

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

Nucleação e Crescimento de Cobre Eletrodepositado em Silício

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para a obtenção do grau de

**MESTRE EM FÍSICA**

Edson Osvaldo Fuckner

Florianópolis, Maio de 2000

# Nucleação e Crescimento de Cobre Eletrodepositado em Silício

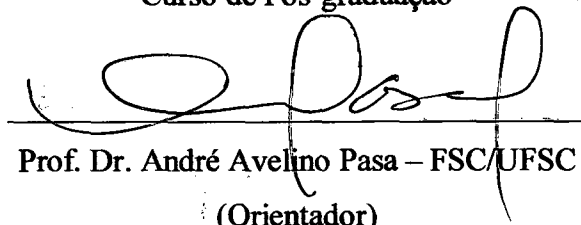
Edson Osvaldo Fuckner

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

Especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo

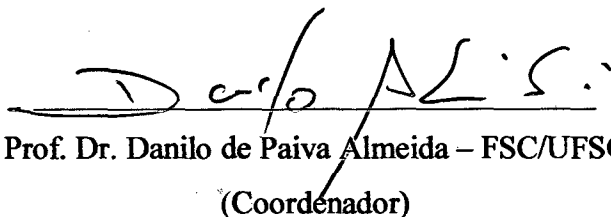
Curso de Pós-graduação



---

Prof. Dr. André Avelino Pasa – FSC/UFSC

(Orientador)

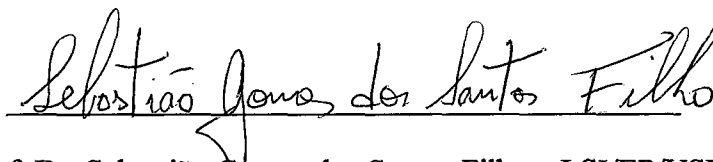


---

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida – FSC/UFSC

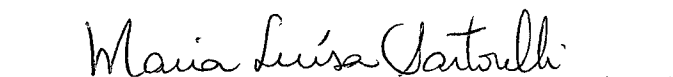
(Coordenador)

Banca examinadora:



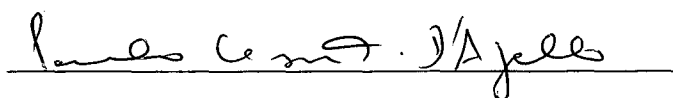
---

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho – LSI/EP/USP



---

Prof. Dra. Maria Luísa Sartorelli – FSC/UFSC



---

Prof. Dr. Paulo Cesar T. D'Ajello – FSC/UFSC

(Coorientador/Suplente)

Dedico este trabalho a Deus que me deu a vida e a capacidade de aprender.

E para minha esposa Maria de Lourdes Fuckner,  
que sempre esteve ao meu lado.

## Agradecimentos

Aos meus pais, minha esposa e meus filhos, pelo apoio, carinho e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor André Avelino Pasa, pela oportunidade de realizar esta dissertação, pela dedicação nas discussões e pelo companheirismo de todas as horas.

Ao professor Paulo César T. D'Ajello que, como coorientador, possibilitou a compreensão dos modelos teóricos de nucleação e a realização de experimentos específicos que permitiram testar os modelos em questão.

Ao professor Walter Schwarzacher pelas discussões sobre o procedimento experimental e sobre os banhos eletroquímicos utilizados.

Aos colegas do LFFS (Laboratório de Filmes Finos e Superfícies) pelo companheirismo, e contribuição nas discussões.

Aos colegas do curso pela amizade nas horas de bate papo e descontração, para esfriar a cabeça.

Aos super-amebas Rafael G. Delatorre e Fábio C. Bizetto e aos amigos Luiz F. O. Martins e Pablo dos S. Monteiro pela participação ativa que tiveram neste trabalho.

As secretárias do Curso de Pós-Graduação em Física, Sônia e Telma pela pronta disposição em ajudar.

Ao P. S. Moraes (LabMat/UFSC) pela assistência técnica com o SEM

Aos órgãos CNPq, CNPq/PADCT III e CAPES pelo suporte financeiro.

# **Índice**

<b>Resumo</b>	<b>01</b>
<b>Abstract</b>	<b>02</b>
<b>CAPÍTULO I → ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS</b>	
<b>03</b>	
<b>I.1 Introdução</b>	<b>03</b>
<b>I.2. Eletroquímica de Superfícies</b>	<b>07</b>
<b>I.2.1 Modelo da Dupla Camada Compacta de Helmholtz</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2 Modelo Gouy-Chapman de Carga Difusa</b>	<b>12</b>
<b>I.2.3 Modelo de Stern</b>	<b>13</b>
<b>I.2.4 Interface Semicondutor/solução</b>	<b>14</b>
<b>I.2.5 Influência do transporte de massa nas cinéticas de eletrodo</b>	<b>16</b>
<b>I.2.6 Modelos de Transferência de Massa</b>	<b>21</b>
<b>1.2.7 Condutividade e Mobilidade</b>	<b>23</b>
<b>1.2..6 Migração</b>	<b>25</b>
<b>1.2.7 Controle limitado por difusão</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO II → MODELOS DE NUCLEAÇÃO</b>	<b>30</b>
<b>II.1. Modelo SH</b>	<b>30</b>
<b>II.2 Modelo Estocástico de D'Ajelo</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO III → TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>52</b>
<b>III.1 Preparação do Substrato</b>	<b>52</b>
<b>III.2 Voltametria cíclica</b>	<b>54</b>
<b>III.3 Deposição Potenciostática</b>	<b>56</b>
<b>III.4 Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>59</b>

<b>CAPÍTULO VI → APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>61</b>
<b>IV.1 Voltametria Cíclica</b>	<b>61</b>
<b>IV.2 Transientes de Corrente (cronoamperometria)</b>	<b>65</b>
<b>IV.3 – Microscopia eletrônica de Varredura e Força Atômica</b>	<b>71</b>
<b>IV.4 Verificação do coeficiente de difusão</b>	<b>73</b>
<b>IV.5 Discussão dos resultados</b>	<b>76</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>79</b>

## Resumo

O objetivo principal deste trabalho é o estudo dos mecanismos de nucleação e crescimento de filmes finos de cobre eletrodepositados sobre silício monocristalino. O trabalho analisa a influência de alguns fatores que possam alterar a morfologia e a estrutura de camadas eletrodepositadas, visando o controle da qualidade destas através dos parâmetros de deposição

O arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição é constituído de uma célula eletrolítica de 3 eletrodos e um potenciostato. Sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) em solução aquosa foi empregado como fonte de íons de cobre. Foram testadas soluções diluídas de sulfato de cobre com os aditivos HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e com o eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Pela análise dos transientes de corrente através dos modelos de Scharifker/Hills e estocástico, constatou-se processos de nucleação dependentes da composição do eletrólito e do potencial aplicado. A técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilitou estabelecer uma relação entre a morfologia do filme depositado e os transientes de corrente obtidos.

## **Abstract**

The main objective of this work is the description of the nucleation and growth mechanisms of copper thin films electrodeposited on silicon. The investigation intends to identify factors which contribute for the final morphology and structure of the layers and how to control them through the deposition parameters.

The experimental set-up consists of a three electrode electrochemical cell and a potentiostat connected to a computer. Copper sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ) was used as the source of copper ions. Aqueous solutions containing different additives ( $\text{HF}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) and a supporting electrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) were tested.

The current transients were analyzed using two theoretical models (Scharifker/Hills and Stochastic). Instantaneous and progressive nucleation were observed for deposits prepared with different electrolytes composition and applied potential. The scanning electron microscopy technique allowed to establish a relationship between the morphology of the film and the obtained current transients.



# CAPÍTULO I → ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

## I.1 Introdução

A eletrodeposição de filmes finos ou até mesmo de camadas mais espessas na superfície de substratos sólidos são hoje em dia um comum e importante procedimento tecnológico. Há muitas aplicações para estas camadas, como, por exemplo, na proteção contra corrosão e no endurecimento de superfícies, em filtros ópticos, em dispositivos microeletrônicos, etc. [1,2]. No entanto, existem poucos estudos sobre deposição eletroquímica de metais em semicondutores, apesar da importância tecnológica deste substrato. A recente substituição do processo de metalização em circuitos integrados pela eletrodeposição de cobre despertou o interesse para a utilização desta técnica na preparação de camadas metálicas em silício ou em sistemas que apresentam barreiras de difusão [3].

A técnica de deposição eletroquímica (eletrodeposição ou eletrocristalização) apresenta vantagens tais como: baixo custo de implementação, produção e manutenção, não necessitando de temperaturas elevadas ou pressões reduzidas (vácuo). Além disso, esta técnica possibilita inúmeros estudos e desafios acadêmicos em diferentes áreas de conhecimento, como física de materiais, química e biofísica. A descrição microscópica dos mecanismos de nucleação e crescimento, processos de reação e difusão, transporte seletivo de massa, estabilização de fluxo e transferência de carga nas interfaces sólido/líquido são exemplos de tópicos eletroquímicos que necessitam de desenvolvimentos adicionais.

Camadas finas de metais, com espessuras inferiores a 1000 nm (1  $\mu\text{m}$ ), podem ser preparadas através de técnicas como evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons, pulverização catódica (*sputtering*), deposição química em fase gasosa (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) e epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), etc. Nos

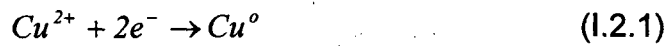
últimos anos a técnica de eletrodeposição surgiu como uma alternativa altamente viável para a preparação de camadas finas. O Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) vem utilizando esta técnica com extremo sucesso na produção de filmes finos metálicos, ligas e multicamadas em substratos semicondutores [4-14]. Os resultados mostram que esta técnica pode substituir sem perda de qualidade as técnicas convencionais.

## **I.2. Breve Descrição da Eletrodeposição**

Em um processo de eletrodeposição os íons solvatados no meio líquido chegam à superfície de um eletrodo por migração ou difusão; sendo que este movimento direcionado pode ser também estimulado por convecção, dependendo das condições experimentais. Na superfície do eletrodo, o íon pode ser reduzido ou oxidado, e no caso de eletrodeposição, se deslocar para um sítio energeticamente favorável. O crescimento contínuo de núcleos de metais eletrodepositados ocorre por processo faradaico, sendo a corrente observada em experimentos potencioestáticos uma medida indireta da combinação entre os processos de nucleação e de crescimento de núcleos. A agregação contínua de átomos aos núcleos resulta em depósitos com propriedades estruturais e morfológicas dependentes dos parâmetros de deposição (eletrólito, potencial de deposição, pH, etc.). A possibilidade de alterar a evolução dinâmica do sistema fora do equilíbrio mudando as condições de eletrodeposição é de relevância fundamental para aplicações tecnológicas e extremamente interessante para a descrição teórica.

A técnica de eletrodeposição está baseada na redução de espécies iônicas em uma solução eletrolítica (eletrólito). Neste trabalho vamos nos fixar na eletrodeposição do metal não-magnético Cu. Assim, para a deposição de uma camada deste metal, vamos precisar reduzir o íon de  $\text{Cu}^{2+}$ ; o qual pode ser obtido a partir de uma solução aquosa contendo um sal dissolvido deste metal, por exemplo  $\text{CuSO}_4$ . Como este íon é bivalente, vamos

considerar a reação de redução completa, ou seja, em que receba dois elétrons sendo reduzido para  $\text{Cu}^0$ , conforme a reação abaixo:



A reação (1.2.1) normalmente não ocorre espontaneamente na superfície de eletrodos sólidos introduzidos em um recipiente contendo a solução aquosa, sendo necessária a aplicação de um potencial elétrico externo que promova a redução da espécie iônica desejada. Para tanto, as experiências de eletrodeposição são realizadas em cubas eletrolíticas, com três eletrodos, semelhantes à ilustrada na Figura I.1.

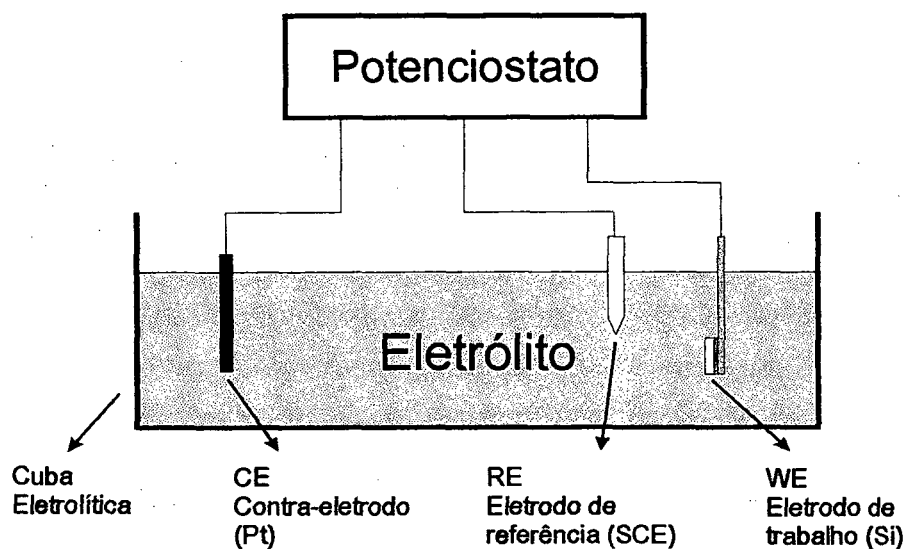


Figura I.1 Sistema experimental constituído de uma célula com três eletrodos e um potenciostato.

O eletrodo de trabalho e contra-eletrodo apresentados na Figura I.1 são usuais em qualquer célula, pois é através deles que flui a corrente eletroquímica. O terceiro eletrodo, denominado de referência, é utilizado para medir o potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho, funcionando como um referencial padronizado. Coloca-se o eletrodo de referência próximo do eletrodo de trabalho, pois a reação de redução de interesse ocorre na superfície deste eletrodo. Em outras palavras, está sendo considerada uma solução com boa condutividade elétrica, de tal forma que os potenciais aplicados aos eletrodos de

trabalho e contra-eletrodo se distribuem apenas na região próxima às interfaces solução/eletrodo. A medida da diferença de potencial próximo à superfície do eletrodo de trabalho permite o controle das reações que ocorrem na superfície do mesmo.

Um eletrodo de referência comumente utilizado é o de calomelano saturado (SCE – *saturated calomel electrode*), o qual está baseado na reação do par  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ , imerso em solução aquosa saturada de íons de cloro. A reação (1.2.1) descrita para o Cu ocorre em potencial padrão de 0,098 Volts versus SCE (versus SCE significa medidas efetuadas em relação ao eletrodo de calomelano saturado).

O equipamento eletrônico utilizado para aplicar os potenciais desejados chama-se potenciostato. Este equipamento é projetado para aplicar uma corrente elétrica entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo com intensidade tal que a diferença de potencial medida entre o eletrodo de trabalho e o de referência seja o valor estipulado pelo operador do equipamento. No laboratório, o potencial de redução de Cu para as soluções aquosas utilizadas são determinados através de uma varredura de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência, controlada pelo potenciostato. Curvas de corrente na célula em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho são conhecidas como voltamogramas ou curvas de polarização.

Existem basicamente três métodos de eletrodeposição, a saber, o potenciostático, o galvanostático e o pulsado. O método potenciostático consiste em manter o potencial entre o eletrodo de trabalho e de referência constante durante a deposição. No galvanostático, é mantida constante a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e no pulsado, a deposição ocorre através de pulsos seqüenciais de tensão (ou corrente) com tempo de duração controlado.

Como foi descrito anteriormente, as camadas finas eletrodepositadas crescem formando depósitos macroscópicos a partir da aglomeração de átomos que sofreram redução na superfície do eletrodo de trabalho. Os estágios iniciais do crescimento são

determinados pela cinética do processo de deposição, que por sua vez pode ser manipulada por meio de parâmetros experimentais, tais como: concentração, temperatura e pH da solução eletrolítica, assim como pelo método de deposição, densidade de corrente e potencial de deposição, etc. O mecanismo de formação do depósito acaba gerando diferentes microestruturas, com diferentes tamanhos de grão, textura, etc., que por sua vez afetam as propriedades do depósito.

### **1.3. Eletroquímica de Superfícies**

A eletroquímica de superfícies preocupa-se com os processos e fatores que afetam o transporte de carga através de diferentes fases. Uma das fases sempre é o eletrólito no qual as cargas são transportadas pelo movimento dos íons. Eletrólitos podem ser soluções líquidas ou sais fundidos, ou até sólidos, como a  $\beta$ -alumina de sódio que possui íons móveis deste metal. Uma outra fase pode ser outro eletrólito ou um eletrodo no qual a carga é conduzida através do movimento eletrônico. Eletrodos podem ser de metais, semicondutores ou líquidos[15].

Normalmente pensamos em eventos com uma única interface, mas tal limite isolado não pode ser tratado experimentalmente. Ao invés, temos que estudar as propriedades em conjunto de interfaces em células eletroquímicas. Estes sistemas geralmente são definidos na maioria das vezes como dois eletrodos separados por uma fase eletrolítica.

Em geral, há uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, independentemente de haver ou não corrente na célula. Esta diferença é uma manifestação do conjunto das diferenças de potencial elétrico entre as várias fases presentes na célula eletroquímica. A magnitude da diferença de potencial em uma interface afeta as energias relativas dos portadores nas duas fases. Conseqüentemente, através de um potencial externo, podemos controlar a direção de transferência de carga. Assim, a

medida e o controle dos potenciais na célula é um dos aspectos mais importantes da eletroquímica experimental.

A reação química total que ocorre dentro de uma célula eletroquímica pode ser dividida em grupos de reações independentes. Em cada interface ocorre um grupo de reações, associado à diferença de potencial na interface. Na maioria das vezes estamos interessados em uma só reação sobre o eletrodo de trabalho.

Podemos então dizer que observamos ou controlamos o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência, e isto é equivalente a observar ou controlar a energia dos elétrons no eletrodo de trabalho em relação a solução. Direcionando o eletrodo para potenciais mais negativos a energia dos elétrons é aumentada, e os elétrons alcançarão eventualmente um nível suficientemente elevado para permitir a ocupação de estados desocupados nas espécies do eletrólito. Neste caso, acontece um fluxo de elétrons do eletrodo para a solução (uma corrente de redução ou catódica). Semelhantemente, a energia dos elétrons pode ser diminuída impondo um potencial mais positivo. Alguns elétrons da solução eletrolítica encontrarão uma energia mais favorável no eletrodo e poderão se transferir, gerando um fluxo da solução para o eletrodo (corrente de oxidação ou anódica). Na Figura 1.2 estão ilustradas três situações possíveis, ou seja, na ausência de potencial externo (a), com potencial para redução (b) e para a oxidação (c).

Dois tipos de processos podem acontecer no eletrodo. O primeiro tipo inclui justamente o caso discutido em que a carga é transferida pela interface eletrodo/solução. Esta transferência de elétrons pode causar oxidação ou redução. Estas reações são governadas pela lei de Faraday (que estabelece que uma dada reação química provocará depósitos cuja massa é proporcional à carga que atravessa a interface). Por esta razão, estas reações são chamadas de processos faradaicos.

Uma interface eletrodo/solução poderá apresentar diferenças de potencial sem que tenha ocorrido reações com transferência de carga líquida. Processos como adsorção e

desorção podem acontecer, alterando a estrutura da interface eletrodo/solução induzindo a uma variação de potencial. Estes processos são chamados processos não faradaicos. Embora não ocorra transferência de carga pela interface nestas condições, correntes externas podem fluir quando houver variação do potencial, área de eletrodo ou composição de solução.

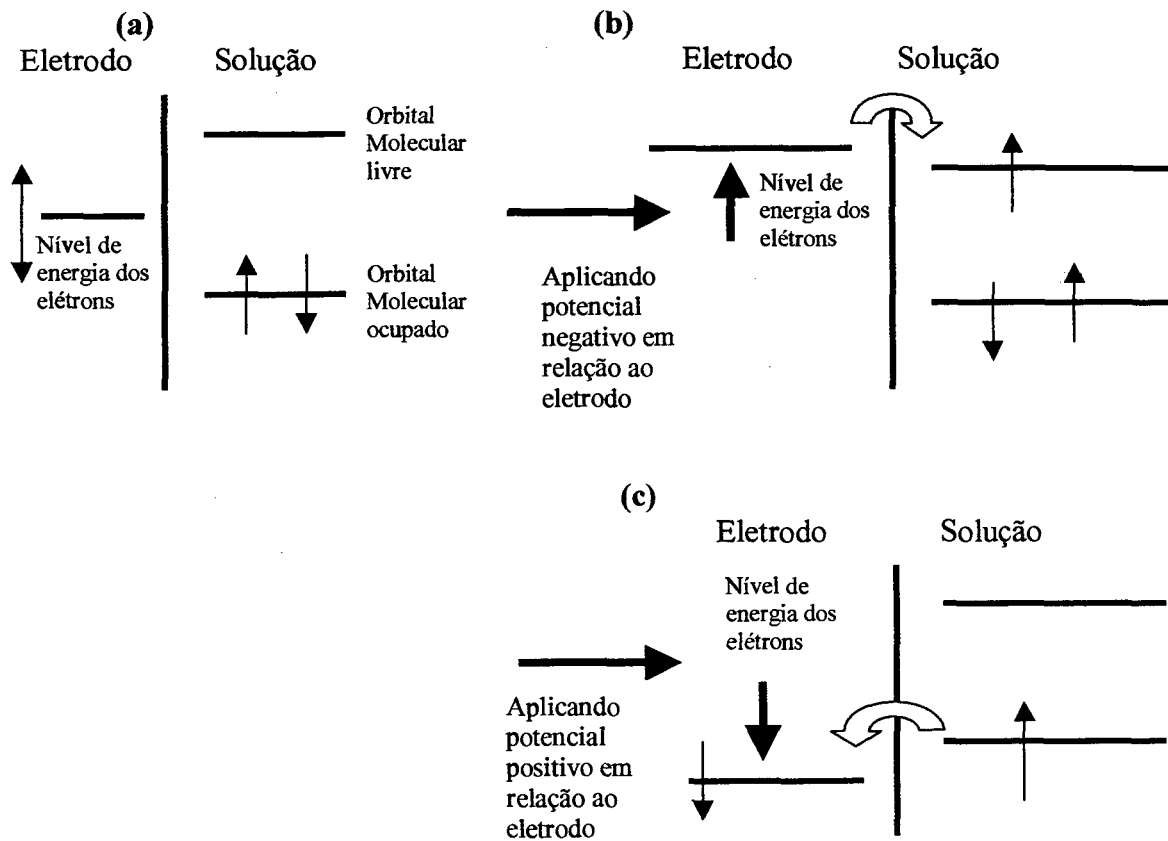


Figura 1.2 Representação do processo de transferência dos elétrons através da interface eletrodo eletrólito na ausência de potencial externo (a) e para potenciais de redução (b) e de oxidação (c).

