magn. Mat.* 226: 752-753 Part 1 Sp. Iss. SI (2001)
30. Kolb D. M., Ullmann R. and Will T.; *Science*, **275**, 1097 (1997)
31. Kwok H. Ng, Liu H. and Penner R. M.; *Langmuir*, **16** (2000)
32. Zoval J. V., Lee J., Gorer S. and Penner R. M.; *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 1166 (1998)
33. Zach M. P., Kwok H. and Penner R. M., *Science*, **290** (2000)
34. Oepen H. P. and Kirschner J.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; **4**, 217 (1999)
35. Shchukin V. A. and Bimberg D.; *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1125 (1999)
36. Jensen P.; *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1695 (1999)
37. Pötzschke R. T., Staikov G., Lorenz W. J. and Wiesbeck W.; *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (1), 141,1999)
38. Oskam G., Long J. G., Natarajan A. and Searson P. C.; *Journal fo Physics D: Applied Physics*, **31**, 1927 (1998)
39. Oskam G. and Searson P. C; *Surface Science*, **446**, 103 (2000)
40. Ziegler J. C., Scherb G., Bunk O., Kazimirov A., Cao L. X., Kolb D. M., Johnson R. L., Zegenhagen J.; *Surface Science*, **452**, 150 (2000)

41. Rossiter C. and Suni I. I.; Surface Science, **430**, L553 (1999)
42. Stiger R. M., Gorer S., Craft B. and Penner R. M.; Langmuir, **15**, 790 (1999)
43. Hoffmann P. M., Radisic A. and Searson P. C.; Journal of The Electrochemical Society, **147**, 2576 (2000)
44. Luiz Felipe de Oliveira Martins, *Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1996)
45. Maximiliano Luis Munford, *Eletrodeposição de Filmes finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1998)
46. Eletrodeposição em Silício Aplicada a Sensores, Projeto PADCT III/CNPq (processo número 62.0090/97-9 – CEMAT)
47. Deposição de Ligas Aplicadas a Microsensores, Projeto RHA E III/CNPq (processo número 61.0021/99-0)
48. dos Santos Filho S. G., Martins L. F. O., D'Ajello P. C. T., Pasa A. A. and Hasenack; Microelectronic Engineering, **33**, 65 (1997)
49. Pasa A. A. and Schwarzacher W.; Phys. Stat. Solid. A 173: (1) 73-16 (1999)
50. D'Ajello P. C. T., Munford M. L. and Pasa A. A., Journal of Chemical Physics, **111**, 4667 (1999)
51. Kasparian J., Elwenpoek M. and Allongue P.; Surface Science, **388**, 50 (1997)
52. Allongue P., H. Brune e H. Gerischer, Surface Science, **275**, 414 (1992)
53. Allongue P., Phys. Rev. Lett., **77** (1986 (1996)
54. Allongue P., V. Bertagna, V. Kieling e H. Gerischer, J Vac. Sci. Tech. B, **12**, 1539 (1994)
55. Allongue P., Kieling V. and Gerischer H.; Electrochimica Acta, **40**, 1353 (1995)
56. Allongue P., Villeneuve C. H., Morin S., Boukherroub R. and Wayner D. D. M.; Electrochimica Acta, **45**, 4591 (2000)
57. Higashi G. S. e Chabal Y. J., em Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science Technology and Applications, Ed. W. Kern, Noyes Publishers, NJ, p.433 (1993)
58. Ohmi T., Kotani K., Teramoto A. e Miyashita M., IEEE Electron. Device Letters, **12**, 652 (1991)

