

Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Física  
Curso de Pós-Graduação em Física

## **Ligas Metálicas de Cu-Ni Eletrodepositadas 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 sob a orientação da Profa. Dra. Maria Luisa Sartorelli.

**Altamiro Quevedo Schervenski**

Florianópolis, 25 setembro de 2000

# **Ligas Metálicas de Cu-Ni Eletrodepositadas em Silício**

Altamiro Quevedo Schervenski

Esta dissertação foi defendida e julgada adequada para a obtenção do título de

## **MESTRE EM FÍSICA**

com especialização em Física Experimental, e considerada aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

---

Raymundo Baptista (Prof.: Dr. – UFSC)  
(Coordenador do Curso de Pós-Graduação)

## **Agradecimentos:**

À profa. Maria Luisa Sartorelli (UFSC) pela orientação, incentivo, e preciosas sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao prof. André Avelino Pasa (UFSC) pela oportunidade de trabalhar no LFFS e várias sugestões.

À profa. Lia Silva de Oliveira (UFSC) e ao colega Emerson Mário Boldo, pelo apoio na realização das medidas de *Difratometria de Raios-X*.

Aos colegas Fábio Bizetto e Rafael Delatorre, por terem participado, com muito afinho, da etapa inicial deste trabalho.

Aos colegas, Maurício Godoy, Fábio Veiga e Carlos Silveira, por dividirem as preocupações particulares e acadêmicas iniciais do curso.

Aos colegas do LFFS ( Laboratório de Filmes Finos e Superfícies) pelo harmonioso local de trabalho, apoio, colaboração e sugestões.

À Coordenadoria de Pós-Graduação em Física pela viabilização formal deste trabalho.

Pela realização e/ou viabilização de medidas de caracterização dos filmes:

- Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC ( *Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV*).
- Laboratório de Implantação Iônica (FSC) da UFRGS ( *Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford- RBS*).

Aos órgãos CAPES, CNPq e PADCT/CNPq (CEMAT), pelo suporte financeiro.

## Abstract

The potentiostatic electrodeposition of Cu-Ni alloys on n-type Si substrates was investigated.

Four electrolytes were tested, composed basically of aqueous solutions of Cu and Ni sulfates, in different concentrations of different additives, organic and inorganic. Depositions were performed after cyclic voltametry and current transients were used to analyse the deposition process.

The deposits were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Rutherford Backscattering and X-ray diffraction.

Alloy composition was dependt on deposition potential, carging from pure Cu up to 90% solid solution of Ni in Cu, for all baths.

However, diluted electrolytes yielded bad quality deposits, with rough and non-metallic surfaces. Beste results were obtained from a concentrated electrolyte boric acid and from an bath based trisodium citrate.

From the later, were obtained homogeneous deposits, 1 micron thick, with low rugosity and high granularity.

## Resumo

A eletrodeposição potencioestática de ligas de Cu-Ni sobre substratos de Si foi analisada.

Quatro eletrólitos foram testados, compostos, basicamente, de soluções aquosas de sulfatos de Cu e de Ni, em diferentes concentrações para diferentes aditivos, orgânicos e inorgânicos. As deposições foram realizadas após estudo de voltametria cíclica e os transientes de corrente foram usados para analisar o processo de deposição.

Os depósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e difração de raios-X.

A composição da liga dependeu do potencial de deposição, variando a solução sólida de Cu puro até 90% de Ni em Cu, para todos os banhos.

Contudo, eletrólitos diluídos fornecem depósitos de má qualidade, com superfícies rugosas e não metálicas. Os melhores resultados foram obtidos de um eletrólito concentrado com ácido bórico e de um banho baseado em citrato de trissódio.

Deste último, foram obtidos depósitos homogêneos, com 1 micron de espessura, baixa rugosidade e alta granulometria.

***Dedico este trabalho, em  
especial, aos meus pais,  
familiares e amigos.***

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introdução .....	1
1.1. Motivação.....	3
1.2. Objetivo.....	3
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica.....	5
CAPÍTULO 3: Aspectos Básicos de Eletrodeposição .....	13
3.1. Eletrodos, Eletrólitos e Reações de Oxi-redução.....	13
3.2. Potenciais de Equilíbrio.....	15
3.2.1. Interface Metal/Eletrólito .....	15
3.2.2. Interface Semicondutor/Eletrólito .....	18
3.2.3. Interface Semicondutor/Metal .....	20
3.3. Dupla Camada .....	23
3.4. Equação de Nernst para o Potencial do Eletrodo de Metal ( $M/M^{z+}$ ) Dependente da Concentração .....	25
3.5. Eletrodos de Referência.....	26
3.5.1. Eletrodo de Hidrogênio .....	26
3.5.2. Eletrodo de Calomelano Saturado .....	28
3.6. Potencial Padrão de Eletrodos.....	30
3.7. Dinâmica do Eletrodo.....	31
3.8. Transporte de Massa .....	34
3.8.1. Difusão.....	35
3.8.2. Convecção .....	37
3.8.3. Eletromigração .....	37
3.8.4. Efeitos do Transporte de Massa .....	38
3.9. Evolução de Hidrogênio na Eletrodeposição de Metais .....	40
3.10. Nucleação e Crescimento .....	42
3.11. Eletrodeposição de Ligas de Cu-Ni.....	44
CAPÍTULO 4: Técnicas de Caracterização Experimental .....	46
4.1. Voltametria.....	46
4.1.1. Voltametria de Varredura Linear .....	46
4.1.2. Voltametria de Varredura Cíclica .....	48
4.2. Técnicas de Eletrodeposição .....	50
4.2.1. Eletrodeposição Potencioestática .....	50
4.2.2. Transiente de Corrente .....	51
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
4.4. Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	55
4.5. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford .....	56
CAPÍTULO 5: Procedimentos Experimentais.....	61
5.1. Substrato.....	61
5.2. Preparação do Substrato .....	61
5.2.1. Limpeza do Substrato .....	62
5.2.2. Formação de Contato Ôhmico .....	62
5.2.3. Montagem do Eletrodo de Trabalho.....	63
5.3. Célula Eletroquímica.....	64
5.4 - Eletrólitos Utilizados.....	66
CAPÍTULO 6: Apresentação dos Resultados .....	67
6.1. Eletrólito Dil1 .....	67

6.2. Eletrólito Dil2.....	74
6.3. Eletrólito Watt.....	81
6.4. Eletrólito Cit.....	87
6.5. Medidas de RBS.....	95
CAPÍTULO 7: Análise dos Resultados.....	98
7.1. Voltamogramas: Análise comparativa.....	98
7.2. Determinação da Espessura dos Filmes por EDS.....	100
7.3. Eficiência dos Eletrólitos.....	102
CAPÍTULO 8: Conclusão.....	105
8.1. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	105
Referências Bibliográficas.....	107

## CAPÍTULO 1: Introdução

A eletrodeposição é um processo utilizado de longa data no revestimento metálico de superfícies, com o objetivo de alterar suas propriedades químicas e mecânicas sem que a estrutura do material seja alterada.

A eletrodeposição também é utilizada no crescimento de filmes finos metálicos [1-2], que se caracterizam por espessuras inferiores a  $1\mu m$ , podendo ser formados por uma única substância, por ligas metálicas [3-4] ou ainda estar na forma de multicamadas metálicas [5-6]. A grande vantagem da eletrodeposição, frente às técnicas usuais de produção de filmes finos (pulverização catódica- “sputtering”, evaporação, deposição química em fase de vapor e epitaxia por feixe molecular), que exigem um investimento financeiro muito alto para sua implantação e manutenção, se deve ao fato de ser uma técnica barata e de fácil implementação, uma vez que as deposições podem ser realizadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica, necessitando de baixas potências ( $\sim 10^{-2} Wcm^{-2}$ ).

Além disso, a eletrodeposição é uma técnica de não equilíbrio. O controle dos diversos parâmetros de deposição, como composição e pH do eletrólito, densidade de corrente, tensão aplicada, espessura do filme e estrutura do substrato, permite variar a morfologia do material depositado, permitindo inclusive a obtenção de estruturas distintas das observadas no equilíbrio térmico. Isso estabelece um campo muito vasto para a experimentação e uma grande flexibilidade na escolha dos sistemas a serem investigados, garantindo, assim, que os recursos aplicados na implantação dessa linha de pesquisa irão gerar resultados durante um longo período de tempo.

Devido aos avanços tecnológicos das indústrias de componentes eletrônicos, visando dispositivos com tamanhos cada vez mais reduzidos,

filmes e multicamadas são, atualmente, utilizados na confecção de componentes eletrônicos para a fabricação de contatos metálicos em dispositivos semicondutores, camadas refletoras em dispositivos optoeletrônicos, sensores térmicos, sensores magnéticos, etc...

A maioria dos filmes finos são eletrodepositados sobre substratos de natureza metálica. Ultimamente, porém, a produção de filmes finos metálicos tem utilizado como substrato materiais semicondutores, particularmente GaAs [7-8] e o silício [9-2]. Em 1998, foi produzida a primeira multicamada metálica, depositada sobre o silício (100) tipo-*n* monocristalino [6].

A eletrodeposição em substratos semicondutores alia as vantagens de um material barato e de alta qualidade, com as inúmeras possibilidades tecnológicas que a junção de materiais metálicos e semicondutores oferece. Por outro lado, a produção de camadas metálicas, pela via eletroquímica e em substratos semicondutores, tem sido uma área pouco explorada, aumentando as possibilidades de obtenção de resultados originais e interessantes, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto de aplicação.

A facilidade de implementação e a possibilidade de desenvolvimento de dispositivos abrem a possibilidade de uma futura interação com a indústria, através do desenvolvimento de tecnologias baratas e de interesse tecnológico e sua posterior adaptação e transferência para a escala industrial.

Na produção de filmes finos, a eletrodeposição pode ser realizada com o uso de três métodos distintos: potencioestático, galvanostático e pulsado. Neste trabalho, para produzir a liga de Cu-Ni (Constantan) eletrodepositada sobre o substrato de silício (100) tipo-*n* monocristalino, foi usado o método potencioestático, que se caracteriza por manter fixo o potencial aplicado à célula eletroquímica. Para caracterizá-los, foram usadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscope*), análise por Energia Dispersiva de Raios-X, Difração de raios-X (*X-Ray Diffraction*) e espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering*).

## 1.1. Motivação

A motivação para este trabalho surgiu no âmbito de uma colaboração entre o Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), o Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais (LMPT) e o (USP) que visa a produção de bicamadas finas de constantan e cobre, homogêneas e compactas, da ordem de  $0,5\ \mu\text{m}$ , para a confecção de sensores de fluxo de calor planos de alta sensibilidade. Tal colaboração resultou na aprovação de um projeto PADCT/CNPq ( Proc.nº 62.0090/97-9- CEMAT ) que permitiu uma sensível melhora na infraestrutura dos laboratórios envolvidos.

## 1.2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho consistiu na determinação de parâmetros de deposição favoráveis que permitissem a eletrodeposição da liga metálica constantan ( 47 % Ni em Cu) diretamente sobre silício a partir de um único eletrólito. Para isso foram testados diferentes banhos eletrolíticos no regime de deposição potencioestática. Para cada um dos banhos a voltagem de deposição foi variada sistematicamente. Os depósitos resultantes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).

Este trabalho divide-se em oito capítulos.

Após a breve introdução ao tema do Capítulo 1, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a eletrodeposição de metais a partir de eletrólitos contendo aditivos orgânicos e inorgânicos.

O Capítulo 3 apresenta os aspectos básicos de eletroquímica necessários ao entendimento dos resultados do trabalho.

O Capítulo 4 introduz as técnicas de caracterização utilizadas, tais como a técnica de voltametria de varredura cíclica, que permite determinar parâmetros favoráveis à deposição de ligas de Cu-Ni a partir de um único

eletrólito; técnicas de caracterização da morfologia dos filmes obtidos e a técnica de análise por energia dispersiva, que determina a composição química

dos elementos, obtida por microsonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

O Capítulo 5 apresenta os procedimentos experimentais, que compreendem o preparo do substrato para a deposição, os eletrólitos utilizados e o aparato experimental (cuba eletroquímica) utilizado para a eletrodeposição de filmes finos.

Os resultados experimentais serão apresentados no Capítulo 6, enquanto que os resultados mais significativos serão analisados no Capítulo 7.

Finalmente, o último capítulo traz conclusões do trabalho, além de indicar sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica**

O processo de eletrodeposição, utilizado de longa data, tem sua origem que se confunde com a da própria eletroquímica.

A origem da eletrodeposição dos depósitos é de natureza elétrica, que pode ser controlada a partir de uma fonte de tensão/corrente elétrica, e também de natureza química, que depende de fatores que podem afetar a transferência de elétrons tais como: o pH, a concentração de espécies a serem depositadas, os complexos formados com outras espécies no eletrólito e agentes tampões. Destes fatores, juntamente com a fonte de tensão/corrente, depende o crescimento do depósito.

As soluções que são utilizadas na eletrodeposição de metais podem conter aditivos orgânicos ou inorgânicos. Visando obter depósitos de boa qualidade, durante vários anos vêm sendo investigados eletrólitos e parâmetros favoráveis à eletrodeposição de filmes com espessuras que podem variar desde poucos angstroms a alguns micrômetros.

Filmes de ligas de Cu-Ni são caracterizados por apresentarem uma alta resistência à corrosão, uma boa maleabilidade e ductibilidade, quando comparadas a um único metal correspondente. Devido a isto, são largamente empregadas em instalações marinhas, recipientes químicos, moedas e substratos para laminação de metais preciosos, e mais recentemente aumentou bastante o interesse pela eletrodeposição de ligas e multicamadas de Cu-Ni, devido a estes materiais possuírem satisfatórias propriedades catalíticas químicas, mecânicas, elétricas, etc...

Para este fim, os eletrólitos citrato têm se mostrado os mais promissores ao longo dos anos por funcionar como um polidor e agente tampão eliminando a necessidade de outros aditivos no banho.

Há registros que datam anterior a 1912, quando foram eletrodepositadas, por Bruni e Amadori, ligas de Cu-Ni a partir de um banho amoniacal.

Em 1982, foi investigado os efeitos da acidez do eletrólito na eletrodeposição de níquel, a partir de um eletrólito contendo citrato [10]. Foram investigados eletrólitos contendo cloreto de níquel, ácido cítrico e o ácido bórico. Num eletrólito, cuja concentração de citrato era o dobro da concentração de níquel, foi observado que o níquel era reduzido sobre o cátodo somente com  $\text{pH} < 1$ . À medida que a concentração de citrato era diminuída, a redução de complexos níquel ocorria em elevados valores de pH. Já no eletrólito contendo ácido bórico, foi observado que a redução de níquel é menor do que a redução de complexos de níquel a partir de eletrólitos citrato, para um mesmo valor de pH.

Após a investigação destes eletrólitos, verificou-se que, com o aumento do pH das soluções citrato e também da concentração de íons citrato, a redução de complexos níquel é deslocado para valores de potenciais mais negativos, no que resulta em eletrólitos citrato altamente ácidos ( $\text{pH} \leq 1$ ), que podem ser usados para a produção de coberturas brilhantes de níquel.

Visando codepositar níquel e cobre, em 1985, é realizado um trabalho utilizando eletrólitos citrato [11], devido ao aditivo orgânico citrato permitir uma aproximação dos potenciais de redução do cobre e do níquel via complexação. Com a formação de complexos envolvendo os íons cobre e níquel, ocorre a redução em potenciais com valores mais negativos e, como consequência, surge a evolução de hidrogênio.

A adição de sulfato de níquel à solução que continha apenas sulfato de cobre e citrato, faz com que ocorra um deslocamento no potencial de redução dos íons cobre para valores mais próximos do potencial de redução normal do cobre, devido ao sulfato de níquel atuar como um agente descomplexante de íons cobre. Os depósitos obtidos, cujas espessuras foram da ordem de  $10 \mu\text{m}$ , com composição 30% de cobre, não apresentaram rachaduras e mostraram-se resistentes à corrosão quando colocados em solução NaCl.

Ainda em 1985, outro trabalho foi realizado visando conhecer a cinética

de eletrodeposição de cobre usando também eletrólitos citrato [12].

Os eletrólitos investigados eram compostos por sulfato de cobre e os aditivos orgânicos citrato de trissódio e citrato de amônia. No eletrólito contendo sulfato de cobre e citrato de trissódio, ao aumentar a concentração de citrato houve as seguintes alterações: diminuição na redução de cobre, devido a formação de complexos envolvendo o cobre; deslocamento do potencial de redução das espécies complexadas para valores mais negativos e, também, a ocorrência de um excesso de íons complexados adsorvidos livres na interface do substrato inibindo a redução de espécies complexadas. Porém, no eletrólito contendo citrato de amônia, onde o pH variou desde 9,5 a 10,5, a redução do complexo de cobre ocorreu em duas etapas, por intermédio do Cu(I) capaz de difundir para o volume da solução.

Em 1988, é realizado um trabalho semelhante ao de 1985, que investigou a codeposição de cobre e níquel a partir de eletrólitos citrato. Neste mais recente [13], foram investigados eletrólitos contendo Cu-Ni e eletrólitos contendo apenas uma única espécie, sendo os depósitos obtidos com eletrodos em estado estacionário e rotatório. Foi observado que a codeposição de ligas de Cu-Ni ocorre justamente na região do potencial de eletrodo que varia de  $-1,0$  a  $-1,2$  V vs. SCE. Nesta região de potencial foi possível depositar uma grande variedade de composições de ligas ( 0 - 50% níquel), cujos depósitos obtidos são homogêneos e regulares. Assim, devido a deposição do cobre ocorrer limitada pelo transporte de massa, a composição da liga depende muito da rotação do eletrodo, da composição do banho e do potencial de deposição.

Após vários estudos realizados envolvendo a deposição de íons cobre e níquel a partir de eletrólitos citrato, em 1994, é desenvolvido um modelo matemático para descrever a cinética e processos de transporte de massa, os quais governam a codeposição de ligas de Cu-Ni, quando a concentração de citrato for maior do que a concentração de íons metálicos [14]. Este modelo, que leva em conta a deposição de espécies complexadas e não-complexadas, está baseado no transporte por difusão convectiva e cinéticas de reações de Butler-Volmer.

Através dele é possível prever corretamente o comportamento da redução, da eficiência da corrente e da composição da liga de Cu-Ni como uma função do potencial aplicado, da concentração do eletrólito citrato e da rotação do eletrodo. Foi observado experimentalmente que aumentando a concentração de citrato no eletrólito resulta numa redução da taxa de reação eletroquímica, que é explicado pelas interações que ocorrem entre espécies complexadas e não-complexadas.

Utilizando um banho tetraborato-pirofosfato para eletrodepositar ligas de Cu-Ni, em 1995, é realizado um trabalho que visa determinar condições favoráveis para se obter estas ligas [15]. Neste banho, os íons pirofosfato facilitaram a codeposição do cobre e do níquel, enquanto que, os íons tetraborato impediram a formação de compostos insolúveis no que resultou em depósitos de aparência brilhosa e granularidade fina.

A adição de íons tetraborato se mostrou eficaz em manter constantes a eficiência para a deposição de níquel e também a quantidade de níquel até o pH 9,5 devido a ação tampão de íons tetraborato. Foi observado também que os íons tetraborato foram úteis para a obtenção de ligas Cu-Ni mais ricas em níquel, enquanto que o excesso de íons pirofosfato inibiu a deposição do níquel, visto que o efeito sobre a deposição do cobre foi menor que o efeito sobre a deposição do níquel.

Em 1996, ligas de Cu-Ni foram eletrodepositadas usando o método pulsado a partir de eletrólito sulfamato contendo sulfamato de níquel, sulfato de cobre, sulfato de sódio e ácido bórico [16]. Neste método, ocorre um deslocamento da reação durante um tempo limitado que envolve a dissolução da espécie metálica menos nobre e a deposição da espécie mais nobre. Além de obter a liga a partir do eletrólito sulfamato, este estudo teve como objetivo comparar com o eletrólito citrato o deslocamento da reação. Com os resultados, foi possível verificar que: o deslocamento ocorrido na reação durante um tempo limitado foi o mesmo previsto em soluções citrato; o deslocamento ocorrido na reação, em eletrólitos sulfamato, é controlado pelo transporte de massa até pulsos com tempos mais longos do que em eletrólitos citrato.

Os depósitos com espessuras  $1\mu\text{m}$  apresentaram a concentração de cobre obtidos em pulsos com tempo curto tal qual o previsto teoricamente onde a reação é controlada pelo transporte de massa. Para depósitos mais espessos, a concentração de cobre foi mantida porque conduz a uma instabilidade no crescimento que leva a um aumento na rugosidade superficial e, como consequência, um aumento na taxa do transporte de massa dos íons Cu.

Ainda em 1996, é realizado um trabalho para determinar um aditivo tampão mais adequado que permita manter constante o pH da solução durante a deposição de níquel [17]. O níquel é empregado, geralmente, em coberturas decorativas, para-choques de carros, etc...

Devido ao pH da solução se elevar, ocorre a evolução de hidrogênio na camada de solução em regiões próximas ao cátodo que compromete a qualidade do depósito, sendo, então, necessário o uso de um aditivo tampão. Os aditivos investigados foram o acetato de sódio, o citrato de trissódio, o tartrato de potássio-sódio e o ácido bórico.

Dentre os aditivos investigados, o acetato de sódio foi o mais eficiente, superando o ácido bórico, ao passo que o citrato de trissódio foi o aditivo que apresentou o menor efeito tampão.

Em 1997, foi analisada a microestrutura de multicamadas de Cu-Ni eletrodepositadas a partir de eletrólito citrato [18]. A partir de um único eletrólito, as multicamadas foram produzidas através da modulação da densidade de corrente entre um alto valor correspondendo a codeposição de Cu-Ni e um baixo valor correspondendo a deposição de Cu puro. As multicamadas apresentaram estrutura com grãos colunares grandes orientados ao longo da direção [110] quando a densidade de corrente de deposição do Cu foi bem abaixo da densidade de corrente limite. Já na densidade de corrente de deposição do Cu junto à densidade de corrente limite a multicamada é formada de pequenos grãos equiaxiais não exibindo uma direção preferencial. Subcamadas planas também foram observadas, mas neste caso o crescimento de nódulos conduziu a grandes irregularidades estruturais.

Embora um grande número de trabalhos envolvendo a eletrodeposição de ligas Cu-Ni tenham sido publicados, a procura por materiais especiais leva a um aumento no interesse por sistemas ternários utilizando a liga Cu-Ni. Neste estudo, realizado em 1995, foi utilizado eletrólitos contendo citrato de amônia para obter a liga ternária Ni-Cu-Mo [19], devido a formação de agentes complexantes, que aproxima os diferentes valores de potenciais de redução, favorecendo, assim, a redução concomitante dos íons níquel, cobre e molibdênio. Foi observado que ocorre uma redução do coeficiente de difusão do cobre em transição desde uma descarga separada do cobre, num pH = 7, até uma codescarga de níquel e molibdênio, que pode estar associada com a formação de um complexo heteronuclear inerte, de concentração considerável, onde predominam as espécies cobre, numa escala de pH = 7,2 - 8,5.

A concentração de complexos Cu-Ni heteronuclear depende da concentração de níquel, de cobre e de citrato. Ao aumentar a quantidade de níquel, reduz a quantidade de cobre no complexo heteronuclear inerte. Portanto, em valores de pH = 7,8, ocorre uma maior quantidade de molibdênio na liga Ni-Cu-Mo, que também pode estar associado com a formação de um complexo misto de Cu-Ni.

Após vários estudos realizados com o objetivo de determinar um eletrólito para eletrodepositar ligas e multicamadas de Cu-Ni, os eletrólitos citrato se mostraram os mais adequados. Além dos vários benefícios exibidos pelo citrato, ocorre que alguns banhos são estáveis, enquanto que a maioria deles precipitam após alguns poucos dias. Devido a isto, em 1998, é investigado em que condições experimentais envolvendo o pH ocorrem as reações de precipitação e para que valores de pH é possível inibi-las ou interrompê-las [20]. Para isto foram testados dois eletrólitos contendo citrato de trissódio e os sulfatos de cobre e de níquel. Em pH = 4, o eletrólito é instável devido a formação de um complexo citrato insolúvel, ao passo que aumentando o pH para 6, a solução fica estável por várias semanas. Deste estudo, a partir da modificação do pH, foi possível obter, de eletrólitos estáveis e instáveis, ligas de Cu-Ni com eficiência de corrente, composição e morfologia comparáveis a ambos, indicando que a estabilização do banho não afeta a qualidade dos depósitos.

A eletrodeposição de níquel tem sido estudada por muitos autores usando diferentes banhos. Para este fim, muitos banhos foram formulados a partir do banhos Watts contendo vários tipos de aditivos com o objetivo de tornar os depósitos mais brilhantes. Em 1999, o níquel foi eletrodepositado a partir de eletrólitos citrato [21].

Foram investigados eletrólitos com três tipos de composições e diferentes concentrações: apenas sulfato de níquel; sulfato de níquel e citrato de trissódio e sulfato de níquel, citrato de trissódio e ácido cítrico. Foi observado que, nos eletrólitos contendo apenas sulfato de níquel e citrato de trissódio, a redução de níquel complexado ocorre em valores de potencial mais negativo do que nos eletrólitos contendo apenas sulfato de níquel. Já no eletrólito contendo sulfato de níquel, citrato de trissódio e ácido cítrico, a redução ocorreu em valores de potenciais menos negativos do que os ocorridos no eletrólito contendo sulfato de níquel e citrato de trissódio. O potencial de redução do níquel depende também do pH. Neste estudo, as soluções contendo as mesmas concentrações de sulfato de níquel, citrato de trissódio e ácido cítrico, tiveram o pH ajustado pela adição de hidróxido de sódio. A adição de hidróxido de sódio fez com que houvesse um aumento no pH das soluções e um deslocamento do potencial de redução do níquel para valores mais negativos. A partir das soluções contendo sulfato de níquel e citrato de trissódio, foram obtidos depósitos com um alto valor de microdureza.

A codeposição de metais utilizando eletrólitos citrato foi investigada em 1985, onde foram codepositados o cobre e o níquel. Recentemente, em 2000, foi realizada a codeposição de estanho e cobalto a partir de eletrólitos citrato [22]. Neste trabalho foram investigados eletrólitos contendo citrato de trissódio e sulfatos de estanho, cobalto e sódio. Através de um modelo de transporte de massa, alguns problemas presentes na cinética da codeposição de Sn e Co são resolvidos. Uma estimativa do volume de concentração de espécies indica que num ligante o grau de complexação de cobalto é muito maior que o grau de complexação do estanho numa solução levemente ácida.

Esta estimativa permite escolher concentrações para soluções onde os potenciais de equilíbrio do estanho e do cobalto sejam próximos.

Assim, através deste modelo, é possível fazer uma redistribuição de espécies na superfície do eletrodo, o que permite explicar as principais regularidades da codeposição de Sn e do Co obtida por meio de ligantes.

Ainda neste ano, foram eletrodepositadas ligas de Cu-Ni e multicamadas Cu-Ni/Cu a partir de eletrólitos citrato. As eletrodeposições foram realizadas pelo método pulsado [23]. Foram utilizados eletrólitos contendo citrato, cloreto de sódio e os sulfatos de níquel e cobre. Através dos depósitos obtidos, foi possível medir as características magnetoresistivas para a maioria das multicamadas, e observar também uma evolução sistemática das características magnetoresistivas como função das espessuras das camadas ferromagnéticas e não-magnéticas.

## CAPÍTULO 3: Aspectos Básicos de Eletrodeposição

### 3.1. Eletrodos, Eletrólitos e Reações de Oxi-redução

A eletroquímica estuda os fenômenos químicos associados a uma separação de carga. Frequentemente essa separação de carga conduz à transferência de carga, que pode ocorrer homoganeamente em solução, ou heterogeneamente na interface entre duas fases químicas.