### 1.3.1 Modelo da Dupla Camada Compacta de Helmholtz

O modelo mais simples para descrever a estrutura eletrificada da interface eletrodo/solução é o modelo da dupla camada compacta de Helmholtz (1879). De acordo com este modelo, as cargas em excesso na solução se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo formando um plano denominado plano de Helmholtz. A Figura 1.3 ilustra a dupla camada de Helmholtz para o caso de um eletrólito aquoso. A distância fixa

$x_{HP}$  é determinada pela esfera de hidratação dos íons. As cargas em excesso no metal ficam localizadas na superfície.

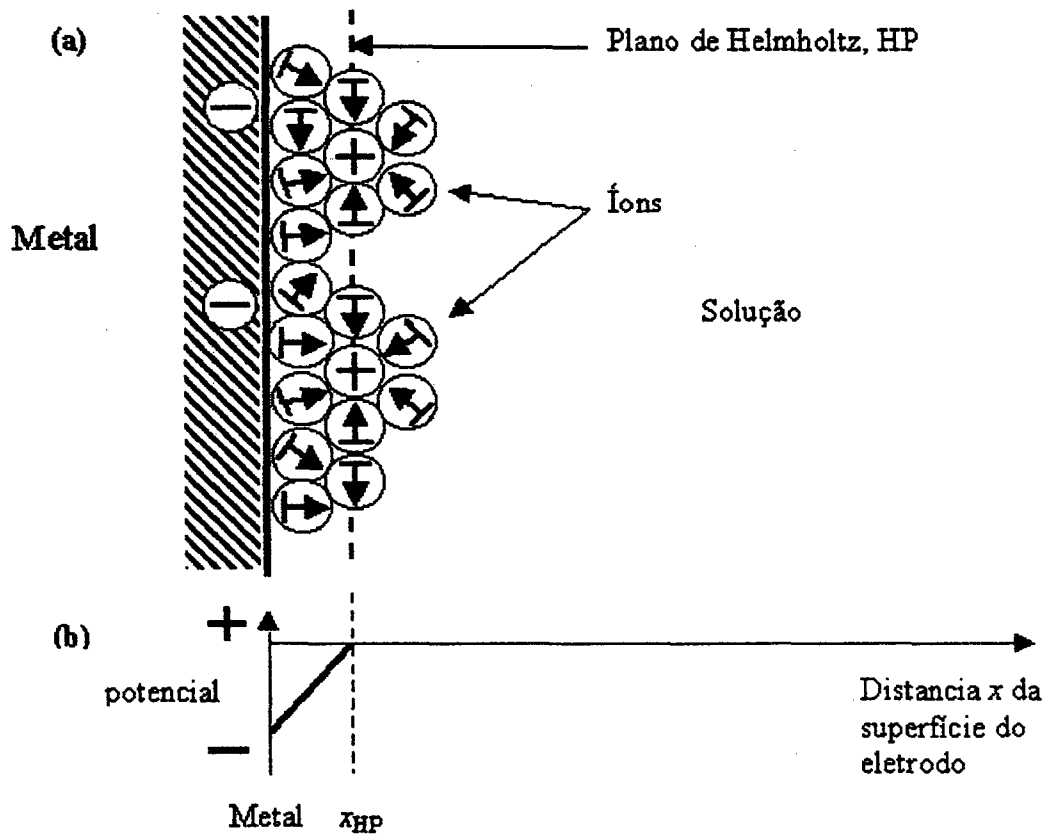


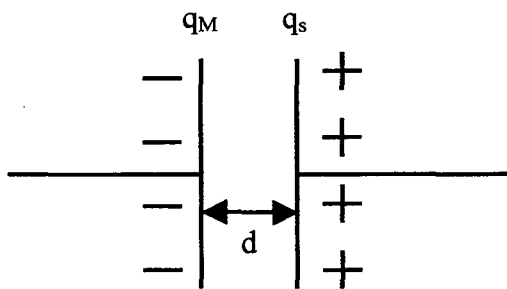
Figura I.3 (a) modelo de Helmholtz para dupla camada:  $Q_M$ , densidade de carga em excesso no metal e  $Q_s$ , densidade de carga em excesso na solução, (b) variação do potencial elétrico na solução em função da distância ao eletrodo.

Assim, de acordo com este modelo, a interface consiste de duas camadas de cargas com sinais opostos, uma no metal ( $Q_M$ ) e a outra na solução ( $Q_s$ ). Este par de camadas carregadas, chamado de dupla camada, é equivalente a um capacitor de placas paralelas, conforme ilustrado na Figura I.4. A variação com a distância do potencial na dupla camada ao eletrodo é linear (ver Figura I.3.b). Um capacitor de placas paralelas tem uma capacitância por unidade de área definida pela equação:

$$c = \frac{\epsilon}{4\pi x_{HP}}, \quad (I.3.1)$$



onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material entre as placas e  $d$  é a distância entre as placas. Para valores constantes de  $\varepsilon$  e  $d$ , o modelo de Helmholtz prediz uma capacitância independente do potencial, fato que está em contradição com a experiência. Experimentos mostram que a capacitância da dupla camada é uma função do potencial [15]. Dependendo do fenômeno a ser descrito na interface, modelos mais sofisticados precisam ser utilizados.



*Figura I.4 Equivalente elétrico da dupla camada de Helmholtz: um capacitor de placas planas paralelas.*

### **I.3.2. Modelo Gouy-Chapman de Carga Difusa**

No modelo de Helmholtz as cargas em excesso na solução são restritas a um único plano próximo ao eletrodo. Gouy e Chapman [16,17], de forma independente, propuseram um modelo que admite uma distribuição estatística das cargas ao longo da solução em função do potencial. Assumiram que a distribuição obedece à lei de Boltzmann e que os íons podem ser modelados como cargas pontuais. O modelo de Gouy-Chapman é ilustrado na Figura I.5 para uma dupla camada na qual o eletrodo possui carga negativa e a solução apresenta um excesso de cargas positivas.

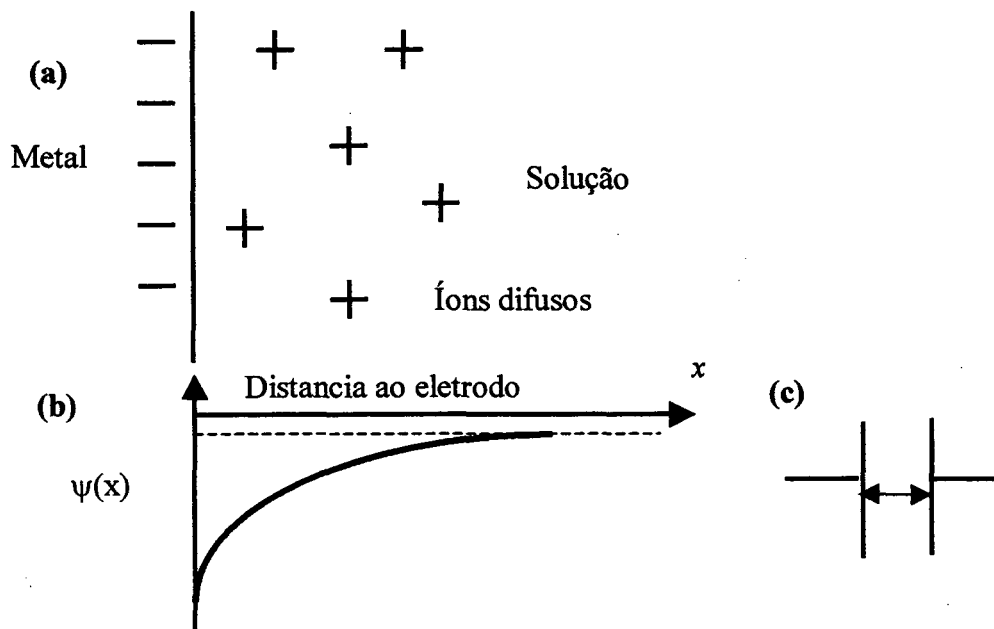


Figura I.5 Modelo de Gouy-Chapman: (a) O modelo; (b) Variação do potencial com a distância do eletrodo; (c) capacitor equivalente

### I.3.3. Modelo de Stern

O modelo de Stern (1924) é uma combinação daquele de Helmholtz (camada compacta) e o modelo Gouy-Chapman de camada difusa (ref. [18] pág. 47). De acordo com o modelo de Stern, alguns íons estão fixos, em um plano muito próximo do eletrodo, definindo o excesso de carga de Helmholtz " $Q_H$ ", enquanto outros estão estatisticamente distribuídos na solução, definindo o excesso de carga de Gouy-Chapman " $Q_{GC}$ ". Assim, neste modelo, a dupla camada é dividida em duas regiões, de tal forma que,

$$Q_s = Q_H + Q_{GC} \quad (I.3.2)$$

A camada compacta estende-se do eletrodo até o plano de carga fixas, em uma distância  $x = x_{HP}$  do eletrodo. A camada difusa estende-se a partir de  $x_{HP}$  em direção ao volume da solução, conforme mostrado esquematicamente na Figura I.6.

A separação da interface em duas camadas é equivalente à separação da capacitância total devido a duas contribuições:  $C_H$ , capacitância de Helmholtz, e  $C_{GC}$ , capacitância de Gouy-Chapman. Assim, a interface, de acordo com o modelo de Stern, é equivalente a dois capacitores em série:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.3.3)$$

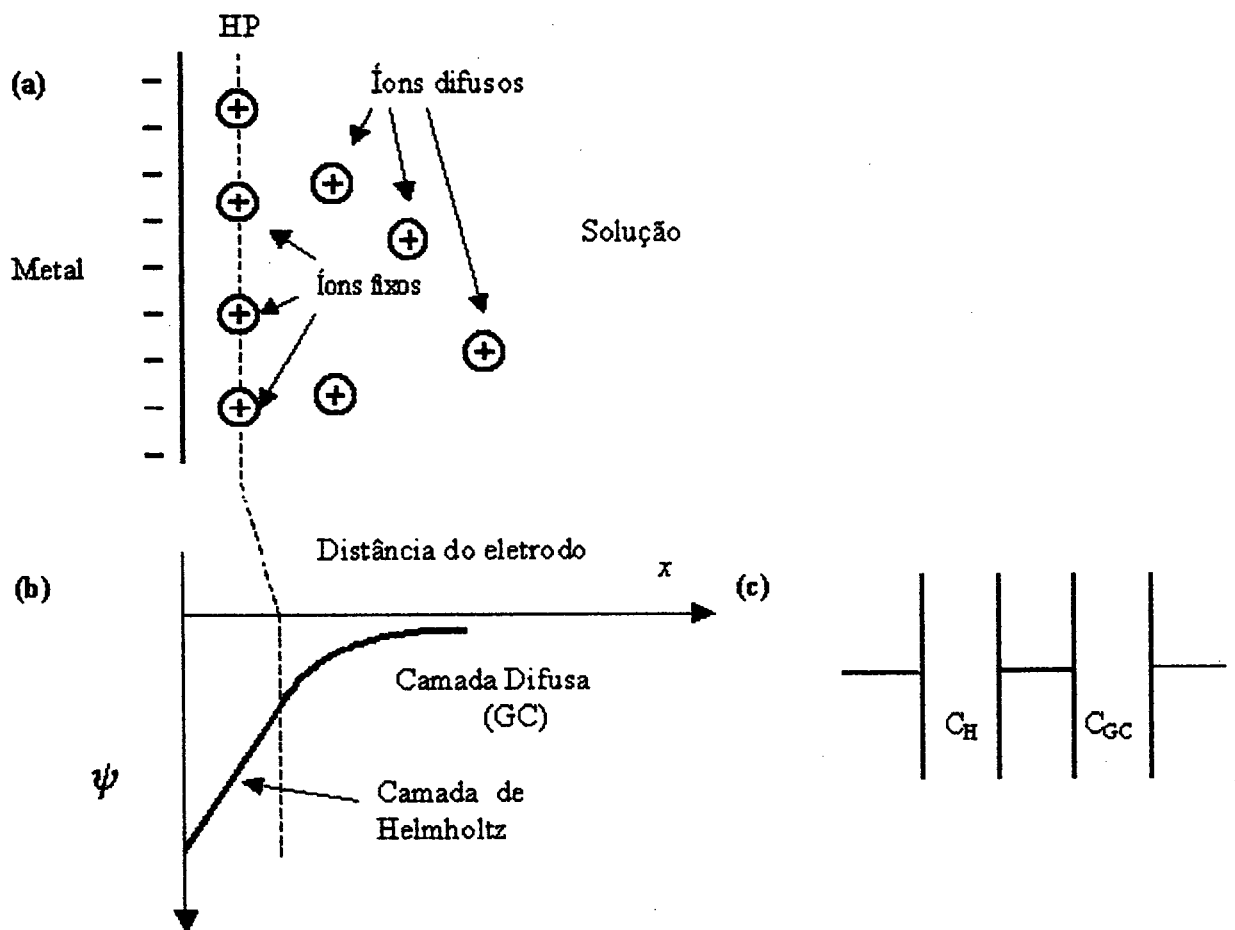


Figura 1.6 Modelo de Stern: (a) O modelo; (b) Variação do potencial com a distância do eletrodo; (c) capacitor equivalente.

### I.3.4 Interface Semicondutor/solução

Os estudos termodinâmicos e cinéticos de deposição de metais sobre superfícies semicondutoras são complicados por vários fatores: i) a energia de interação entre semicondutores e metais são normalmente fracas, implicando no crescimento de núcleos tridimensionais segundo o mecanismo conhecido por Volmer-Weber [18]; ii) o processo de deposição pode acontecer via transferência de elétrons pela banda de condução, pela banda de valência ou por estados de superfície; iii) para a maioria dos semicondutores, pode ocorrer deposição em circuito aberto (eletroless) para isso, o metal em solução precisa ter um potencial em equilíbrio baixo o suficiente para coincidir com a camada de valência da semicondutor; iv) a taxa de transferência de carga na superfície de semicondutores é freqüentemente mais lenta do que na superfície de metais devido a baixa densidade de elétrons, a qual pode afetar significativamente propriedades como a adesão e textura de depósitos. Por outro lado, deposição eletroquímica sobre semicondutores de tipo-n implica normalmente em condução preferencial de elétrons, permitindo o controle externo dos processos de nucleação e crescimento.

A Figura I.7 apresenta um possível diagrama de bandas de energia para um semicondutor tipo-n em contato com uma solução. Por conveniência, o par de oxi-redução é considerado como doador e aceitador com níveis de energia distribuídos segundo uma curva gaussiana. O ponto central entre os estados aceitadores e doadores correspondem à energia de equilíbrio,  $E_{O/R}$ . Em condições de equilíbrio a energia de Fermi no semicondutor está alinhada com a energia de equilíbrio da solução. O alinhamento das energias resulta na formação de uma camada de carga espacial na superfície do semicondutor e em uma camada de carga espacial, com mesma intensidade e sinal contrário na solução.

A teoria de deposição metal/metal é bem estabelecida [19-24]; porém, a teoria de deposição de metais sobre semicondutores ainda não está bem desenvolvida. No contexto do modelo de Gerischer para a transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito

[25,26], representado na Figura 1.7, podem ser identificadas diferentes situações: com ou sem potencial externo, transferência de elétrons via banda de valência ou de condução, etc...

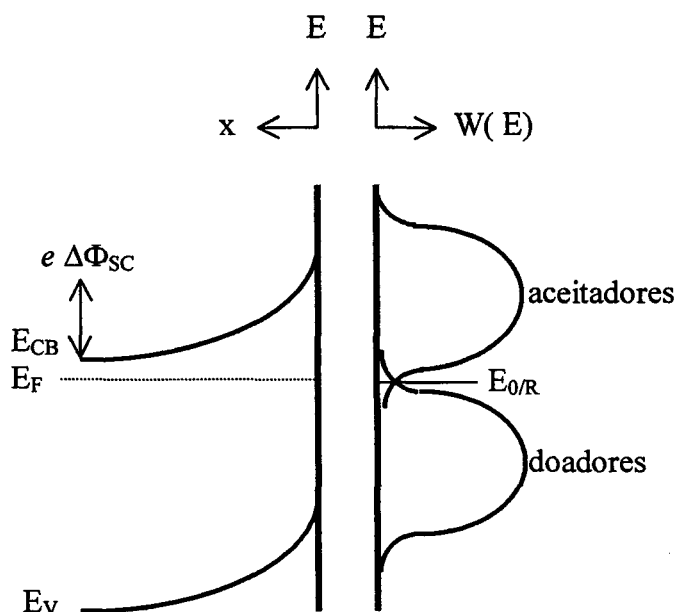


Figura I.7. Possível diagrama de bandas de energia para um semiconductor tipo-n em contato com uma solução, ilustrando as bandas de valência e de condução no semiconductor e a distribuição de níveis de energia de doadores e aceitadores de elétrons na solução. O ponto intermediário entre os estados aceitadores e doadores corresponde ao potencial de equilíbrio do par de redução,  $E_{0/r}$ .

#### I.4 Influência do transporte de massa na cinética de eletrodo

A equação de Butler-Volmer (ref. 18 pág.80) relaciona a evolução corrente/potencial para o caso em que a transferência de carga é um processo lento. Neste caso a taxa da reação de eletrodo é determinada pelo sobrepotencial de transferência de carga,  $\eta_{ct}$ . É assumido que outros processos, como transporte de massa, sejam rápidos. A Figura I.8 ilustra a relação  $i/\eta_{ct}$  que tem um comportamento linear (para  $\eta$  baixo) seguido por um comportamento exponencial (para  $\eta$  grande). Para valores elevados de sobrepotencial a

equação de Butler-Volmer deixa de descrever a corrente no eletrodo, pois o processo passa a ser controlado pelo transporte de massa na solução, conforme ilustração na Figura I.8.

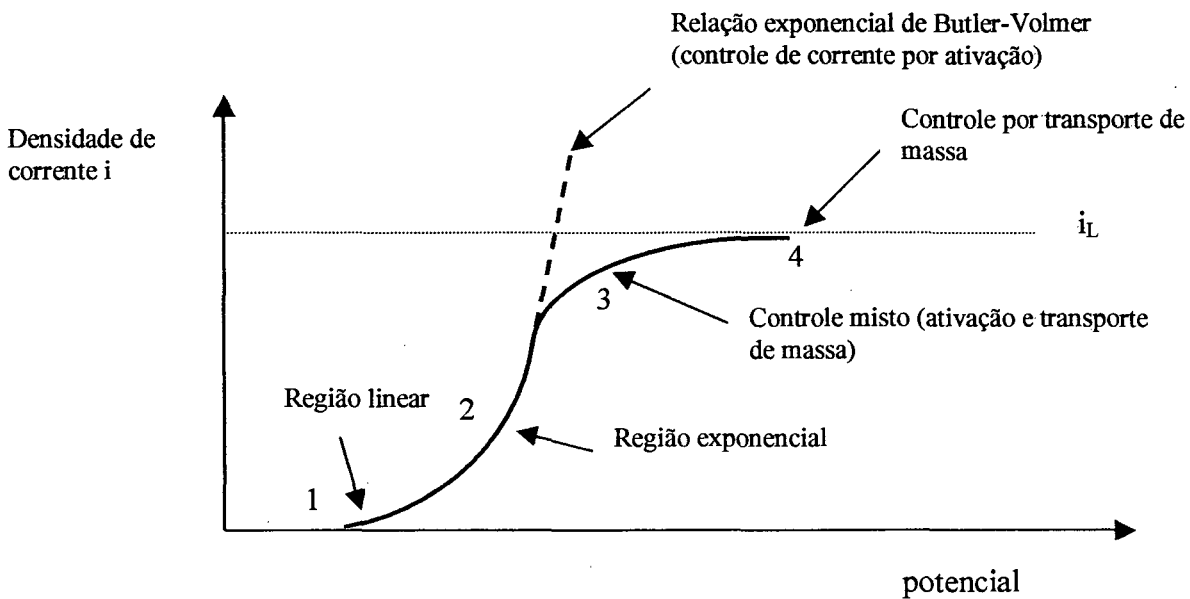


Figura I.8. Quatro regiões na relação geral corrente-potencial: 1, linear; 2, exponencial; 3, controle misto; 4, região de densidade de corrente limite.