59. Foley E. T., Kam A. F., Lyding J. W. e Avouris P., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1336 (1998)
60. Fukukawa Y., Mori Y. e Kataoka T., *Proceedings of the Conference Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, The Japan Society for Precision Engineering, Tokyo (1999)
61. Kern W., *J Electroch. Soc.*, **137**, 1887 (1990)
62. Celler G. K., Barr D. L. e Rosamilia J. M., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 47, (2000)
63. Grundner M. e Jacob H., *Applied Physics A*, **39**, 73 (1986)
64. Gruthaner F. J. e Gruthaner P. J., *Material Science Rep.*, **1**, 69 (1987)
65. Neuwald U., Hessel H. E., Foltz A., Memmert U. e Behm R. J., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1307 (1992)
66. Dumas P., Chabal Y. J., Gunther R., Ibrahim A. T. e Petroff Y., *Progress in Surface Science* **48**, 313 (1995)
67. Terry J., Mo R., Wingren C., Cão R., Mount G., Pianetta P., Linford M. R. e Chidsey C. E. D., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **133**, 94 (1997)
68. Gruthaner F. J., Gruthaner P. J., Vasquez R. P., Lewis B. F. e Maserjian J., *J. Vacuum Science Technology*, **16**, 1443 (1979)
69. Pietsch G. J., Chabal Y. J. e Higashi G. S., *Surface Science* **331**, 395 (1995)
70. Nakamura M., Song M. e Ito M., *Electrochimica Acta*, **41**, 681 (1996)
71. Rappich J. e Lewerenz H. J., *Electrochimica Acta*, **41**, 675 (1996)
72. Niwano M., Kondo Y. e Yasuo Kimura, *J Electroch. Soc.*
73. Higashi G. S., Chabal Y. J., Trucks G. W. e Raghuchari K., *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 656 (1990)
74. Dumas P., Chabal Y. J. e Jakob P., *Surface Science*, 269 (1990)
75. Bertagna V., Erre R., Roulle F. e Chemla M., *Journal of Electrochemical Society*, **146**, 83 (1999)
76. Hoffmann P. M., Vermeir I. E., Natarajan A. e Searson P. C., *Journal of Applied Physics*, **85**, 1545 (1999)
77. Neuwald U., Hessel H. E., Foltz A., Memmert U. e Behm R. J., *Surface Science Letters*, **296**, L8 (1993)
78. Fukidome H. e Matsumura M., *Applied Surface Science*, **130**, 146 (1998)

79. Wade C. P. e Chidsey E. D., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1679 (1997)
80. Weldon M. K., Stefanov B. B., Raghavachari K. e Chabal Y. J., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2851 (1997)
81. Struck L. M., Eng J. Jr., Bent B. E., Flynn G. W., Chabal Y. J., Chistman S. B., Chaban E. E., Raghavachari K., Williams G. P., Radermacher K. e Mantl S., *Surface Science*, **380**, 444 (199)
82. Fukidome H., Matsumura M., Komeda T., Namba K. e Nishioka Y., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 393 (1999)
83. Weldon M. K., Queeney K.T., Gurevich A. B., Stefanov B. B., Chabal Y. J. e Raghavachari K., *Journal of Chemical Physics*, **113**, 2440, (2000)
84. Usuda K. e Yamada K., *J Electroch. Soc.*, **144**, 3204 (1997)
85. Flidr J., Huang Y. C., Newton T. A. e Newton M. A., *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5542 (1998)
86. Pietsch G. J., Köhler U. e Henzler M., *Journal of Applied Physics*, **73**, 4797 (1993)
87. Jakob P. e Chabal Y. J., *Journal of Chemical Physics*, **95**, 2897 (1991)
88. Fukidome H. e Matsumura M., *Surface Science*, **463**, L649, (2000)
89. Luo H. e Chidsey E. D., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 477 (1998)
90. Reddy A. J., Chan J. V., Burr T. A., Mo R., Wade C. P., Chidsey C. E. D., Michel J. e Kimerling L. C., *Physica B*, **273**, 468 (1999)
91. Fukidome H., Tese de Doutorado, Universidade de Osaka (2000)
92. Santos, W. Cavalcanti, A.A. Pasa e W. Figueiredo, *Physica A* **308**, 313 (2002)
93. Munford M L, Sartorelli M L, Seligman L e Pasa A.A., *Journal of The Electrochemical Society* 149 (5) C274 (2002)
94. Pasa A A, Munford M L, Voltolini E, Seligman L, Sardela M e Sartorelli M L, *Proceeding of the Magnetic Materials, processes and device VI. The Electrochemical Society*, **2000**,137 (2001)
95. Niehus H, Pasa A.A., Losch W Florianópolis (Brazil), March 5-9, 2001 – Preface *Phys. Stat. Solid. A*, 187: (1) (2001)
96. da Silva RC, Sartorelli ML, Sardela M and Pasa AA *Phys. Stat. Solid. A*, 187: (1) 85-89 (2001)
97. Sartorelli ML, Schervenski AQ, Delatorre RG, Klauss P., Maliska AM and Pasa AA *Phys. Stat. Solid. A*, 187: (1) 91-95 (2001)