A eletroquímica se ocupa em particular das reações de oxi-redução, representadas pela expressão:



onde

$O$  : substância oxidada;

$R$  : substância reduzida.

As reações heterogêneas são formadas por duas semi-reações que ocorrem em interfaces eletrodo/eletrólito separadas espacialmente: uma semi-reação de oxidação (3.2) na qual a substância aumenta seu número de oxidação devido à perda de elétrons, e uma semi-reação de redução (3.3) onde a substância diminui seu número de oxidação ao receber elétrons, tornando-se mais negativa.



O eletrólito se constitui numa solução líquida (ou sólida), onde o transporte de cargas se dá pelo movimento de íons. A outra fase da interface,

por outro lado, é, um eletrodo sólido, que pode ser metálico ou semicondutor, onde o transporte de cargas ocorre pelo movimento de elétrons.

Na interface entre um eletrodo e o eletrólito estabelece-se uma diferença de potencial elétrico, característico daquela interface em particular, a qual irá determinar o sentido e a velocidade da reação eletroquímica. Esta diferença de potencial não pode ser medida diretamente, uma vez que medidas de potencial requerem dois terminais metálicos (eletrodos). Assim, a fim de medir a diferença de potencial de uma interface, necessita-se contactá-la a uma segunda interface eletrólito/eletrodo, formando assim uma célula eletroquímica.

Neste trabalho estaremos interessados na eletrodeposição de ligas metálicas, o que envolve unicamente as semi-reações de redução de íons metálicos em solução aquosa ocorrendo na interface entre o eletrólito e um eletrodo sólido semicondutor. A redução do íon metálico  $M^{z+}$  é representada pela equação:



onde  $M_{\text{rede}}$  : átomos incorporados à rede metálica.

Embora a reação de redução possa ocorrer autocataliticamente, isto é, sem a presença de uma fonte externa de corrente (*electroless plating*), trataremos somente de reações de eletrodeposição onde os  $z$  elétrons são fornecidos por uma fonte externa de corrente.

### 3.2. Potenciais de Equilíbrio

#### 3.2.1. Interface Metal/Eletrólito

A estrutura eletrônica de um metal é usualmente descrita pelo modelo denominado “gás de elétrons”, em que os elétrons de condução estão livres para se moverem através de toda a faixa sólida onde os cátions estão rigidamente agrupados.

Energeticamente, os elétrons formam bandas nas quais um contínuo de níveis de energia são disponíveis. Estes níveis são ocupados até um máximo de energia conhecido como o nível de Fermi. Por outro lado, os elétrons da fase iônica são localizados, ocupando níveis discretos de energia (Fig.3.1).

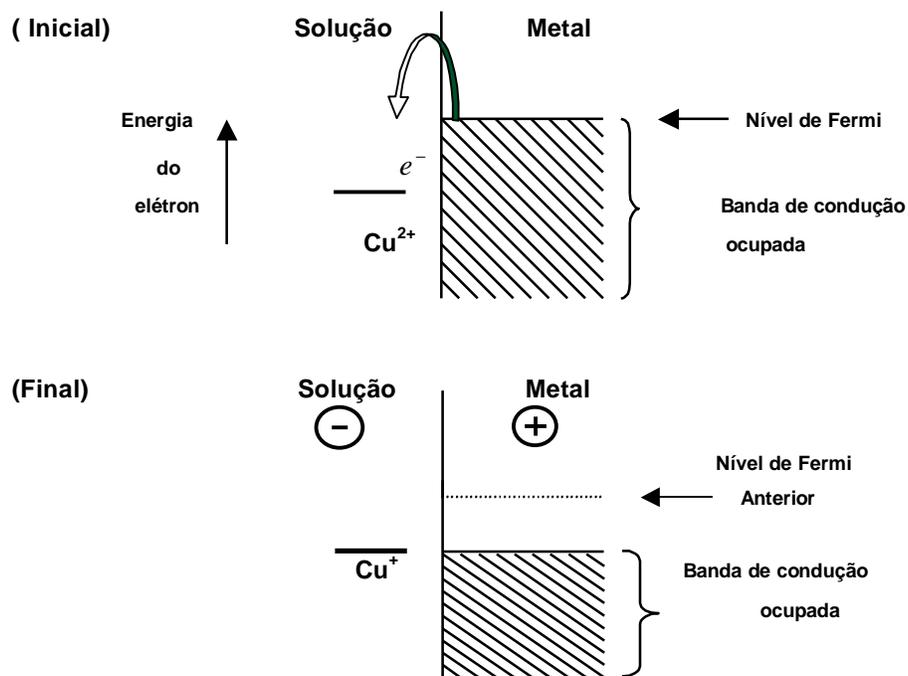


Figura 3.1. Representação esquemática dos níveis de energia de elétrons dos íons na solução e numa barra de metal imersa nesta solução.

No instante em que um eletrodo metálico é imerso numa solução iônica, surge uma diferença de energia entre as duas fases causada pela diferença entre o nível de Fermi do eletrodo e o nível ocupado mais alto do íon. Se o nível de Fermi do eletrodo for mais alto, haverá transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito. À medida em que a transferência de elétrons se processa, o metal vai se tornando positivamente carregado em relação ao eletrólito, de forma que seu nível de Fermi diminui. Ao mesmo tempo, o ingresso de elétrons nos orbitais dos íons faz com que a energia desses níveis aumente. No equilíbrio, o nível de Fermi do metal se iguala ao nível mais alto dos íons em solução.

No entanto, a diferença de cargas que surge entre o eletrodo e o eletrólito, causada pela transferência de cargas, gera uma diferença de potencial entre as duas fases, o chamado potencial de equilíbrio ou espontâneo.

A diferença de potencial  $\varepsilon$  medida numa célula eletroquímica é constituída de quatro contribuições referentes a quatro interfaces: duas interfaces metal/solução e duas interfaces metal/metal. A diferença de potencial  $\varepsilon$  pode ser determinada a partir da figura 3.2, computando-se as contribuições de cada interface no sentido horário, a partir do eletrodo do lado direito:

$$\varepsilon = \Delta\phi(Pt, M) + \Delta\phi(M, S) + \Delta\phi(S, M') + \Delta\phi(M', Pt). \quad (3.5)$$

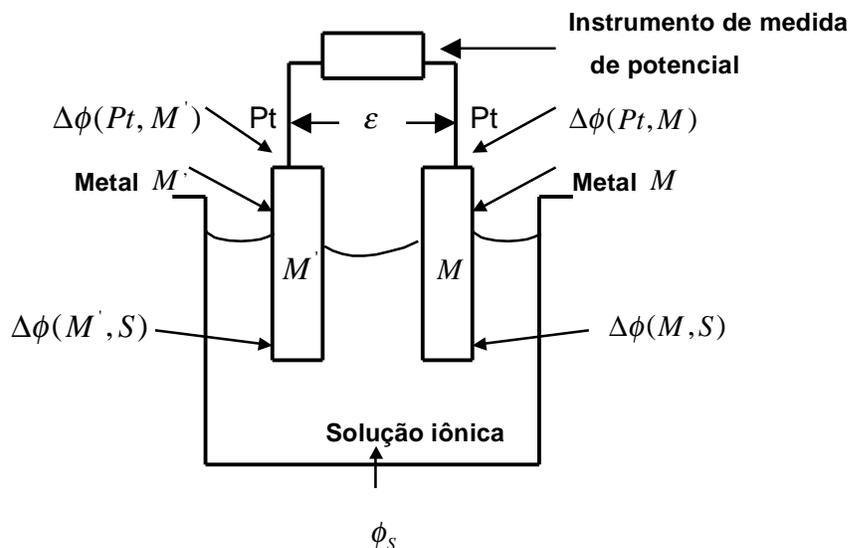
Visto que  $\Delta\phi(S, M') = -\Delta\phi(M', S)$  e  $\Delta\phi(M', Pt) = -\Delta\phi(Pt, M')$ , a equação anterior pode ser escrita como a diferença entre os potenciais de dois eletrodos:

$$\varepsilon = \{\Delta\phi(Pt, M) + \Delta\phi(M, S)\} - \{\Delta\phi(M', S) + \Delta\phi(Pt, M')\} \quad (3.6)$$

ou

$$\varepsilon = E_{dir} - E_{esq}, \quad (3.7)$$

onde o potencial do eletrodo do lado direito é  $E_{dir} = \Delta\phi(Pt, M) + \Delta\phi(M, S)$  e o potencial do eletrodo do lado esquerdo é  $E_{esq} = \Delta\phi(Pt, M') + \Delta\phi(M', S)$ .



**Figura 3.2.** A diferença de potencial  $\varepsilon$ , através da célula eletroquímica é a diferença entre o potencial do eletrodo do lado direito,  $E_{dir}$ , e o potencial do eletrodo do lado esquerdo,  $E_{esq}$ .

Se o eletrodo da esquerda é um eletrodo de referência (ver seção 3.5), cujo potencial permanece sempre constante, e adotando-se uma escala relativa de potencial onde  $E_{esq} = 0$ , o potencial do eletrodo  $E_{dir}$  fica igual à voltagem  $\varepsilon$  medida na célula:

$$\varepsilon = E_{dir} = \Delta\phi(Pt, M) + \Delta\phi(M, S). \quad (3.8)$$

O termo  $\Delta\phi(Pt, M)$  é um termo constante que aparece em todas as medições e que mede o potencial de contato entre dois metais dissimilares. Como estamos interessados somente em variações de potencial, este termo não afetará as medidas.

### 3.2.2. Interface Semicondutor/Eletrólito

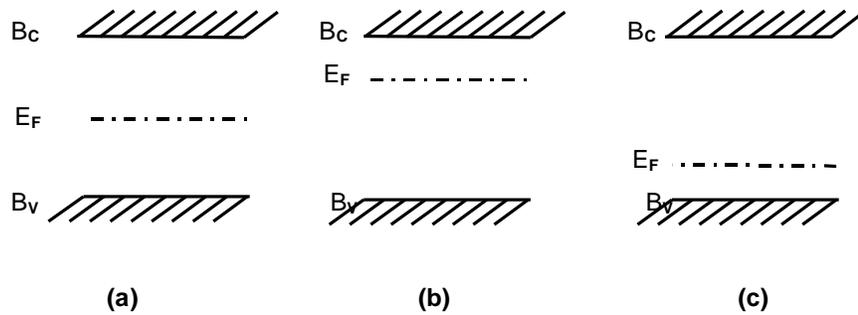
Semicondutores são materiais que possuem níveis de energia na forma de bandas de valência e de condução, as quais estão separadas por um *gap* de energia.

Para haver condução, é necessário que alguns elétrons da banda de valência sejam excitados para dentro da banda de condução por meio de uma excitação térmica ou fotoquímica. Devido à excitação, uma vacância (um buraco) é deixada na banda de valência. Os buracos comportam-se como se fossem elétrons com carga positiva.

Elétrons e buracos são conhecidos, num semicondutor, como portadores de cargas. Existem dois tipos de portadores de cargas: os portadores majoritários, que predominam num material ou numa região e os portadores minoritários, que estão presentes no material em baixas concentrações. De acordo com o tipo de portadores de cargas, os semicondutores são classificados como semicondutores intrínsecos e semicondutores extrínsecos [24].

Um semicondutor intrínseco é aquele onde a concentração de portadores de cargas é uma característica do próprio material, e cada elétron, ao saltar da banda de valência para a banda de condução, deixa um buraco na banda de valência (Fig.3.3a). Por isso, os portadores de cargas estão igualmente divididos entre elétrons e buracos. Já nos semicondutores extrínsecos, denominados semicondutores dopados, a condução depende da concentração e do tipo de impurezas, que são colocados propositalmente no cristal. Através da dopagem, é possível fazer com que o número de elétrons seja maior que o de buracos, ou vice-versa.

Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados de tipo-n (Fig. 3.3b), enquanto que os de maior concentração de buracos são do tipo-p (Fig.3.3c).

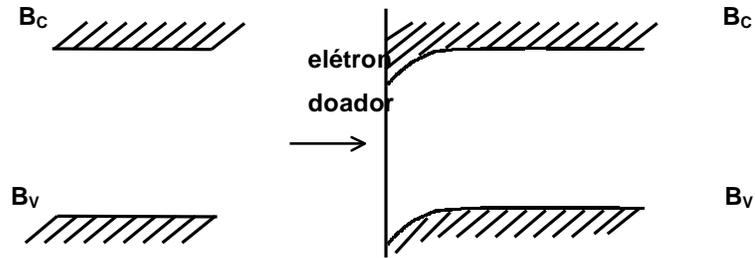


**Figura 3.3. Representação esquemática das bandas de valência e condução para semicondutores: intrínseco (a); extrínseco tipo-n (b) e extrínseco tipo-p (c).**

Quando um semiconductor sólido é colocado em contato com uma solução ocorre uma transferência de cargas entre a fase sólida e as espécies na solução até que os potenciais eletroquímicos das duas fases se tornem iguais. Quando o equilíbrio é estabelecido, o semiconductor terá recebido uma carga líquida positiva ou negativa.

Essas cargas distribuem-se numa região próxima à superfície do sólido e causam um campo elétrico no semiconductor. Essa região é conhecida como uma camada de carga espacial e tem uma espessura típica que varia entre 2 e 500 *nm*, dependendo da condutividade do sólido.

A fim de descrever a distribuição de carga no interior do semiconductor, as bandas semiconductoras são consideradas como curvadas. Isso implica em excesso de carga negativa na superfície se as bandas estão curvadas para baixo, ou um excesso de buracos positivos na superfície, se sua curvatura está para cima. A figura 3.4 mostra o efeito de encurvamento das bandas para um semiconductor intrínseco induzido por um par *redox* (sofrendo transferência de carga). Se o semiconductor é controlado por um potenciostato, que aplica um potencial que pode mudar a energia das bandas de valência e de condução no interior desse semiconductor, o encurvamento da banda dentro do sólido pode ser mudado e portadores de cargas são criados ou removidos dele. Dessa forma, o espaço da camada de carga espacial permite que ocorra a eletrólise na interface sólido/líquido.



**Figura 3.4. Representação do efeito de encurvamento de bandas num semicondutor intrínseco.**

Para um semicondutor tipo-n, a aplicação de um potencial negativo estimulará o surgimento (acumulação) de portadores de carga na superfície do eletrodo favorecendo a redução de espécies. Ao contrário, a aplicação de um potencial positivo removerá portadores de carga e processos oxidantes serão favorecidos.

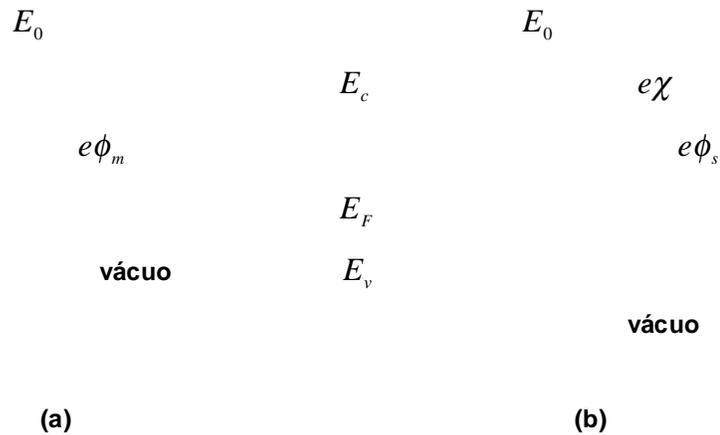
Em semicondutores tipo-p, potenciais negativos removerão a camada de carga espacial de portadores de carga (buracos), enquanto que potenciais positivos levarão à sua acumulação.

### 3.2.3. Interface Semicondutor/Metal

Uma interface formada por dois materiais intrinsecamente dissimilares é chamada uma heterojunção. Essa interface pode ser constituída, por exemplo, por um metal e um semicondutor do tipo-n. As características deste tipo de interface são geralmente explicadas através de diagramas de bandas de energias, que evidenciam os fenômenos de transporte que ocorrem nessas interfaces [25].

Quando os materiais, metal e semicondutor, são colocados em contato, forma-se uma junção semelhante a junção p-n, que se caracteriza por ser retificadora de corrente. A presença de uma barreira de potencial na interface é a responsável pelo sentido preferencial dos portadores de cargas nestas junções.





**Figura 3.5. Representa\u00e7\u00e3o das fun\u00e7\u00f5es trabalho nos diagramas de energia de um metal (a) e de um semicondutor (b) separados.**

Numa heterojun\u00e7\u00e3o, formada pelo contato direto entre um metal e um semicondutor, ocorre a transfer\u00eancia de cargas de um lado para o outro, de modo a igualar os dois n\u00edveis de Fermi. A transfer\u00eancia cria camadas de cargas nos dois lados da jun\u00e7\u00e3o resultando numa barreira de potencial, denominada barreira Schottky.

Na jun\u00e7\u00e3o de um metal com fun\u00e7\u00e3o trabalho  $e\phi_m$  e um semicondutor tipo-n com afinidade eletr\u00f4nica  $\chi$  (Fig.3.5a e b), a altura da barreira  $e\phi_B$  que um el\u00e9tron deve vencer para passar do metal para o semicondutor \u00e9  $e\phi_B = e(\phi_m - \chi)$ . Na figura 3.6 \u00e9 mostrado um diagrama de energia do contato metal/semicondutor tipo-n. A altura de barreira  $e\phi_B$  depende exclusivamente das propriedades dos materiais envolvidos, enquanto que a altura da barreira  $eV_0$  para el\u00e9trons do semicondutor para o metal varia de acordo com o potencial externo aplicado.

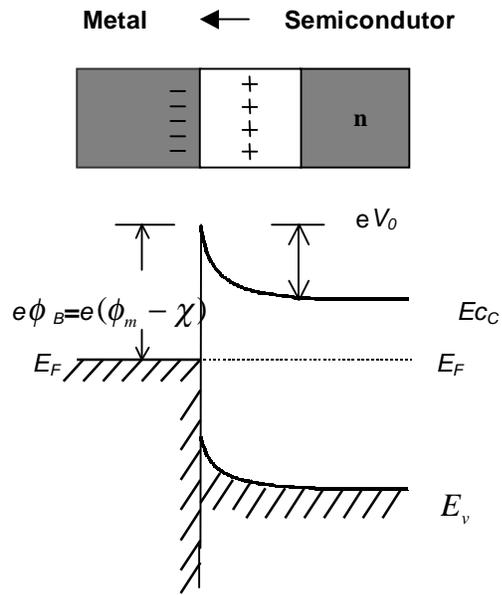


Figura 3.6. Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor em equilíbrio.

### 3.3. Dupla Camada

Quando é aplicado um potencial elétrico externo entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo surge, na superfície do eletrodo de trabalho, um excesso de cargas positivas ou negativas, que dependem desse potencial aplicado. Essas cargas farão com que os íons de cargas opostas contidas na solução sejam atraídos até a superfície do eletrodo, formando, então, uma outra camada elétrica.

Em 1853, Helmholtz descreve pela primeira vez um modelo teórico para essa interface, sendo mais tarde aperfeiçoado por Gouy (1910) e Chapman (1913). Segundo Helmholtz, os íons solvatados (íons envoltos por moléculas de água), que não estão totalmente neutralizados pelos ligantes, são atraídos pelo metal devido ao campo eletrostático, resultando, junto a esse metal, uma concentração de íons solvatados, que formam uma monocamada.

O plano que passa pelo centro destes íons solvatados é chamado plano externo de Helmholtz, e o sistema assim formado é chamado de dupla camada elétrica de Helmholtz (Fig.3.7).

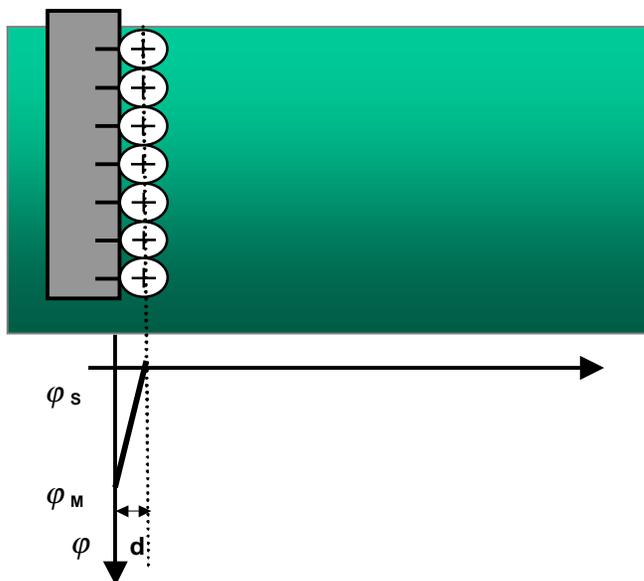


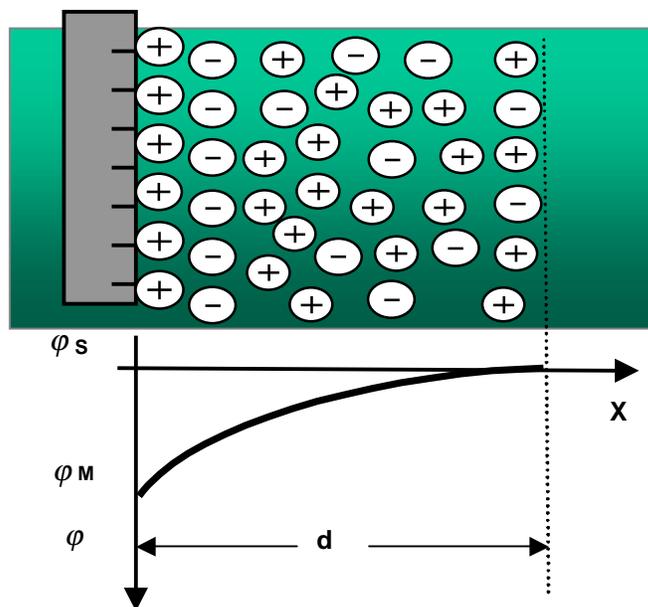
Figura 3.7. Representação esquemática da distribuição iônica nas vizinhanças do eletrodo de trabalho ao ser aplicado um potencial negativo conforme o modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz.

O plano que passa pelo centro dos íons adsorvidos é denominado de plano interno de Helmholtz. Os íons metálicos vão passando do metal para o eletrólito até que o campo criado na dupla camada impeça a saída de mais íons, que formam com o metal dipolos elétricos.

Quando isso ocorre, tem-se, então, formada a dupla camada externa (DCE), e fica estabelecido um equilíbrio dinâmico no qual o número de íons que passa do metal para o eletrólito é exatamente igual ao número de íons que passa do eletrólito para o metal.

A partir do plano externo de Helmholtz, a concentração dos íons solvatados vai diminuindo devido à distância do metal ser cada vez maior. Deste plano até o interior da solução, onde a distribuição dos íons solvatados é aleatória, existe uma camada difusa, denominada *camada de Gouy-Chapman* (Fig.3.8). Nesta camada, as cargas livres contidas na solução estão sujeitas a um movimento térmico e, por isso, não ficam fixas na superfície do eletrodo.

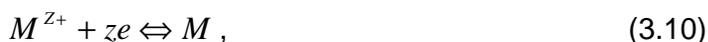
A espessura ( $d$ ) dessa camada de difusão depende da concentração iônica da solução. Para soluções com concentrações maiores que  $10^{-2}$  M, a espessura é menor que  $300 \text{ \AA}$ .



**Figura 3.8. Representação esquemática da distribuição iônica nas vizinhanças do eletrodo de trabalho ao ser aplicado um potencial negativo conforme o modelo da camada de difusão de Gouy-Chapman.**

### 3.4. Equação de Nernst para o Potencial do Eletrodo de Metal ( $M/M^{z+}$ ) Dependente da Concentração

Considere um eletrodo de metal ( $M/M^{z+}$ ) em que o metal  $M$  está em equilíbrio com seus íons na solução. Tal equilíbrio é representado pela expressão:



onde

$M^{z+}$  : íons metálicos na solução;

$M$  : metal imerso na solução.

O potencial desse eletrodo depende da concentração de íons em solução e essa dependência é governada pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}][e^-]^z}{[M]}, \quad (3.11)$$

onde

$R$  : constante universal dos gases;

$T$  : temperatura;

$z$  : número de elétrons envolvidos na reação;

$F$  : constante de Faraday (96.500 C);

$[i]$  : representa a atividade da espécie  $i$ ;

$E^0$  : potencial padrão do eletrodo.

Visto que a atividade de um metal ( $M$ ) e de elétrons ( $e^-$ ) numa rede metálica, por convenção, é igual a 1, tem-se

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}], \quad (3.12)$$

que é a equação de Nernst para a variação do potencial  $E$  do eletrodo ( $M / M^{z+}$ ) com a concentração de íons  $M^{z+}$ .

Vemos que o potencial  $E$  depende da concentração de íons  $M^{Z+}$ , ficando mais positivo à medida que  $[M^{Z+}]$  aumenta.

Quando a atividade de  $M^{Z+}$  na solução é igual a 1, obtém-se o potencial padrão  $E^0$  do eletrodo. Por convenção, o potencial padrão é medido em relação a um eletrodo de hidrogênio  $Pt|H^+|H_2$ , como será descrito na próxima seção.

### 3.5. Eletrodos de Referência

Conforme visto na seção anterior, o potencial de equilíbrio de uma reação é sempre medido em relação a um eletrodo de referência.

Um eletrodo de referência se caracteriza por manter seu potencial de equilíbrio inalterado durante um procedimento de medida. Isto é, o eletrodo de referência deve ser não-polarizável. Um eletrodo não-polarizável ideal resiste a mudanças no potencial, mantendo-se sempre em seu potencial de equilíbrio.

Nesta seção serão descritos dois tipos de eletrodos de referência: o eletrodo de hidrogênio e o de calomelano saturado.

#### 3.5.1. Eletrodo de Hidrogênio

O eletrodo de hidrogênio se constitui de um fio de platina em contato com o gás hidrogênio e com uma solução contendo íons hidrogênio (fig.3.9). Visto que o hidrogênio e os íons estão presentes na interface eletrodo/eletrólito, esse eletrodo pode ser representado como  $Pt|H^+|H_2$ , e a reação desse eletrodo é dada por:



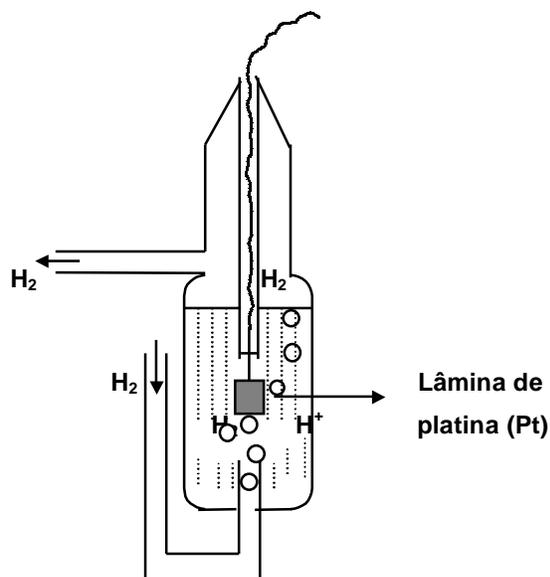


Figura 3.9. Eletrodo de hidrogênio

A platina atua como um reservatório de elétrons, mas não faz parte da reação. Ela estabelece um contato elétrico entre  $H_2$  e a solução contendo íons  $H^+$  e serve como um catalisador para a reação do eletrodo. O equilíbrio na reação do eletrodo de hidrogênio é estabelecido rapidamente se a área efetiva do eletrodo de platina for grande. Por isso utiliza-se uma superfície de  $Pt$  de grande rugosidade, obtida por eletrodeposição (platina preta).