Para descrever a influência do transporte de massa sobre a cinética das reações no eletrodo vamos utilizar o **modelo de camada de difusão** - Inicialmente, a concentração é homogênea em qualquer ponto da solução. Em uma consideração mais rigorosa, a concentração da solução é homogênea para valores de "x" maiores que " $x_{OHP}$ ". Quando um potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, a reação é favorecida no eletrodo de trabalho, levando ao consumo de Ox e a conseqüente redução destas espécies próximas ao eletrodo.



O consumo contínuo da espécie Ox conduz à formação de um gradiente de concentração que se desenvolve ao longo da solução, a partir da superfície do eletrodo de trabalho. Weber e Sand [27,28] obtiveram uma solução para a equação diferencial que

considera a variação da concentração com o tempo (2ª lei de Fick), mediante condições de contorno particulares (ref. 44 página 86).

A Figura 1.9 apresenta a variação da concentração das espécies Ox em função da distância do eletrodo para diferentes tempos ( $t_1, t_2, t_3$  e  $t_4$ ).

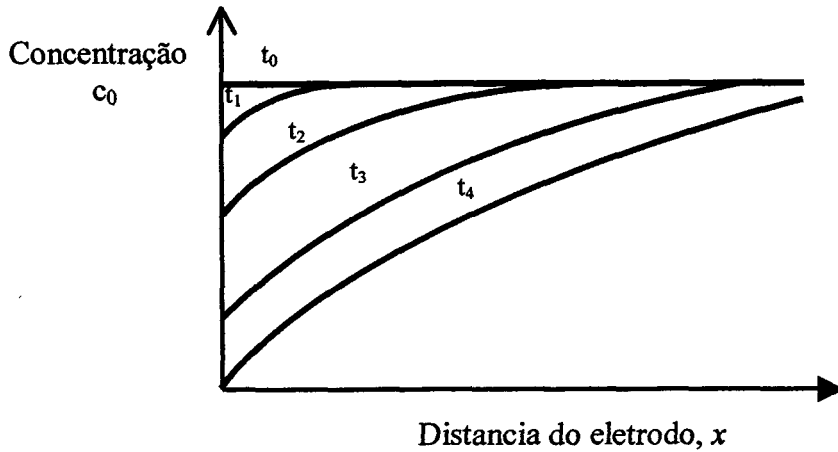


Figura 1.9 Variação da concentração de espécies oxidantes durante a eletrólise. O número  $t_n$  em cada curva é o tempo decorrido desde o começo da eletrólise,  $t_4 > t_3 > \dots > t_1$ .

A variação da concentração de espécies oxidantes  $c_{Ox}$  na superfície do eletrodo ( $x = 0$ ), é dada pela equação,

$$c_{Ox}(0, t) = c^0 - \frac{2J\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi D_{Ox}}}, \quad (1.4.2)$$

onde  $D_{Ox}$  é o coeficiente de difusão de espécies Ox,  $c^0$  é a concentração inicial de espécies Ox. De acordo com a Eq. (1.4.2), a concentração  $c_{Ox}$  no eletrodo ( $x = 0$ , ou melhor,  $x = x_{OHP}$ ) é uma função da densidade corrente  $J$  e do tempo  $t$ . O gradiente de concentração  $dc_{Ox}/dx$  varia com o tempo, até que a concentração na superfície atinja o valor  $c_{Ox}(x=0) = 0$ . O fluxo das espécies Ox em direção ao eletrodo,  $dm/dt$ , pode ser calculado a partir da expressão da concentração (1.4.2), ou seja,

$$\frac{dm}{dt} = D_{Ox} \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (1.4.3)$$

sendo a densidade de corrente obtida através da equação:

$$J = zFD_{Ox} \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} . \quad (1.4.4)$$

A equação (1.4.4) descreve a densidade de corrente na célula eletrolítica na condição em que o processo de redução das espécies é controlado por difusão. A evolução da função  $c_{Ox} = f(x,t)$  e do próprio gradiente  $\left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)$  são descritos por equações complicadas. No capítulo II serão apresentadas expressões para a densidade de corrente que consideram os instantes iniciais de reação e o controle por difusão para tempos de deposição elevados.



## **CAPÍTULO II → MODELOS DE NUCLEAÇÃO**

Para a descrição teórica do processo de formação de camadas pela técnica de eletrodeposição, é tomado como fato experimental a formação de núcleos e o posterior crescimento dos mesmos na superfície de eletrodos sólidos. Nos modelos de formação de camadas a serem apresentados neste capítulo, não são levados em conta os mecanismos microscópicos (por exemplo, a agregação individual de átomos aos núcleos). A formulação está baseada em aspectos fenomenológicos, como a nucleação progressiva ou instantânea em locais específicos da superfície do eletrodo e o subsequente crescimento de núcleos para a formação de depósitos macroscópicos (filmes finos ou camadas espessas). Nucleação instantânea significa que todos os sítios ativos existentes na superfície do eletrodo são ocupados no instante inicial do processo de deposição, ou seja, todos os núcleos são formados ao mesmo tempo, quando o potencial de deposição é aplicado. Na nucleação progressiva, os núcleos são formados no decorrer do processo de crescimento do depósito.

### **II.1. Modelo de Scharifker e Hills**

Foram desenvolvidos vários modelos para descrever os mecanismos de nucleação e crescimento de camadas eletrodepositadas. A maioria dos trabalhos visam a obtenção de uma expressão analítica para a descrição dos transientes de corrente (curvas corrente por tempo) [29-33]. Um modelo particularmente importante foi concebido por Scharifker, Hills e colaboradores [34,35] que derivaram expressões analíticas para a nucleação instantânea e progressiva seguidas por crescimento limitado por difusão. As suposições do modelo, que desenvolveremos com detalhe, impõem algumas restrições para uma descrição geral dos mecanismos de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

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

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)] , \quad (II.1.1)$$

onde  $N_{\infty}$  é a densidade de sítios de nucleação,  $t$  é o tempo de eletrodeposição e  $A$  a taxa de nucleação. Para valores elevados de  $A$  ou de  $t$  observamos que  $dN/dt \rightarrow 0$  e que  $N$  aproxima-se do valor de  $N_{\infty}$ . Para valores finitos de  $A$ , o limite imposto para  $N$  será principalmente o da sobreposição das zonas de difusão, que são provenientes do gradiente de concentração que se forma em torno de cada núcleo estabelecido. Na Figura II.1 é mostrada uma ilustração das zonas de difusão que se formam em torno de um núcleo devido ao estabelecimento de um gradiente de concentração e as eventuais superposição entre zonas.

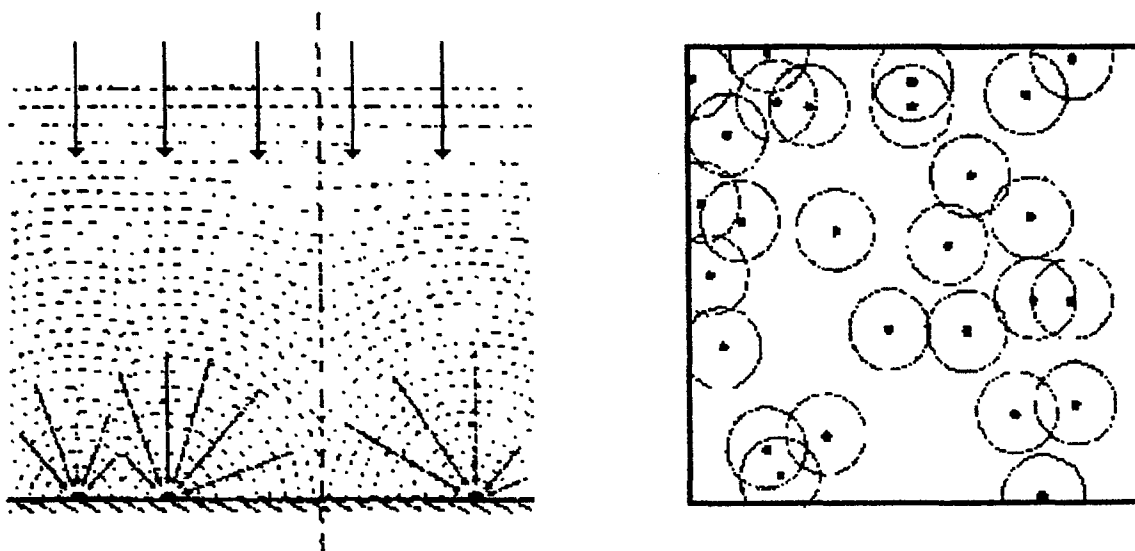


Figura II.1 a) Representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições.

Figura II.1 b) Vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo. Os círculos representam as zonas de difusão.

A taxa de transferência de carga do eletrodo para a reação, que ocorre nas eletrodeposições metálicas, é suficientemente elevada para favorecer o crescimento contínuo de núcleos estabelecidos. Sob condições de transporte de massa, a corrente de um único núcleo pode ser definida como:

$$I = zF.\phi.S, \quad (\text{II.1.2})$$

onde  $zF$  é a carga molar,  $S$  é a área da superfície do núcleo e  $\phi$  é o fluxo de espécies em direção ao núcleo (definido em moles . cm<sup>-2</sup> . seg<sup>-1</sup> ). A corrente também pode ser definida como:

$$I = zF.c.v.S, \quad (\text{II.1.3})$$

onde  $c$  é a concentração em moles.cm<sup>-3</sup> e  $v$  é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das partículas carregadas em direção ao eletrodo. Considerando-se uma zona de difusão próxima à superfície de um núcleo hemisférico, cujo raio é uma função do tempo definido pela expressão  $(2Dt)^{1/2}$ , a área da zona de difusão pode ser calculada utilizando-se [36]

$$S = 2\pi.r^2 = 2\pi.2Dt. \quad (\text{II.1.4})$$

A raiz quadrada da velocidade quadrática média pode ser calculada derivando  $r$  em função do tempo.

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{1}{2\sqrt{2Dt}} 2D = \left(\frac{D}{2t}\right)^{1/2}. \quad (\text{II.1.5})$$

Substituindo (II.1.5) e (II.1.4) em (II.1.3) teremos a corrente:

$$I = zFc4\pi Dt \left( \frac{D}{2t} \right)^{1/2} = zFc\pi D^{3/2} (8t)^{1/2} = zFc\pi (2D)^{3/2} t^{1/2}. \quad (\text{II.1.6})$$

Se a concentração das espécies depositadas no eletrodo for dada por  $\rho/M$  onde  $M$  é o peso molecular e  $\rho$  a densidade, realizando um rearranjo de termos obtém-se a corrente para um único núcleo:

$$I = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left( \frac{Mt}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1.7})$$

Sendo  $N$  a densidade de núcleos por unidade de área formados instantaneamente na superfície do eletrodo pela aplicação do potencial externo, e admitindo-se que durante o crescimento os núcleos não se sobrepõem, então a densidade de corrente para a nucleação instantânea pode ser definida como:

$$J = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left( \frac{Mt}{\rho} \right)^{1/2} N. \quad (\text{II.1.8})$$

A dependência linear de  $i$  em  $t^{1/2}$  é freqüentemente observada não só para grãos de forma hemisférica, mas também, para outras morfologias devido ao fato de que as zonas de depleção em torno dos núcleos evoluem radialmente mais rápido do que o perímetro dos mesmos. Este fato faz com que o fluxo de massa assuma simetria hemisférica [36].

Se a taxa com que os núcleos são adicionados à superfície não for instantânea e obedecer a equação (II.1.1), então obtém-se o que se denomina por nucleação progressiva, em que a densidade de corrente é dada por:

$$J = \int_0^t \left\{ zF\pi(2Dc)^{3/2} \left( \frac{Mt}{\rho} \right)^{1/2} \left( \frac{dN(t)}{dt} \right) \right\} dt, \quad (\text{II.1.9})$$

de onde obtemos a equação para densidade de corrente para nucleação progressiva.

$$J = \frac{2zF\pi AN_{\infty} (2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}}. \quad (\text{II.1.10})$$

É importante observar que as expressões para a densidade de corrente para nucleação instantânea e progressiva, equações (II.1.8) e (II.1.10), estão restritas para o caso em que os núcleos crescem independentemente, ou seja, o crescimento de um núcleo não interfere no crescimento de outro. Entretanto, se sabe que esta suposição não se verifica na realidade, devido à sobreposição das zonas de difusão de núcleos vizinhos.

Na Figura II.1 a) e b) são mostradas zonas de depleção (zonas de difusão) formadas em torno de núcleos, presentes na superfície do eletrodo, que estão em fase de crescimento. Como será observado nos transientes obtidos experimentalmente, a densidade de corrente cresce rapidamente nos instantes iniciais devido ao crescimento da área eletroativa do eletrodo (crescimento dos núcleos). A superposição de zonas vizinhas de difusão é a responsável pela redução no crescimento da densidade de corrente, conduzindo o sistema a um máximo. Para densidade de núcleos relativamente elevadas, as zonas de difusão de cada núcleo resultam em colunas de zonas de difusão, as quais coalescem de tal forma que, para uma dada distância do eletrodo, o processo de difusão pode ser considerado unidimensional, ou seja, a frente de difusão é planar. Na Figura II.1a é representado o processo da frente de difusão planar, a partir de núcleos hemisféricos. Na Figura II.1b são mostradas as superposições de zonas de difusão através da representação destas por círculos. O fenômeno da superposição de zonas de difusão pode

ser tratado analiticamente através do teorema de Avrami, sem que sejam introduzidos erros significativos na descrição a ser realizada a seguir para a obtenção da densidade de corrente para nucleação múltipla em eletrodos sólidos.

Consideraremos um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo tendo seu crescimento controlado por difusão. Cada núcleo desenvolve uma zona de difusão hemisférica que cresce com uma velocidade radial tal que o raio " $\delta_i$ " seja descrito pela relação

$$\delta_i = (KDt)^{1/2}. \quad (\text{II.1.11})$$

$K$  é uma constante numérica determinada pelas condições do experimento. Para tempos curtos a corrente observada corresponde às equações (II.1.8) ou (II.1.10). Porém, com o crescimento radial, as zonas de difusão hemisféricas começam a se superpor. O transporte de material pelos planos de difusão em direção à superfície do eletrodo pode ser expresso em termos da difusão linear para a fração da superfície do eletrodo contida dentro de perímetros circulares determinados pelas zonas de difusão (ver Figura II.1). A área plana de uma zona de difusão em função do tempo pode ser expressa como:

$$S_i = \pi\delta_i^2 = \pi KDt. \quad (\text{II.1.12})$$

Se imediatamente após o instante  $t = 0$ , correspondente à aplicação do potencial externo,  $N$  centros forem nucleados por unidade de área, em um tempo  $t$  será observada uma área  $\theta_{ex}$ , expressa por

$$\theta_{ex} = N\pi KDt, \quad (\text{II.1.13})$$

da superfície coberta pelas zonas de difusão, assumindo-se que não ocorra nenhuma superposição. Contudo, devido ao fato dos núcleos estarem distribuídos aleatoriamente, podemos ter superposição e a fração de área coberta por zonas de difusão,  $\theta$ , pode ser obtida em termos de  $\theta_{ex}$  pelo teorema de Avrami [37],

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}), \quad (\text{II.1.14})$$

de modo que

$$\theta = 1 - \exp(-N\pi KDt). \quad (\text{II.1.15})$$

A conservação de massa requer que a quantidade de material introduzido nas zonas de difusão seja igual à quantidade incorporada no núcleo crescido. Portanto, a corrente para a condição de difusão planar em direção à superfície do eletrodo pode ser dada pela expressão:

$$I = zFcvS = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \theta \quad (\text{II.1.16})$$

em que  $v = \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$  é a raiz quadrada da velocidade quadrática média das espécies [38].

Substituindo-se a expressão (II.1.15) em (II.1.16) obtém-se

$$J = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-N\pi KDt)]. \quad (\text{II.1.17})$$

Para tempos muito pequenos,  $N\pi KDt \ll 1$  e pode ser feita a aproximação

$$1 - \exp(-N\pi KDt) \cong N\pi KDt, \quad (\text{II.1.18})$$

de modo que, no limite  $Nt = 0$ , a equação (II.1.17) é dada por

$$J_{nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}cNK(\pi t)^{1/2}. \quad (\text{II.1.19})$$

Assim, para tempos muito curtos, a densidade de corrente necessariamente está associada à densidade de corrente equivalente a  $N$  centros hemisféricos isolados, permitindo que a equação (II.1.19) seja igualada à equação (II.1.8), viabilizando a determinação do fator adimensional  $K$ ,

$$K = \left( \frac{8\pi Mc}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.1.20})$$

Se no entanto a nucleação for progressiva,  $N(t) = AN_\infty t$ , a área coberta da superfície  $\theta_{\text{ex}}$  será dada por

$$\theta_{\text{ex}} = \int_0^t (AN_\infty \pi K' Dt) dt = \frac{AN_\infty \pi K' Dt^2}{2}, \quad (\text{II.1.21})$$

que ao ser substituído em (II.1.16) leva a

$$J = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left[ 1 - \exp\left( \frac{-AN_\infty \pi K' t^2}{2} \right) \right]. \quad (\text{II.1.22})$$



O fator  $K'$  para a nucleação progressiva pode ser avaliado no limite  $AN_{\infty} t \rightarrow 0$ , que por comparação com a equação (II.1.10) para a nucleação progressiva para núcleos isolados resulta em

$$K' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1.23})$$

Nas Figuras II.3 e II.4, são apresentados gráficos que representam as equações (II.1.17) e (II.1.22). Em ambos os casos, instantâneo e progressivo, a corrente passa por um máximo, aproximando-se do limite de densidade de corrente controlada por difusão. A corrente  $J_{max}$  e o tempo  $t_{max}$ , correspondentes ao máximo, podem ser determinados igualando-se a derivada primeira de  $J$  em relação a  $t$  a zero. Assim, para nucleação progressiva, obtemos

$$\frac{dJ}{dt} = -\frac{1}{2} at^{-3/2} + \frac{1}{2} at^{-3/2} \exp(-bt^2) + 2abt^{1/2} \exp(-bt^2) \quad (\text{II.1.24})$$

onde  $a = zFc \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2}$  e  $b = \frac{AN_{\infty} \pi K' D}{2}$ . O valor de  $t_{max}$  é obtido substituindo-se  $t$  por  $t_{max}$

e igualando-se a zero a expressão (II.1.24)

$$2ab(t_{max})^{1/2} \exp[-b(t_{max})^2] + \frac{a}{2(t_{max})^{3/2}} \exp[-b(t_{max})^2] - \frac{a}{2(t_{max})^{3/2}} = 0, \quad (\text{II.1.25})$$

a qual pode ser rearranjada para

$$\left[ 4b(t_{max})^2 + 1 \right] \exp[-b(t_{max})^2] = 1. \quad (\text{II.1.26})$$

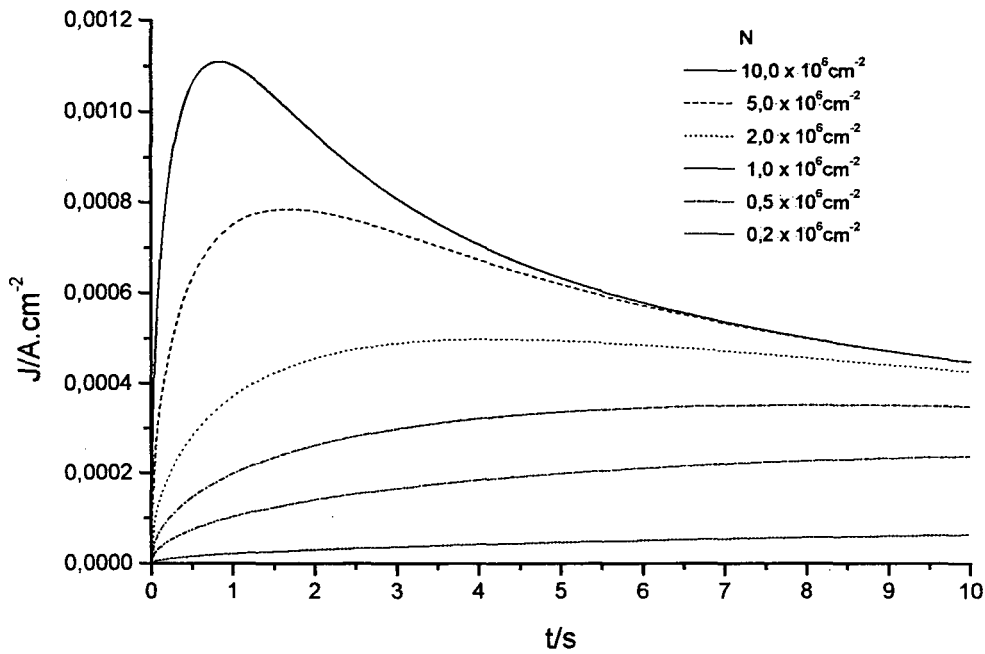


Fig II.3 Transientes de corrente calculados para nucleação instantânea com crescimento controlado por difusão de acordo com a equação (II.17), para valores de  $c = 13 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  e para variados valores de  $N$ .