98. Munford ML, Seligman L, Sartorelli ML, E. Voltolini, L.F.O. Martins, W. Schwarzacher and Pasa A.A. *J Magn. Magn. Mat.*, 226: 1613-1615 Part 2 Sp. Iss. (2001)
99. D'Ajello PCT, Fiori MA, Pasa AA, et al. *J Electrochem. Soc.* **147**, 4562 2000
100. O'Keefe A. P., Kasyutich O. I., Schwarzacher W., de Oliveira L. S. e Pasa A. A., *APPL PHYS LETT* **73**, 1002 (1998)
101. Martins LFO, Seligman L, dos Santos SG, et al., Hasenack CM and Pasa AA *Rev. Bras. Apl. Vácuo* **17**, 52 (1998)
102. Boldo EM, Seligman L, Martins LFO, et al. *Rev. Bras. Apl. Vácuo* **17**, 57 (1998)
103. dosSantos SG, Martins LFO, DAjello PCT, Pasa AA e Hasenack CM *MICROELECTRON ENG* **33**, 59 (1997)
104. dosSantos SG, Pasa AA, Hasenack CM *MICROELECTRON ENG* **33**, 149 (1997)
105. Morrison S. R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Ed. Plenum Press, New York, Cap. 4, p 128 (1984)
106. Romankiw L. T. e Palumbo T. A., *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, ed L.T. Romankiw e D.R. Turner, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p 13 (1988)
107. Searson P. C. e Moffat T. P., *Critical Rev. Surf. Chem.* **3**, 171 (1994)
108. Oskam G. e Searson P. C.;, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2199 (2000)
109. Allongue P., Souteyrand E., *J. Electroanal. Chem.*, **286**, 217 (1990)
110. Gorostiza P., Kulandainathan M., Diaz R., Sanz F., Allongue P., Morantes J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1026 (2000)
111. Zambelli T., Munford M. L., Pillier F., Bernard M. C., Allongue P., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C614 (2001)
112. Oskam G. and Searson P. C; *Surface Science*, **492**, 115, (2001)
113. Homma T., Wade C. P. e Chidsey E. D., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7919 (1998)
114. Gunawardena G., Hills G., Montenegro I e Scharifker B., *J. Electroanal. Chem.* **138**, 225 (1982)
115. Scharifker B. e Hills G., *J. Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983);
116. Budevski E., Staikov G. e Lorenz W. L., *Electrochemical Phase Formation and Growth – An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VHC, Weinheim (1996)

117. Fleischmann M. e Thirsk H. R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, ed Delahay P., Interscience, New York, ch 3 (1963)
118. Astley D. J., Harrison J. A. e Thirsk H. R., *Trans, Faraday Soc.*, **64**, 192 (1968)
119. Fleischmann M., Armstrong R. D. e Thirsk H. R., *Trans, Faraday Soc.*, **61**, 514 (1965)
120. Harrison J. A. e Thirsk H. R., *Electroanalytical Chemistry*, Vol 5, ed A.J.Bard, Marcel dekker, New York, p 67 (1971)
121. Chu W. K., Mayer J.W. e Nicolet M. A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press: London (1978)
122. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods*, ed John Wiley & Sons (1986)
123. Beltowska-Brzezinska M., Dutkiewicz E. e Lawicki W., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1021 (1979)
124. Harrison J. A., e Thompson, *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 341 (1972)
125. Eisenmann E. T., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 717 (1978)
126. Möller F. A., Magnussen O. e Behm R. J., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, L674 (1996)
127. Dietterle M., Will T. e Kolb D. M., *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface*, ed Gerwirth e Siegenthaler, Kluwer Academic Publishers, Boston (1995)
128. Grupp C., Taleb-Ibtahimi A., *Phys. Rev. B*, **57**, 6258 (1998)
129. Allongue P., Costa-Kieling V., Gerischer H., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1018 (1993)
130. Sumitomo K., Kobayashi T., Shoji F., Oura K., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1193 (1991)
131. Schwoebel R. L. e Chipsey E. J., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3682 (1966)
132. Schwoebel R. L., *J. Appl. Phys.*, **40**, 614 (1969)
133. Leisenberger F. P., Ofner H., Ramsey M. G., Netzer F. P., *Surf. Sci.*, **383**, 25 (1997)