O potencial do eletrodo de hidrogênio, que depende da atividade dos íons hidrogênio,  $[H^+]^2$ , e da pressão do gás hidrogênio,  $p(H_2)$ , é representado pela equação

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{p(H_2)}. \quad (3.14)$$

Para uma pressão parcial de  $1 \text{ atm}$  de hidrogênio e uma concentração de  $HCl$  (solução fonte de íons  $H^+$ ) ajustada para dar a atividade dos íons hidrogênio igual a 1 ( $1,18M \text{ HCl}$  à  $25^0 C$ ) obtém-se:

$$E = E^0 \quad (3.15)$$

Sob essas condições experimentais, o eletrodo de hidrogênio é denominado eletrodo normal de hidrogênio (*NHE*) e seu potencial de equilíbrio é tomado, por convenção, como zero para todas as temperaturas.

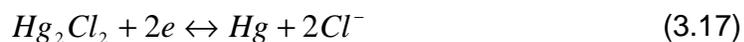
### 3.5.2. Eletrodo de Calomelano Saturado

Conforme descrito anteriormente, os potenciais de equilíbrio são determinados, por convenção, em relação ao de referência primária, o eletrodo normal de hidrogênio (*NHE*;  $a(H^+) = 1$ ,  $p(H_2) = 1$ ). Experimentalmente, no entanto, a utilização de tal eletrodo é indesejável, por ser o hidrogênio um gás inflamável. Por isso, os potenciais são medidos com relação a um eletrodo de referência secundária. Geralmente são usados como referência secundária os eletrodos de calomelano saturado (usado neste trabalho), o de *prata/cloreto de prata* e o de *mercúrio/sulfato de mercúrio mercuroso* (Fig.3.10). Estes eletrodos de referência secundária são feitos de um metal *M* coberto por uma camada de seu sal *MA* pouco solúvel imerso numa solução contendo ânions  $A^{Z-}$  do mesmo sal *MA*. O eletrodo de referência generalizado desse tipo pode ser representado como  $M|MA|A^{Z-}$  e pode ser considerado como composto de duas interfaces: uma entre o eletrodo de metal *M* e os íons  $M^{Z+}$  num sal *MA* e a outra entre os ânions  $A^{Z-}$  na solução e os ânions  $A^{Z-}$  no sal *MA*.

Por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado consiste de uma interface mercúrio/cloreto mercuroso (calomel) em contato com uma solução de cloreto de potássio saturada.



A reação eletrolítica é dada por:



O potencial é determinado pela Eq. (3.12), que para esse eletrodo é dada por:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Hg_2Cl_2]}{[Cl^-]^2} \quad (3.18)$$

O sal  $Hg_2Cl_2$  é muito pouco solúvel e como conseqüência, sua atividade pode ser considerada igual a 1. Assim, a Eq. (3.18) fica:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln [Cl^-]^2 \quad (3.19)$$

Ou seja, o potencial depende da concentração do ânion de um sal pouco solúvel, que é sempre constante.

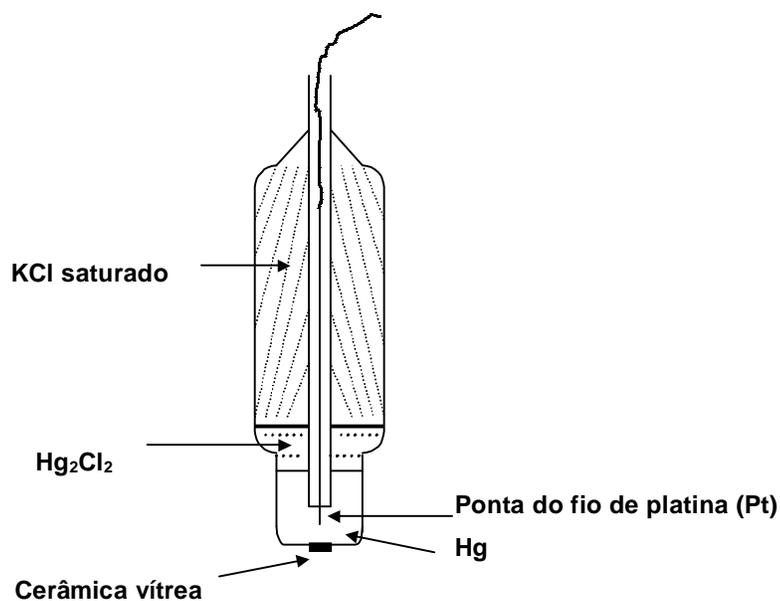


Figura 3.10. Eletrodo de calomelano saturado

### 3.6. Potencial Padrão de Eletrodos

O potencial padrão de um eletrodo é determinado em relação a um valor de referência. O eletrodo padrão de hidrogênio é escolhido como eletrodo de referência, cujo potencial, por convenção, é zero. Conectando esse eletrodo de referência com outros eletrodos numa célula, pode-se determinar uma série de valores relativos de potenciais de eletrodo, devido às diferenças de potenciais através das interfaces formadas pelos mesmos.

Considere uma célula similar à mostrada na Figura 3.2 onde o eletrodo da esquerda é tomado como um eletrodo de referência (*eletrodo padrão de hidrogênio*) e o eletrodo da direita, um eletrodo de  $Cu$ . A solução de  $CuSO_4$  contém íons  $Cu^{2+}$  com atividade igual a 1. O valor da diferença de potencial  $\varepsilon$  medido na célula é + 0,342 V, o qual é chamado de potencial padrão relativo do eletrodo de  $Cu$  que é denotado por  $E^0$ . Assim, o potencial padrão de eletrodo de outros eletrodos que se deseja saber é obtido pelo mesmo modo. A tabela I mostra alguns valores de potenciais padrão de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Em geral, um eletrodo com potencial padrão mais baixo reduzirá íons de um eletrodo com potencial padrão mais alto. Então um potencial padrão de eletrodo positivo indica uma forte tendência à redução, enquanto que valores negativos de potencial padrão indicam uma forte tendência à oxidação.

Nota-se a grande diferença entre valores de potencial padrão de redução do cobre e do níquel. Diz-se que entre os dois, o cobre é mais nobre, ou seja, se reduz mais facilmente que o níquel.

Par Metal/Metal <sub>ion</sub>	Reação do Eletrodo	Valor Padrão (V)
<i>Au / Au<sup>+</sup></i>	<i>Au<sup>+</sup> + e ⇌ Au</i>	1,692
<i>Pd / Pd<sup>2+</sup></i>	<i>Pd<sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pd</i>	0,951
<i>Cu / Cu<sup>2+</sup></i>	<i>Cu<sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cu</i>	0,342
<i>Fe / Fe<sup>3+</sup></i>	<i>Fe<sup>3+</sup> + 3e ⇌ Fe</i>	- 0,037
<i>Ni / Ni<sup>2+</sup></i>	<i>Ni<sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ni</i>	- 0,257
<i>Co / Co<sup>2+</sup></i>	<i>Co<sup>2+</sup> + 2e ⇌ Co</i>	- 0,28
<i>Ag / Ag<sup>2+</sup></i>	<i>Ag<sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ag</i>	0,80
<i>Al / Al<sup>3+</sup></i>	<i>Al<sup>3+</sup> + 3e ⇌ Al</i>	- 1,662
<i>Na / Na<sup>+</sup></i>	<i>Na<sup>+</sup> + e ⇌ Na</i>	- 2,71

**Tabela 1. Potenciais Padrão de Eletrodos**

### 3.7. Dinâmica do Eletrodo

Quando o potencial aplicado a um eletrodo é igual ao seu potencial de equilíbrio, o fluxo de corrente que passa pela célula eletroquímica é zero. Para qualquer outro valor de potencial, uma corrente começará a fluir pela célula eletroquímica.

O desvio do potencial de seu valor de equilíbrio, Eq. (3.17), é chamado de sobrepotencial.

Considere a seguinte reação de redução:



A corrente gerada em tal reação é dada por:

$$i = AFj \quad (3.21)$$

onde:  $F$  é a constante de Faraday

$A$  é a área do eletrodo

$j$  corresponde à taxa da reação eletrolítica, ou seja, corresponde à quantidade de material que reage na superfície do eletrodo, por segundo.

A taxa de reação  $j$  é dada, por sua vez, por:

$$j = K_0 [O]_0 \quad (3.22)$$

onde:  $k_0$  corresponde à taxa de transferência eletrônica;

$[O]_0$  é a concentração de reagentes na superfície do eletrodo.

Quando a taxa de transferência eletrônica  $k_0$  é alta o consumo de reagentes na superfície do eletrodo é muito grande, de forma que a concentração superficial  $[O]_0$  fica menor que no volume da solução.

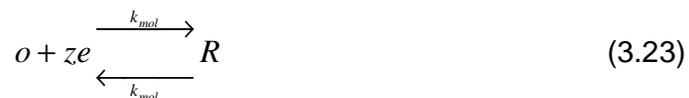
Portanto, a corrente medida numa reação depende, basicamente, de dois fatores:

(i) do transporte de reagentes, via transporte de massa, do volume da solução até a superfície do eletrodo;

(ii) da taxa de transferência eletrônica  $k_0$ , que por sua vez, depende do potencial do eletrodo.

A taxa de reação eletroquímica  $j$  é determinada pelo mais lento dos processos. Assim, quando a taxa de transferência eletrônica é muito alta, a velocidade da reação passa a ser controlada pela taxa de difusão dos reagentes, do volume da solução para a superfície do eletrodo (regime difusivo), que independe do potencial aplicado. Caso contrário, a velocidade da reação é determinada pela taxa de transferência eletrônica (regime cinético), que depende sensivelmente do potencial aplicado.

A dependência da taxa de transferência eletrônica com o potencial aplicado pode ser entendido da seguinte forma: considere uma reação genérica eletroquímica:



As correntes parciais de redução e de oxidação são dadas pelas equações:

$$i_c = FAK_{red}[O]_0 \quad (3.24)$$

$$i_c = FAK_{ox}[R]_0 \quad (3.25)$$

onde:  $K_{red}$  e  $K_{ox}$  são as taxas de reação de redução e de oxidação, respectivamente.

A corrente total é dada por:

$$i = i_c + i_a = FA(K_{ox}[R]_0 - K_{red}[O]_0). \quad (3.26)$$

Genericamente, a taxa  $K$  de uma reação de redução ou oxidação pode ser descrita por um modelo de dois níveis de energia separados por uma barreira de potencial. Nesse caso, a taxa de reação obedece a uma equação de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.27)$$

onde:  $K_0$  é um fator de frequência que avalia a taxa de colisão de uma molécula eletroativa com a superfície do eletrodo;

$\Delta G^\ddagger$  é a energia de ativação do processo;

$R$  é a constante universal dos gases;

$T$  é a temperatura (K).

A energia de ativação  $\Delta G^\ddagger$ , por sua vez, é afetada pela aplicação de um potencial eletroquímico, uma vez que este altera o potencial da interface eletrodo/eletrólito, deslocando o equilíbrio da reação. Ou seja, a energia de ativação pode ser escrita como uma função do sobrepotencial:

$$\Delta G^\# = f(\eta) \quad (3.28)$$

A título de ilustração, vamos supor um caso simples, onde a taxa de reação de redução é muito maior que a taxa de oxidação, de forma que a corrente anódica possa ser desprezada. Neste caso:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-F\eta}{RT}\right) \quad (3.29)$$

e a corrente pode ser escrita como:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-F\eta}{RT}\right) \quad (3.30)$$

onde  $i_0$  é um valor constante característico da reação.

Vê-se, portanto, que a dependência da corrente depende exponencialmente do sobrepotencial aplicado.

### 3.8. Transporte de Massa

Conforme dito anteriormente, a transferência eletrônica pode ser controlada pelo potencial aplicado e varia exponencialmente com ele. Quando a transferência eletrônica é muito rápida, o transporte de massa passa a afetar a corrente medida.

Os processos de transferência de massas são:

- (a) difusão (*movimento de espécies sob a influência de um gradiente de atividade ou potencial químico*);
- (b) convecção (*transporte hidrodinâmico, devido ao fluxo de fluido por convecção natural- causada ou pelo gradiente de densidade ou de pressão-ou por convecção forçada*);
- (c) migração (*movimento de uma massa carregada sob a influência de um gradiente de campo elétrico*).

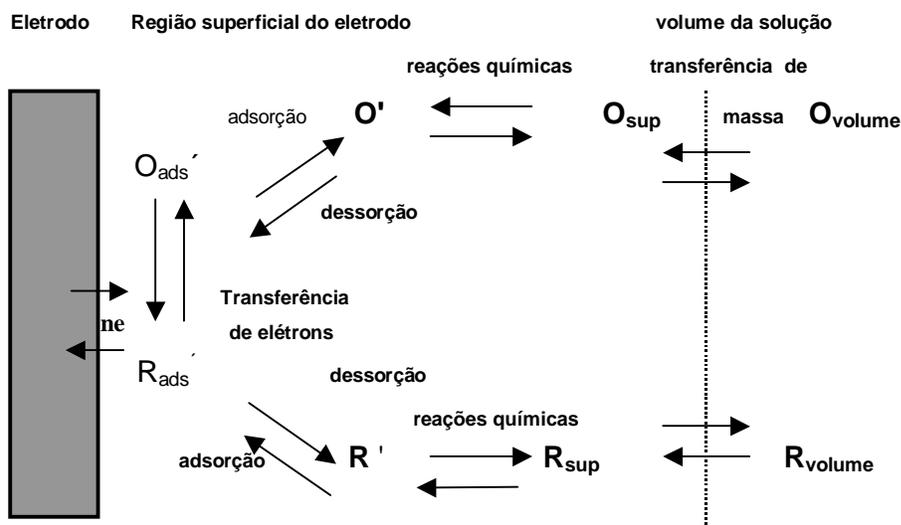


Figura 3.11. Mecanismo geral de uma reação no eletrodo.

### 3.8.1. Difusão

A difusão é consequência de uma distribuição não homogênea de massa e age no sentido de aumentar a entropia à medida que homogeneiza a distribuição de massa dentro do sistema.

A taxa de difusão em um dado ponto na solução é dependente do gradiente de concentração naquele local. Matematicamente, a difusão foi descrita, primeiro por Adolf Fick, em 1855, para um caso de difusão linear em uma superfície plana.

Ele mostrou experimentalmente que o número de moles de um material difundido através de uma unidade de área em um segundo (Fig.3.13), isto é, o fluxo difusional,  $j$ , para uma espécie B é dado por:

$$j = -D_B \frac{\partial[B]}{\partial X}, \quad (3.31)$$

onde  $[B]$  é a concentração de B e X, a distância da superfície do eletrodo.

A constante de proporcionalidade  $D_B$  é conhecida como coeficiente de difusão, sendo característico das espécies difundidas, e que varia entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

A equação (3.31) é conhecida como a *primeira lei da difusão de Adolf Fick*.

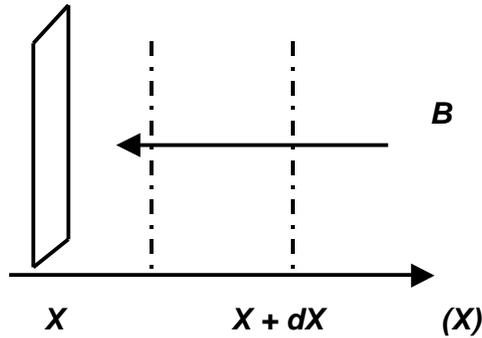


Figura 3.12. Representação esquemática de uma difusão para uma grande superfície plana (eletrodo).

A mudança na concentração de uma dada espécie  $B$ , em um ponto junto à superfície do eletrodo, apresenta uma dependência temporal que é dada pela 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial [B]_{(x,t)}}{\partial t} = D_B \left( \frac{\partial^2 [B]_{(x,t)}}{\partial x^2} \right) \quad (3.32)$$

A equação (3.32) caracteriza a difusão linear, ou seja, a difusão que ocorre na superfície de um eletrodo plano (Fig.3.13).

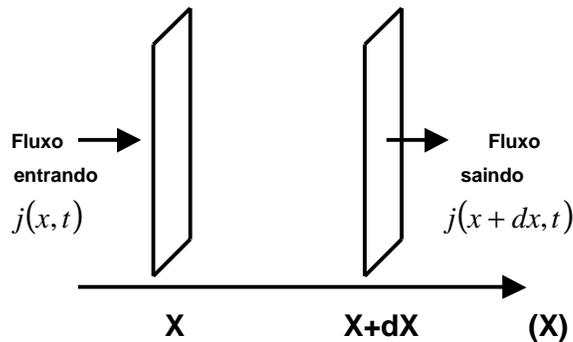


Figura 3.13. Representação esquemática do fluxo de uma espécie  $B$  entrando e saindo de uma zona limitada por dois planos (eletrodos) separados por uma distância  $dx$ .

### 3.8.2. Convecção

A convecção ocorre quando uma força mecânica atua na solução.

Existem dois tipos de convecção: a convecção natural e a convecção forçada. A convecção natural está sempre presente e surge devido a gradientes térmicos e/ou diferenças de densidades no interior da solução. A convecção forçada resulta de forças externas ao sistema, tais como borbulhamento de gás através da solução ou rotação do eletrodo.

Em alguns experimentos, a convecção forçada é introduzida deliberadamente por ter um comportamento hidrodinâmico bem definido, possibilitando que se faça uma descrição quantitativa do fluxo estabelecido na solução. Desta forma, o padrão de transporte de massa para o eletrodo pode ser previsto exatamente.

Matematicamente, a mudança na concentração da espécie  $B$ , causada pelo movimento da solução com uma velocidade  $v_x$  é dada por:

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = -v_x \frac{\partial[B]}{\partial x}. \quad (3.33)$$

### 3.8.3. Eletromigração

A eletromigração é um mecanismo de transporte aplicável somente a soluções iônicas, resultante de partículas carregadas que estão sob a ação de uma força eletrostática, quando localizadas num campo elétrico.

Essa força faz com que os cátions e ânions movam-se em direções opostas e desloquem-se para regiões de potenciais mais positivos ou mais negativos. Deste modo, o campo elétrico externo, em uma dimensão,  $\frac{dE}{dx}$ , atua na interface eletrodo/eletrólito, resultando numa diferença de potencial entre as duas fases ( $\Delta E_{m/s}$ ). Conseqüentemente, as espécies carregadas próximas à região do eletrodo, ficam sujeitas a uma força eletrostática, que induzirá um fluxo de íons na região do eletrodo.

Portanto, esse fluxo de migração,  $j_m$ , é proporcional à concentração das espécies iônicas  $[B]$ , ao campo elétrico, e à mobilidade iônica,  $\mu$  (a qual depende da carga e do tamanho do íon), e pode ser expresso por:

$$j_m \propto -\mu[B] \frac{\partial E}{\partial x}. \quad (3.34)$$

A presença de migração torna o processo de transporte extremamente complexo, dificultando seu controle e interpretação. Experimentalmente procura-se, portanto, minimizar os efeitos de migração, através da adição de um eletrólito inerte, o chamado eletrólito de suporte, que aumenta a condutividade elétrica do banho e ajuda a manter a neutralidade elétrica do banho em todo o volume, exceto por uma pequena região nas proximidades do eletrodo, a dupla camada. A neutralidade elétrica evita a formação de campos elétricos que dão origem à migração.

#### **3.8.4. Efeitos do Transporte de Massa**

Considere um eletrodo planar colocado num grande recipiente contendo um reagente B. Antes que o eletrodo seja conectado a uma fonte de potencial a composição da solução é homogênea em todo o volume da solução. Se o eletrodo é então conectado a uma fonte de potencial, inicia-se a reação eletrolítica, de forma que todo o reagente B na interface do eletrodo é consumido. Como resultado, um gradiente de concentração é induzido entre o eletrodo (onde a concentração de B tende a zero) e o volume da solução (onde a concentração do reagente permaneceu constante). O gradiente de concentração assim criado é perpendicular ao plano do eletrodo e atua no sentido de forçar um fluxo de partículas de B, do volume da solução em direção à superfície do eletrodo. Gradualmente uma camada de difusão é estabelecida perto do eletrodo, na qual a concentração de B difere do seu valor no volume. Conforme o processo de eletrólise avança, a espessura dessa camada torna-se progressivamente maior.

A Fig. 3.14 mostra o perfil de concentração de B para diferentes tempos após a reação de transformação de B ter sido iniciada. Pode ser visto nesta figura que perto da superfície do eletrodo o perfil é linear, mas conforme a distância da superfície aumenta, ele se aproxima assintoticamente do valor da concentração no volume.

A solução das equações de difusão com as condições de contorno descritas acima resulta na chamada Equação de Cottrell, que descreve o comportamento da corrente em função do tempo no regime difusivo, isto é, controlado por difusão:

$$I(t) = I_d(t) = \frac{nFAD^{1/2}[B]^{volume}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (3.35)$$

O comportamento da corrente, dado pela equação de Cottrell, está esquematizado na Fig. 3.15.

A espessura da camada de difusão cresce continuamente conforme a eletrólise consome mais e mais B. Em princípio a espessura da camada de difusão pode crescer ilimitadamente até exaurir todo o reagente B do recipiente. Esse é o caso se o transporte é puramente difusivo. Na realidade, no entanto, o volume da solução sofre invariavelmente uma mistura gerada por convecção natural, que limita a espessura da camada de difusão. Obviamente, quanto maior esta convecção natural no volume, menor a espessura da camada de difusão final e mais rapidamente estabelece-se o regime estacionário.

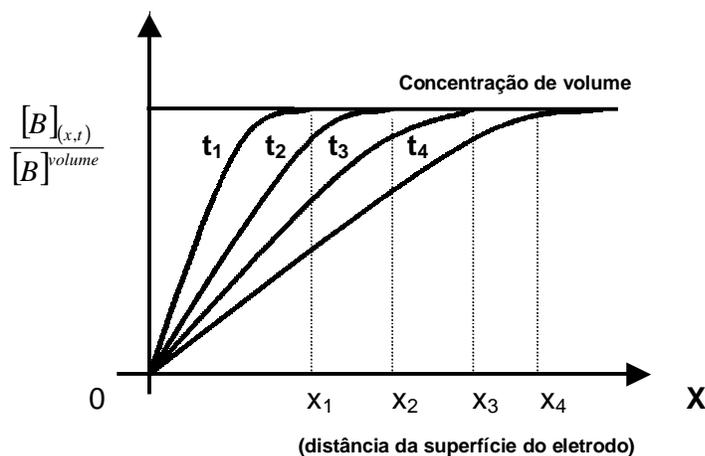


Figura 3.14. Representação do crescimento da espessura ( $d$ ) da camada de difusão em função do tempo ( $t$ ).

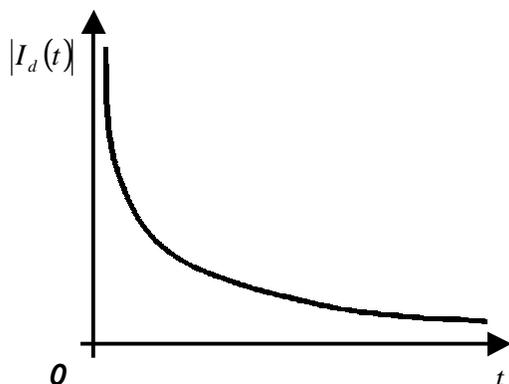


Figura 3.15. Variação da corrente com o tempo conforme a equação de Cottrell.

### 3.9. Evolução de Hidrogênio na Eletrodeposição de Metais

No processo de eletrodeposição de metais ocorre a produção de hidrogênio no cátodo [26].



Trata-se de uma reação secundária que ocorre, na maioria dos casos, devido ao uso de eletrólitos de caráter ácido ( baixos valores de pH, o que resulta numa grande quantidade de  $H^+$  na solução) ou quando se trabalha em potenciais próximos do potencial padrão de redução do hidrogênio. A evolução do gás hidrogênio ( $H_2$ ) pode ocorrer conforme uma das reações:



ou



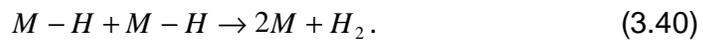
Na eletrodeposição de metais a evolução de hidrogênio leva à formação de bolhas de gás aderidas na superfície do cátodo (substrato). A deposição não ocorre nos locais onde existem bolhas, sendo feita nas vizinhanças das

mesmas. Por outro lado, as bolhas podem ficar encobertas pelo depósito tornando-o poroso.

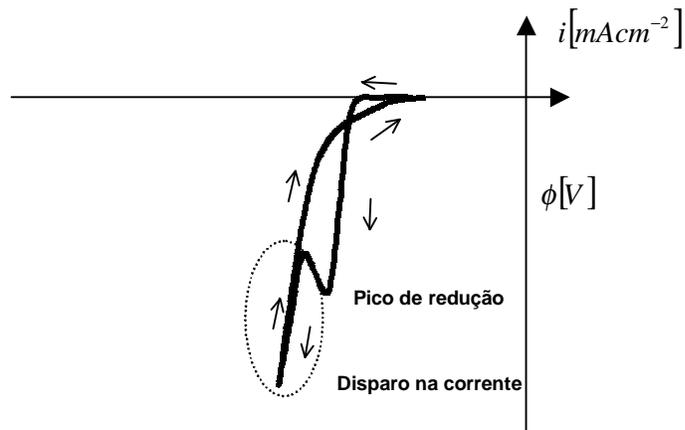
O hidrogênio pode afetar a eletrodeposição do metal não apenas pela formação de gás, mas também pode reagir quimicamente com o metal conforme a reação (3.39). A partir desta reação, dependendo da energia de ligação (M-H) e do coeficiente de difusão do hidrogênio, pode ocorrer a formação de um hidreto ou a subsequente reação (3.40):



ou



A estrutura e a morfologia do depósito ficam comprometidas com a interferência de tais reações. Em voltamogramas, a evolução de gás hidrogênio é observada quando o módulo da corrente de redução que flui através da célula eletroquímica tem um crescimento abrupto após o pico de redução de uma dada espécie presente no eletrólito (Fig.3.16).



**Figura 3.16.** Voltamograma parcial de uma primeira varredura evidenciando o pico de redução e o crescimento abrupto da corrente indicando a evolução de gás hidrogênio.

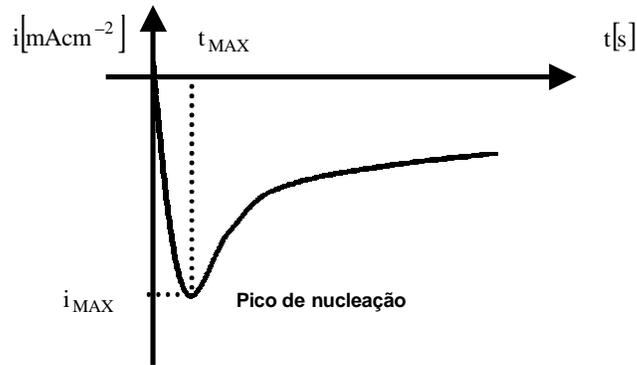
### 3.10. Nucleação e Crescimento

Antes de ocorrer o depósito, os íons metálicos presentes no eletrólito (Fig.3.17) e na dupla camada encontram-se solvatados, ou seja, envolvidos por moléculas de água, formando cada íon, uma esfera de solvatação [27]. Tais íons passam por etapas consecutivas até formarem o depósito. Inicialmente o íon metálico é adsorvido pela superfície do substrato onde recebe elétrons que o neutralizam, parcial ou totalmente, tornando-se, então, um adátomo. Este se caracteriza por ser um estado intermediário entre os estados metálico do depósito e iônico do eletrólito. O adátomo difunde-se ao longo da superfície do substrato até encontrar alguma rugosidade, impureza ou ainda, um núcleo de crescimento do depósito.

Nos instantes iniciais de uma eletrodeposição ocorre o processo de formação de núcleos de crescimento. Tal formação é denominada *nucleação*. A fase de nucleação depende da natureza do substrato e dos íons a serem depositados.