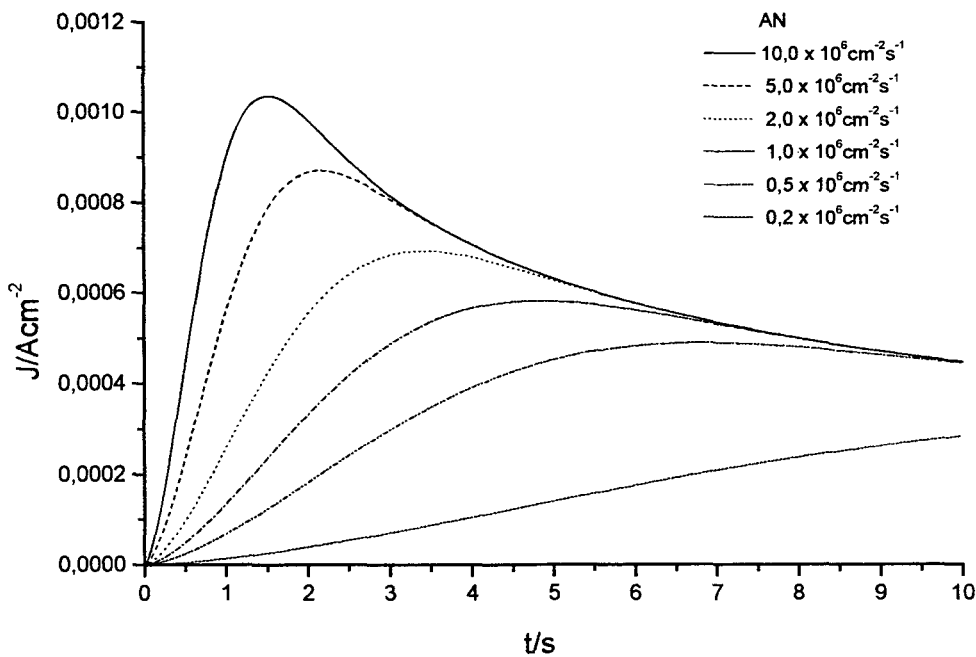


Fig II.4 Transientes de corrente calculados para nucleação progressiva com crescimento controlado por difusão de acordo com a equação (II.22.), para valores de  $c = 13 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  e para variados valores de  $AN_{\infty}$ .

A solução algébrica para esta equação transcendental não é conhecida. Porém, aplicando-se métodos de aproximação, no caso o método de Newton, encontra-se o valor para  $t_{max}$

$$t_{max} = \sqrt{\frac{4,6733}{AN_{\infty} \pi K' D}} \quad (II.1.27)$$

Substituindo-se na equação (II.22) resulta, para a densidade de corrente máxima,

$$J_{máx} = 0,4615 zFD^{3/2}c (K'AN_{\infty})^{1/4}. \quad (II.1.28)$$

Para o caso da nucleação instantânea, determina-se, da mesma forma, um valor de  $t_{máx}$  igual a

$$t_{max} = \frac{1,564}{N\pi KD}, \quad (II.1.29)$$

e para a densidade de corrente  $J_{máx}$

$$J_{máx} = 0,6382 zFDc (KN)^{1/2}. \quad (II.1.30)$$

É interessante observar que o cálculo do produto de  $J_{max}^2 \cdot t_{max}$  leva à eliminação das quantidades  $K$ ,  $K'$ ,  $AN_{\infty}$  e  $N$ . A determinação destes parâmetros permite obter relações que dependem exclusivamente da verificação do coeficiente de difusão das espécies na solução. Para a nucleação progressiva, obtém-se

$$J_{max}^2 \cdot t_{max} = 0,2598 (zFc)^2D, \quad (II.1.31)$$

e para nucleação instantânea

$$J_{\max}^2 \cdot t_{\max} = 0,1629 (zFc)^2 D. \quad (\text{II.1.32})$$

A partir das equações (II.1.31) e (II.1.32) pode-se calcular o coeficiente de difusão das espécies que reduzem no eletrodo, ou seja,

$$D = \frac{J_{\max}^2 t_{\max}}{0,2598(zFc)^2} \quad (\text{II.1.33}),$$

para nucleação progressiva e

$$D = \frac{J_{\max}^2 t_{\max}}{0,1629(zFc)^2} \quad (\text{II.1.34})$$

para nucleação instantânea.

A partir do produto  $(J_{\max})^2 \cdot (t_{\max})^3$  obtém-se, para a nucleação progressiva, uma fórmula que permite o cálculo da taxa de nucleação  $AN_{\infty}$ ,

$$AN_{\infty} = 0,2898 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{(zFc)^2}{J_{\max}^2 t_{\max}^3} \right). \quad (\text{II.1.35})$$

A partir do produto  $J_{\max} \cdot t_{\max}$  obtém-se uma relação para a densidade de núcleos,  $N_{\infty}$ , para a nucleação instantânea

$$N_{\infty} = 0,065 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{zFc}{J_{\max} t_{\max}} \right)^2. \quad (\text{II.1.36})$$

As expressões (II.1.17) e (II.1.22) podem ser duplamente normalizadas utilizando-se os parâmetros  $(J_{\text{máx}})^2$  e  $t_{\text{máx}}$ . Para a nucleação instantânea obtém-se,

$$\frac{J^2}{J_{\text{máx}}^2} = 1.9542 \left( \frac{t}{t_{\text{máx}}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\text{máx}}} \right) \right]^2, \quad (\text{II.1.37})$$

e para nucleação progressiva:

$$\frac{J^2}{J_{\text{máx}}^2} = 1.2254 \left( \frac{t}{t_{\text{máx}}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{\text{máx}}^2} \right) \right]^2. \quad (\text{II.1.38})$$

Estas equações são muito importantes, pois não apresentam qualquer dependência com os parâmetros de deposição ou parâmetros do sistema como taxas de nucleação. Estas expressões geram curvas, apresentadas na Figura II.5, que podem ser diretamente comparadas com resultados experimentais duplamente normalizados.

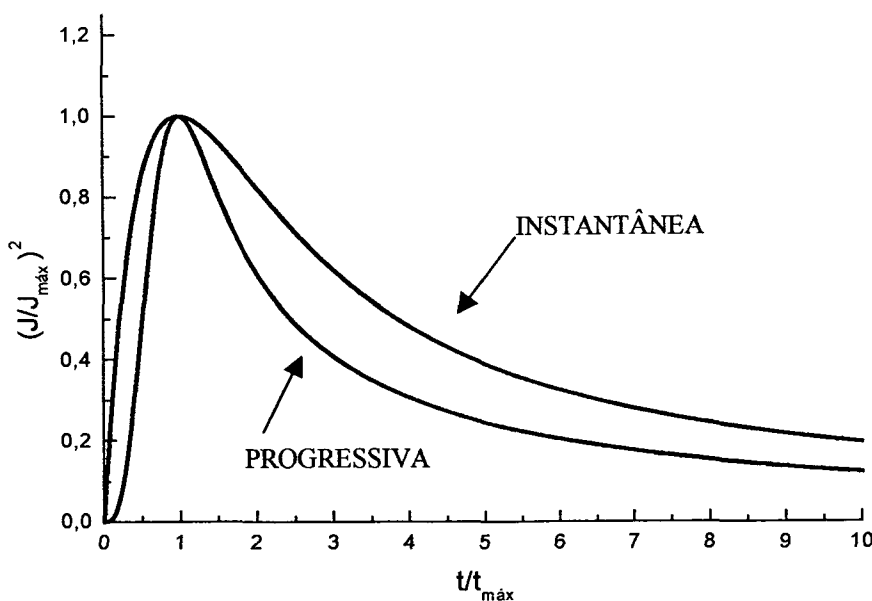


Figura II.5 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2$  vs.  $t/t_{\text{máx}}$  para nucleação instantânea e progressiva.

## II.2 Modelo Estocástico

Em trabalho recente, P. C. T. D'Ajello e outros desenvolveram uma teoria estocástica, baseada na formulação de Langevin, para a descrição do processo de nucleação múltipla em células eletroquímicas [39]. Partiu-se de suposições como: ausência de forças externas e taxa de reação no eletrodo muito mais rápida do que a taxa de chegada de espécies reativas na superfície. O modelo introduz uma nova entidade, o raio de reação, que delimita a região onde se concentram as reações no eletrólito. O modelo de Scharifker e Hills surge como um caso limite nesta formulação.

O modelo originou-se da necessidade de descrever a nucleação e o crescimento de núcleos individuais sem deixar de considerar possíveis reações que ocorrem próximas do eletrodo e o transporte de massa na solução. Em uma forma esquemática, a concepção do modelo é baseado em quatro passos listados abaixo.

1. Os íons migram na solução, com uma esfera de solvatação, descrevendo um movimento browniano.
2. A passagem fortuita de íons através de uma superfície hemisférica, definida pelo raio  $R$ , resulta na perda da esfera de solvatação. Como mostrado na Figura II.6, esta superfície é nomeada de superfície de reação, e o raio  $R$ , raio de reação (distância crítica em torno de um sítio de nucleação). No modelo, o valor da taxa de remoção das esferas de solvatação não é relevante, e o raio  $R$  é assumido como constante durante o processo de crescimento para uma determinada solução eletrolítica.
3. Dentro da primeira superfície de reação (região II na Figura II.6) os íons migram para sítios eletroativos executando um movimento auxiliado por campo elétrico.
4. No sítio eletroativo, os íons se reduzem e formam um núcleo, iniciando assim o processo de deposição. O modelo assume a formação de um núcleo hemisférico (segundo hemisfério, mostrado na Figura II.6). Além disso, a passagem do íon pelo

primeiro hemisfério não é uma condição necessária e suficiente para a ocorrência de uma reação de redução/oxidação e conseqüente agregação do íon reduzido/oxidado no núcleo. Não existe nenhuma distinção entre encontros reativos e não reativos, i.e., nenhum processo de ativação de energia foi considerado.

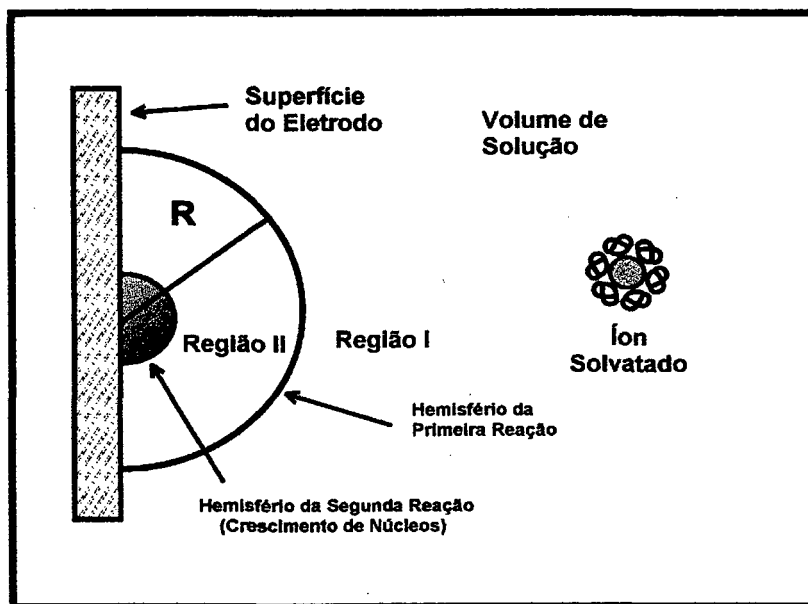


Figura II.6 Representação esquemática de diferentes regiões e superfícies próximo do eletrodo, as quais são pertinentes ao modelo estocástico.

Para realizar a descrição analítica do modelo, foram assumidas premissas adicionais, a saber, dentro da região II, os íons executam somente encontros binários e o efeito de forças externas não são pertinentes para a descrição do transporte de massa nesta região. O potencial elétrico é o único parâmetro que entraria na definição do raio de reação, denotando a afinidade química entre os íons e o eletrodo.

A densidade de corrente elétrica que flui pela célula eletroquímica durante o processo de eletrodeposição foi obtida através da determinação da probabilidade de se encontrar partículas em movimento browniano a uma distância  $R$  do centro do núcleo. Deste modo, foi determinado o número de partículas brownianas que cruzam a área delimitada pelo raio

R por unidade de tempo, que define o fluxo de íons através da superfície do primeiro hemisfério e, por conseguinte, a densidade de corrente, obtida pela fórmula:

$$J_h = 2\pi RzFDc_o \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (\text{II.2.1})$$

A equação (II.2.1) representa a densidade de corrente na superfície hemisférica gerada por um único núcleo. Esta densidade de corrente não corresponde à densidade de corrente macroscópica, observada em células eletroquímicas. Assim, para relacionar este resultado teórico com dados experimentais foi necessário desenvolver uma equação que pode ser comparada diretamente com os transientes de corrente obtidos para um potencial fixo.

A nucleação múltipla pode ser levada em conta, multiplicando-se a equação (II.2.1) pela densidade de núcleos  $N$  formados na superfície do eletrodo, assumindo-se que todos os íons que cruzam a superfície acabam se depositando em um núcleo. O modelo considera uma probabilidade  $P(r',t)$ , para  $r' < R$ , para a deposição dos íons sobre a superfície. A corrente devido à nucleação múltipla será, então, adequadamente representada pela expressão

$$J = J_h NP(r',t) = 2\pi RzFDc_o \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right) NP(r',t). \quad (\text{II.2.2})$$

Obviamente, a magnitude de  $P(r',t)$  é muito pequena no começo do processo de nucleação uma vez que a área eletroativa é muito pequena. Porém, é esperado que aumente com o tempo até um valor limitado por um máximo de área eletroativa.



Para calcular a probabilidade  $P(r',t)$  é necessário considerar que os núcleos cresçam como hemisférios e, para depósitos macroscópicos, acabaria ocorrendo a superposição de zonas de difusão. Como foi assumido que a taxa com que os íons chegam ao hemisfério cresce proporcionalmente à taxa de aumento da área eletroativa, a probabilidade  $P(r',t)$  deve conter um fator que represente a taxa de recobrimento da superfície do eletrodo. Para evitar um cálculo formal de  $P(r',t)$  considerou-se esta probabilidade como sendo proporcional ao fator de Avrami, que descreve adequadamente a sobreposição de áreas crescentes bidimensionais. Assim,

$$P(r',t) = b \text{ (taxa de crescimento de Avrami)} \quad (\text{II.2.3})$$

onde  $b$  é uma constante proporcional apropriada.

Finalmente, considerando os dois mecanismos de nucleação, instantânea e progressiva, foram obtidas equações finais para densidade de corrente:

$$J = 2\pi NDRzFc_o b \left( 1 + \frac{R\sqrt{N}}{\sqrt{at}} \right) [1 - \exp(-at)] \quad (\text{II.2.4})$$

para nucleação instantânea e

$$J = 2\pi N_\infty DRzFc_o b \left( 1 + \frac{R\sqrt{2AN_\infty}}{\sqrt{a't}} \right) [1 - \exp(-a't)], \quad (\text{II.2.5})$$

para nucleação progressiva. Sendo  $a$  e  $a'$  definidas como:  $a = 4\pi ND$  e  $a' = \frac{1}{2} AN_\infty 4\pi D$ .

Visando a análise de resultados experimentais, as equações (II.2.4) e (II.2.5) foram

duplamente normalizadas, à semelhança do procedimento realizado para o modelo de Scharifker e Hills:

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = C \left[1 + \frac{R}{\sqrt{4\pi D' t'}}\right]^2 \left[1 - \exp(-4\pi N D' t')\right]^2 \quad (II.2.6)$$

para nucleação instantânea e

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = E \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D' t'}}\right]^2 \left[1 - \exp(-2\pi A' N_{\infty} D' t'^2)\right]^2 \quad (II.2.7)$$

para a nucleação progressiva. Nas equações (II.2.6) e (II.2.7)  $D'$  representa  $Dt_{max}$ , sendo

$t' = \frac{t}{t_{max}}$ ,  $A' = At_{max}$  e as constantes  $C$  e  $E$  são determinados pelas expressões

$$C = \left\{ \left(1 + \frac{RN^{1/2}}{\sqrt{a t_{max}}}\right) \left[1 - \exp(-a t_{max})\right] \right\}^{-2}, \quad (II.2.8)$$

$$E = \left\{ \left(1 + \frac{R\sqrt{2AN_{\infty}}}{\sqrt{a' t_{max}}}\right) \left[1 - \exp(-a' t_{max}^2)\right] \right\}^{-2}. \quad (II.2.9)$$

Como o valor do parâmetro  $R$  é considerado desconhecido *a priori*, assumiu-se que o produto  $RN^{1/2}$  seja constante e igual a 1. Então, admitindo-se os valores típicos de  $N$  encontrados para semicondutores, entre  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  e  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [40,41], implica em definir que a ordem de grandeza de  $R$  varia entre  $10^{-4} \text{ cm}$  e  $10^{-6} \text{ cm}$ . Na Figura II.7 é mostrado um conjunto de curvas para o caso de nucleação instantânea utilizando-se a equação (II.2.6), com coeficiente de difusão  $D$  fixado em  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (um valor típico para difusão iônica em soluções aquosas) e com valor da densidade de núcleos fixado em  $N = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

Com o aumento do valor de  $R$  as curvas tendem a se aproximar assintoticamente dos resultados de Scharifker e Hills (linha mais espessa).

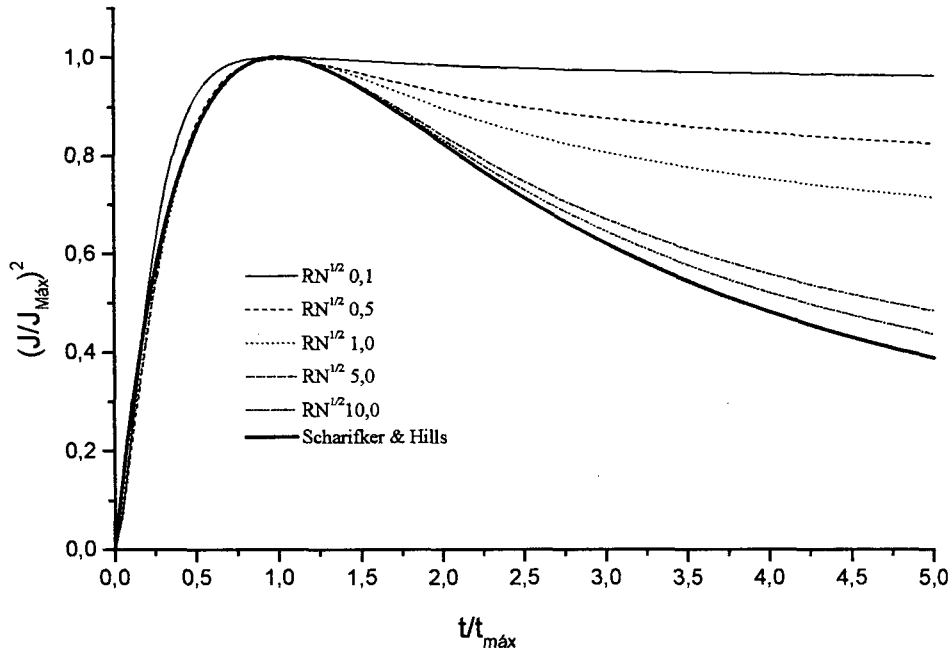


Figura II.7 Gráfico de variáveis normalizadas densidade de corrente vs. tempo obtido da equação (II.2.6) para nucleação instantânea, Para diferentes valores de  $RN^{1/2}$ . Usando os valores  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $N = 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .

A Figura II.8 mostra uma sucessão de curvas obtida com a equação (II.2.7) que descreve a evolução temporal da densidade de corrente para nucleação progressiva. De forma semelhante ao observado na Figura II.7, verifica-se que as curvas são inicialmente dominadas pelo termo exponencial. Porém, para tempos longos, passam a ser dominadas pelo termo difusivo, isto é, pela magnitude da relação  $R/D$ . Para obter estas curvas teóricas foi assumido o valor de  $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  para o produto  $AN_{\infty}$ , coeficiente de difusão igual a  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e valores diferenciados para  $R$ . Para  $R$  crescente, as curvas se aproximam assintoticamente do resultado de Scharifker e Hills (linha mais espessa).

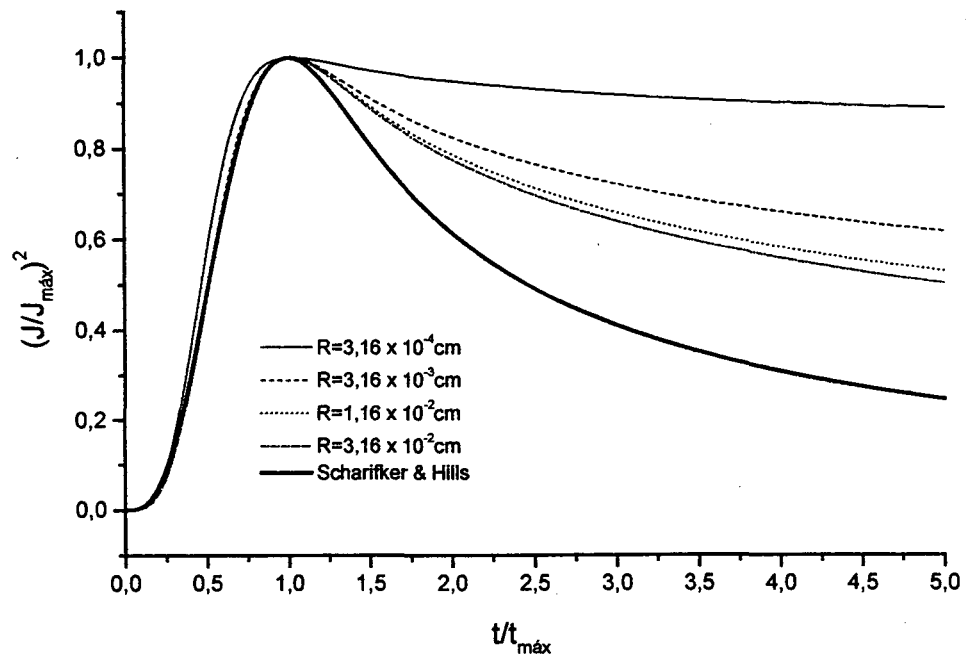


Figura II.8 Gráfico de variáveis normalizadas, densidade de corrente vs. tempo obtido da equação (II.2.7) para nucleação progressiva, para diferentes valores de  $R$ . Usando os valores  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $AN_{\infty} = 5 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

## CAPÍTULO III → TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão abordados assuntos relativos à preparação dos eletrodos, dos banhos de deposição e o procedimento para a obtenção de curvas de corrente versus potencial (voltamogramas) e transientes de corrente.

### III.1 Preparação do Substrato

Em eletroquímica, atenção especial deve ser dada ao eletrodo de trabalho, pois as reações de interesse ocorrem em sua superfície. Normalmente constituídos de materiais sólidos, as características físico-química da sua superfície influenciarão nos processos eletroquímicos de interesse. Neste trabalho, foi utilizado como eletrodo de trabalho silício tipo-n (100), polido em uma das faces, dopado com fósforo e de resistividade elétrica entre 5 e 7  $\Omega$ .cm.

As bolachas de silício utilizadas são disponíveis comercialmente, obtidas na forma de lâminas com formato de disco com diâmetro de 10cm e espessura de 0,5mm. Estas lâminas são cortadas em pastilhas quadradas com lado de cerca de 1cm. Para remover partículas macroscópicas e o óxido de silício superficial, as pastilhas são lavadas com água destilada e deionizada, e imersas por 15 segundos numa solução diluída de HF ( $\approx$ 5% em volume).

O processo de montagem do eletrodo de trabalho passa por várias fases. Inicialmente, a superfície rugosa da pastilha é coberta com uma liga de gálio-alumínio (GaAl). Este procedimento visa a formação de um contato ôhmico com o substrato de silício. A face da pastilha coberta com GaAl é fixada, via cola condutora à base de prata, em uma chapa de aço inox de cerca de 10cm de comprimento por 2cm de largura, que serve como suporte rígido e como terminal elétrico para conexão com o potenciostato. A

superfície do eletrodo que sofre o processo de eletrodeposição é definida através de uma máscara (fita adesiva dupla face com um orifício circular de área conhecida).

Momentos antes de iniciar a deposição, o eletrodo de trabalho é mergulhado novamente em uma solução contendo HF (5% em volume). Este procedimento resulta em uma superfície de silício, a qual irá entrar em contato com o eletrólito na célula eletroquímica, livre de óxidos e passivada com hidrogênio [42,43].

### III.2 Voltametria

A voltametria consiste na aplicação de uma taxa constante de variação do potencial ao eletrodo de trabalho. A varredura de potencial permite a determinação das reações de redução e de oxidação que ocorrem no eletrodo de trabalho no intervalo de potencial de interesse.

Na Figura III.1 é mostrada uma varredura de potencial típica usada neste trabalho, em que são escolhidos um valor inicial  $E_i$ , um valor final  $E_f$  e valores de máximo  $E_{m\acute{a}x}$  e de mínimo  $E_{m\acute{i}n}$  de potencial. Os parâmetros  $E_{m\acute{a}x}$  e  $E_{m\acute{i}n}$  indicam o potencial em que ocorre a inversão no sentido da varredura (inversão no sinal da taxa de varredura), possibilitando a realização do voltamograma em um ciclo fechado ou aberto, dependendo se os valores de  $E_i$  e  $E_f$  forem iguais ou não.

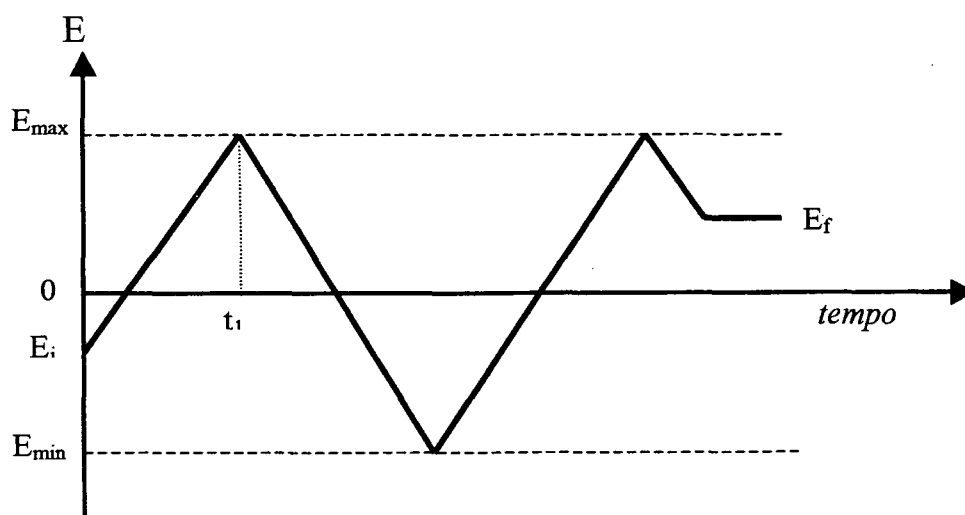
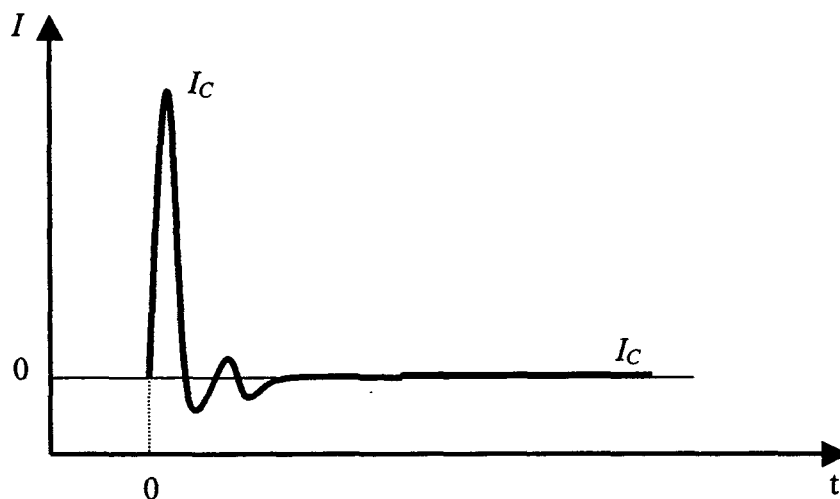


Figura III.1: Ilustração do intervalo de varredura do potencial do eletrodo de trabalho para a realização de um voltamograma (os parâmetros estão definidos no texto).

### III.3 Deposição Potenciostática

A aplicação de um degrau de potencial representa uma alteração instantânea para o sistema eletroquímico. A análise da evolução do sistema depois da aplicação da perturbação é muito importante para a determinação dos processos que ocorrem no eletrodo. Na deposição potenciostática, a aplicação do potencial constante resulta em uma corrente eletroquímica que varia no tempo, cuja curva é denominada de transiente de corrente.

Quando o potencial é alterado muito rapidamente, ocorre o carregamento da dupla camada, que resulta no surgimento de uma corrente capacitiva  $I_c$ . Na Figura III.2 é ilustrado o comportamento de  $I_c$  em função do tempo. Valores típicos de cerca de  $50\mu\text{s}$  são observados para que a corrente  $I_c$  se reduza praticamente a zero ( ref.[44] pág. 200).



*Figura III.2 Evolução da corrente capacitiva que ocorre devido à aplicação de um degrau de potencial no eletrodo de trabalho.*

Existem também os modos de deposição *galvanostático* e *pulsado*. No modo galvanostático a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa. No modo pulsado são aplicados pulsos de corrente ou de potencial à célula eletroquímica.

## CAPÍTULO IV → APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos a partir da utilização de diferentes banhos eletroquímicos na eletrodeposição de cobre sobre silício. Quatro técnicas experimentais foram utilizadas para produção e análise dos sistemas, quais sejam: voltametria, deposição potencioestática, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

### IV.1 – Voltametria

A voltametria foi aplicada no estudo dos sistemas eletroquímicos utilizados para a deposição de cobre sobre silício. Mais especificamente, foram realizados voltamogramas para eletrólitos contendo sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) como fonte de íons metálicos, com a adição ou não do eletrólito de suporte sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e ácido fluorídrico (HF). Os potenciais foram medidos tomando como referência o eletrodo padrão de calomelano saturado (SCE).

A Figura IV.1 apresenta os voltamogramas típicos obtidos para soluções contendo concentrações variadas de 1mM, 2mM, 5mM e 13mM de  $\text{CuSO}_4$ , adicionadas a uma concentração fixa de eletrólito de suporte de 500 mM. Para todos os voltamogramas da Figura IV.1 a taxa de varredura de potencial foi de 20mV/s, com a varredura iniciando em  $E_i = 0\text{V}$ , variando até  $E_{\min} = -0,8\text{V}$ , invertendo o sentido de varredura até alcançar  $E_{\max} = 0,5\text{V}$ , e retornando novamente ao valor  $E_f = 0\text{V}$ . O comportamento para potenciais positivos não é apresentado na Figura IV.1, pois não é observada corrente anódica, devido à formação de barreira Schottky na interface Cu/Si. As curvas apresentam um comportamento esperado, com o aumento de densidade de corrente proporcional ao aumento da concentração de íons metálicos na solução. Observa-se também,



independente da concentração de sulfato de cobre, a presença de um laço de nucleação com disparo da corrente catódica ocorrendo a potenciais mais negativos que  $-0,40V$ .

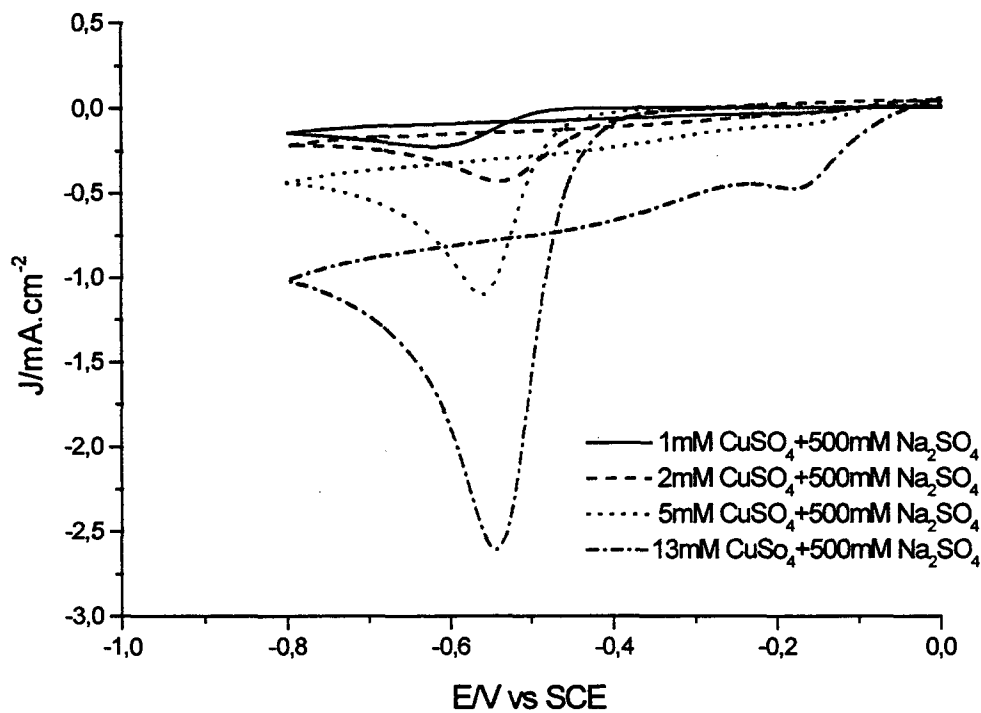


Figura IV.1 Voltamogramas obtidos a partir de várias concentrações de  $CuSO_4$  com adição de  $500mM$  de  $Na_2SO_4$ . Os parâmetros de varredura estão definidos no texto.

O efeito do aditivo  $Na_2SO_4$  sobre os processos que se desenvolvem na superfície do eletrodo se refletem nas curvas apresentadas na Figura IV.2. A redução na concentração do referido eletrólito de suporte, de  $500mM$  para  $100mM$ , resulta no disparo da corrente catódica para potenciais menos negativos. Pode-se constatar também que uma grande variação na concentração de  $Na_2SO_4$ , se comparada à concentração de  $CuSO_4$ , pouco influencia no valor do pico de corrente de redução, evidenciando a redução única das espécies de cobre na superfície do silício. A taxa de varredura e os potenciais para estes voltamogramas são idênticos aos utilizados para obtenção dos voltamogramas apresentados na Figura IV.1

A Figura IV.3 apresenta voltamogramas em que as soluções eletrolíticas não contêm aditivos e as concentrações de  $CuSO_4$  assumem os valores de  $2,5mM$ ,  $5,0mM$  e  $7,5mM$ . Neste caso pode-se observar que o disparo da densidade de corrente é menos

abrupto do que aqueles verificados para voltamogramas com a inclusão de aditivos, entretanto, para potenciais bem próximos de  $-0,10\text{V}$  já é observada a ocorrência de corrente catódica. A Figura IV.3 também mostra um comportamento esperado, isto é, com o aumento da concentração de íons metálicos na solução, constata-se aumento na densidade de corrente.

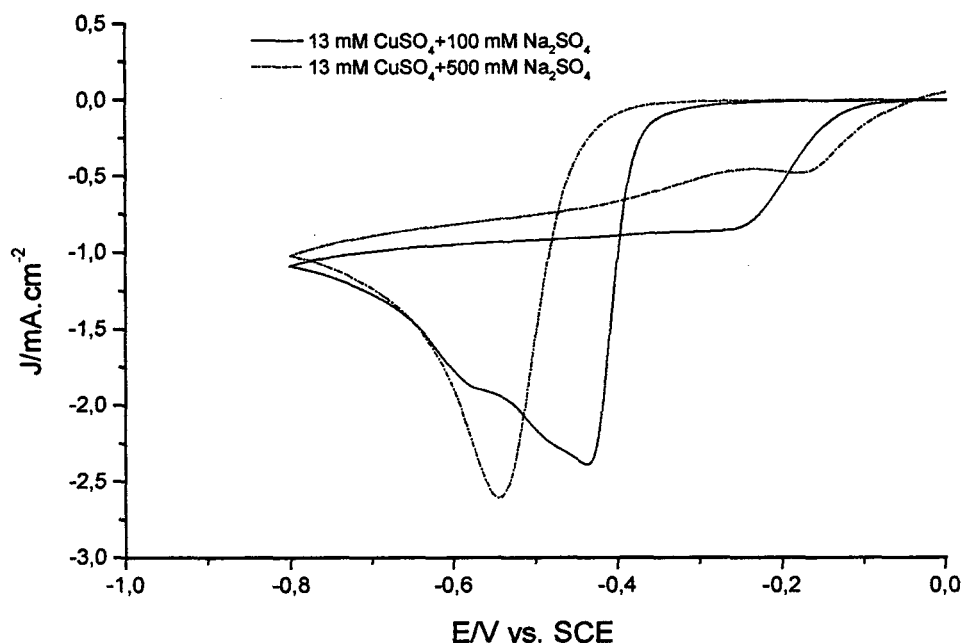


Figura IV.2 Voltamogramas obtidos para uma concentração de 13 mM de  $\text{CuSO}_4$ , e diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Parâmetros de varredura iguais aos da Figura IV.1

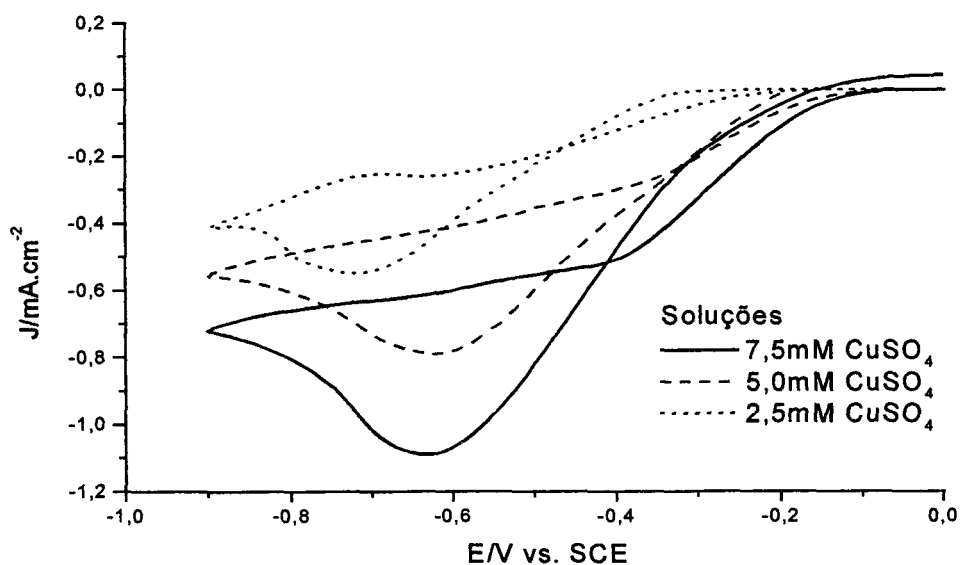


Figura IV.3 Voltamogramas obtidos utilizando substrato de silício em três soluções com diferentes concentrações de sulfato de cobre sem aditivos. Parâmetros de varredura iguais aos da Figura IV.1 .

Um voltamograma obtido a partir da solução contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 186mM de HF + 500mM de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  é apresentado na Figura IV.4. Para sua obtenção, utilizamos a mesma taxa de varredura que desenvolvemos ao comentar a Figura IV.1. Neste caso podemos observar uma alteração na forma da curva nas proximidades de  $-0,8\text{V}$ . Para esse potencial já é patente a tendência de aumento da densidade de corrente (em módulo) devido ao início da reação de formação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), fato que não é observado para soluções contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Porém, o valor do patamar de densidade de corrente na varredura de retorno, para potenciais entre  $-0,75\text{V}$  e  $-0,4\text{V}$ , é aproximadamente o mesmo observado para soluções contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e eletrólito de suporte, ou seja, próximo de  $-1,0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (veja Figura IV.2). Isto corresponde ao comportamento esperado, uma vez que as soluções contêm concentrações idênticas de íons de cobre.

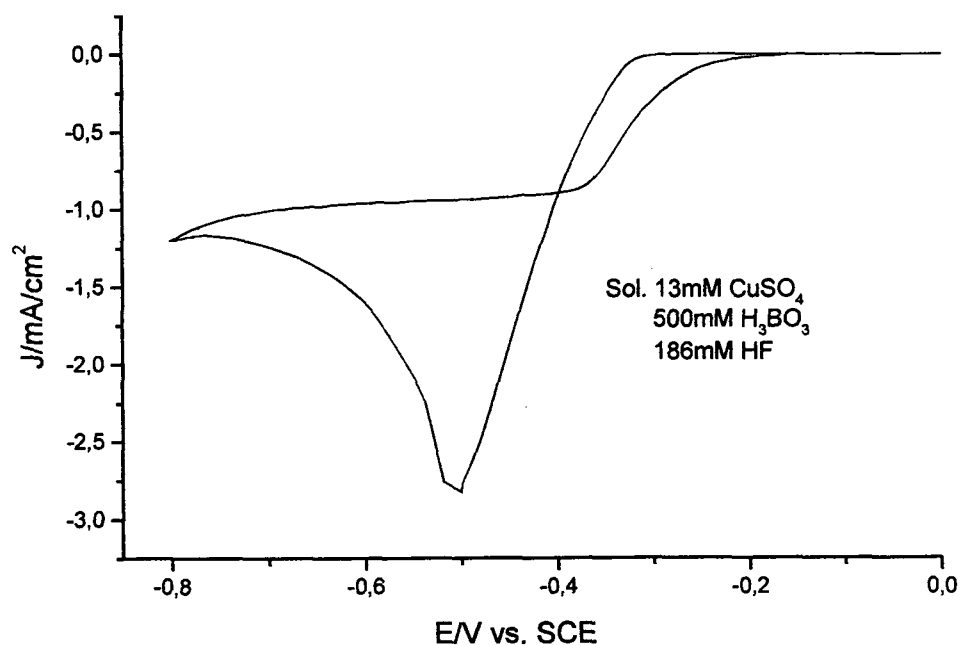


Figura IV.4 Voltamograma obtido de uma concentração de 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 186mM HF + 500mM  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , com parâmetros de varredura iguais aos da Figura IV.1.

A Figura IV.5 representa de forma esquemática o comportamento esperado em deposições sobre eletrodos de silício utilizando eletrólitos contendo  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ou HF e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). A faixa  $J_D$  contém a densidade de corrente de retorno, no intervalo que vai

desde  $-0,8\text{V}$  até  $-0,25\text{V}$ . Pode-se inferir que para qualquer potencial onde ocorra redução de íons de cobre, i.e. deposição de metal, a densidade de corrente deverá evoluir para um valor contido na faixa mencionada. Embora existá uma variação na densidade de corrente dentro dos limites de potencial que definem a faixa, verifica-se uma razoável constância dos valores de densidade de corrente para potenciais intermediários (entre  $-0,6\text{V}$  e  $-0,4\text{V}$ ). Isto indica que o processo de crescimento do depósito ocorrerá basicamente respeitando um regime difusivo, tal que a densidade de corrente é pouco dependente do potencial aplicado. Esta interpretação será reforçada ao observarmos os transientes de corrente apresentados na próxima seção. Será verificado que o valor da densidade de corrente elétrica para tempos grandes tenderá para um único valor, independente do potencial de deposição escolhido.