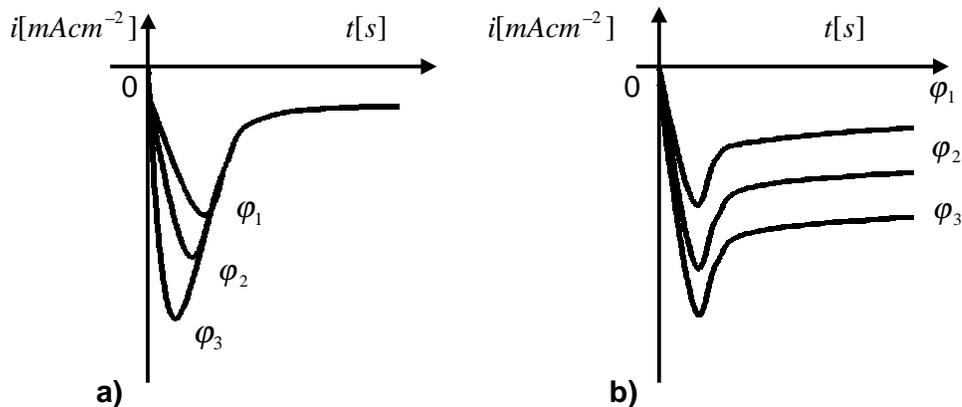
Para sistemas eletroquímicos em que o substrato e os íons não são constituídos de materiais de mesma natureza é necessário a criação de tais núcleos para o crescimento subsequente do depósito. Por outro lado, quando o substrato e os íons são constituídos do mesmo material, o crescimento do depósito ocorre a partir da superfície do substrato não sendo necessária, então, a nucleação.

O crescimento de vários núcleos dá origem à formação de grãos estáveis na superfície do substrato. A superfície desses grãos é eletroativa e participa do processo de transferência de carga que ocorre entre o substrato e os íons presentes no eletrólito. Dessa forma, o crescimento desses grãos produz um aumento na área ativa da superfície do substrato, resultando num aumento da corrente elétrica observada no transiente de corrente (abordado na seção 4.2.2). À medida que os grãos coalescem, a área eletroativa se reduz e se estabiliza resultando numa transferência de carga constante e na saturação na corrente elétrica.



**Figura 3.17.** Representação de um transiente de corrente evidenciando o pico de nucleação.

Os íons metálicos que são reduzidos na região do eletrodo geram, durante a nucleação, um gradiente de concentração na interface eletrodo/eletrólito. Desta forma, havendo uma taxa de consumo relativamente grande desses íons na superfície do substrato (valores altos de sobrepotencial), a densidade de corrente passa a ser limitada pela taxa de transporte de massa e o sistema evolui para um estado estacionário controlado por difusão, denominado regime difusivo (Fig.3.18a). Ao contrário desse, quando as taxas de consumo são relativamente pequenas, ocorre a evolução do sistema para estados estacionários controlados pela taxa de reação, dependente do potencial elétrico aplicado, denominado regime cinético (Fig.3.18b).



**Figura 3.18.** Curvas de transientes de corrente dos regimes difusivo (a) e cinético (b).

### 3.11. Eletrodeposição de Ligas de Cu-Ni

O cobre e o níquel formam uma solução sólida do tipo substitucional, na qual ocorre a substituição direta de um tipo de átomo por outro na rede cristalina, independentemente da concentração. Isto ocorre devido à semelhança de dimensões físicas e propriedades eletrônicas dos dois elementos, que se cristalizam numa estrutura FCC, com parâmetros de rede,  $a_{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$  e  $a_{Ni} = 3,525 \text{ \AA}$ , respectivamente.

Numa solução sólida do tipo substitucional, formada por Cu e Ni, as concentrações de Cu e Ni podem variar de 0%Ni-100%Cu a 100%Ni-0%Cu.

Assim, as ligas metálicas constituídas por Cu e Ni apresentam, para qualquer concentração, uma estrutura cristalina cúbica de face centrada [28-29].

Conforme visto na seção 3.6, o potencial padrão de redução do cobre é bem maior que o do Ni. Em substratos de Si isso significa que íons de Cu são depositados em potenciais menos negativos ( $V < -0,45V$ ) que íons de Ni ( $V < -1,0V$ ), sendo que a taxa de reação aumenta para valores mais negativos de voltagem. Portanto, a deposição da liga só ocorre para potenciais mais negativos que  $-1,0V$ , onde ambos os íons se reduzem. Como para esses valores de potencial, a taxa de deposição do Cu é muito maior que a do Ni, é necessário diminuir a concentração dos íons de Cu, relativa à de íons de Ni no eletrólito, a fim de se obter ligas com uma concentração razoável de Ni. A equação de Nernst mostra [Eq. (3.11)] que a diminuição da concentração de íons de Cu na solução torna o seu potencial de redução mais negativo, aproximando-o do potencial de redução do níquel. Por outro lado, no intervalo de potencial ( $-1,0 - -1,4V$ ) onde ambos os íons se depositam, a taxa de redução dos íons de Cu, quando em baixa concentração, é controlada pelo transporte de massa (regime difusivo), enquanto que os íons de Ni ainda se encontram no regime cinético. A deposição no regime difusivo é responsável pela formação de filmes com alto grau de rugosidade, o que inviabiliza a produção de filmes de maior espessura.

Assim, para a deposição de filmes relativamente espessos ( $1\mu\text{m}$ ) torna-se necessário a presença de um aditivo que melhore as condições de rugosidade do filme depositado.

Testes com diferentes reagentes mostraram que eletrólitos à base de citrato de sódio são os mais adequados [11-12-20]. As moléculas de citrato de sódio se complexam com os íons de Cu e de Ni, fazendo com que seus potenciais de deposição fiquem mais próximos. Além disso, sua presença no eletrólito diminui grandemente a granularidade do filme depositado, resultando em filmes com menor rugosidade e maior brilho metálico.

## CAPÍTULO 4: Técnicas de Caracterização Experimental

### 4.1. Voltametria

É uma técnica experimental que consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho uma voltagem que varia continuamente no tempo, medindo-se a corrente gerada. A medida da corrente nessas condições fornece informações detalhadas sobre os mecanismos da reação eletrolítica de interesse.

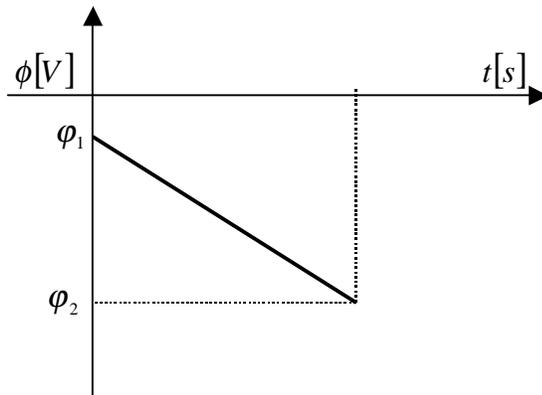
Duas técnicas serão descritas: a voltametria de varredura linear e a voltametria cíclica. Em ambas as técnicas, o experimento é conduzido com o eletrólito em estado estacionário, de forma que o transporte dos íons até a interface se dá somente por difusão.

#### 4.1.1. Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria de varredura linear, aplica-se um potencial ao eletrodo de trabalho, que varia linearmente no tempo desde  $\varphi_1$  até  $\varphi_2$ . Considere um sistema eletroquímico em que ocorre no eletrodo de trabalho uma semi-reação do tipo  $O + ne \rightarrow R$ , num potencial inicial  $\varphi^o$ , ( $\varphi_1 < \varphi^o < \varphi_2$ ).

$$\varphi(t) = \varphi_i - \alpha t \quad (4.1)$$

Inicialmente não há corrente, pois o potencial aplicado não é grande o suficiente para induzir uma transferência de carga, mas à medida em que o potencial vai ficando mais negativo, a reação de redução começa a ocorrer numa taxa cada vez maior e, como consequência, ocorre um aumento da corrente medida.

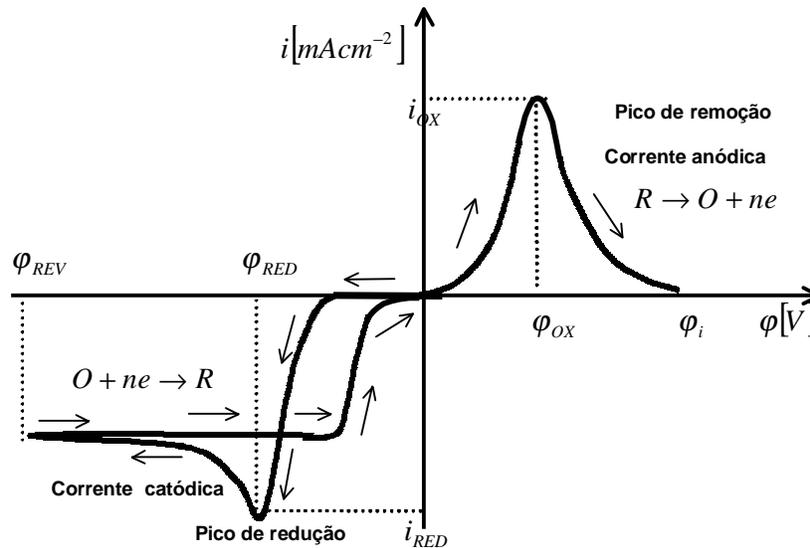


**Figura 4.1. Representação da variação do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de referência, durante uma varredura linear completa.**

À medida que a reação evolui, a concentração de reagentes na interface eletrodo/eletrólito diminui, mas essa diminuição é parcialmente compensada pela chegada, por difusão, de novos íons, vindos de pontos mais distantes da interface. Quando a taxa de reação se torna maior que a taxa de chegada de novos íons à interface, a corrente começa a diminuir, até um valor de equilíbrio, dado pela taxa de difusão, que reflete o balanço entre uma taxa de reação cada vez maior e uma concentração decrescente de reagentes na superfície.

#### 4.1.2. Voltametria de Varredura Cíclica

Na voltametria de varredura cíclica (Fig.4.2), é aplicado um potencial ao eletrodo de trabalho, que varia desde  $\varphi_1$  até  $\varphi_2$  retornando a  $\varphi_1$  ( $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2 \rightarrow \varphi_1$ ).



**Figura 4.2. Voltamograma da primeira varredura para um sistema eletroquímico obtido para as semi-reações de transferência de elétrons.**

Nos voltamogramas, por convenção, valores positivos de corrente (regime anódico) indicam semi-reações de oxidação ( $R \rightarrow O + ne$ ), enquanto que correntes negativas (regime catódico) indicam semi-reações de redução ( $O + ne \rightarrow R$ ).

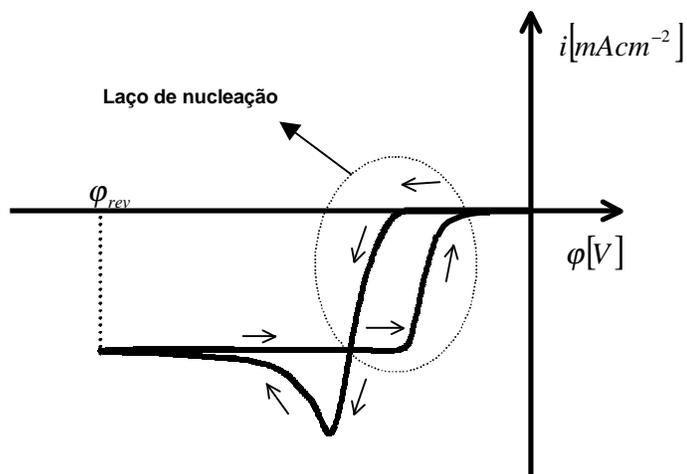
No voltamograma (Fig.4.2), a semi-reação de redução (*corrente negativa*) favorece o processo de deposição das espécies  $O$  (*eletrodeposição*  $O + ne \rightarrow R$  (*sólido*)), enquanto que a semi-reação de oxidação (*corrente positiva*), favorece o processo de dissolução (*remoção*) das espécies  $O$  depositadas durante o regime catódico, isto é, removendo o filme eletrodepositado ( $R \rightarrow O + ne$ ).

A região anterior ao pico máximo de corrente é controlada pela cinética de reação e é por isso chamado de regime cinético. A parte da curva posterior ao máximo de corrente é chamada de regime difusivo. O valor máximo de corrente aumenta com a taxa de varredura.

A técnica de voltametria cíclica pode fornecer informações importantes a respeito da formação do depósito no substrato. Essas informações podem ser obtidas através dos laços de nucleação, cuja forma está ilustrada na figura 4.3.

O laço de nucleação surge devido à diferença que existe entre a natureza das espécies depositadas,  $R$ , e o material do substrato. Nesse caso, o crescimento do depósito requer um gasto extra de energia, a chamada energia de nucleação, necessária para que ocorra a formação de núcleos de crescimento.

O laço de nucleação aparece, em geral, na primeira varredura de um voltamograma cíclico, quando a superfície do substrato não possui nenhum depósito. Na varredura de ida, a corrente catódica dispara num potencial mais negativo devido à energia extra necessária para nuclear grãos sobre a superfície dissimilar do substrato. Na curva de retorno a redução ocorre sobre o depósito previamente formado não havendo, portanto, necessidade de nucleação. Conseqüentemente, o processo de redução se estende até valores menores em módulo, do potencial aplicado.



**Figura 4.3.** Voltamograma parcial da primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre a formação de depósito com o laço de nucleação em evidência.

## **4.2. Técnicas de Eletrodeposição**

No processo de eletrodeposição de metais, várias técnicas podem ser empregadas. Dentre elas a potenciostática, a galvanostática, a deposição pulsada e a eletrodeposição espontânea (*electroless*).

Na técnica de eletrodeposição potenciostática é aplicado à célula eletroquímica um potencial que é mantido fixo. Ao contrário desta, a técnica de eletrodeposição galvanostática mantém fixa a corrente que flui através da célula eletroquímica. Na eletrodeposição pulsada são aplicados pulsos de tensão ou de corrente à célula eletroquímica, enquanto que na eletrodeposição espontânea (*electroless*) ocorre uma reação eletroquímica sem que haja a necessidade da aplicação de tensão ou corrente à célula eletroquímica.

### **4.2.1. Eletrodeposição Potenciostática**

O método de eletrodeposição potenciostático, definido na seção anterior, foi usado neste trabalho na obtenção da liga metálica Cu/Ni.

O tempo de deposição controla a espessura do depósito, e o potencial elétrico aplicado determina a composição e as características morfológicas e estruturais dos depósitos.

Neste método, a corrente elétrica é função do potencial elétrico aplicado e descreve o comportamento da solução eletrolítica na região próxima ao substrato.

#### 4.2.2. Transiente de Corrente

Na eletrodeposição potencioestática, a corrente elétrica que flui através da célula eletroquímica é oriunda da reação de redução dos íons metálicos presentes no eletrólito. Essa corrente, que é diretamente proporcional à taxa de deposição, é função do potencial elétrico constante aplicado à célula eletroquímica. Porém, simultaneamente à reação de redução dos íons metálicos, ocorre a produção do gás hidrogênio devido ao caráter ácido dos eletrólitos utilizados e à proximidade entre os valores dos potenciais padrão de redução do hidrogênio e dos metais.

Através da curva de corrente versus tempo ( $i \times t$ ), denominada transiente de corrente (Fig.4.4), é possível calcular a carga nominal por meio da integração da corrente em função do tempo.

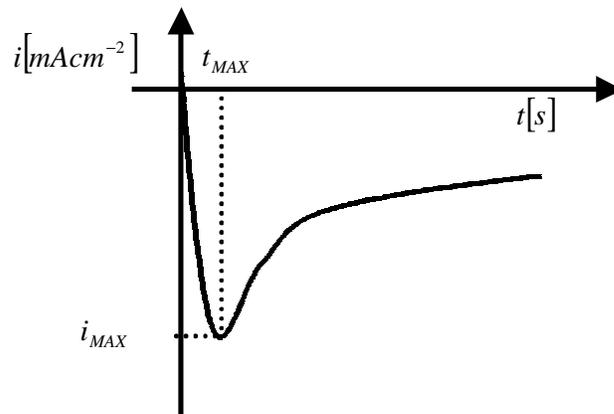


Figura 4.4. Representação de um possível transiente de corrente obtido pelo método potencioestático.

A espessura  $h$  da camada de filme depositado é obtida pelas expressões:

$$h = \frac{MQ}{ze\rho N_A A}, \quad (4.2)$$

ou

$$h = \frac{M}{ze\rho N_A A} \int_0^{t_{dep}} i(t) dt, \quad (4.3)$$

onde

$M$ : massa atômica do íon reduzido;

$Q$ : carga nominal;

$z$ : número de elétrons envolvidos na reação de redução do íon;

$e$ : carga do elétron;

$\rho$ : densidade volumétrica dos íons metálicos reduzidos;

$N_A$ : número de Avogadro;

$i$ : corrente elétrica oriunda da reação de redução dos íons metálicos.

Nota-se que as expressões acima fornecem um valor nominal de espessura, uma vez que parte da corrente medida possa estar associada à redução concomitante de hidrogênio. Neste caso, a espessura real do filme é menor que o valor nominal, ou seja, a eficiência da corrente, (Eq. 4.4), é menor que 100%.

$$efic = \frac{h_{real}}{h_{nom}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

### 4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura, a área ou microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons primários [30]. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra em análise.

#### MEV

#### *Interações Elétron/Amostra*

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, fótons e elétrons são emitidos.

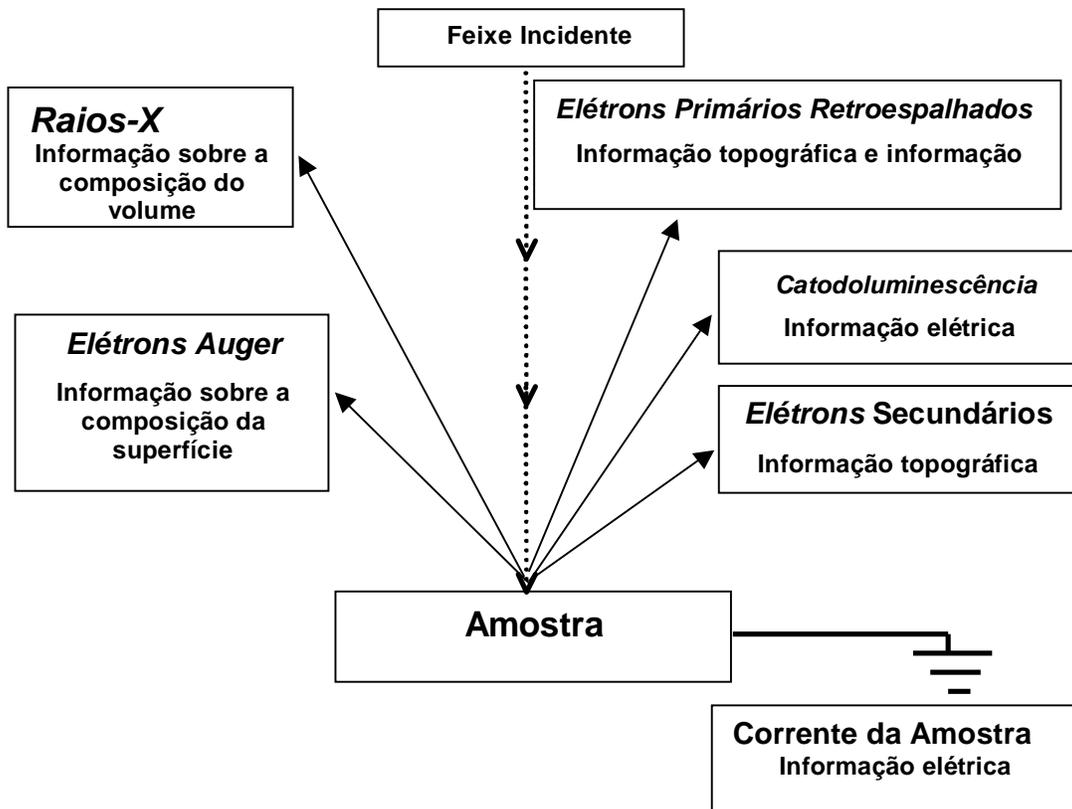


Figura 4.5. Tipos de interações possíveis entre o feixe de elétrons e a amostra.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição da amostra.

Um canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons primários com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado (ou seja, o diâmetro do feixe é reduzido) por várias lentes eletromagnéticas e focado numa determinada região da superfície da amostra.

Um sistema de lentes condensadoras fica situado logo abaixo do canhão de elétrons. Fazem parte deste sistema três lentes condensadoras sendo a última chamada de objetiva.

A varredura do feixe de elétrons pelas bobinas defletoras é acompanhado pela deflexão da sua imagem no vídeo. O aumento da imagem é dado pela relação entre o tamanho da imagem no vídeo e o tamanho da área varrida na amostra. Como o tamanho do vídeo não varia, as bobinas de deflexão é que serão responsáveis pelo aumento da imagem da amostra. Quanto maior o aumento, menor a região varrida e menor a deflexão do feixe.

*-Imagem Obtida por Elétrons Secundários.* Na imagem obtida por elétrons secundários, os elétrons primários incidem sobre a amostra com energias entre 20 e 40 KeV. Os elétrons secundários são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV. Tal perda de energia é devida a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução dos metais, ou com os de valência, nos semicondutores e isolantes.

Esses elétrons, quando captados pelo detector de elétrons secundários, formam uma imagem de aspecto topográfico de fácil interpretação. Por isso, esse tipo de imagem é a mais usada.

- *Imagem Obtida por Elétrons Retroespalhados*. A imagem obtida através de elétrons retroespalhados resulta de uma seqüência de colisões elásticas, na qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra. Esses elétrons produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV.

#### **4.4. Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

A microanálise através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, permite determinar a composição de regiões com até  $1\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra [30].

Os detectores de raios-X na câmara da amostra, permitem a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e variações de composição química dentro do grão.

Uma outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia óptica ou eletrônica com informações microcomposicionais detalhadas.

Quando um elétron com determinada energia é desacelerado pela interação com o núcleo pesado de átomo da amostra, a energia que ele perde aparece na forma de radiação de raios-X.

A produção de raios-X, que é um processo de espalhamento inelástico, ocorre ao longo de toda a trajetória do elétron secundário desde que a energia  $E$  do elétron seja maior que a energia crítica de excitação,  $E_c$ , do raio-X característico de interesse.

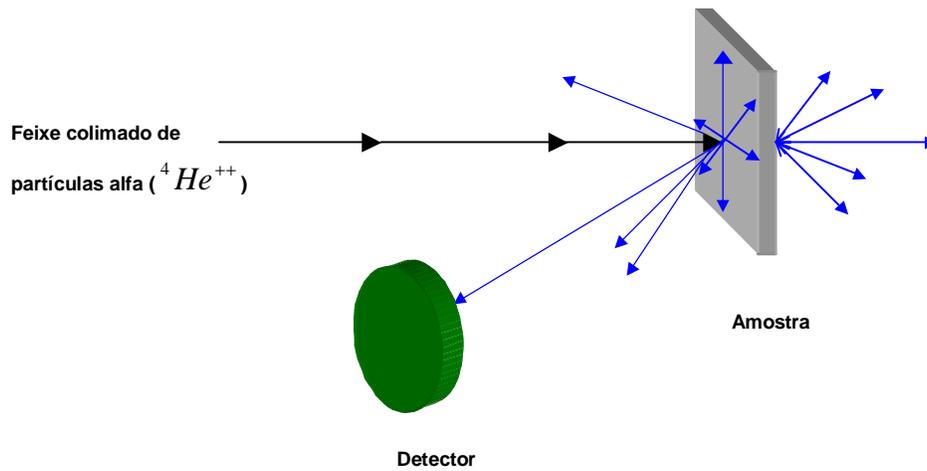
- **Análise Qualitativa.** Normalmente os elementos em maior quantidade na amostra são identificados com elevada precisão, mas quando os elementos estão presentes em quantidades pequenas ou apresentam somente traços, erros de identificação podem ocorrer. O volume de geração dos raios-X diminui com o aumento do número atômico, devido ao aumento do espalhamento elástico que desvia o elétron de sua trajetória inicial.

#### **4.5. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford**

A Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford é uma técnica de análise não destrutiva, que permite determinar a composição atômica de materiais e a espessura de filmes finos em função da profundidade para regiões próximas à superfície dos mesmos [31].

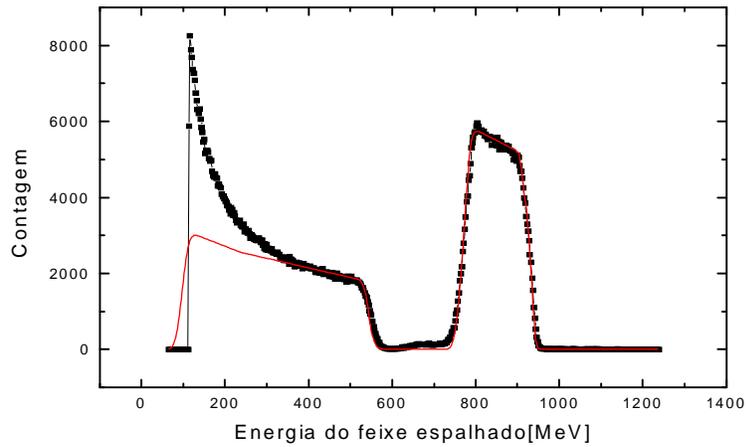
Nesta técnica, um feixe colimado e monoenergético de partículas alfa ( ${}^4\text{He}^{++}$ ) incide sobre uma amostra alvo. As partículas do feixe podem colidir frontalmente com os átomos da amostra e, durante as colisões, essas partículas transferem energia aos átomos do alvo, as quais emergem da amostra com energias menores que as iniciais (Fig.4.6).

Quando a amostra que constitui o alvo é suficientemente fina quase todas as partículas incidentes atravessam o alvo com uma energia pouco alterada. As poucas partículas que são perdidas, sofrem grandes mudanças em energia e direção, devido a encontros frontais com núcleos atômicos. Se o alvo é espesso, somente as partículas espalhadas para trás por ângulos maiores do que  $90^\circ$  da direção incidente podem ser detectadas. Dentre essas partículas espalhadas para trás, poucas incidem sobre a área definida por um detector que produz um sinal de tensão analógico proporcional à energia da partícula detectada. O sinal gerado pelo detector segue para amplificadores e após, para o analisador multicanal.



**Figura 4.6. Representação esquemática de um experimento em que um feixe colimado de partículas alfa ( ${}^4\text{He}^{++}$ ) incide numa amostra, onde algumas partículas são retroespalhadas na superfície da amostra e outras, espalhadas para trás com ângulos maiores que  $90^\circ$  em relação ao feixe, sendo captadas por um detector.**

O analisador multicanal tem a função de processar o sinal gerado pelo detector. Ele está subdividido em uma série de canais numerados. Um evento de retroespalhamento, cuja magnitude corresponde à faixa de um dado canal, é registrado neste como uma contagem. Ao fim do experimento, cada canal tem registrado um certo número de contagens (número de partículas detectadas). A partir da reta de calibração ( $Y= A+BX$ ), os canais são convertidos em energia, que ao ser traçado em um gráfico de contagem versus energia, constitui o espectro de RBS (Fig.4.7).