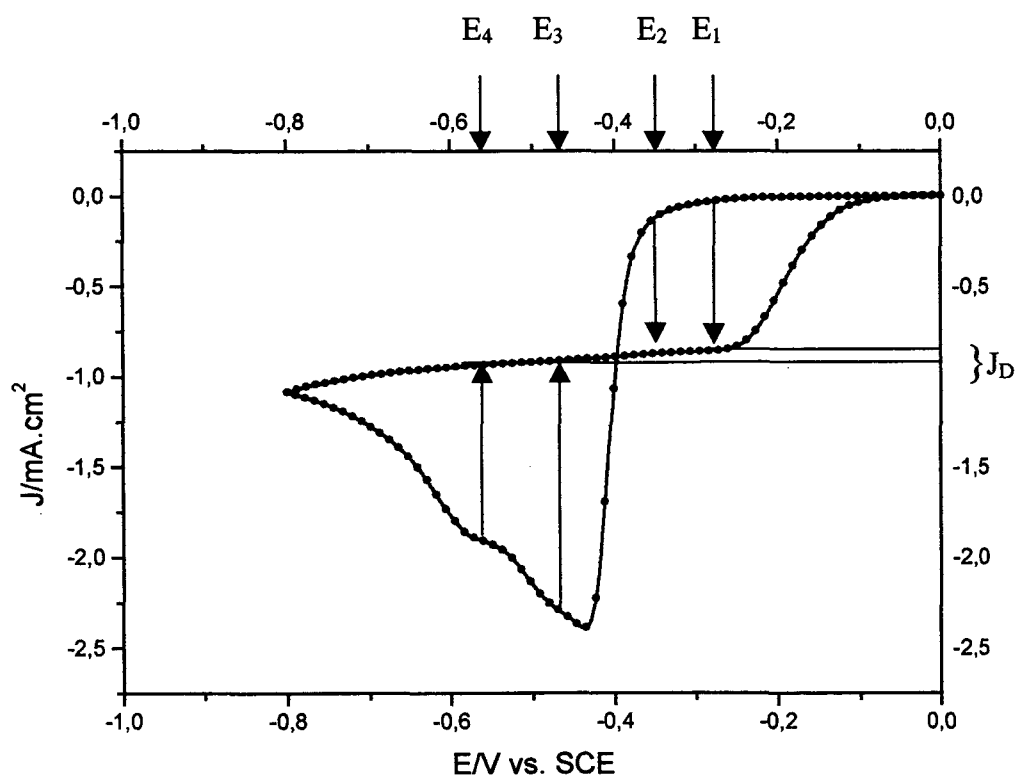


Figura IV.5 Voltamograma mostrando a corrente no regime difusivo.

## IV.2 – Transientes de Corrente (cronoamperometria)

Nesta seção são apresentados transientes de corrente obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e variados potenciais de deposição. Como será examinada a produção de filmes obtidos através de eletrodeposição potencioestática, serão utilizados para comparação os resultados teóricos já apresentados no capítulo II.

Uma análise das curvas normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2 \times (t/t_{\text{máx}})$  permite obter informações a respeito dos processos de nucleação dos depósitos. Neste processo é usual adotar o modelo desenvolvido por Scharifker e Hills, que descreve analiticamente a nucleação instantânea ou progressiva. Uma comparação dos resultados com a teoria torna necessária a normalização dos transientes de corrente obtidos experimentalmente.

A Figura IV.6 apresenta os transientes de corrente obtidos a partir de eletrólitos contendo 1mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para valores de potencial de -0,45V; -0,48V; -0,52V; -0,55V e -0,60 V. Para tempos maiores, a densidade de corrente tende para um valor comum, independente do potencial aplicado. Na Figura IV.7 são apresentadas as mesmas curvas já apresentadas na figura IV.6, com a diferença de terem sido duplamente normalizadas, ou seja, foram normalizados a corrente e o tempo. Os pontos experimentais se localizam próximo à curva teórica que descreve a nucleação progressiva, indicando que, ao ser aplicado um potencial, inicia-se um processo de nucleação lento e de forma progressiva, embora algumas variações sejam observadas em função da magnitude da diferença de potencial aplicada.

A Figura IV.8 apresenta os transientes de corrente obtidos de soluções contendo 2mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para valores de potencial de -0,43V; -0,55V e -0,60V. Na figura IV.9 são apresentadas as mesmas curvas após a normalização. Observa-se que para o potencial mais negativo os pontos se aproximam da curva teórica para nucleação instantânea, enquanto tendem para a curva do modelo progressivo para potenciais menos negativos.

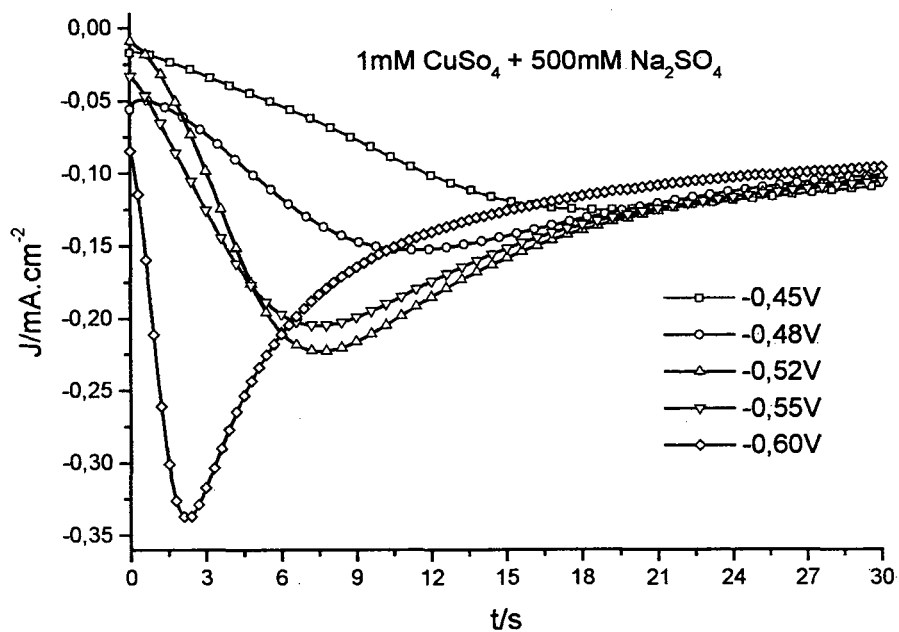


Figura IV.6 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 1mM de CuSO<sub>4</sub> e 500mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para diferentes potenciais de deposição.

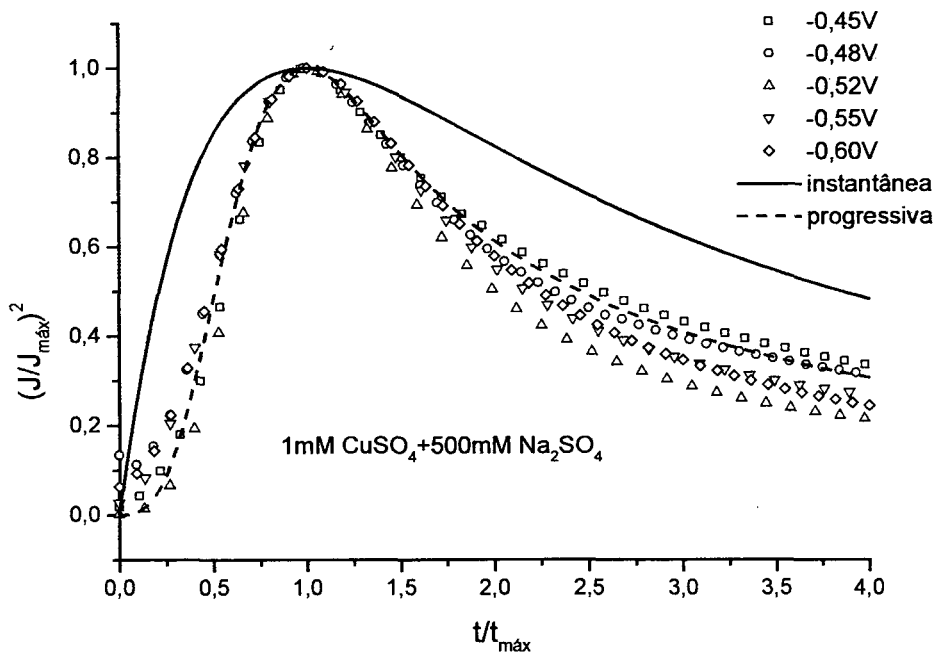


Figura IV.7 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\max})^2$  vs.  $t/t_{\max}$  dos transientes da Figura IV.5.

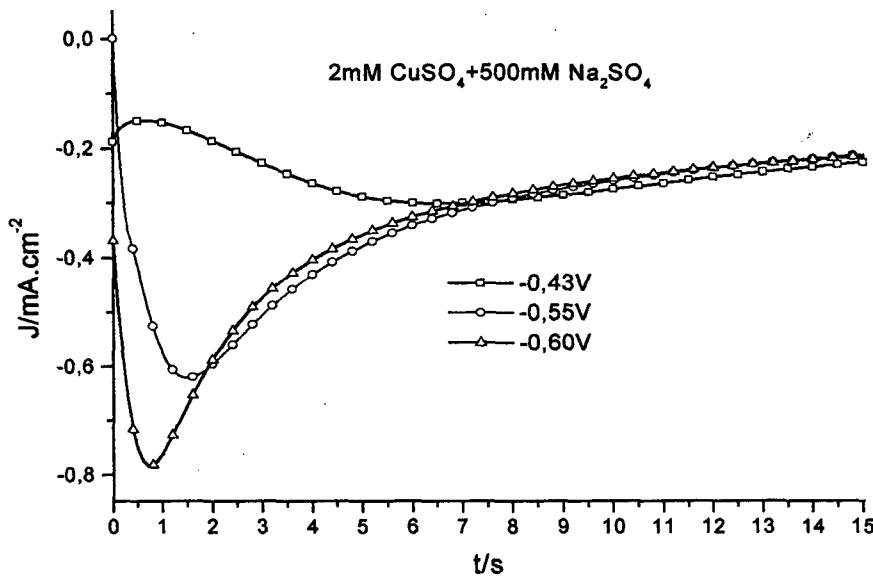


Figura IV.8 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 2mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para diferentes potenciais de deposição.

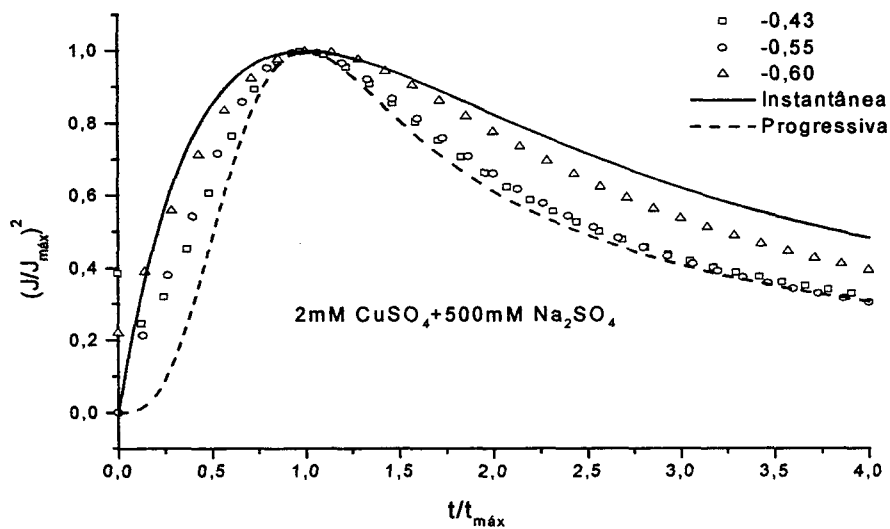


Figura IV.9 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2$  vs.  $t/t_{\text{máx}}$  dos transientes da Figura IV.7.

A Figura IV.10 apresenta os transientes de corrente obtidos quando a solução eletrolítica contem 5mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o potencial assume os valores -0,40V; -0,43V; -0,46V; -0,49V; e -0,55 V. Observando as curvas de nucleação normalizadas apresentadas na Figura IV.11, fica evidente que os dados estão de acordo

com o modelo para a nucleação instantânea. Isto ocorre para qualquer potencial de nucleação, indicando que quando o degrau de potencial é acionado, a corrente máxima é alcançada em tempos bem menores que os verificados no caso progressivo, indicando um processo de nucleação do tipo instantâneo.

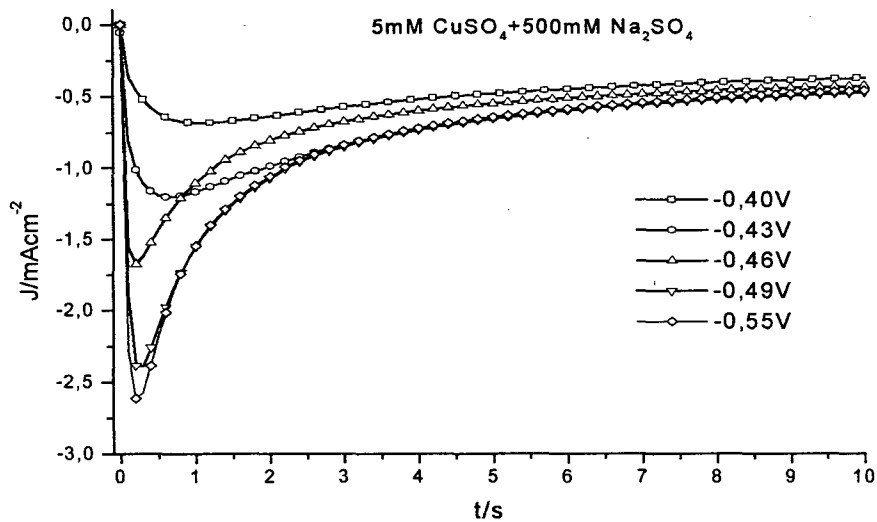


Figura IV.10 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 5mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para diferentes potenciais de deposição.

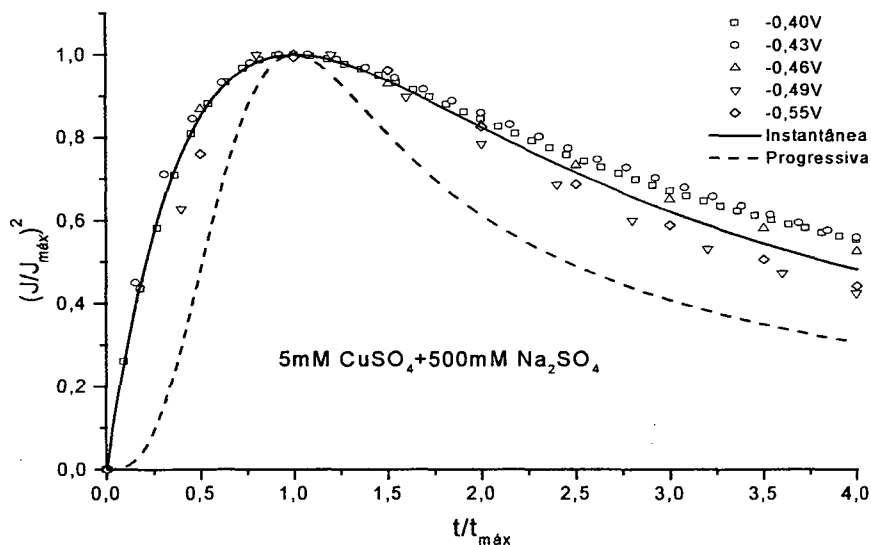


Figura IV.11 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{máx})^2$  vs.  $t/t_{máx}$  dos transientes da Figura IV.9.

A Figura IV.12 apresenta os transientes de corrente obtidos de um eletrólito contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para valores de potencial de -0,36; -0,39; -0,45; e -0,52 V. Na Figura IV. 13 são apresentadas as curvas adimensionais referentes aos mesmos dados experimentais. É observado que os pontos no início do processo,



anteriores ao pico de densidade de corrente, estão próximos ao comportamento previsto pelo modelo de Scharifker e Hills para nucleação instantânea. Contudo, para tempos posteriores a  $t_{\text{máx}}$ , os dados experimentais se afastam da curva teórica "instantânea". O fenômeno se torna mais significativo à medida que o potencial de deposição se torna mais negativo.

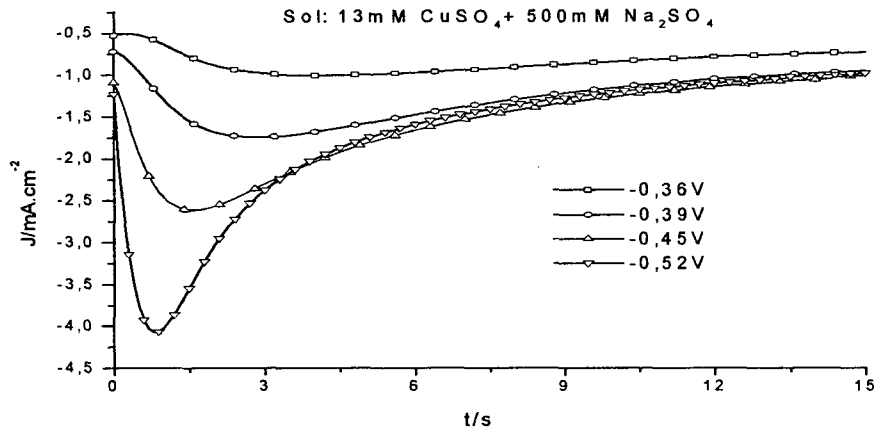


Figura IV.12 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo  $13\text{mM}$  de  $\text{CuSO}_4$  e  $500\text{mM}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para diferentes potenciais de deposição.

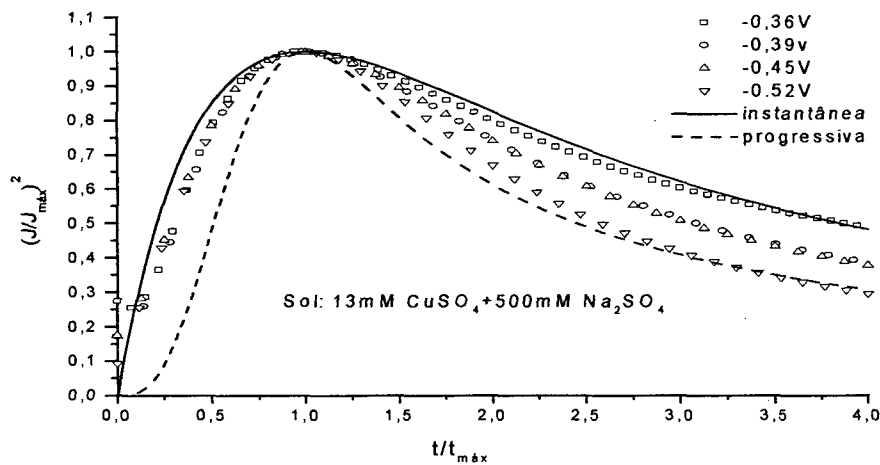


Figura IV.13 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2$  vs.  $t/t_{\text{máx}}$  dos transientes da Figura IV.11.

A Figura IV.14 apresenta os transientes de corrente obtidos de um eletrólito contendo  $13\text{mM}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $500\text{mM}$  de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $186\text{mM}$  de  $\text{HF}$  para valores de potencial de  $-0,39\text{V}$ ;  $-0,45\text{V}$ ;  $-0,48\text{V}$ ;  $-0,51\text{V}$ ; e  $-0,57\text{V}$ . As curvas têm comportamento similar ao apresentado nos transientes anteriores, com o pico característico que corresponde ao

processo de nucleação e crescimento de depósitos de cobre. Observa-se que, para potenciais mais negativos, o pico de densidade de corrente máxima manifesta-se a tempos menores. Para tempos maiores que  $t_{m\acute{a}x}$  a densidade de corrente tende para um valor único independente do potencial aplicado, indicando que o transporte de íons na solução é limitado por difusão. Na Figura IV.15 é mostrado o gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{m\acute{a}x})^2$  vs.  $t/t_{m\acute{a}x}$  para os transientes apresentados na Figura IV.14. Se examinarmos a região do gráfico para  $t/t_{m\acute{a}x}$  menor que 1 podemos ser levados a concluir que para potenciais mais negativos que  $-0,48V$ , as curvas parecem se ajustar melhor a um comportamento compatível com a linha teórica indicativa de nucleação instantânea, enquanto que para valores iguais ou menos negativos que  $-0,48V$  se ajustam mais ao tipo progressivo.

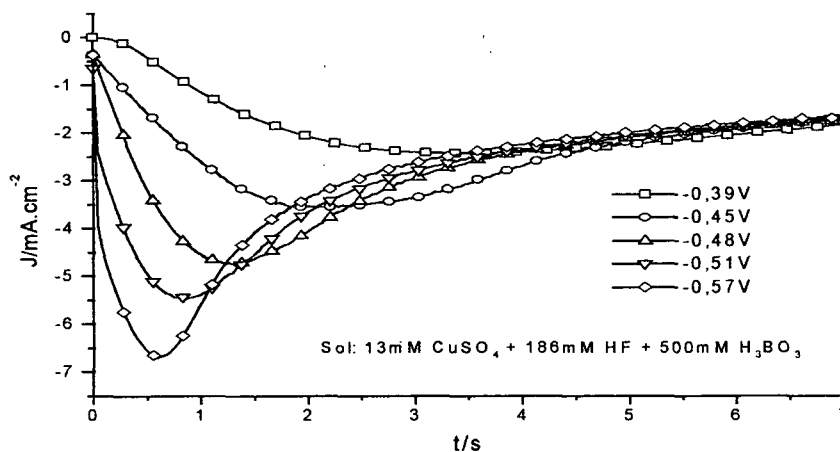


Figura IV.14 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 13mM de  $CuSO_4$ , 500mM de  $H_3BO_3$  e 186mM de HF para diferentes potenciais de deposição.

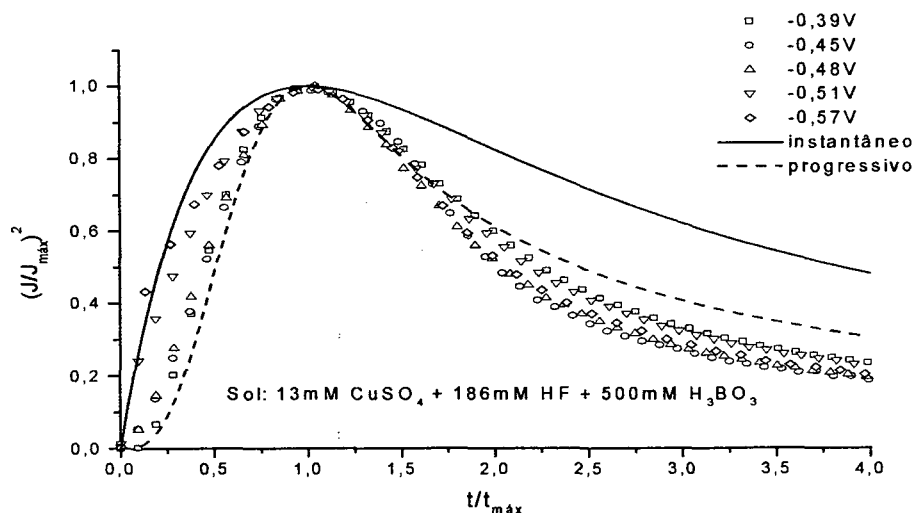


Figura IV.15 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{m\acute{a}x})^2$  vs.  $t/t_{m\acute{a}x}$  dos transientes da Figura IV.14.

A Figura IV.16 apresenta os transientes de corrente obtidos a partir de uma solução contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e 100mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para potenciais de deposição iguais a -0,32V; -0,35V; -0,38V; -0,41V; e -0,44V. Na Figura IV.17 é mostrado o gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2$  vs.  $t/t_{\text{máx}}$  dos transientes contidos na Figura IV.16. Observa-se que há uma transição no comportamento, passando de progressivo, para potenciais menos negativos, a instantâneo concomitantemente ao aumento em módulo do potencial.

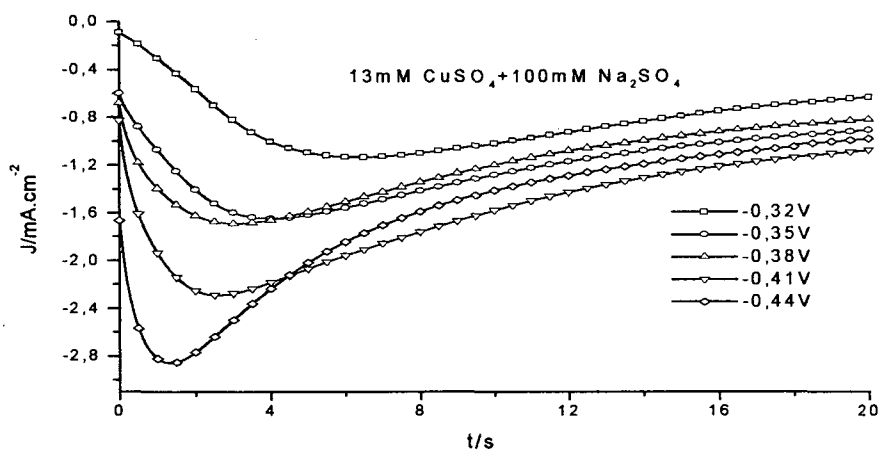


Figura IV.16 Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e 100mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para diferentes potenciais de deposição.

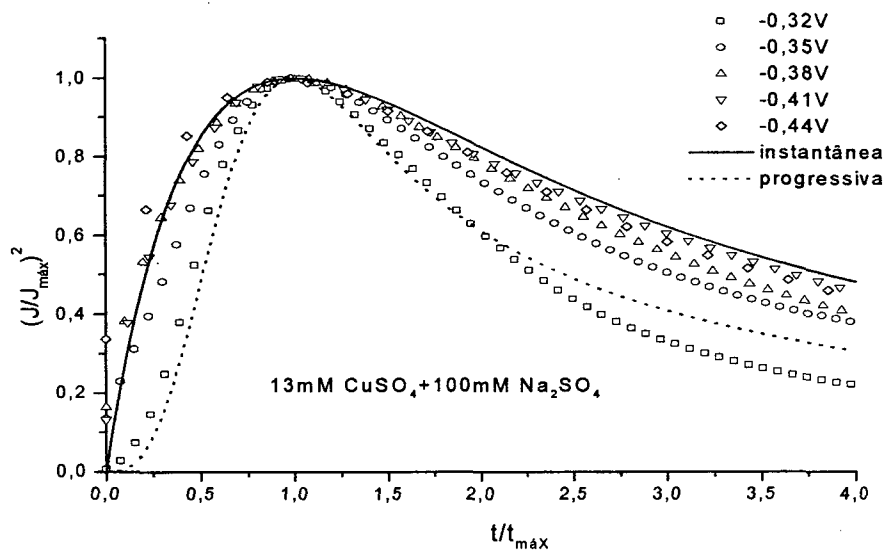


Figura IV.17 Gráfico não dimensional de variáveis normalizadas  $(J/J_{\text{máx}})^2$  vs.  $t/t_{\text{máx}}$  dos transientes da Figura IV.16.

### IV.3 – Verificação do Coeficiente de Difusão e Densidade de Núcleos

A determinação dos coeficientes de difusão e densidades de núcleos é possível a partir da determinação da densidade de corrente máxima ( $J_{\text{máx}}$ ) e tempo máximo ( $t_{\text{máx}}$ ), obtidos dos transientes de corrente, e da utilização das equações (II.1.33) e (II.1.35) para nucleação progressiva e (II.1.34) e (II.1.36) para nucleação instantânea.

A seguir são apresentadas tabelas contendo os valores de  $J_{\text{máx}}$ ,  $t_{\text{máx}}$  e o coeficiente de difusão (D) para diferentes soluções e potenciais de deposição. Os valores da taxa de nucleação ou da densidade de núcleos também foram determinados de acordo com a maior aproximação dos dados experimentais às curvas teóricas para a nucleação progressiva ou para a instantânea, respectivamente.

Tabela IV.1 - solução contendo 1mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Potencial (V. vs.SCE)	$J_{\text{Máx}}$ (Acm <sup>-2</sup> )	$t_{\text{máx}}$ (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$AN_{\infty}$ (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	
-0,45	$-1,25 \times 10^{-4}$	18,60	$3,018 \times 10^{-5}$	$8,001 \times 10^3$	*
-0,48	$-1,53 \times 10^{-4}$	11,19	$2,711 \times 10^{-5}$	$2,460 \times 10^4$	*
-0,52	$-2,21 \times 10^{-4}$	7,53	$3,826 \times 10^{-5}$	$3,851 \times 10^4$	*
-0,55	$-2,05 \times 10^{-4}$	7,43	$3,233 \times 10^{-5}$	$4,681 \times 10^4$	*
-0,60	$-3,36 \times 10^{-4}$	2,20	$2,579 \times 10^{-5}$	$6,694 \times 10^5$	*

Tabela IV.2 - solução contendo 2 mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Potencial (V. vs.SCE)	$J_{\text{Máx}}$ (Acm <sup>-2</sup> )	$t_{\text{máx}}$ (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$AN_{\infty}$ (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$N_{\infty}$ (cm <sup>-2</sup> )	
-0,43	$-3,019 \times 10^{-4}$	6,60	$1,554 \times 10^{-5}$	$8,725 \times 10^4$		*
-0,55	$-6,224 \times 10^{-4}$	1,49	$2,031 \times 10^{-5}$	$7,055 \times 10^5$		*
-0,60	$-7,838 \times 10^{-4}$	0,70	$1,772 \times 10^{-5}$		$1,703 \times 10^6$	*

Tabela IV.3 - solução contendo 5 mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Potencial (V. vs.SCE)	$J_{\text{Máx}}$ (Acm <sup>-2</sup> )	$t_{\text{máx}}$ (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$N_{\infty}$ (cm <sup>-2</sup> )	
-0,40	$-6,85 \times 10^{-4}$	1,097	$3,400 \times 10^{-7}$	$3,581 \times 10^6$	
-0,43	$-1,20 \times 10^{-3}$	0,649	$6,203 \times 10^{-6}$	$3,318 \times 10^6$	
-0,46	$-1,35 \times 10^{-3}$	0,601	$7,228 \times 10^{-6}$	$3,072 \times 10^6$	*
-0,49	$-2,38 \times 10^{-3}$	0,204	$8,199 \times 10^{-6}$	$5,862 \times 10^6$	*
-0,55	$-2,62 \times 10^{-3}$	0,202	$9,124 \times 10^{-6}$	$7,237 \times 10^6$	*

Tabela IV.4 - solução contendo 13 mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Potencial (V. vs.SCE)	J <sub>Máx</sub> (Acm <sup>-2</sup> )	t <sub>máx</sub> (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	N <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> )
-0,36	-1,01 x 10 <sup>-3</sup>	4,09	4,069 x 10 <sup>-6</sup>	4,969 x 10 <sup>5</sup>
-0,39	-1,75 x 10 <sup>-3</sup>	2,85	8,480 x 10 <sup>-6</sup>	3,427 x 10 <sup>5</sup> *
-0,45	-2,62 x 10 <sup>-3</sup>	1,59	1,065 x 10 <sup>-5</sup>	4,867 x 10 <sup>5</sup> *
-0,52	-4,06 x 10 <sup>-3</sup>	0,79	1,283 x 10 <sup>-5</sup>	8,083 x 10 <sup>5</sup> *

Tabela IV.5 - solução contendo 13 mM CuSO<sub>4</sub> + 100mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Potencial (V. vs.SCE)	J <sub>Máx</sub> (Acm <sup>-2</sup> )	t <sub>máx</sub> (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	AN <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	N <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> )
-0,32	-1,14 x 10 <sup>-3</sup>	6,40	5,060 x 10 <sup>-6</sup>	1,117 x 10 <sup>5</sup>	
-0,35	-1,65 x 10 <sup>-3</sup>	4,00	1,060 x 10 <sup>-5</sup>		1,952 x 10 <sup>5</sup> *
-0,38	-1,69 x 10 <sup>-3</sup>	3,56	9,924 x 10 <sup>-6</sup>		2,345 x 10 <sup>5</sup> *
-0,41	-2,28 x 10 <sup>-3</sup>	2,60	1,319 x 10 <sup>-5</sup>		2,414 x 10 <sup>5</sup> *
-0,44	-2,85 x 10 <sup>-3</sup>	1,29	1,025 x 10 <sup>-5</sup>		6,222 x 10 <sup>5</sup> *

Tabela IV.6 - solução contendo 13 mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 186mM HF.

Potencial (V. vs.SCE)	J <sub>Máx</sub> (Acm <sup>-2</sup> )	t <sub>máx</sub> (s)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	AN <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	N <sub>∞</sub> (cm <sup>-2</sup> )
-0,39	-0,00243	3,46	1,252 x 10 <sup>-5</sup>	1,541 x 10 <sup>5</sup>	
-0,45	-0,00356	2,08	1,614 x 10 <sup>-5</sup>	3,294 x 10 <sup>5</sup>	
-0,48	-0,00474	1,29	1,788 x 10 <sup>-5</sup>	7,695 x 10 <sup>5</sup>	
-0,51	-0,00546	0,86	2,520 x 10 <sup>-5</sup>		3,793 x 10 <sup>5</sup>
-0,57	-0,00980	0,59	5,525 x 10 <sup>-5</sup>		2,542 x 10 <sup>5</sup>

De forma geral, exceto para os valores obtidos para solução contendo HF e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e nucleação instantânea, observa-se um aumento da taxa de nucleação (AN<sub>∞</sub>), para processos progressivos, ou da densidade de núcleos (N<sub>∞</sub>), para processos instantâneos, com o aumento do potencial de deposição, indicados pelos itens com asteriscos nas tabelas IV.1 a IV.6. Este comportamento é esperado, pois com a aplicação de um potencial mais negativo, um número cada vez maior de sítios são ativados por unidade de tempo na superfície do eletrodo. Este fato não é observado para a solução contendo HF.

Os valores do coeficiente de difusão e densidade de núcleo para a solução contendo 5mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, estão de acordo com resultados apresentados na referência [40]. Neste trabalho, cobre foi depositado sobre silício tipo-n com

resistividade igual à  $4 \Omega \cdot \text{cm}$  a partir de eletrólitos contendo  $7,5\text{mM}$  de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  e aditivos à base de boro. Para uma deposição realizada a  $-0,80\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , e tratando-se os dados de acordo com o modelo de Scharifker e Hills, foram encontrados os valores  $D=1,7 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $N_\infty=3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ , da mesma ordem de grandeza dos presentes na tabela IV.3, embora deva-se considerar a diferença do potencial de deposição.

Pode-se observar que o menor valor do coeficiente de difusão corresponde ao potencial menos negativo, com exceção da solução contendo  $1\text{mM}$  de  $\text{CuSO}_4$ , para a qual houve uma pequena variação em  $D$ . Para as soluções contendo  $13\text{mM}$  de  $\text{CuSO}_4$  e sulfato de sódio ( $100\text{mM}$  ou  $500\text{mM}$  tabelas IV.4 e IV.5), o valor do coeficiente de difusão para o potencial mais baixo está bastante próximo do valor atualmente aceito para o transporte de íons de cobre em eletrólitos aquosos  $D=0,6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [45].

Para a solução contendo  $\text{HF}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , foram observados valores maiores para  $D$ , provavelmente devido à produção de gás hidrogênio concomitantemente ao processo de deposição [40].

#### **IV.4 – Comparação com o modelo estocástico**

O modelo estocástico, apresentado sucintamente no capítulo II, introduz uma forma mais geral de avaliar os transientes de corrente.

Na Figura IV.18 está apresentado o gráfico de variáveis normalizadas para o transiente de corrente obtido a partir do eletrólito contendo  $5\text{mM}$   $\text{CuSO}_4$  +  $500\text{mM}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e potencial de deposição igual a  $-0,40\text{V}$ , e curvas teóricas referentes ao modelo Scharifker e Hills para a nucleação instantânea e uma resultante do modelo estocástico. A fim de se obter esta última, foram utilizados a equação (II.2.6) e os dados da Tabela IV.3, sendo o raio de reação encontrado por tentativa, de forma que a curva teórica tivesse o melhor ajuste em relação aos dados experimentais. Desta forma foi possível estipular o valor do raio de reação como sendo igual a  $0,013\text{cm}$ . É observado um melhor ajuste da curva

obtida empregando-se o modelo estocástico para todo o intervalo de  $(t/t_{\text{máx}})$ . Sobre maneira este modelo, ajusta melhor os resultados experimentais (se comparado ao de Scharifker e Hills) para  $t/t_{\text{máx}}$  maior que 1.

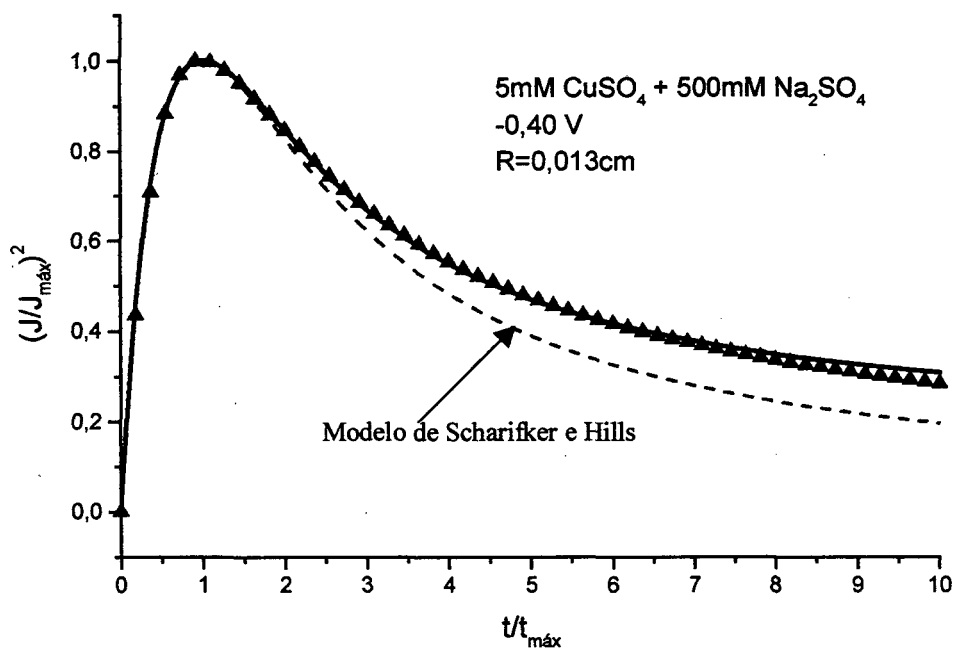


Figura IV.18 Gráfico normalizado que apresenta o ajuste da curva experimental de uma solução contendo 5mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aplicação de -0,40V vs. SCE. Curva contínua corresponde ao modelo estocástico (equação II.2.6).

A Figura IV.19 apresenta o gráfico de variáveis normalizadas para transiente de deposição obtido do eletrólito contendo 1mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o potencial de -0,45V e as curvas teóricas previstas pelo modelo de Scharifker e Hills para a nucleação progressiva e o modelo estocástico. Foi empregado o mesmo procedimento anterior para a obtenção do raio de reação, utilizando-se a equação (II.2.7) e os dados da Tabela IV.1. Neste caso, o valor estipulado para esta curva foi R=0,02cm. Novamente observa-se um melhor ajuste da curva obtida pelo modelo estocástico aos dados experimentais, o que fica mais evidente para valores de  $(t/t_{\text{máx}})$  maiores do que 2.

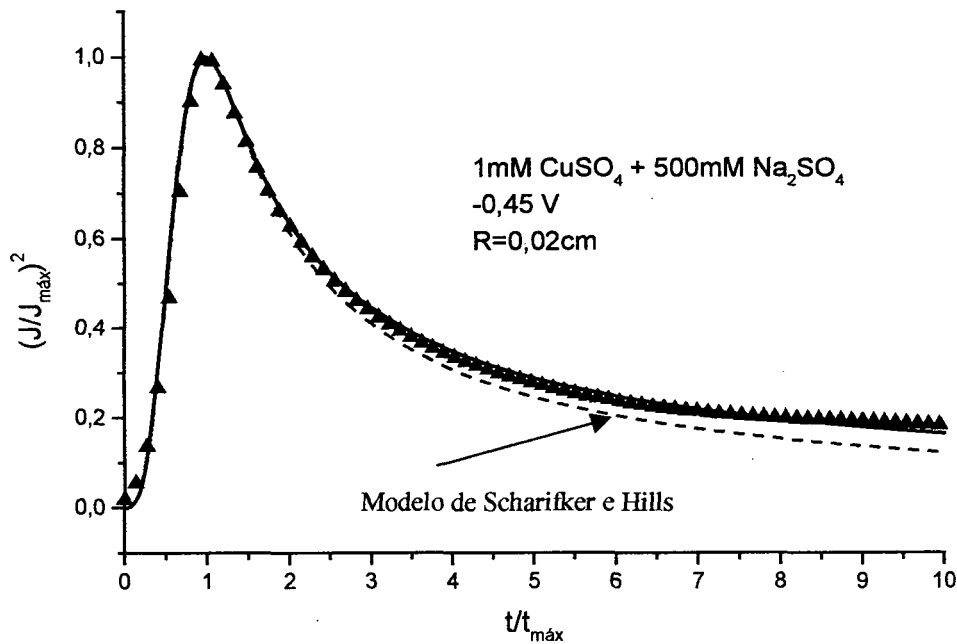


Figura IV.19 Gráfico normalizado que apresenta o ajuste da curva experimental de uma solução contendo 1mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aplicação de -0,45V vs. SCE. Curva contínua corresponde ao modelo estocástico (equação II.2.7).

#### IV.5 – Microscopia eletrônica de Varredura e Força Atômica

Estas técnicas foram empregadas com o objetivo de analisar a morfologia e topografia dos filmes de cobre depositados sobre substrato de silício. A fim de se estabelecer uma relação entre a morfologia do filme depositado e os transientes de corrente obtidos, foram efetuados estudos das superfícies dos depósitos por MEV. A rugosidade das amostras pôde ser determinada através de perfis obtidos de micrografias de AFM.