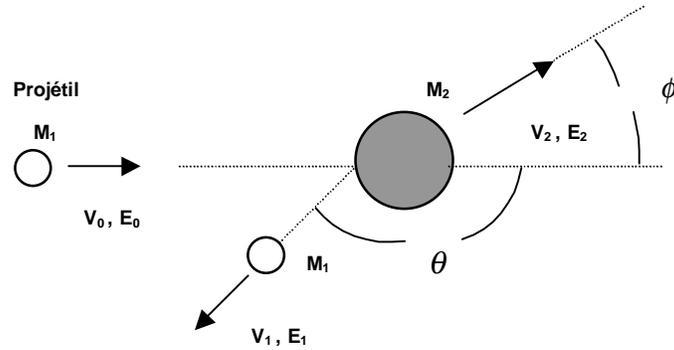
**Figura 4.7. Espectro RBS simulado de um filme de Ni-Cu depositado sobre o substrato de silício e sua simulação (linha cheia).**

**- Processo Físico Básico.**

A conversão de sinais individuais em um espectro RBS para distribuições em profundidade de concentrações atômicas em uma amostra baseia-se em princípios físicos simples. Suponha que um feixe de partículas de uma dada energia incida sobre uma amostra. Aquelas poucas partículas que sofrem encontros frontais serão defletidas devido à força coulombiana que elas encontram.

O fator cinemático  $K$  para a colisão entre a partícula  $\alpha$  do feixe e átomos da amostra é dado pela razão entre a energia do projétil após a colisão,  $E_1$ , e a energia antes da colisão,  $E_0$ , (Fig.4.8).

$$K = \frac{E_1}{E_0} \tag{4.5}$$



**Figura 4.8** Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa  $M_1$ , velocidade  $V_0$  e um átomo do alvo de massa  $M_2$  que está inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo têm velocidades e energias  $V_1, E_1$  e  $V_2, E_2$ , respectivamente.

Os valores de  $K$  são calculados supondo-se colisões elásticas entre o projétil e o átomo alvo. Tais valores encontram-se atualmente tabelados. A tabela 4.1 traz os valores do fator cinemático  $K$  relativo ao espalhamento de partículas  $\alpha$  por alguns elementos, para um ângulo de retroespalhamento  $\theta = 165^\circ$ , que foi o ângulo utilizado neste trabalho.

Elemento	Z	$K(\theta = 165^\circ)$
Si	14	0,5694
Ni	28	0,7652
Cu	29	0,7807
Au	79	0,9234

**Tabela 4.1**

Quando a partícula penetra no alvo, durante o seu percurso, ela é freada e, conseqüentemente, sua energia diminui. A quantidade de energia  $\Delta E$  perdida na distância  $\Delta x$  atravessada depende da identidade do projétil, da velocidade do projétil e da composição do alvo.

A distância  $\Delta x$  pode ser determinada a partir da perda de energia  $\Delta E$ , pela relação:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{N[\varepsilon]} \quad (4.6)$$

onde:  $N$  é a densidade atômica do alvo;  
 $[\varepsilon]$  é a seção de choque de freamento.

Tais valores são específicos de cada elemento e também se encontram tabelados. Hoje em dia, no entanto, a análise de espectros de RBS é feita rotineiramente através de programas que simulam ou ajustam os dados experimentais. Neste trabalho, usamos um programa simulador de espectros denominado RUMP. A energia do feixe incidente, a reta de calibração e a composição dos depósitos (determinada por EDS) servem como parâmetros de entrada. A simulação dos espectros fornece então a espessura do depósito (v.Fig.4.7).

## **CAPÍTULO 5: Procedimentos Experimentais**

### **5.1. Substrato**

Neste trabalho, ligas metálicas de Cu-Ni (Constantan) foram eletrodepositadas em substrato de silício tipo-n monocristalino com resistividade  $3-7 \Omega \text{ cm}$ . O silício é adquirido comercialmente na forma de lâminas circulares com 10 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, tendo uma das faces polida e a outra sem polimento (rugosa).

### **5.2. Preparação do Substrato**

Devido ao tamanho pequeno da cuba eletroquímica utilizada nos experimentos e ao objetivo do trabalho, faz-se necessário cortar a lâmina de silício em pedaços menores. A parte polida da lâmina é riscada com uma ponta de diamante. É usado uma régua para garantir que os riscos sejam paralelos aos planos cristalinos do Si. Após ter sido riscada, a lâmina recebe uma pressão na face rugosa, onde se quebra em quadrados (pastilhas) com áreas de  $1 \text{ cm}^2$  tornando-se compatível à dimensão da cuba eletroquímica.

As etapas que envolvem o manuseio do silício necessitam de cuidados especiais como o uso de máscaras e luvas a fim de garantir uma boa qualidade da face polida do mesmo, visto que o depósito ocorre nesta face.

Como todo o material que é utilizado como substrato para deposição de filmes deve apresentar uma superfície de boa qualidade, é necessária a realização de uma limpeza química da superfície do substrato. Além disso, é necessário estabelecer um contato ôhmico para as ligações elétricas na célula eletroquímica, visto que o substrato é um semicondutor que fica em contato com uma haste de metal.

### **5.2.1. Limpeza do Substrato**

A limpeza do substrato é necessária, visto que, durante o processo de fabricação do silício, várias soluções são usadas, deixando assim, elementos contaminantes no mesmo. Além disso, pelo fato do silício ficar exposto à atmosfera, é formada uma camada de óxido de silício que funciona como um isolante elétrico, que necessita ser removida.

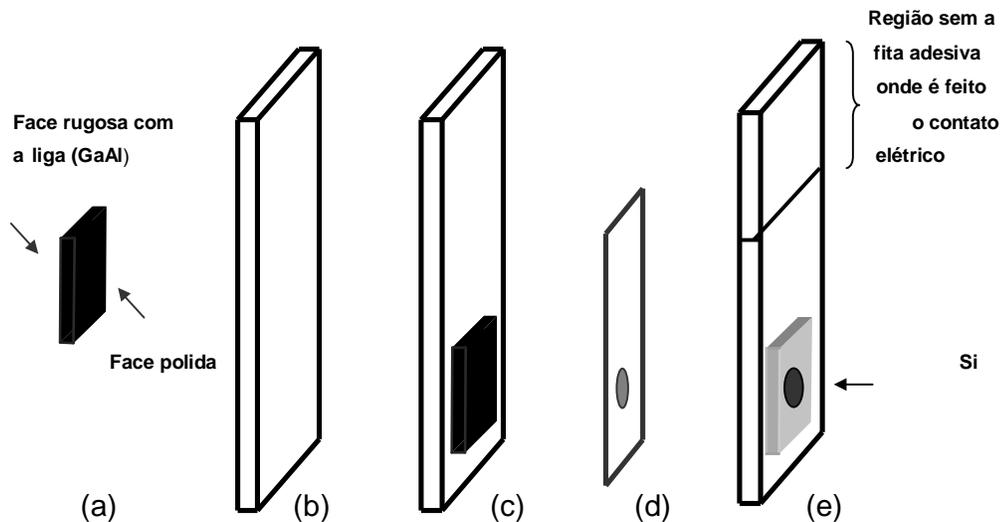
Primeiramente, a pastilha de Si é lavada com água destilada e deionizada com resistividade  $18,2M\Omega\text{cm}$ . Em seguida, a pastilha de Si é mergulhada e levemente agitada por 15 s numa solução diluída de ácido fluorídrico (HF- 1:10) que remove a camada oxidada, além de tornar a superfície do silício apassivada para ligações existentes entre os átomos de silício da superfície da pastilha e os átomos de hidrogênio presentes na solução [32-33]. Portanto, devido à estabilidade das ligações H-Si, as pastilhas de silício, após a limpeza, ficam imunes ao oxigênio da atmosfera e a contaminantes .

### **5.2.2. Formação de Contato Ôhmico**

O contato elétrico entre um metal e um semicondutor não pode ser conseguido diretamente, devido à formação de barreira Schottky, que impede o fluxo de elétrons entre o semicondutor e o metal. Para eliminar essa barreira, é produzida na parte rugosa (sem polimento) da pastilha de Si, uma liga de GaAl obtida através do atrito de um bastão de alumínio (Al) sobre uma gota de gálio (Ga), colocada diretamente sobre a superfície rugosa do Si. A liga estabelece um contato ôhmico com o Si, permitindo, então, a conexão elétrica entre o substrato semicondutor e o restante da célula eletroquímica.

### 5.2.3. Montagem do Eletrodo de Trabalho

O processo de montagem do eletrodo de trabalho envolve várias etapas. Dentre elas, algumas já abordadas nas seções anteriores, tais como o preparo, a limpeza e a formação de contato ôhmico do substrato. Após serem realizadas estas etapas, a pastilha de Si recebe, na parte rugosa (sem polimento), uma cola à base de prata (Fig.5.1a), que serve para fixá-la a uma haste de metal inox com 10 cm de altura e 2 cm de largura (Fig.5.1b). A pastilha é fixada numa das extremidades desta haste metálica (Fig.5.1c). Depois de seca a cola prata, a pastilha, juntamente com a haste metálica, é totalmente recoberta por uma fita adesiva dupla face, de maneira a deixar exposta unicamente uma área circular do substrato de  $0,478 \text{ cm}^2$  (Fig.5.1d). Na extremidade oposta à qual se encontra fixada a pastilha é deixado descoberto cerca de 4 cm de haste para permitir o contato elétrico com o resto do circuito.



**Figura 5.1. Etapas da montagem do eletrodo de trabalho: (a) Pastilha de Si com a liga de GaAl ; (b) Haste de metal inox; (c) pastilha com a face rugosa fixada pela cola prata à haste de metal inox ; (d) fita adesiva dupla face com um orifício que limita a área para à deposição ; (e) eletrodo de trabalho revestido pela fita, evidenciando a face polida sem a fita, com uma área limitada para a deposição.**

Depois de montado, o eletrodo de trabalho necessita passar por duas etapas finais antes de ser imerso na solução. Nos instantes anteriores ao início do processo de eletrodeposição, remove-se a proteção da fita adesiva com o uso de uma pinça (que garante o não-manuseio) e mergulha-se o substrato numa solução diluída de ácido fluorídrico (HF- 1:10) o que remove novamente alguns óxidos de silício e contaminantes. Removido da solução, o eletrodo de trabalho, livre de óxidos e contaminantes, está pronto para ser imerso na solução eletrolítica.

### **5.3. Célula Eletroquímica**

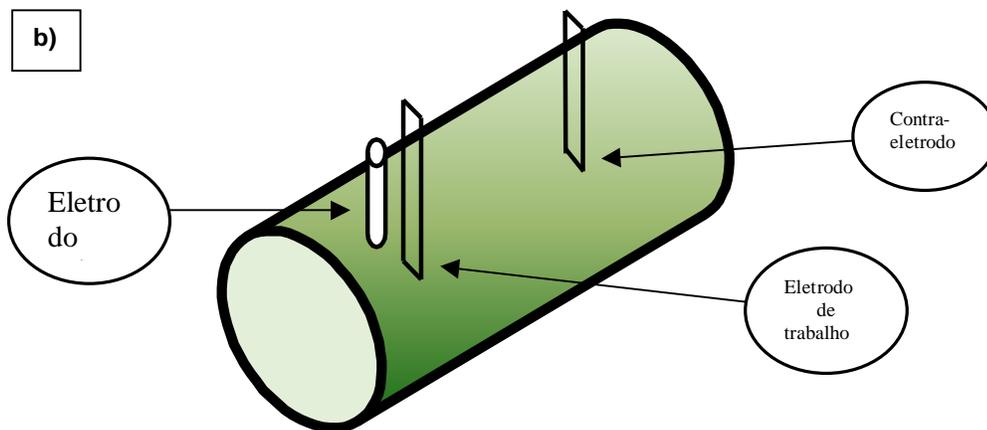
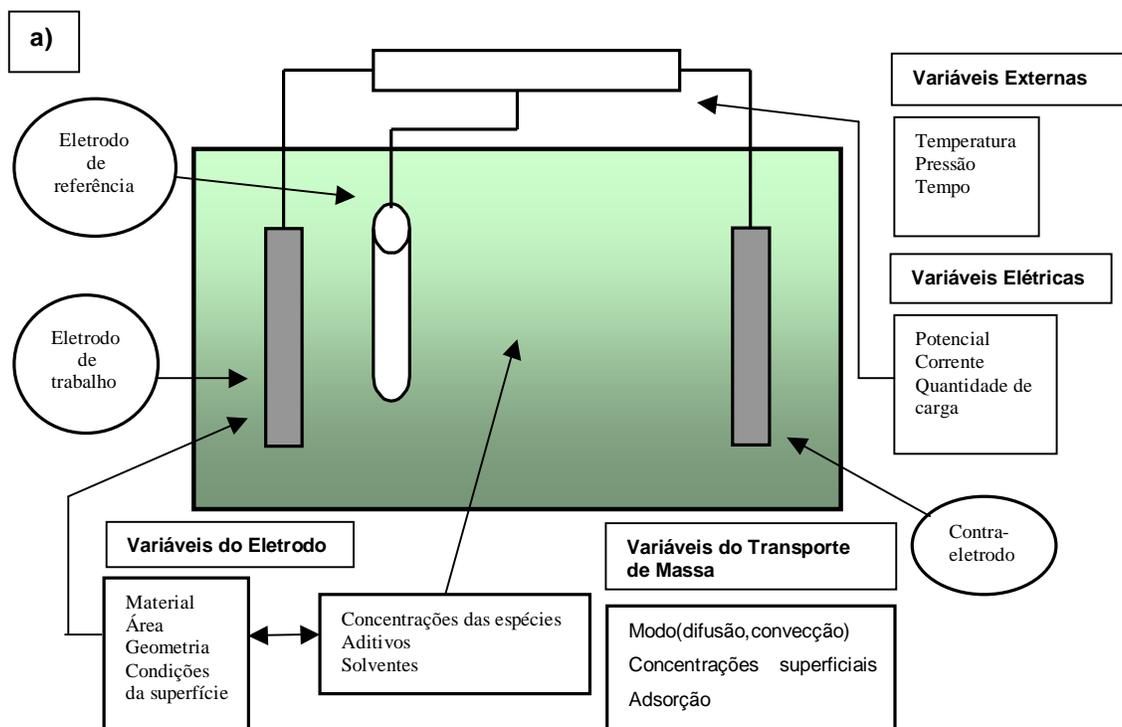
A célula eletroquímica é formada por um eletrólito, um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) e um contra-eletrodo (CE). O eletrólito é o banho eletrolítico onde ficam imersos os eletrodos durante o experimento.

O substrato de Si montado na haste metálica se constitui no eletrodo de trabalho, onde irão ocorrer as reações de redução de interesse (cátodo). O eletrodo de referência utilizado é o de calomelano saturado (SCE), que é colocado bem próximo do eletrodo de trabalho a fim de medir a diferença de potencial na interface eletrólito/eletrodo. O contra-eletrodo (ânodo) usado é constituído de uma folha de platina.

Os terminais dos eletrodos são conectados a um potenciostato que vai controlar e medir a passagem de corrente entre o ET e o CE, em função do valor de voltagem medido entre os terminais do ET e o ER.

No modo de deposição potenciostático (potencial constante), que é utilizado neste trabalho, o potenciostato aplica a corrente necessária entre o ET e o CE para manter o potencial medido entre o ER e o ET no valor constante desejado.

Os modelos de célula e cuba eletroquímica são mostrados na figura 5.2.(a) e (b), respectivamente.



**Figura 5.2. (a) Representação esquemática de uma célula eletroquímica com seus parâmetros de importância, e (b) uma representação esquemática de uma cuba eletroquímica utilizada neste trabalho.**

## 5.4 - Eletrólitos Utilizados

Na Tabela 5.1 são mostrados os eletrólitos utilizados para a obtenção das ligas metálicas de Cu-Ni.

Nome do Eletrólito	Descrição do Eletrólito	Sais Metálicos			Eletrólito de Suporte	Aditivo Inorgânico	Aditivo Orgânico
		CuSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> Cit
Dil1	Diluído, inorgânico	0,010M	0,050M	-	0,500 M	-	-
Dil2	Diluído, inorgânico	0,019M	0,171M	-	0,190 M	-	-
Wat	Concentrado, inorgânico	0,010M	1,00 M	0,150M	-	0,50 M	-
Cit	Orgânico	0,019M	0,171M	-	-	-	0,190 M

**Tabela 5.1**

## CAPÍTULO 6: Apresentação dos Resultados

Conforme mencionado no Capítulo 5, foram testados quatro eletrólitos de diferentes composições. Os resultados obtidos com cada um dos eletrólitos serão apresentados separadamente.

### 6.1. Eletrólito Dil1

$\text{NiSO}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
50 mM	10 mM	500 mM

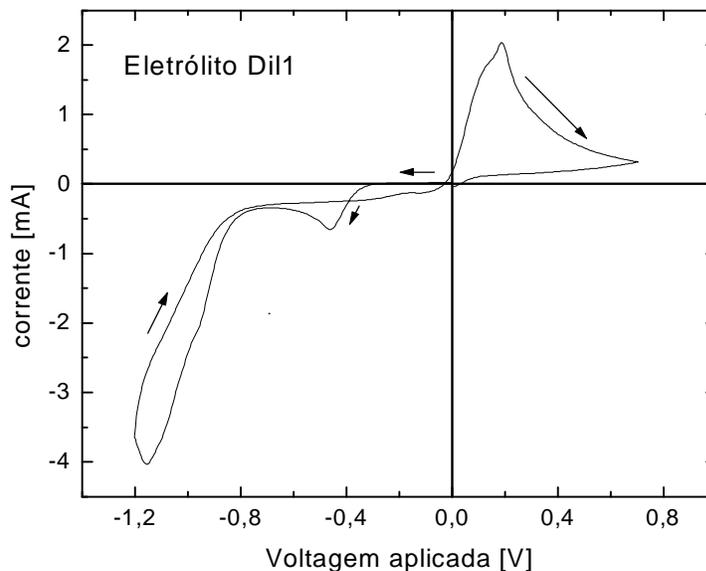
Tabela 6.1. Composição do Eletrólito Dil1

O eletrólito Dil1 consiste de um banho diluído de íons de Ni e Cu, numa proporção de 5:1. O sulfato de sódio, sal inorgânico, atua como um eletrólito de suporte, ou seja, serve para melhorar a condutividade do banho, mas não interfere nas reações eletrolíticas.

A Fig. 6.1 apresenta o voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito Dil1. Neste, assim como nos voltamogramas cíclicos que serão mostrados nas próximas subseções, a voltagem é medida em relação a um eletrodo de calomelano saturado (V/SCE). A varredura é feita a uma taxa de 20 mV/s, iniciando-se em 0 V, com primeiro e segundo vértices em  $-1,2$  V e  $+0,7$  V, respectivamente. A corrente é medida em relação ao eletrodo de trabalho, cuja área exposta para a reação é de  $0,478$  cm<sup>2</sup>.

Como se depreende da Fig. 6.1, e seguindo a direção da varredura de potencial a partir de 0 V, o primeiro disparo da corrente, catódico (negativo), inicia-se em torno de  $-0,30$  V, atingindo um máximo em  $-0,45$  V, correspondendo à redução dos íons de Cu.

Em seguida a corrente recua para um valor de saturação  $i_{Cu} = -0,34$  mA até que, em torno de  $-0,80$  V surge um novo disparo de corrente catódica, correspondendo ao início do processo de redução dos íons de Ni. Tal processo atinge um máximo em torno de  $-1,15$  V. Na curva de retorno a corrente forma o laço de nucleação característico da deposição em substrato heterogêneo.



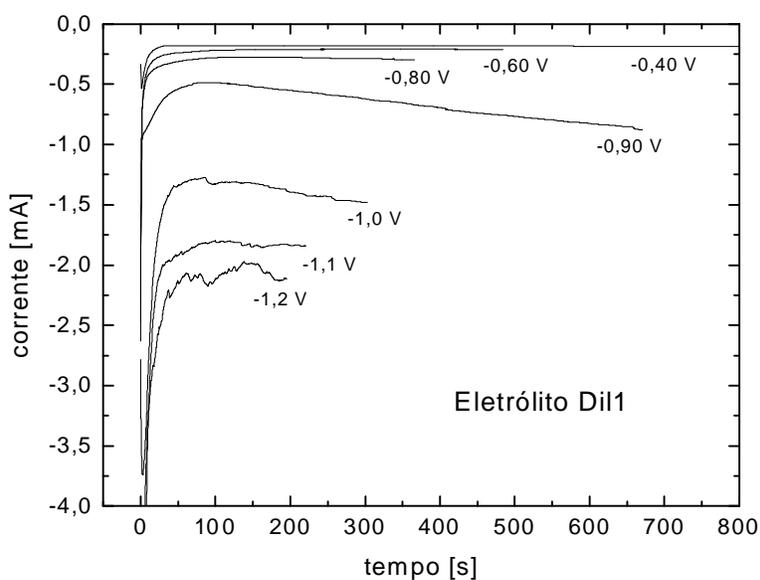
**Figura 6.1. Voltamograma cíclico do eletrólito Dil1**

A curva de retorno do voltamograma também evidencia as regiões de regime cinético e difusivo: entre 0 e  $-0,25$  V a deposição do Cu é controlada cineticamente; entre  $-0,25$  e  $-0,80$  V, a corrente praticamente não varia, indicando o regime difusivo da deposição de Cu. Abaixo de  $-0,80$  V inicia-se o regime cinético de deposição do Ni.

Quando o potencial assume valores positivos surge a corrente anódica correspondendo à oxidação (corrosão) do depósito metálico. Em substratos semicondutores, no entanto, a remoção do depósito metálico não é total devido à formação de uma barreira Schottky, que impede ou dificulta a saída de elétrons do semiconductor. Por esse motivo a região anódica dos voltamogramas não será analisada neste trabalho.

As deposições foram realizadas no modo potenciostático, ou seja, aplicando-se um valor constante de potencial. Os diversos valores de potencial de deposição foram escolhidos a partir das informações do voltamograma.

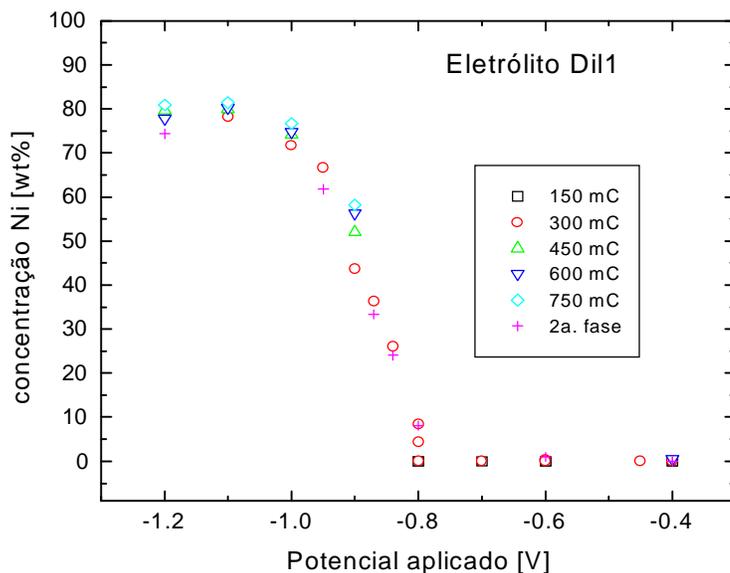
A Fig. 6.2 apresenta os transientes de corrente das deposições realizadas a partir do eletrólito Dil1, para diferentes valores de voltagem aplicada. Os transientes de corrente obtidos em  $-0,40$  e  $-0,60$  V convergem para um mesmo valor de saturação, indicando um regime difusivo, o que está de acordo com os dados do voltamograma da Fig. 6.1. Para voltagens iguais ou menores que  $-0,80$  V o comportamento dos transientes muda de caráter. Após atingir um mínimo, a corrente volta a aumentar com o tempo. Além disso, para potenciais mais negativos que  $-1,00$  V as curvas ficam mais ruidosas, indicando a evolução de hidrogênio.



**Figura 6.2. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Dil1.**

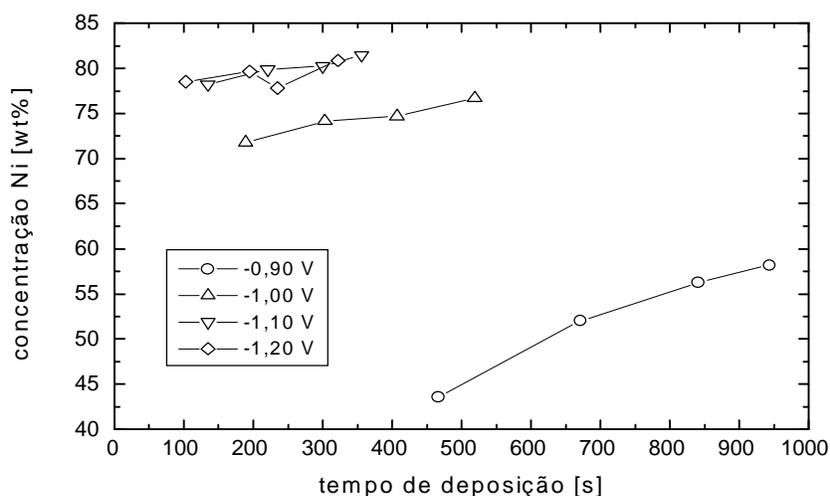
Em geral, o aumento da corrente corresponde a um aumento da área eletroativa, o que está relacionado com um aumento da rugosidade do filme. Comparando com o voltamograma, pode-se dizer que tal mudança de comportamento dos transientes está relacionado com o início da deposição de Ni.

A curva de concentração de Ni das ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil1 foi determinada por EDS e está apresentada na Fig. 6.3, para diferentes valores de carga nominal. Para voltagens mais positivas que  $-0,8\text{ V}$  deposita-se somente cobre puro. Ligas de Cu-Ni só surgem para potenciais mais negativos que  $-0,8\text{ V}$ , o que está consistente com o voltamograma da Fig. 6.1. Os depósitos com maior concentração de Ni, cerca de 80%, foram obtidos a  $-0,9\text{ V}$ . Amostras depositadas em  $-1,20$  e  $-1,30\text{ V}$  apresentam, a olho nu, manchas branco-esverdeadas que estão relacionadas com a presença de oxigênio ( $\sim 29\text{ wt\%}$ ) e enxofre ( $\sim 7\text{ wt\%}$ ). Estas manchas são mostradas na Fig. 6.7c-d. Os depósitos realizados em potenciais mais negativos que  $-1,30\text{ V}$  não aderiram ao substrato. Observa-se que, para alguns valores de potencial, a concentração de Ni aumenta com a carga nominal, ou seja, com o tempo de deposição, como pode ser visto mais claramente na Fig. 6.4, que mostra a evolução da concentração de Ni com o tempo de deposição.