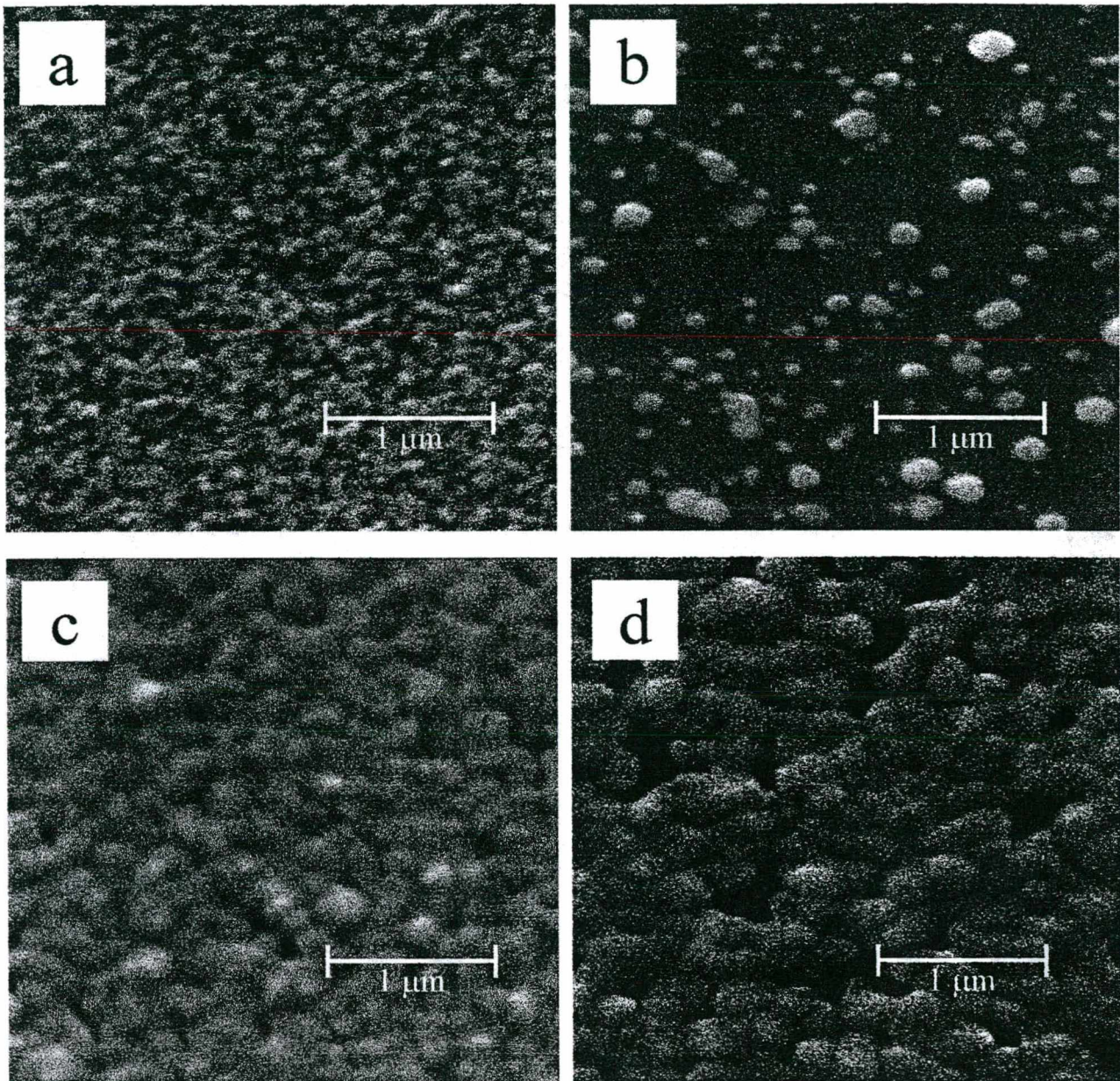
A Figura IV.20.a apresenta a morfologia superficial de uma amostra depositada a partir de uma solução contendo 13mM de CuSO<sub>4</sub> e 500mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> submetida durante 5 segundos a um potencial igual a -0,44V. Como pode ser observado, verifica-se uma alta densidade superficial de grãos, apresentando praticamente o mesmo tamanho, o que está de acordo com o esperado para um processo de nucleação instantânea. Pode-se notar



também que os grãos estão distribuídos homoganeamente na superfície do substrato de Si.

Um comportamento bastante diferente foi observado para o depósito obtido da solução que contém 13mM de  $\text{CuSO}_4$ , 500mM de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 186 mM de HF, para o qual observa-se uma baixa densidade de grãos que se apresentam com diferentes tamanhos e uma disposição consistente com um processo de nucleação progressiva (ver Figura IV.20.b).

Na Figuras IV.20 também são apresentadas as morfologias superficiais de depósitos após 300 segundos de crescimento: c) 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e um potencial de deposição igual a -0,42V e d) 13mM de  $\text{CuSO}_4$ , 500mM de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 186 mM de HF e potencial igual a -0,40V. Estas micrografias sugerem que a superfície seja mais regular e menos rugosa para amostras preparadas sob condições para as quais é verificado o processo de nucleação instantânea, isto é, para a amostra referente à Figura IV.20.c. a qual se apresenta mais uniforme e com menos regiões sem a presença de depósito (regiões escuras).



*Figura IV.20 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura MEV dos depósitos com soluções contendo 13mM  $\text{CuSO}_4$  + 500mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em a)  $-0,44\text{V}$  (5 segundos) e c)  $-0,42\text{V}$  (300 segundos) e 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 186mM  $\text{HF}$  + 500mM  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em b)  $-0,44\text{V}$  (5 segundos) e d)  $-0,40\text{V}$  (300 segundos).*

A fim de se obter a rugosidade dos depósitos de Cu, os filmes obtidos foram analisados por AFM. A Figura IV.21 mostra perfis de superfície para duas amostras que apresentaram: a) nucleação instantânea (eletrólito contendo 13mM  $\text{CuSO}_4$  + 500mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $-0,44\text{V}$  e 120 segundos) e b) nucleação progressiva (eletrólito contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 186mM  $\text{HF}$  + 500mM  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $-0,44\text{V}$  e 30 segundos). Para a Figura IV.21.a,



observa-se uma variação de aproximadamente 110nm nos valores medidos, enquanto que para a Figura IV.21.b a diferença entre o maior e o menor valor é de quase 160nm. Isto demonstra que a amostra que segue o processo de nucleação instantânea apresenta um rugosidade menor, mesmo sendo o tempo de deposição quatro vezes maior do que o utilizado para a o depósito analisado na Figura IV.21.a.

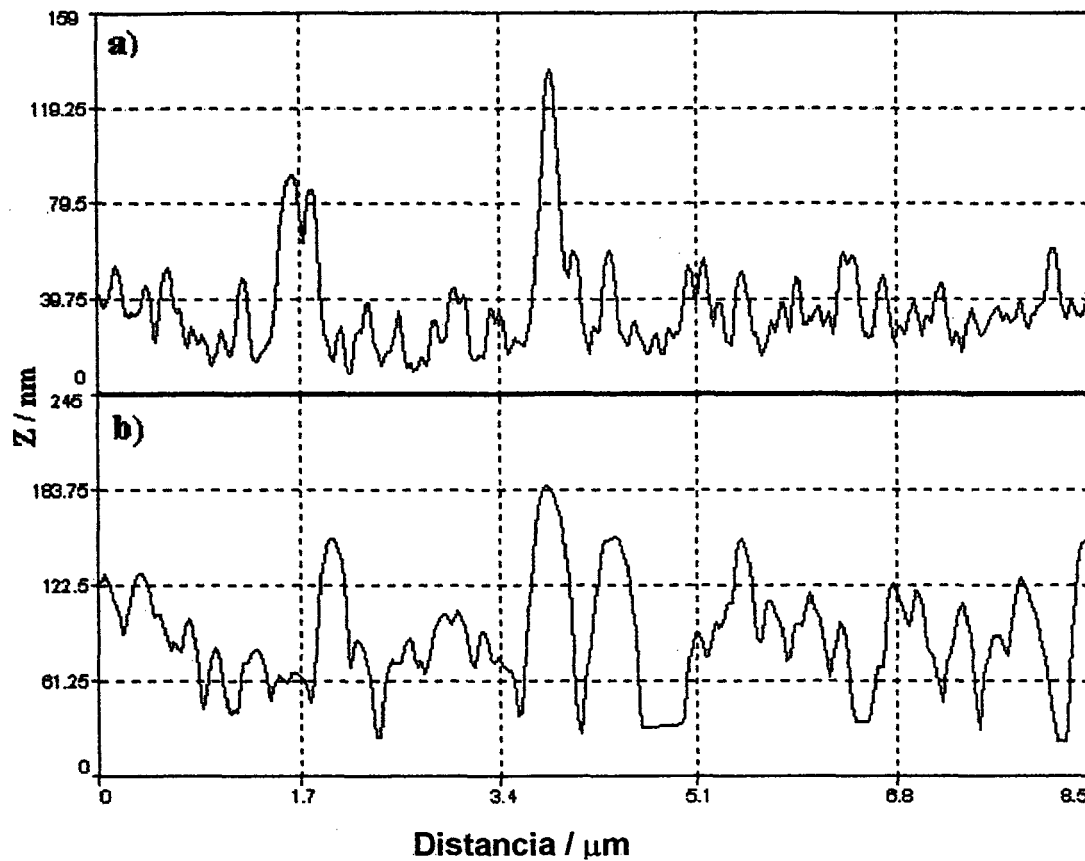


Figura IV.21 Perfis AFM de depósitos obtidos com soluções contendo a) 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em  $-0,44\text{V}$  (120 segundos) e b) 13mM de  $\text{CuSO}_4$  + 186mM HF + 500mM  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em  $-0,44\text{V}$  (30 segundos)

## CAPÍTULO V → CONCLUSÃO

A partir da análise dos voltamogramas cíclicos obtidos das soluções contendo  $\text{CuSO}_4$ , é possível determinar o potencial em que se inicia a redução de íons de cobre (disparo na corrente catódica), ou seja, a partir deste potencial o metal será depositado sobre o eletrodo de silício. As curvas voltamétricas tomam-se importantes a fim de se evitar a utilização de potenciais onde possam se desenvolver outras reações, como a produção de gás hidrogênio, que se manifesta a potenciais muito negativos na solução contendo HF (Figura IV.4). Além disso, a realização de voltamogramas permite detectar a influência da variação da composição do eletrólito sobre a dinâmica dos processos eletroquímicos. Por exemplo, nas Figuras IV.2 e IV.3, pode-se observar que o aumento na concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio) implica na exigência de um potencial maior em módulo para o início do disparo de corrente catódica.

Os voltamogramas cíclicos sempre apresentaram o laço de nucleação. Este laço relaciona-se ao fato de inicialmente ocorrer a reação de redução de íons de cobre sobre a superfície do substrato de silício, exigindo uma maior energia (maior potencial elétrico em módulo) do que aquela necessária em tempos posteriores, quando o processo de redução será efetuado sobre uma superfície que já apresenta depósito de cobre. Por isso, quando já existe um depósito formado pode-se observar corrente elétrica na célula eletroquímica para potenciais menos negativos (menores em módulo) que aquele correspondente ao disparo de corrente catódica.

A análise dos transientes de corrente leva a conclusões relevantes no que se refere aos mecanismos de nucleação que resultaram nos depósitos obtidos a partir dos diversos eletrólitos estudados neste trabalho.

Os transientes de corrente presentes nas Figuras IV.6; IV.8; IV.10; IV.12; IV.14 e IV.16, apresentam um comportamento coerente com a análise dos voltamogramas.

Conforme discutido no final da seção IV.1, o laço de nucleação observado nas curvas de voltametria delimita uma estreita faixa de densidades de corrente  $J_D$ . Espera-se que durante o processo de deposição, a densidade de corrente medida na célula eletroquímica evolua para um valor contido nesta faixa, resultando em um crescimento de filme num regime essencialmente difusivo. Isto foi efetivamente observado nos transientes de corrente, que apresentaram aproximadamente o mesmo valor de densidade de corrente para tempos elevados (maiores que  $30 \cdot t_{\text{máx}}$ ), independente do potencial de deposição.

As curvas de deposição foram tratadas através do modelo de Scharifker e Hills, possibilitando uma interpretação sobre os processos de nucleação, e uma avaliação dos modelos teóricos que os descrevem.

Foi observado uma transição do comportamento de progressivo para instantâneo com o aumento da concentração de íons de cobre para soluções contendo 500mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . As curvas presentes na Figura IV.7, referentes ao eletrólito contendo 1mM  $\text{CuSO}_4$ , sugerem que os filmes cresceram após um processo de nucleação progressivo. As curvas da Figura IV.9 (2mM  $\text{CuSO}_4$ ) apresentam comportamentos intermediários entre progressivo e instantâneo. Por outro lado as curvas das Figuras IV.11 (5mM  $\text{CuSO}_4$ ) e IV.13 (13mM  $\text{CuSO}_4$ ) exibem unicamente um comportamento próximo do esperado para uma nucleação instantânea.

Também foi observado que o aumento do módulo do potencial de deposição resultou em transientes de corrente que passam de um comportamento progressivo para instantâneo em depósitos obtidos a partir das soluções: a) 2mM  $\text{CuSO}_4$  + 500mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) 13mM  $\text{CuSO}_4$  + 500mM  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 186mM HF e c) 13mM  $\text{CuSO}_4$  + 100mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figuras IV.9, IV.15 e IV.17).

Por outro lado, constatou-se que o aumento da concentração do eletrólito de suporte também afeta o mecanismo de nucleação. Para uma solução contendo 13mM de  $\text{CuSO}_4$  e 100mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , são observados transientes com comportamentos

progressivo e instantâneo (Figura IV.13). Quando a concentração de sulfato de sódio foi alterada para 500mM, foram obtidas deposições que se aproximam unicamente do processo de nucleação instantâneo (Figura IV.17).

A partir destes fatos, pode-se inferir que o processo de nucleação é altamente dependente de condições experimentais, tais como composição do eletrólito e potencial de deposição. Com isso, pode-se obter um depósito com determinada característica de acordo com os parâmetros eletroquímicos utilizados.

Foram calculados o coeficiente de difusão e densidade de núcleos (nucleação instantânea) e taxa de nucleação (nucleação progressiva) para as diversas condições de deposição utilizadas, encontrando-se resultados que são consistentes com aqueles apresentados na literatura. Observou-se um aumento na densidade de núcleos, para o caso de deposições que se aproximam do previsto teoricamente para a nucleação instantânea, ou na taxa de nucleação, para aquelas que seguem o comportamento progressivo, diretamente proporcional ao módulo do potencial aplicado durante o crescimento do depósito. Apenas os transientes de corrente referentes a depósitos obtidos a partir do eletrólito contendo HF e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, e que apresentaram comportamento próximo ao esperado para a nucleação instantânea, não seguiram esta tendência, provavelmente como consequência do processo concomitante de evolução de H<sub>2</sub> durante a formação do filme de cobre.

A análise de micrografias MEV de amostras obtidas a partir das soluções contendo a) 13mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e b) 13mM CuSO<sub>4</sub> + 500mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 186mM HF após 5s e com potencial de deposição igual a -0,44V, apresentaram grãos com tamanhos uniformes (nucleação instantânea) e variados (nucleação progressiva), respectivamente, comprovando os resultados previstos pelo modelo Scharifker e Hills.

Para os mesmos eletrólitos, estudos de AFM demonstraram que a rugosidade é menor em amostras obtidas após um processo de nucleação instantâneo, as quais

também possuem uma morfologia superficial mais uniforme, conforme foi observado por MEV.

O modelo estocástico também foi utilizado para simular os dados experimentais. Foi demonstrado que este modelo permite produzir curvas teóricas que reproduzem os dados experimentais com grande precisão para um largo intervalo de pontos e para resultados que não se ajustam aos previstos pelo modelo de Scharifker e Hills.

## Referências Bibliográficas

01. Romankiw L. T. e Palumbo T. A., *Electrodeposition Technology, Theory and practice* ed Roimankiw L. T. and Turner D. R. (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
02. Searson P. C. e Moffat T. P., *Surf. Chem.* 3, 171 (1994).
03. Andricacos P.C., *Interface* 8, 32 (1992).
04. Martins L. F. O. Eletrodeposição de cobre em Silício tipo-n Monocristalino. Dissertação de mestrado. Curso de Pós-Graduação em Física, Outubro (1996).
05. dos Santos Filho S. G.; Pasa A. A.; Hasenack M. , A Mechanism for Electroless Cu Plating onto Si. *Microelectronic Engineering*, 33, 149-155, (1997).
06. dos Santos Filho S. G.; Martins L.F.O. D'Ajello P. C. T.; Pasa A. A. and Hasenack C. M., Electroless and Electro-Plating of Cu on Si. *Microelectronic Engineering*, 33, 59-64, (1997).
07. Martins L. F. O.; dos Santos Filho S. G.; Seligman L.; D'Ajello P. C. T.; Hasenack C. M.; Pasa A. A., Electrochemical Evidence of a Copper-induced Etching of n-type Si in Dilute Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 148, 106-109 (1997).
08. O'Keeffe A. P., Kasyutich O. I., Schwarzacher W., Oliveira L. S. e., Giant Magnetoresistance in Multilayers Electrodeposited on n-Si. *Appl. Phys. Lett.* 73, 1002 (1998).
09. Munford M. L., Eletrodeposição de Filmes de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino, Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC. Maio (1998).
10. Pasa A. A. and Schwarzacher W. Electrodeposition of Thin films and Multilayers on Silicon. *Phys. Stat. Solidi*, 173, 73-84 (1999).
11. Fiori M. A. eletrodeposição de Níquel em silício tipo n Monocristalino. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC. Abril (2000).



12. Sartorelli M. L.; Seligman L.; Munford M. L.; Zanchi O.; Pasa A. A. Estruturas Magnéticas artificiais eletrodepositadas. Submetido para Rev. Bras. De Ens. Física Março (2000).
13. Munford M. L.; Seligman L.; Sartorelli M. L.; Voltolini E; Martins L. F. O.; Schwarzacher W.; Pasa A. A. Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon. Submitted to Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Abril (2000)
14. Seligman L.; Sartorelli M. L.; Kasyutich O. I.; Schwarzacher W. Pasa A. A. Co/Cu spin-valves electrodeposited on Si. Submitted to Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Abril (2000)
15. Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons NeW York. (1980)
16. Gouy G., J. Chim. Phys. 9 457 (1910)
17. Chapman D. L., Philos. Mag. 25 475 (1913)
18. Paunovic M. e Schlesinger M., Fundamentals of electrochemical deposition, (1998).
19. Budevski E. B, Comprehensive treatise of Electrochemistry vol 7 ed B.E. Conway et al p 399 (1983).
20. Staikov G., Budevski E., Hopfner M., Obretenov W., Juttner K. e Lorenz W. J., Surf. Sci. 248 234 (1993).
21. Sonnenfeld R., Appl. Phys. Lett. 49 1172 (1986).
22. Gao X., Hamelin A. e Weaver M. J., Phys Rev. Lett. 67 618 (1991).
23. Manne S., Hansma P. K., Massie J., Elings V. B. e Gewirth A. A. Science 251 183 (1991).
24. Manussen O. M., Hotlos J., Nichols R. J., Kolb D. M. e Behm R. J., Phys. Rev. Lett. 64 2929 (1990).
25. Gerisher H., Physical Chemistry: an Advanced Treatise vol 9A, ed H Eyring (New York: Academic) p 463 (1970).

26. Gerisher H., *Electrochim. Acta*, 35 1677 (1990).
27. Weber H. F., *Wied. Ann* 7 536 (1879).
28. Sand H. J., *Phil. Mag.* 1 45 (1901).
29. Kaischew R., and Mutaftchiew B., *Electrochim. Acta* 10, 643(1965).
30. Toshev S., Milchev A., Popova K., and Markov I., *Acad. Bulg. Sci*, 22, 1413 (1969).
31. Fleishmann M. and Thirsk H. R., *Electrochim. Acta* 2, 22 (1960).
32. Astley D. J., Harrison J. A. and Thirsk H. R., *Trans. Faraday Soc.* 64, 172 (1968).
33. Hills G. J., Schiffrim D. J. and Thompson J., *Electrochim. Acta* 19, 657 (1974)
34. Gunawardena G., Hills G., Montenegro I., e Scharifker B., *J. Elec. Chem* 138 225 (1982).
35. Scharifker B. e Hills G., *Electr. Acta* 28(7) 879 (1993).
36. Fleishmann M and Thirsk H. R. in Delahay P. (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical engineering*, Vol 3, Chapter 3, Interscience, New York, (1963).
37. Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 7 1103 (1939).
38. Astley D. J., Harrison J. A. e Thirsk H.R., *Trans. Faraday Soc.*, 64 19 (1968).
39. D'Ajello P. C. T., Munford M. L., Pasa A. A., *Transient Equations for Multiple Nucleation on Solid Electrodes: a Stochastic Description. Journal of Chemical Physics*, 111, 4667-4672 (1999).
40. Oskam G., Long J. G., Natarajam A e Searson P. C., *J. Phys. D: Appl Phys.* 31, 1927 (1998).
41. Allongue P. and Souteyrand E., *J. Electroanal. Chem.* 269, 361 (1989)
42. Higashi G. S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 56 (7), (657).
43. Morita Y. and Tokumoto H., *Appl. Phys. Lett*, 67 (18), 2554 (1995).
44. Brett C. M. A. and Brett A. M. O., *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. Oxford Science Publications, (1993).
45. Quickenden T. I. and Qingzhong X., *J. Electrochem. Soc.* 143, 1248 (1996).