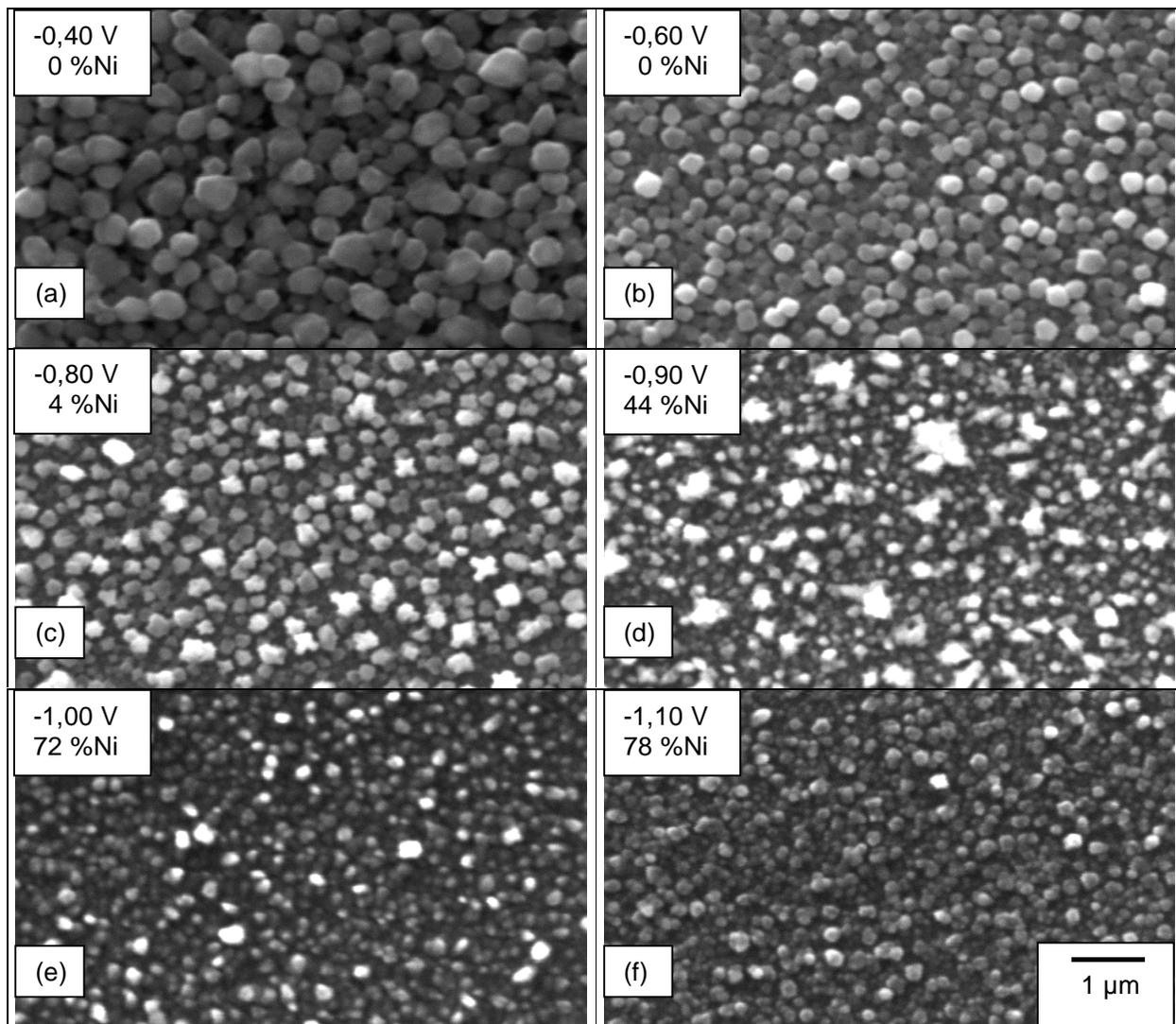
**Figura. 6.3** Concentração de Ni das ligas de Cu-Ni eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil1.

A morfologia dos depósitos, obtida por MEV, está mostrada na Fig. 6.5, para diversos potenciais de deposição. A carga nominal dos depósitos é de aproximadamente 300 mC, o que corresponde a uma espessura média de filme de 200 nm. Observa-se que o tamanho de grão diminui à medida que o potencial de deposição vai ficando mais negativo. Nota-se também um aumento da rugosidade, que é maior para o filme depositado em  $-0,90$  V. Para potenciais mais negativos a rugosidade volta a diminuir.

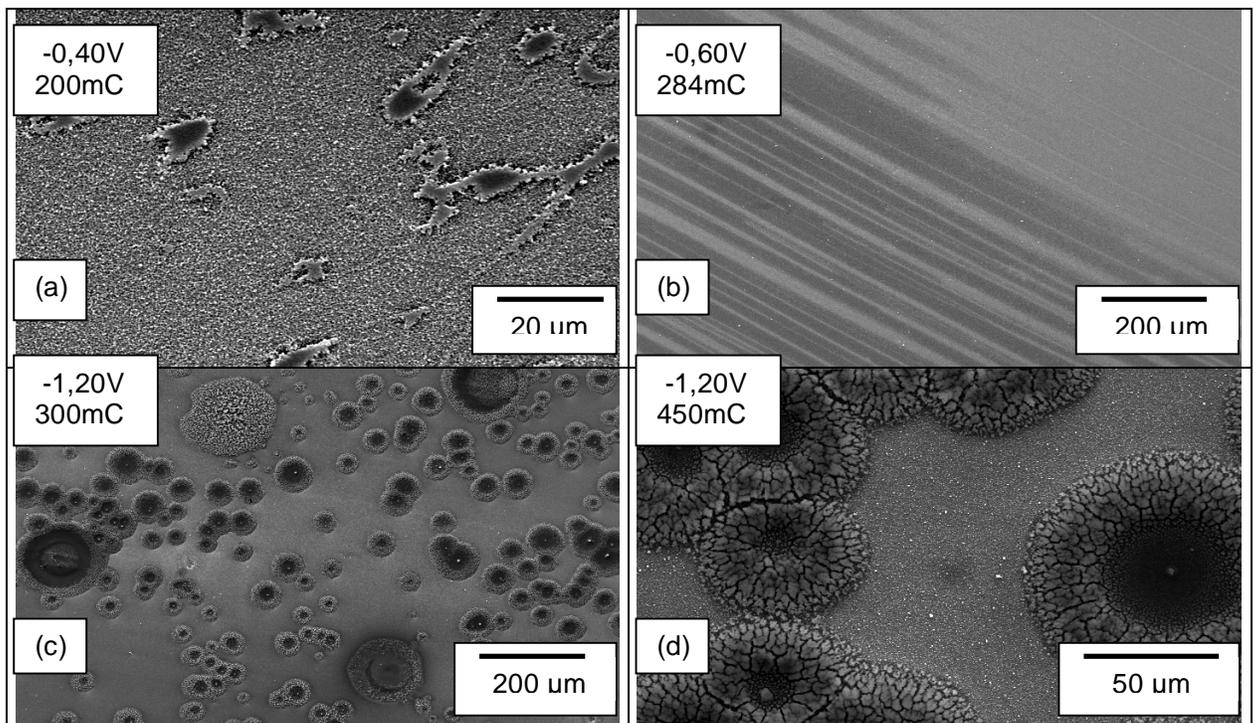
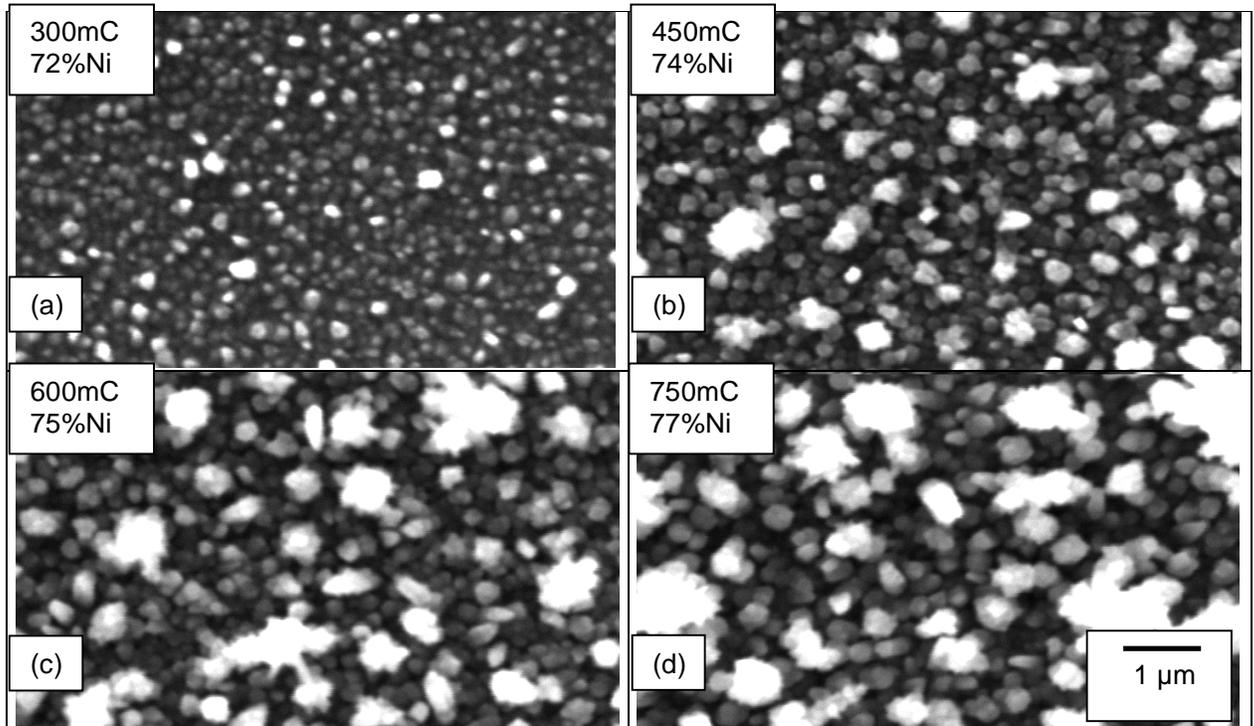


**Figura. 6.4** Evolução da concentração de Ni das ligas, em função do tempo de deposição, para diversos valores de potencial aplicado.

A rugosidade dos filmes também aumenta com a espessura, como está exemplificado na Fig. 6.6 para filmes depositados em  $-1,0$  V. O aumento da rugosidade também pode ser detectado a olho nu: os filmes mais espessos perdem o brilho metálico e adquirem um aspecto fosco e aveludado. Em geral, a aparência dos filmes depositados a partir do eletrólito Dil1 não é boa, apresentando manchas escuras, falhas e bolhas. Alguns exemplos estão mostrados na Fig. 6.7, para diversos potenciais de deposição. Na Fig. 6.3, os símbolos (+) dão a composição de uma segunda fase em forma de manchas escuras, mas com a mesma morfologia da matriz, que foi detectada em algumas amostras. Sua composição indica tratar-se da mesma fase da matriz, ou seja, as manchas escuras observadas podem ser reflexo de heterogeneidades na espessura do filme.



**Figura 6.5. Micrografias de ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil1, para diferentes valores de potencial aplicado. Todas as amostras apresentam uma espessura nominal de cerca de 200 nm.**



**Figura 6.6.** Evolução da rugosidade em função do tempo de deposição de ligas eletrodepositadas em  $-1,00$  V. Tempo de deposição e espessura aproximada de cada amostra: (a) 190 s, 220 nm; (b) 300 s, 330 nm; (c) 410 s, 440 nm e (d) 520 s, 550 nm.

**Figura 6.7.** Micrografias de baixa magnificação mostrando a aparência geral dos filmes eletrodepositados a partir do eletrólito Di1.

## 6.2. Eletrólito Dil2

$\text{NiSO}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
171 mM	19 mM	190 mM

Tabela 6.2. Composição do Eletrólito Dil2

O eletrólito Dil2 também consiste de um banho diluído de íons de Ni e Cu, numa proporção de 9:1. O sulfato de sódio, sal inorgânico, atua como um eletrólito de suporte, sem interferir nas reações eletrolíticas.

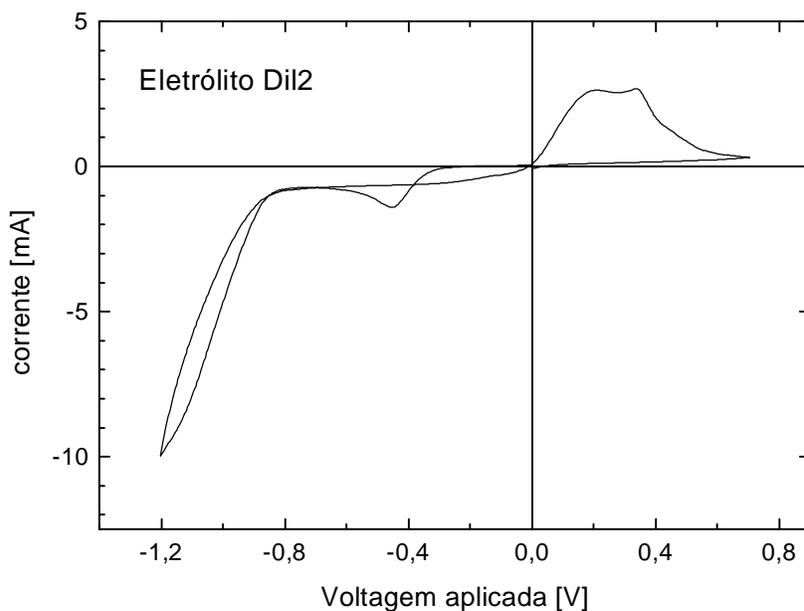
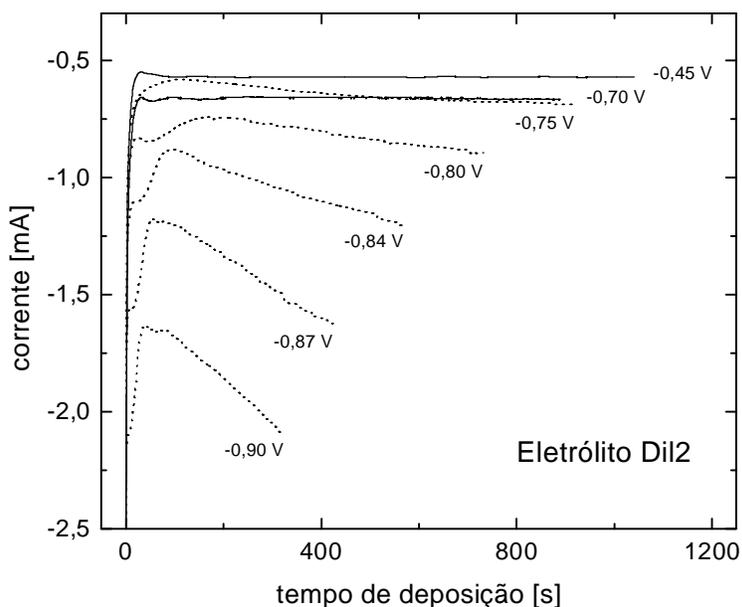


Figura 6.8. Voltamograma cíclico do eletrólito Dil2

A Fig. 6.8 apresenta o voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito Dil2. A forma deste é muito semelhante à do eletrólito Dil1. O primeiro disparo da corrente, catódico (negativo), inicia-se em torno de  $-0,30$  V, atingindo um máximo em  $-0,45$  V, correspondendo à redução dos íons de Cu.

Em seguida a corrente recua para um valor de saturação  $i_{Cu} = -0,75 \text{ mA}$  até que, em torno de  $-0,80 \text{ V}$  surge um novo disparo de corrente catódica, correspondendo ao início do processo de redução dos íons de Ni. A corrente aumenta, em módulo, continuamente, até o vértice da varredura, em  $-1,20 \text{ V}$ . Embora não seja mostrado, um máximo de corrente nunca foi observado, mesmo para valores mais negativos de potencial (até  $-2,0 \text{ V}$ ). Na varredura de retorno, como esperado, a corrente forma o laço de nucleação.

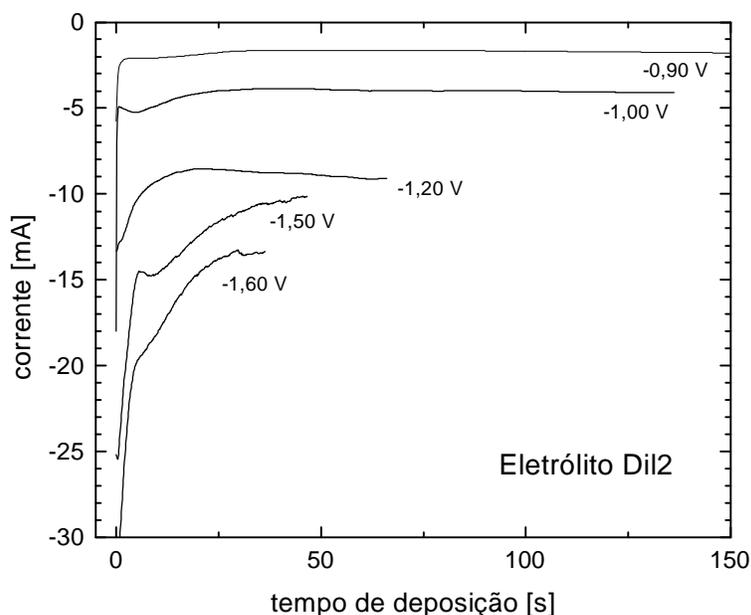


**Figura 6.9. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Dil2.**

As Figs. 6.9 e 6.10 apresentam os transientes de corrente das deposições realizadas a partir do eletrólito Dil2, para diferentes valores de voltagem aplicada. Na Fig. 6.9 as duas curvas sólidas correspondem a deposições efetuadas na região de redução de Cu. As curvas pontilhadas, por outro lado, correspondem a deposições realizadas na região de redução de Cu e Ni, ou muito próximo dela. Nota-se uma grande mudança de comportamento entre os dois conjuntos de curvas.

Enquanto a corrente de saturação das curvas sólidas permanece constante, a das curvas pontilhadas passa a aumentar continuamente depois de um certo tempo, e em taxas cada vez maiores, à medida que o potencial, em módulo, aumenta.

A curva obtida em  $-0,90\text{ V}$  é mostrada novamente na Fig. 6.10, a título de comparação. Nota-se que nesta figura, em relação à Fig. 6.9, a escala temporal está ampliada e a escala de corrente, comprimida. Com o aumento do potencial, em módulo, a corrente satura em valores mais negativos, indicando um regime cinético de deposição, em acordo com o voltamograma desse eletrólito. Para potenciais mais negativos que  $-1,20\text{ V}$  os transientes de corrente tornam-se ruidosos, indicando a presença de hidrogênio. Nota-se também que nessas curvas a queda de corrente nos instantes iniciais não é tão brusca como nas demais. Conforme será mostrado na Fig. 6.12, as amostras depositadas nesses potenciais apresentam a formação de depósitos não metálicos contendo oxigênio (até 30 wt%) e enxofre (até 6 wt%).

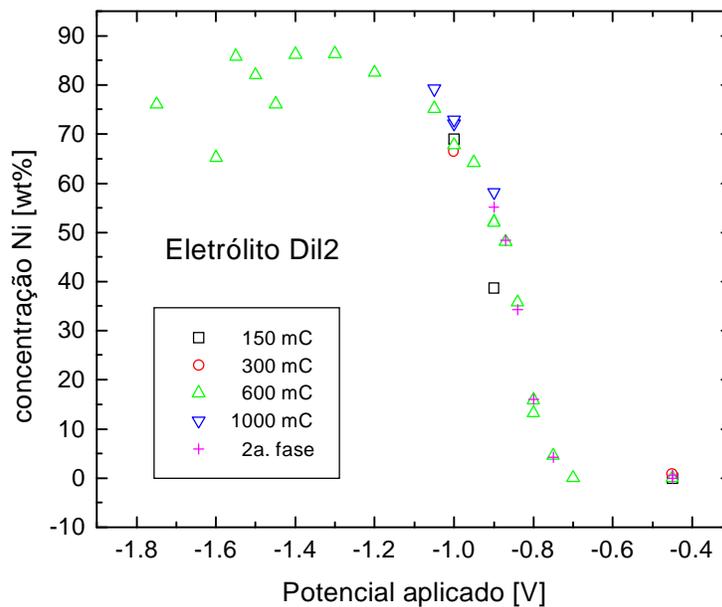


**Figura 6.10. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Dil2.**

A curva de concentração de Ni das ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil2 está apresentada na Fig. 6.11, para diferentes valores de carga nominal.

Para voltagens iguais ou mais positivas que  $-0,7$  V deposita-se somente cobre puro. Ligas de Cu-Ni só surgem para potencias iguais ou menores que  $-0,75$  V, o que está consistente com o voltamograma da Fig. 6.8. Os depósitos com maior concentração de Ni, cerca de 86%, foram obtidos em torno de  $-1,3$  V. Para potenciais mais negativos a concentração de Ni diminui.

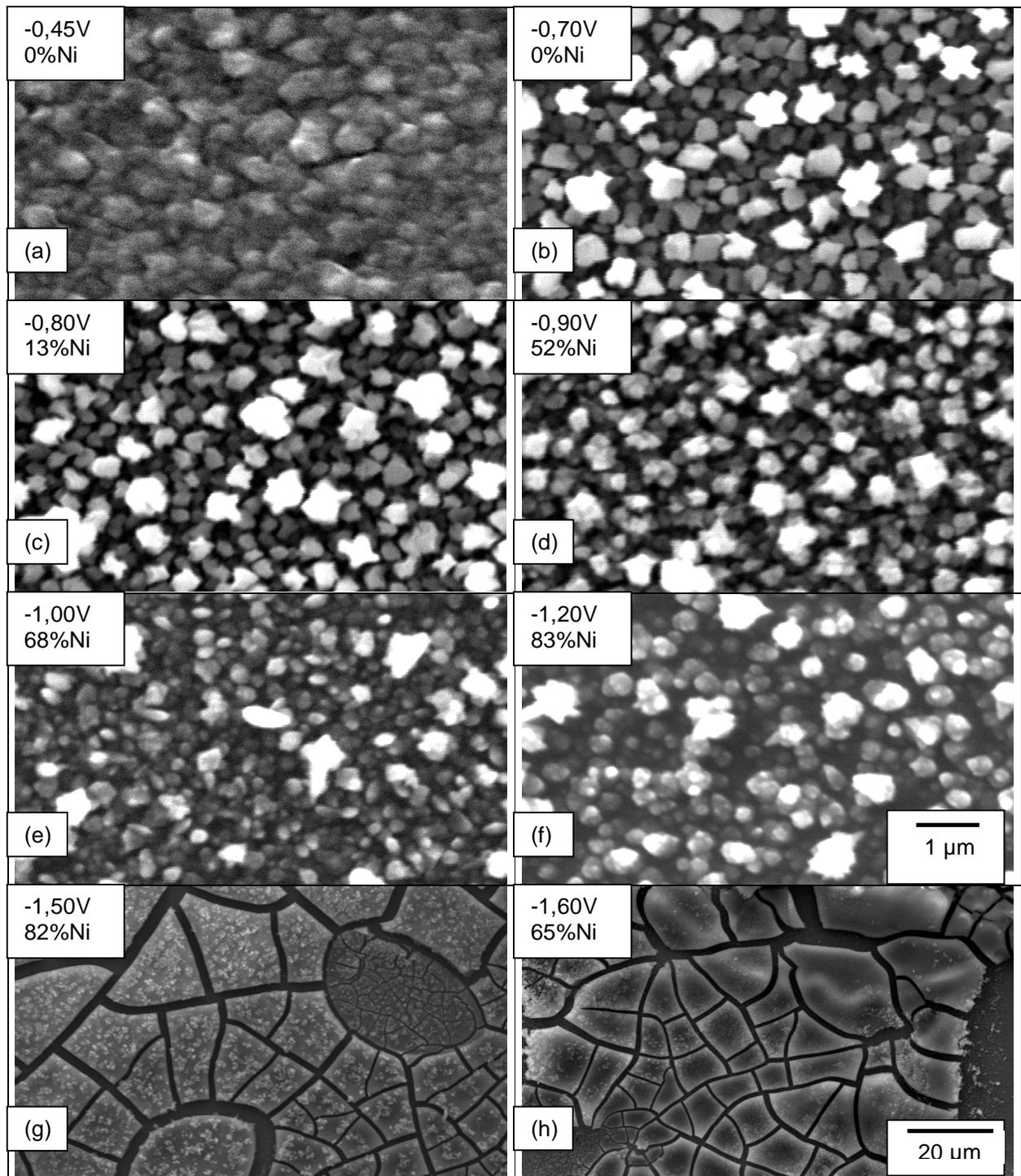
Observa-se também que nessa região de potencial a dispersão dos valores de concentração aumenta, o que está relacionado com a presença de fases não metálicas (Fig. 6.12g-h), que comprometem a determinação da composição da liga, uma vez que parte do Cu e Ni detectados pode estar formando esses compostos não metálicos.



**Figura 6.11** Concentração de Ni das ligas de Cu-Ni eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil2.

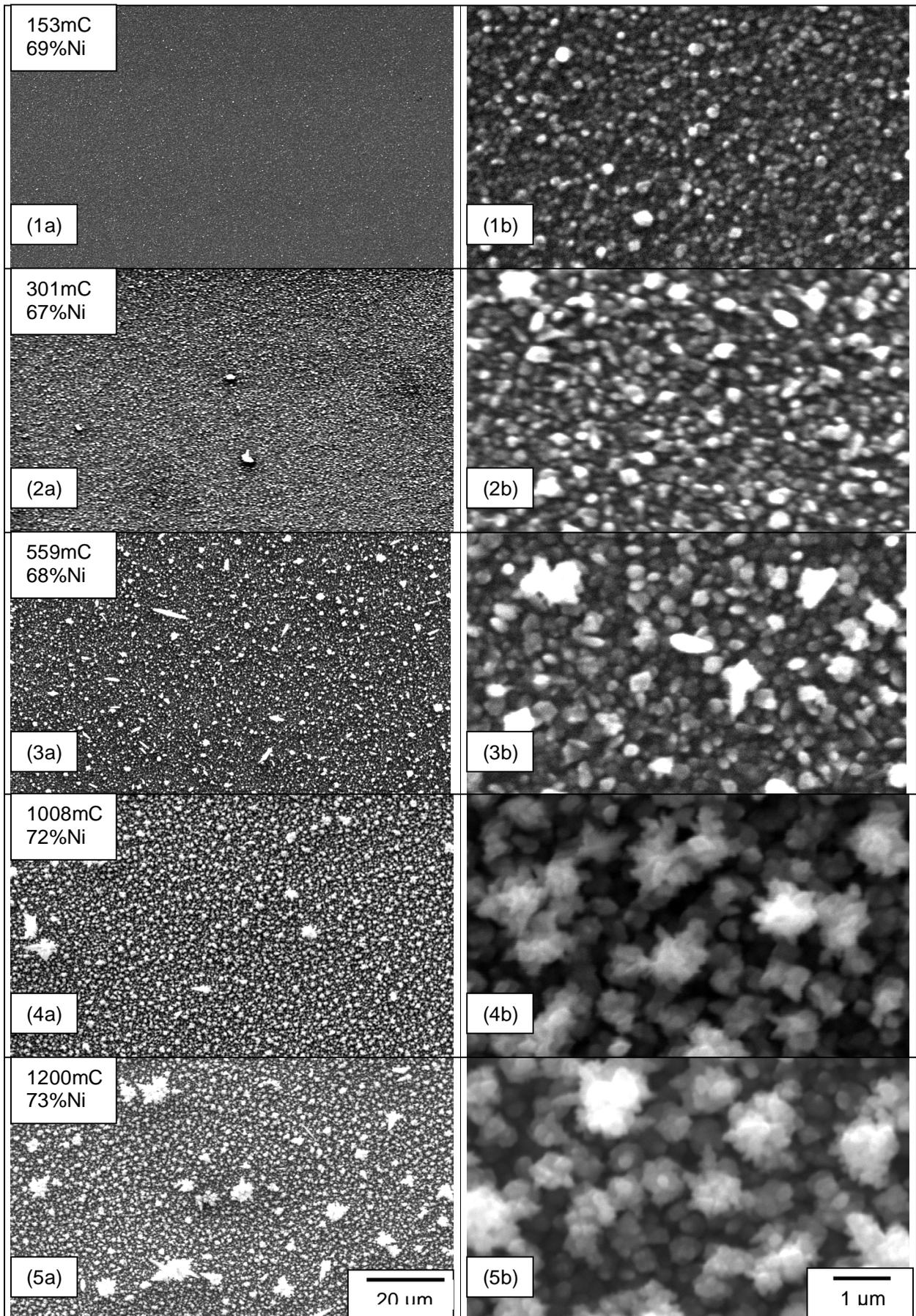
A morfologia dos depósitos, obtida por MEV, está mostrada na Fig. 6.12, para diversos potenciais de deposição. A carga nominal dos depósitos é de aproximadamente 600 mC, o que corresponde a uma espessura média de filme de 450 nm.

Observa-se um aumento da rugosidade à medida que o potencial de deposição vai ficando mais negativo, e que atinge um máximo em torno de  $-0,8$  V, que corresponde a ligas com baixa concentração de Ni. Com o aumento da concentração de Ni na liga, no entanto, a rugosidade volta a diminuir. A rugosidade dos filmes também aumenta com a espessura dos filmes, como está exemplificado na Fig. 6.13, em duas magnificações, para filmes depositados em  $-1,0$  V. O aspecto visual fosco e aveludado das amostras também indica um alto grau de rugosidade.



**Figura 6.12. Micrografias de ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Dil2, para diferentes valores de potencial aplicado. Todas as amostras apresentam uma espessura nominal de cerca de 450 nm.**

**Figura 6.13. (Próxima página) Micrografias da evolução da rugosidade em função do tempo de deposição de ligas eletrodepositadas em  $-1,00$  V. Tempo de deposição e espessura aproximada de cada amostra: (1) 45 s, 110 nm; (2) 85 s, 220 nm; (3) 135 s, 410 nm; (4) 275 s, 740 nm e (5) 290 s, 880 nm.**



### 6.3. Eletrólito Watt

$\text{NiSO}_4$	$\text{NiCl}_2$	$\text{CuSO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
1,0 M	150 mM	10 mM	500 mM

Tabela 6.3. Composição do Eletrólito Watt

O eletrólito Watt consiste de um banho inorgânico concentrado de íons de Ni adicionado de uma pequena quantidade de Cu, numa proporção de 115:1. A alta concentração de íons dessa solução garante uma boa condutividade, não sendo necessária a adição de um eletrólito de suporte. A composição desse banho foi baseada em um eletrólito consagrado, o chamado banho de Watt, usado na deposição de filmes espessos de Ni [38].

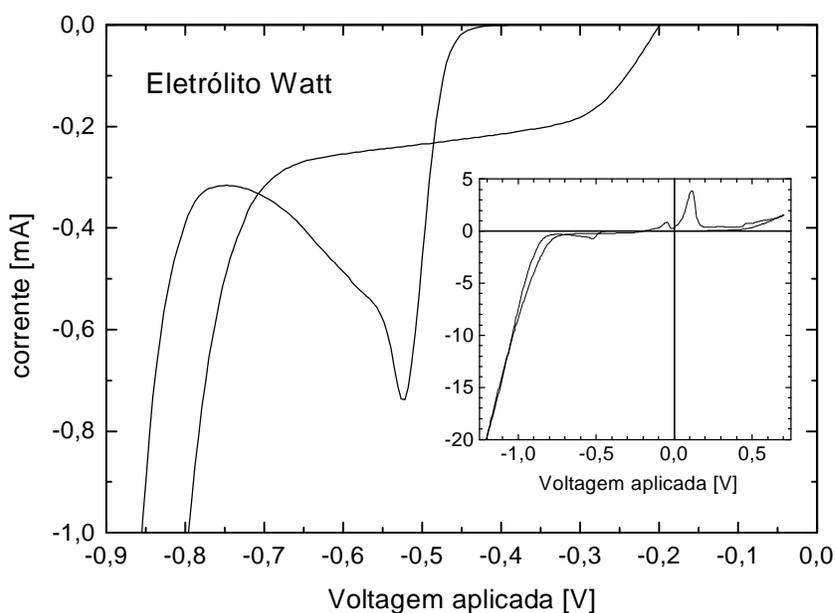
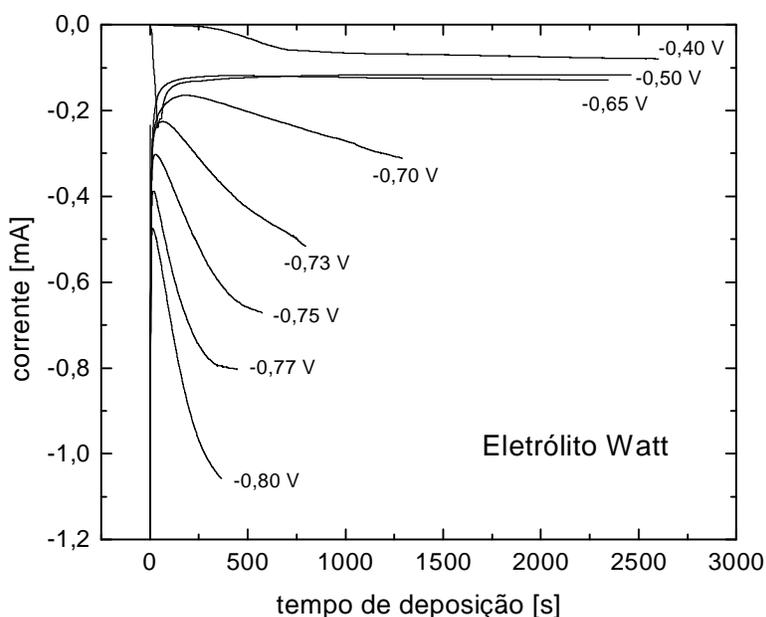


Figura 6.14. Voltamograma cíclico do eletrólito Watt

A Fig. 6.14 apresenta o voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito Watt. O primeiro disparo da corrente, catódico (negativo), inicia-se em torno de -0,45 V, atingindo um máximo em -0,52 V, correspondendo à redução dos íons de Cu.

Em seguida a corrente recua para um mínimo em torno de 0,3 mA, antes de disparar novamente, em torno de  $-0,80$  V, devido ao início do processo de redução do Ni. No detalhe da figura vê-se que a corrente atinge 20 mA em  $-1,2$  V, devido à alta concentração de íons de Ni da solução e também devido à formação de hidrogênio.

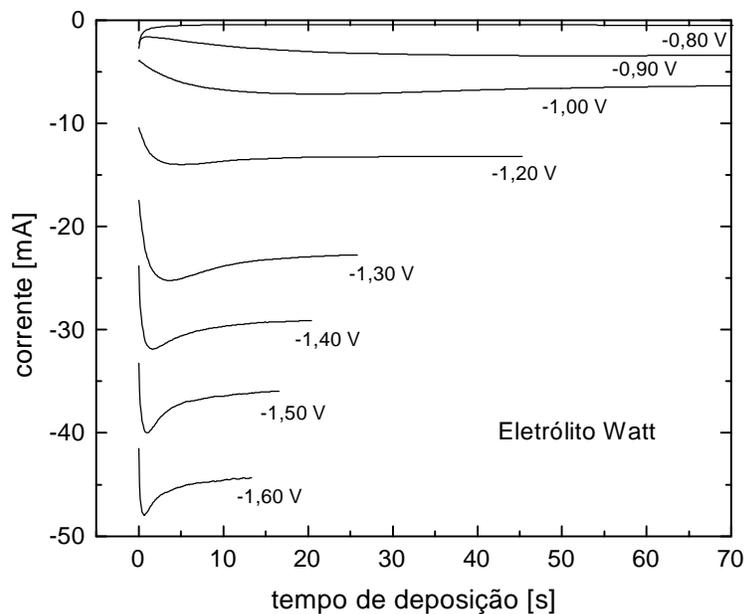
As Figs. 6.15 e 6.16 apresentam os transientes de corrente das deposições realizadas a partir do eletrólito Watt, para diferentes valores de voltagem aplicada. Mais uma vez, os transientes de corrente obtidos na região de redução de Cu saturam num valor constante. No entanto, a deposição realizada em  $-0,40$  V está no regime cinético do Cu, enquanto que as realizadas em  $-0,50$  V e  $-0,65$  V já se encontram no regime limitado por difusão, já que suas correntes de saturação convergem para um mesmo valor.



**Figura 6.15. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Watt.**

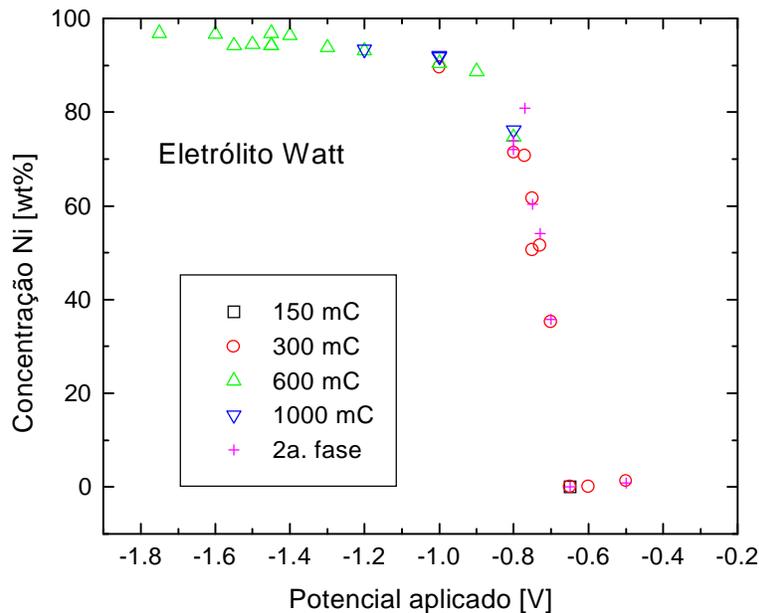
De modo análogo aos eletrólitos diluídos, a partir de  $-0,70$  V os transientes mudam seu comportamento drasticamente, apresentando um acentuado aumento no módulo da corrente com o tempo (Fig. 6.15).

Mas, ao contrário do que se observou para os outros banhos, para valores iguais ou mais negativos que  $-0,75\text{ V}$  as curvas parecem atingir um novo valor de saturação. Esse fato fica mais evidente na Fig. 6.16, onde se vê que as curvas efetivamente atingem um patamar de corrente, que é tanto mais negativo, quanto maior o módulo do potencial aplicado, o que indica que a deposição se encontra em regime cinético. Vale notar que, devido à escala comprimida do eixo de corrente, não se nota a presença do ruído característico da evolução de hidrogênio. No entanto, ele já está presente em todas as curvas abaixo de  $-1,2\text{ V}$ .



**Figura 6.16. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Watt.**

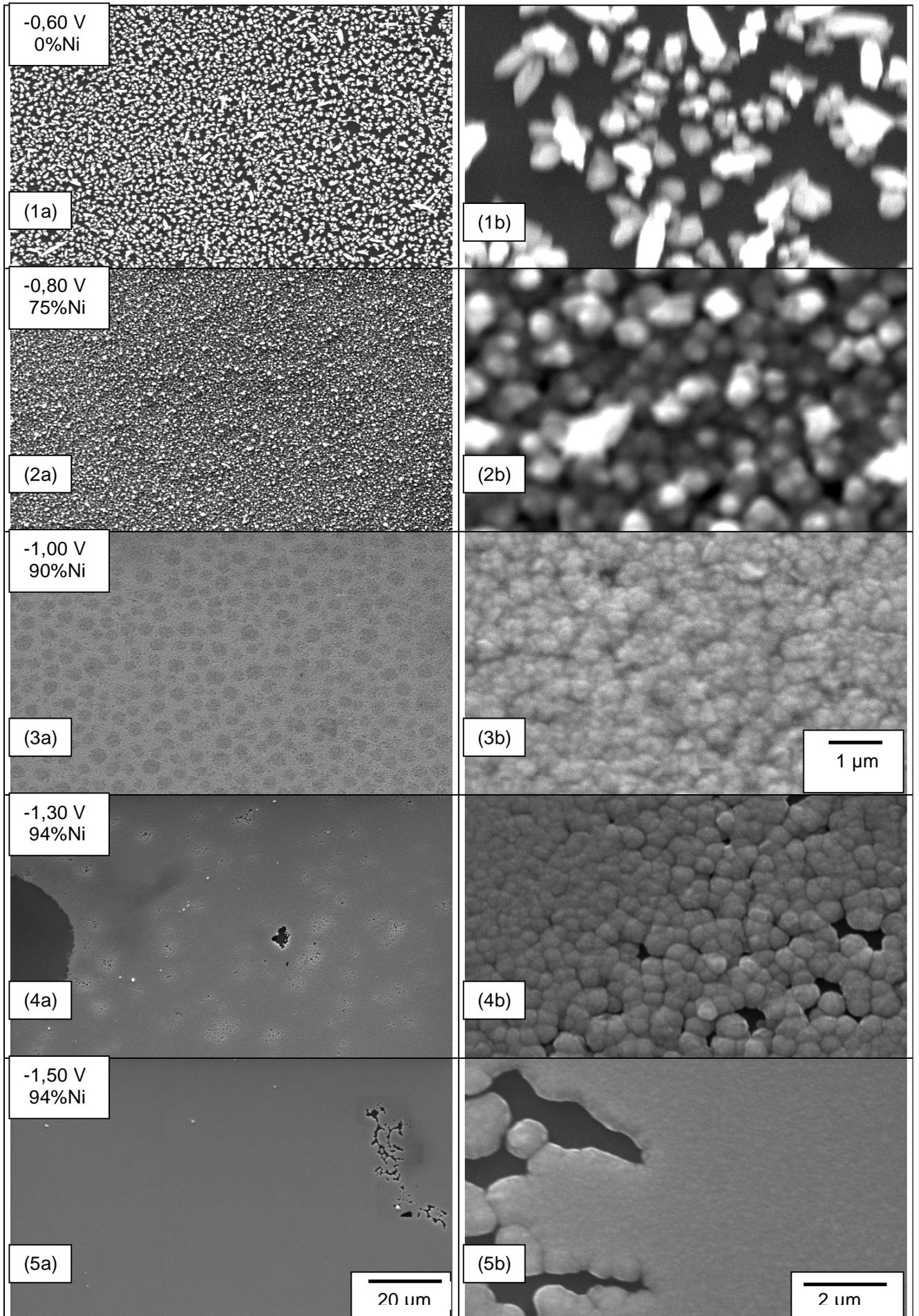
A curva de concentração de Ni das ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Watt foi determinada por EDS e está apresentada na Fig. 6.17, para diferentes valores de carga nominal. Observa-se um brusco aumento de 0 para 35% na concentração de Ni, quando a voltagem varia entre  $-0,65$  e  $-0,70\text{ V}$ . Para valores mais negativos de voltagem a curva de concentração vai para um valor de saturação em torno de 96%Ni.



**Figura 6.17** Concentração de Ni das ligas de Cu-Ni eletrodepositadas a partir do eletrólito Watt.

A morfologia dos depósitos, em duas magnificações diferentes, está mostrada na Fig. 6.18, para diversos potenciais de deposição. Com exceção da amostra 1, que tem uma espessura nominal de cerca de 220nm (300 mC), todas as outras têm uma espessura média de 440 nm (600 mC). A deposição de cobre puro por esse banho não é satisfatória, como se depreende da foto 1. Por outro lado, ligas ricas em Ni apresentam um bom aspecto, macroscópica e microscopicamente, e que se torna melhor à medida em que a concentração de Ni da liga aumenta. Para ligas de composição intermediária, no entanto, a rugosidade evolui com o tempo, originando filmes opacos. A Fig. 6.18 ilustra o aumento da rugosidade para filmes eletrodepositados em  $-0,80$  V.

**Figura 6.18.** ( Próxima página) Micrografias, em duas magnificações, de ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Watt, para diferentes valores de potencial aplicado. Com exceção da amostra (1), com 230 nm de espessura (300 mC), todas as outras apresentam uma espessura média nominal de cerca de 440 nm (600 mC).



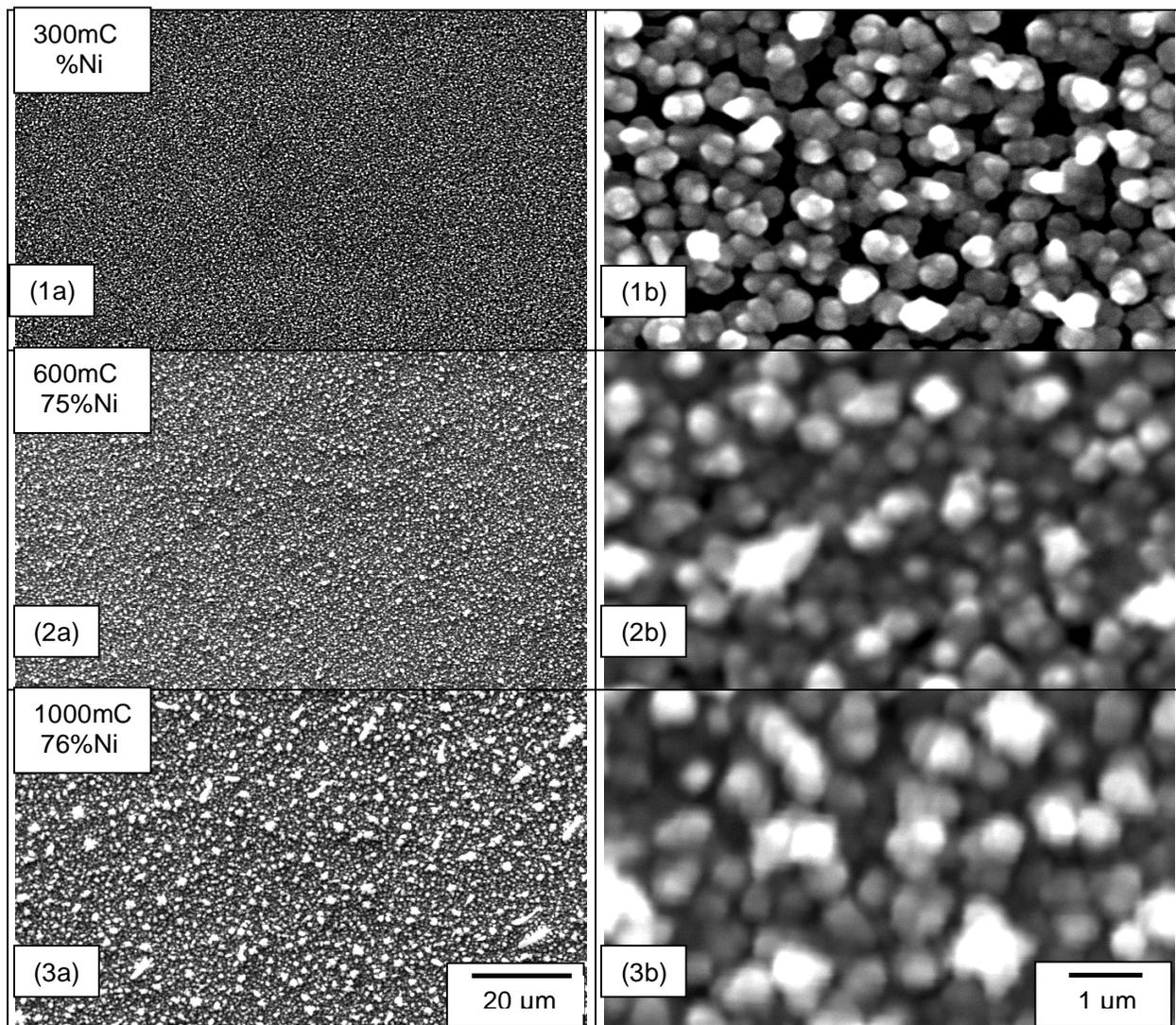


Figura 6.19. Micrografias da evolução da rugosidade em função do tempo, em duas magnificações, de ligas eletrodepositadas em  $-0,80$  V. Tempo de deposição e espessura aproximada de cada amostra: (1) 365 s, 220 nm; (2) 670 s, 440 nm e (3) 1000 s, 730 nm.

#### 6.4. Eletrólito Cit

NiSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> Cit
171 mM	19 mM	190 mM

Tabela 6.4. Composição do Eletrólito Cit

O eletrólito Cit consiste de um banho diluído orgânico de íons de Ni e Cu, numa proporção de 9:1. O citrato de sódio é adicionado ao banho com o objetivo de aproximar, via complexação, os potenciais de redução dos íons de Cu e de Ni. A escolha dessa composição específica foi baseada na literatura, que afirma ser este um banho estável, que não degrada com o tempo [20].

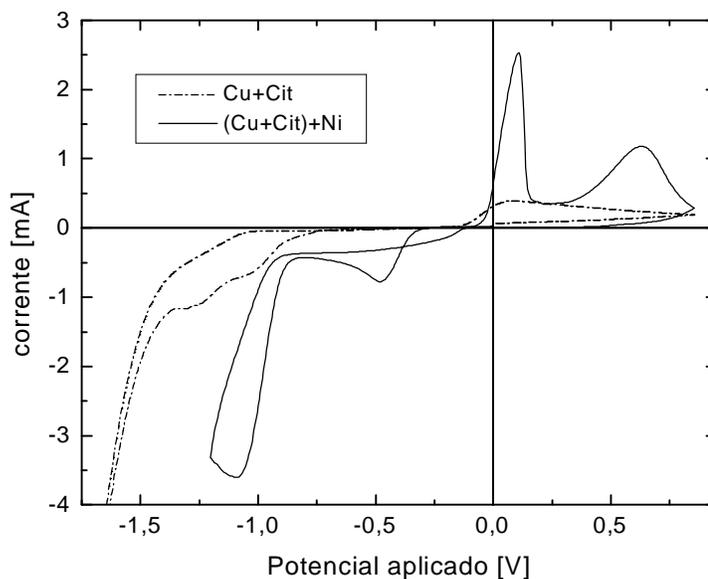
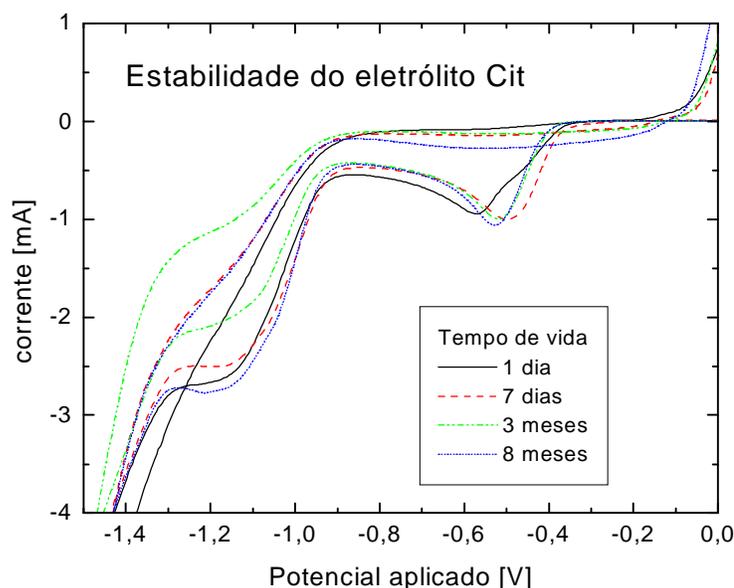


Figura 6.20. Voltamogramas cíclicos que mostram os efeitos da complexação de íons de Cu (linha tracejada) e o que ocorre com a adição de íons de Ni à essa mesma solução (linha cheia). A solução final corresponde ao eletrólito Cit (Tab. 6.4).

A Fig. 6.20 compara dois voltamogramas, obtidos antes e após a adição do sulfato de níquel ao eletrólito.

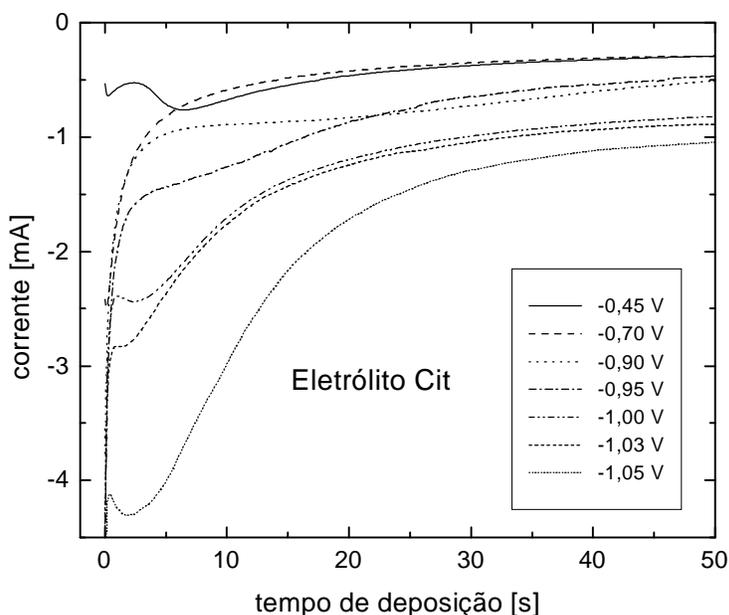
Nota-se que na solução de Cu e citrato (curva tracejada), a redução do Cu começa a acontecer somente em torno de  $-0,75$  V, apresentando dois patamares, em  $-1,0$  e  $-1,3$  V, que podem ser atribuídos à redução de íons de Cu complexados. Logo em seguida há um disparo da corrente, que pela forma, pode ser atribuído à formação de gás hidrogênio. Note-se que nessa solução não há o menor vestígio de redução de cobre perto de  $-0,45$  V, como ocorre nos eletrólitos inorgânicos vistos até aqui. Isso significa que todos os íons de Cu se complexaram com os de citrato formando espécies que se reduzem em potenciais mais negativos. Com a adição do sulfato de níquel, no entanto, surge um pico de redução em torno de  $-0,45$  V que corresponde à redução dos íons de Cu não complexados. De onde se conclui que a adição de íons de níquel causa a descomplexação de parte dos íons de Cu, e estes voltam a se reduzir em potenciais mais positivos. Ou seja, a complexação entre íons de Ni e citrato é mais favorecida e ocorre em detrimento da que ocorre entre íons de Cu e citrato. Apesar disso, parte dos íons de Cu ainda permanece complexada, reduzindo-se em potenciais mais negativos que  $-0,75$  V e portanto, mais próximos do potencial de redução dos íons de níquel.



**Figura 6.21. Voltamogramas do eletrólito Cit obtidos ao longo de seu tempo de vida.**

A curva cheia da Fig. 6.20 corresponde à composição final do eletrólito Cit. Vê-se que, após o pico de redução do Cu não complexado, a corrente retorna para um patamar antes de voltar a disparar, em  $-0,8$  V, e atingir um máximo em  $-1,1$  V, o que corresponderia à região de deposição simultânea dos íons complexados de Cu e Ni.

A estabilidade do eletrólito também foi testada. Na Fig. 6.21 estão sobrepostos alguns voltamogramas cíclicos obtidos a partir de uma mesma solução Cit ao longo de seu tempo de vida. A menos de algumas pequenas flutuações que podem estar relacionadas com variações na temperatura, superfície do substrato, etc, não houve nenhuma mudança drástica e permanente que indicasse a degradação do banho. Também não se observou a formação de precipitados ou mudanças de cor na solução.

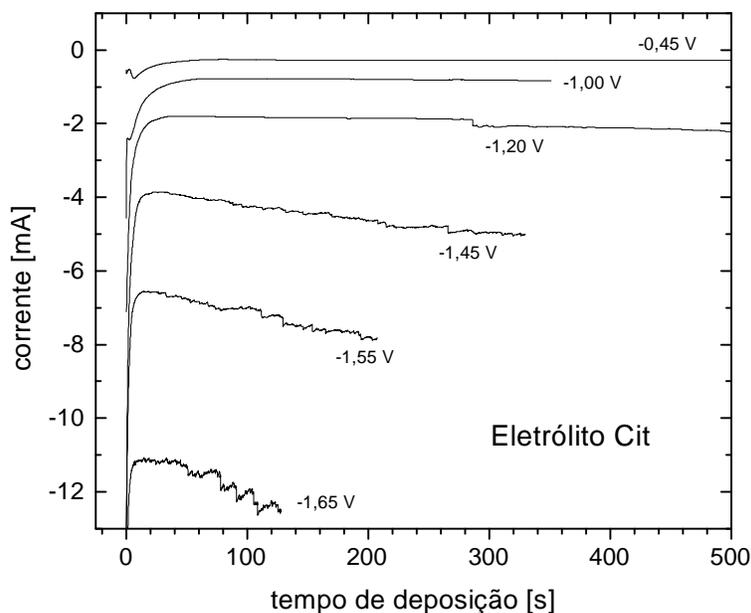


**Figura 6.22. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Cit.**

As Figs. 6.22 e 6.23 apresentam os transientes de corrente das deposições realizadas a partir do eletrólito Cit, para diferentes valores de voltagem aplicada.

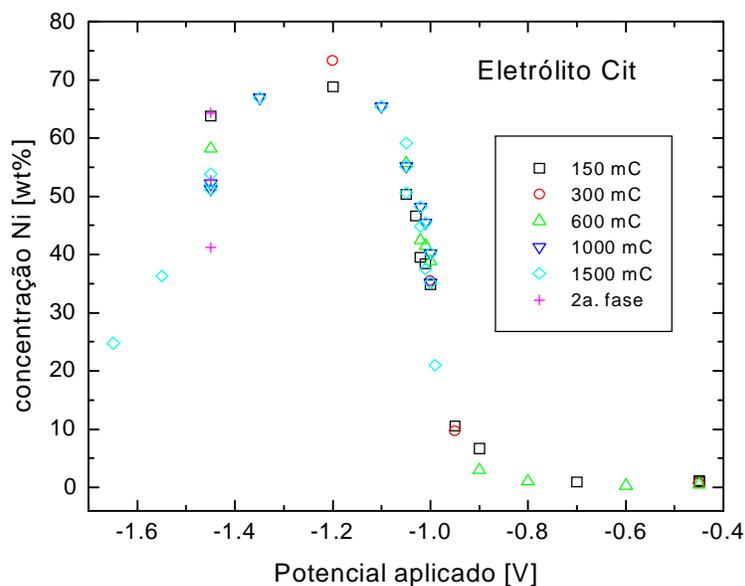
Como se vê na Fig. 6.22, os transientes de corrente obtidos em  $-0,45$  e  $-0,70$  V convergem para um mesmo valor de saturação, indicando que a deposição de Cu não complexado se faz em regime difusivo, o que está de acordo com os dados do voltamograma da Fig.6.20. Para voltagens iguais ou menores que  $-0,90$  V os transientes convergem para valores cada vez mais negativos de corrente. Vale notar, no entanto, que a escala de corrente se encontra bastante expandida nessa figura. Comparando-se com a escala de corrente da Fig. 6.23, nota-se que quase todos os transientes da Fig. 6.22 estão dentro da região delimitada pelas duas primeiras curvas da Fig. 6.23.

A Fig. 6.23 traz uma escala de tempo e corrente mais abrangentes, e vê-se que para potenciais entre  $-0,45$  e  $-1,20$  V a corrente de saturação permanece constante, ou seja, não há indícios de aumento de rugosidade. Para potenciais mais negativos, no entanto, as curvas passam a apresentar o ruído característico de formação de gás hidrogênio. Além disso, o módulo da corrente passa a aumentar com o tempo.



**Figura 6.23. Transientes de corrente para diferentes valores de potencial aplicado, obtidos a partir do eletrólito Cit.**

A curva de concentração de Ni das ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Cit foi determinada por EDS e está apresentada na Fig. 6.24, para diferentes valores de carga nominal. Para voltagens mais positivas que  $-0,8$  V deposita-se cobre com uma contaminação de Ni da ordem de 1%. Para potenciais mais negativos que  $-0,8$  V, a concentração de Ni dos depósitos aumenta rapidamente e atinge um máximo de 70% em  $-1,20$  V. Para potenciais mais negativos que  $-1,2$  V a concentração de Ni das ligas volta a cair rapidamente, alcançando somente 25% do peso atômico da liga em  $-1,65$  V.



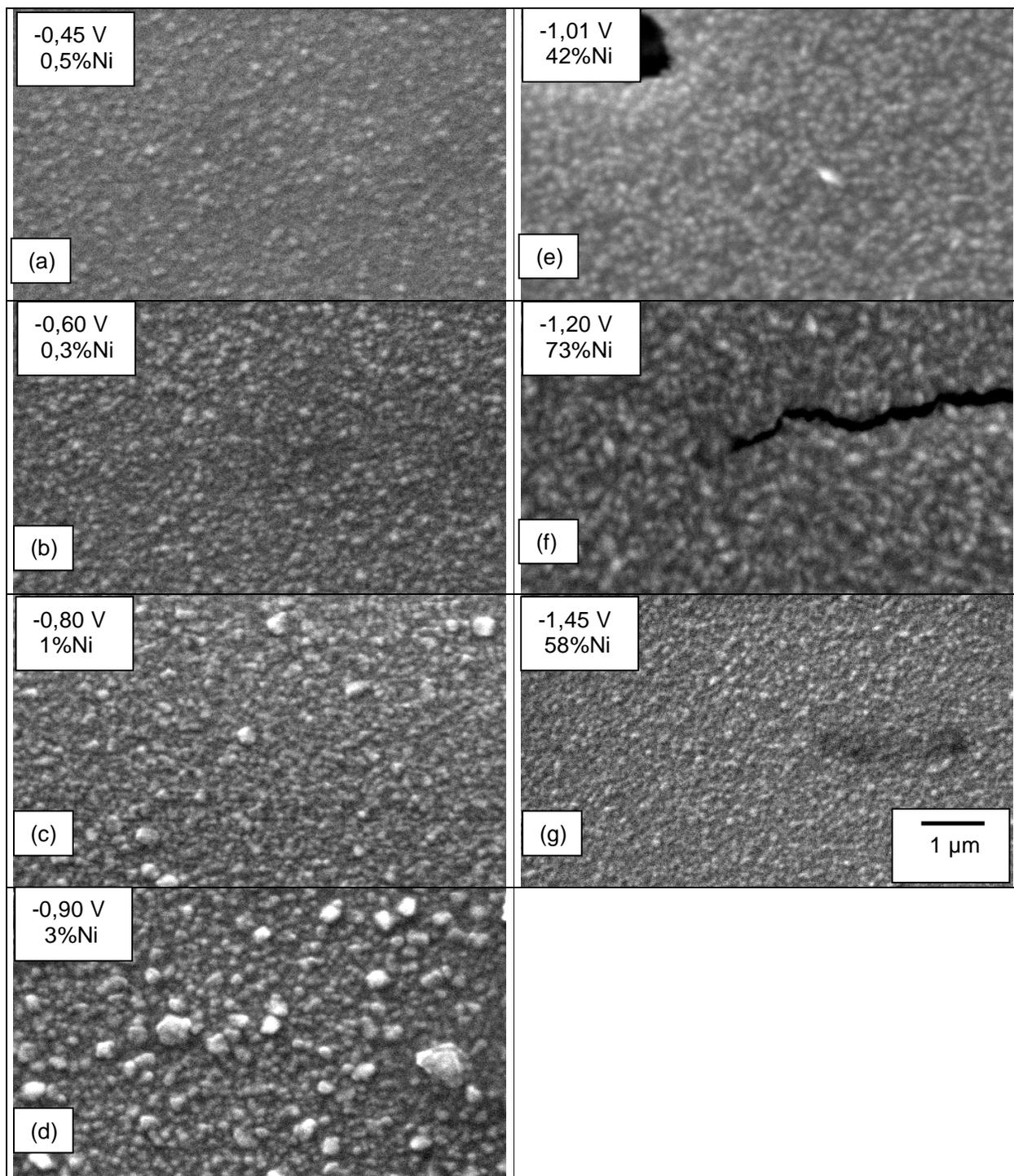
**Figura. 6.24 Concentração de Ni das ligas de Cu-Ni eletrodepositadas a partir do eletrólito Cit.**

Os depósitos obtidos entre  $-0,45$  e  $-1,2$  V têm brilho metálico e superfície espelhada. Amostras depositadas em potenciais mais negativos que  $-1,2$  V apresentam manchas e bolhas.

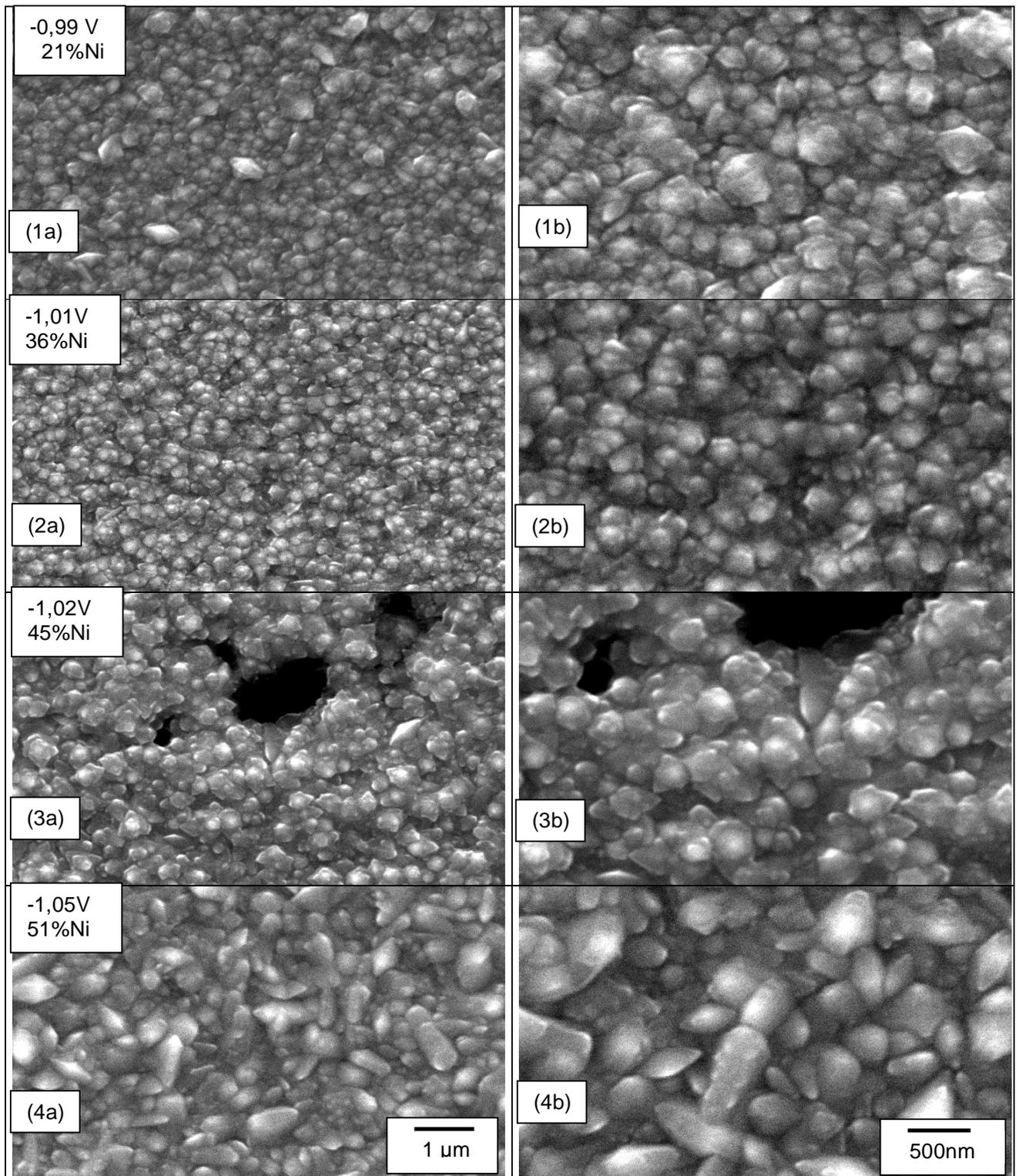
A morfologia dos depósitos, obtida por MEV, está mostrada na Fig. 6.25, para diversos potenciais de deposição. A carga nominal dos depósitos é de aproximadamente 600 mC, o que corresponde a uma espessura média de filme de 450 nm.

Apesar da má qualidade das imagens nota-se que o tamanho de grão e o grau de rugosidade são muito menores que nas amostras depositadas por outros banhos. Nota-se também que o grau de rugosidade aumenta com o módulo do potencial, atinge um máximo em  $-0,90$  V, e volta a cair para potenciais mais negativos. Vale notar que o potencial de  $-0,9$  V corresponde, no voltamograma, ao ponto de transição entre os regimes difusivo e cinético. Os filmes depositados em potenciais mais negativos que  $-1,2$  V não têm bom aspecto, apresentando muitos defeitos e manchas.

A Fig. 6.26 mostra, em duas magnificações, uma outra sequência de micrografias obtidas de filmes mais espessos, com carga nominal de 1500 mC, o que corresponde a uma espessura de  $1,1$   $\mu\text{m}$ . Em relação à série da Fig. 6.25 houve um aumento do tamanho de grão, mas sem aumento da rugosidade. A segunda coluna de micrografias traz magnificações de 30 mil vezes, das mesmas amostras, que mostram um aumento do tamanho de grão à medida que o módulo do potencial aumenta. O caráter anguloso dos grãos e sua regularidade de orientação parece indicar a formação de textura.



**Figura 6.25. Micrografias de ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Cit, para diferentes valores de potencial aplicado. Todas as amostras apresentam uma espessura nominal de cerca de 450 nm (600 mC).**



**Figura 6.26. Micrografias, em duas magnificações, de ligas eletrodepositadas a partir do eletrólito Cit, para diferentes valores de potencial aplicado. Todas as amostras apresentam uma espessura nominal de cerca de 1,1μm (1500 mC).**

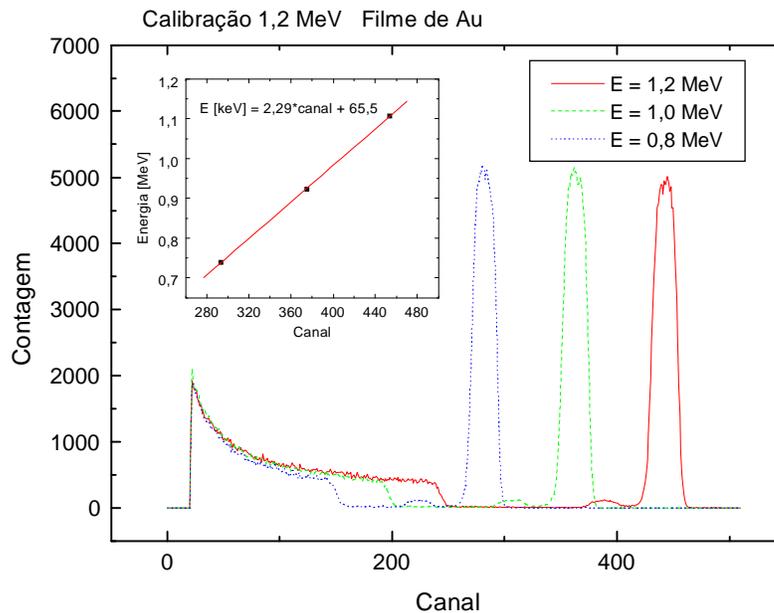
## 6.5. Medidas de RBS

Nesta seção serão apresentados alguns poucos resultados das medidas de RBS, a título de ilustração. As medidas foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram usadas partículas alfa ( $\text{He}^{++}$ ) com dois valores de energia incidente: 1,2 e 4,0 MeV. As partículas analisadas foram colhidas num ângulo  $\theta = 165^\circ$  em relação à direção de incidência.

Primeiramente, determinou-se a reta de calibração, que estabelece a relação entre os canais do analisador e o eixo de energias. Para isso, um filme de Au foi medido para três energias do feixe incidente, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 6.26, em função dos canais de energia. A partir do fator cinemático para o Au obtém-se a curva de calibração conforme mostrado no detalhe da figura. As curvas de calibração para cada energia são mostradas na Tabela 6.5.

Feixe incidente	Curva de Calibração
$E_0 = 1,20 \text{ MeV}$	$E [\text{keV}] = 2,29 * \text{canal} + 65,5$
$E_0 = 4,00 \text{ MeV}$	$E [\text{keV}] = 8,21 * \text{canal} + 19$

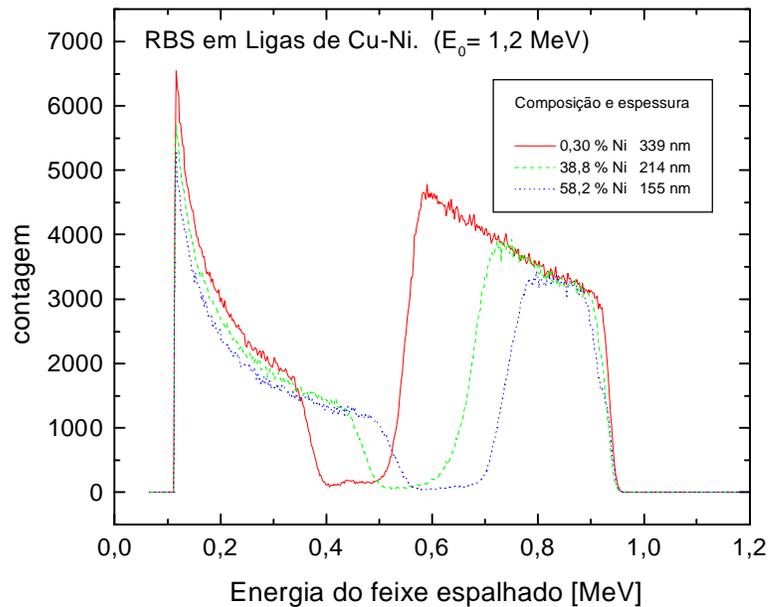
**Tabela 6.5. Curvas de Calibração**



**Figura. 6.27. Espectros de RBS realizados em uma folha de ouro, com diferentes valores de energia incidente  $E_0$ , a partir dos quais se determinou a reta de calibração de energia.**

Com a calibração os dados experimentais foram convertidos em espectros de energia, conforme ilustra a Figura 6.28, que apresenta os espectros de RBS para ligas de Cu-Ni em Si, obtidas a partir do eletrólito Cit, para diferentes concentrações de Ni (obtidas em  $-0,6 \text{ V}$ ,  $-1,0 \text{ V}$  e  $-1,45 \text{ V}$ ) e diferentes espessuras. A energia  $E_0$  do feixe incidente utilizada nessas medidas foi  $1,2 \text{ MeV}$ .

Nota-se que a energia do feixe refletido é menor que  $E_0$ , sendo que o fator de redução depende da composição da liga, e é dado por uma média ponderada entre os fatores cinemáticos do Cu e Ni. Assim, na Fig. 6.28, a borda superior do espectro é mais recuada para amostras com maior concentração de Ni, uma vez que este é o elemento mais leve e com menor fator cinemático  $K$  (Tab. 4.1).



**Figura 6.28. Alguns exemplos de espectros RBS de ligas obtidas a partir do eletrólito Cit1.**

A composição das ligas, obtida por medidas de EDS, foi utilizada como parâmetro de entrada no programa RUMP, que simulou então a espessura real do filme. As amostras da Figura 6.28 possuíam uma carga nominal de 600 mC, ou seja espessuras entre 464 e 444 nm. Mas a largura dos espectros já evidencia espessuras distintas para cada amostra. Com efeito, a espessura real determinada a partir dos espectros variou entre 339 e 155 nm. A partir dos valores de espessura nominal ( $h_{nom}$ ) e real ( $h_{real}$ ), obteve-se a eficiência da corrente de deposição, expressa por:

$$Efic = \frac{h_{real}}{h_{nom}} \times 100\%$$

## CAPÍTULO 7: Análise dos Resultados

### 7.1. Voltamogramas: Análise comparativa

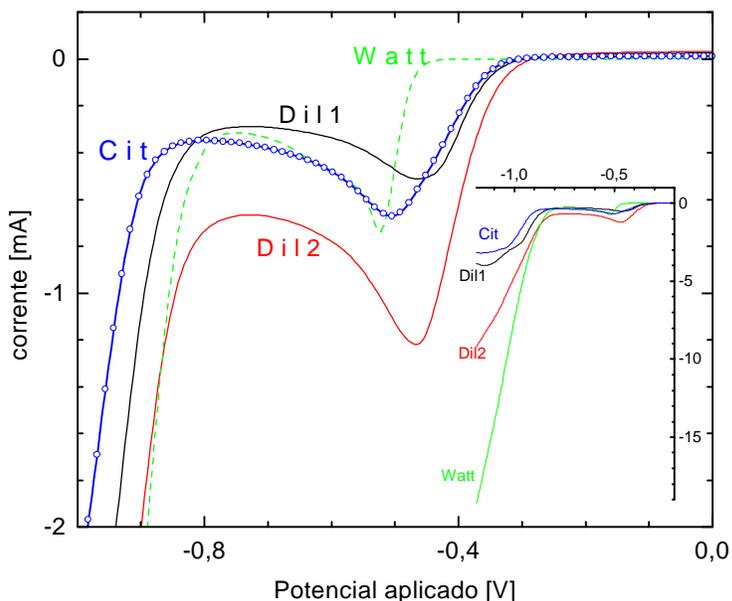
A título de referência, a Tabela 7.1 mostra mais uma vez a composição dos quatro banhos investigados, enquanto a Figura 7.1 mostra a superposição da varredura de ida dos voltamogramas respectivos. Na figura maior está destacada a região de redução dos íons de cobre; no detalhe mostra-se a região de disparo da corrente de redução dos íons de níquel. Os valores negativos da corrente indicam simplesmente que o processo é catódico. Isto posto, nos referiremos, daqui por diante, somente ao módulo da corrente.

Nome do eletrólito	Descrição do eletrólito	Sais Metálicos			Eletrólito de suporte	Aditivo inorgânico	Aditivo orgânico
		CuSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> Cit
Dil1	Diluído, inorgânico	10 mM	50 mM	-	500 mM	-	-
Dil2	Diluído, inorgânico	19 mM	171 mM	-	190 mM	-	-
Watt	Concentrado, inorgânico	10 mM	1,0 M	150 mM	-	50 mM	-
Cit	Orgânico	19 mM	171 mM	-	-	-	190 mM

**Tabela 7.1. Composição dos Eletrólitos**

Comparando as curvas dos dois banhos diluídos nota-se que, conforme o esperado, o voltamograma do banho Dil 2, com 19 mM de Cu<sup>++</sup> apresenta uma corrente de saturação que é quase o dobro da encontrada no voltamograma da solução Dil1.

Nota-se também que o disparo da corrente referente à redução de Ni (no detalhe) é muito maior na solução Dil2, o que está condizente com a maior concentração de Ni (171 mM) em relação à solução Dil1 (50 mM).



**Figura 7.1. Varredura de ida dos voltamogramas dos quatro eletrólitos investigados neste trabalho.**

Por outro lado, quando se comparam as curvas dos banhos Dil 1 e Watt, nota-se que as correntes do pico de redução dos íons de Cu estão bastante próximas, o que também está condizente com o fato de ambas possuírem a mesma concentração de íons de cobre. O disparo brusco da corrente de redução do cobre no eletrólito Watt se deve à sua alta concentração iônica, que diminui a espessura da dupla camada, definindo melhor o início do processo de redução. No entanto, o disparo da corrente de redução do cobre, que no eletrólito Watt ocorre em potencial mais negativo que nos outros banhos, é um fato para o qual não se tem explicação no momento e que necessitaria uma investigação mais aprofundada. A corrente relativa à redução de níquel atinge os maiores valores no eletrólito Watt devido à sua alta concentração de íons de Ni.

A comparação entre as curvas dos banhos Dil 2 e Cit revela a ação do agente complexante citrato. Embora em ambos os banhos a concentração de íons de cobre seja idêntica, a corrente de redução do cobre, no banho orgânico é bem menor que no inorgânico, aproximando-se mais do nível de corrente encontrado nos banhos com menor concentração desse íon (Dil1 e Watt). Isso se deve ao fato de que parte dos íons de cobre se encontra complexada com os íons de citrato e se reduz em potenciais mais negativos. A comparação entre os banhos sugere que cerca de 50 % dos íons de cobre do eletrólito Cit se encontram livres, enquanto que a outra metade está complexada. Nesse banho, para voltagens mais negativas que  $-1,0$  V a corrente, correspondente à redução dos íons complexados de cobre e níquel do eletrólito Cit, é bem menor que nos outros eletrólitos.

## **7.2. Determinação da Espessura dos Filmes por EDS**

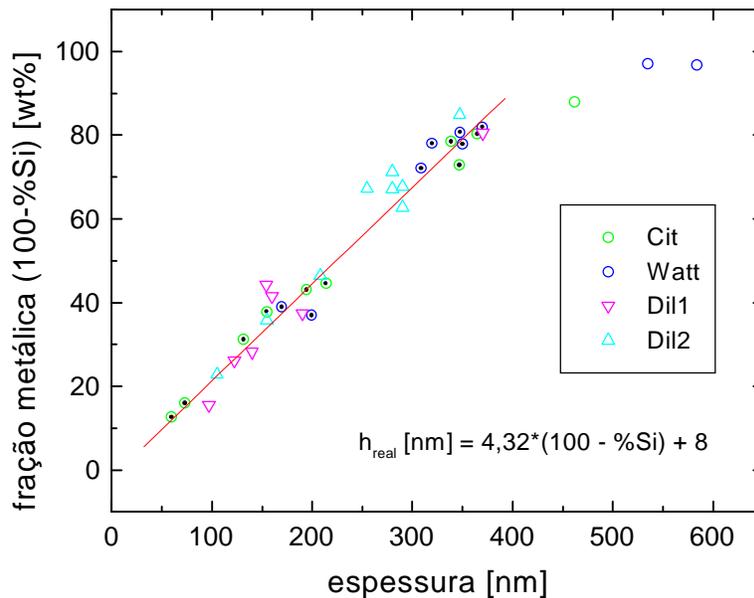
No intervalo de potencial onde cobre e níquel são reduzidos também ocorre a formação de gás hidrogênio, fato que não pode ser desprezado. A corrente medida resulta da soma desses três processos de redução e, portanto, não reflete a real espessura da camada metálica depositada. A espessura de um filme fino é, no entanto, um parâmetro importante de controle, necessitando ser determinado com precisão. A espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) é a técnica ideal para se determinar a espessura real de filmes, mas não está sempre prontamente disponível.

A fim de superar esse inconveniente construiu-se uma reta de calibração que permite a determinação da espessura das camadas via EDS. A idéia é descrita a seguir.

As medidas de EDS (microsonda) foram sempre realizadas com um feixe eletrônico com 20 keV de energia. Como a nuvem eletrônica do Cu e do Ni são semelhantes, a distância de penetração do feixe eletrônico é praticamente a mesma nos dois materiais, assim como em qualquer liga desses dois elementos. Para filmes não muito espessos a profundidade de penetração é maior que a espessura da camada, de forma que o Si do substrato também é detectado.

Quanto menor a espessura do filme metálico, maior a porcentagem de Si detectada pela microsonda. Em outras palavras, a espessura do filme deve ser proporcional à quantidade de “não-silício” detectada pela microsonda,  $(100 - \%Si)$ , grandeza essa que denominaremos fração metálica.

A validade dessa afirmação pode ser constatada a partir da Figura 7.2, que relaciona a fração metálica, obtida por EDS, em função da espessura real, determinada pelas medidas de RBS, para todas as amostras de Cu-Ni que foram analisadas por essas duas técnicas, independentemente de sua composição. A relação linear é válida para frações metálicas,  $(100 - \%Si)$ , entre 12 e 82 %.



**Figura 7.2. Relação entre a fração metálica detectada por EDS (20 keV) e a espessura das ligas de Cu-Ni, medidas por RBS.**

Um ajuste linear (reta sólida) aos pontos experimentais nesse intervalo gera a seguinte relação, entre a espessura real  $h_{REAL}$  e a concentração de silício:

$$h_{REAL} [nm] = 4,32 \cdot (100 - \% Si) + 8.$$

No ajuste foram utilizados somente dados referentes a filmes de boa qualidade, ou seja, de baixa rugosidade, feitos a partir dos eletrólitos Cit e Watt. Na Fig. 7.2 os dados utilizados no ajuste estão assinalados com um ponto. Nota-se, no entanto, que a maior parte dos pontos experimentais cai sobre a mesma curva.

A relação obtida foi utilizada para calcular a espessura de todos os filmes que não foram medidos por RBS e cuja espessura estivesse dentro do limite de validade da relação.

Dessa forma foi possível estabelecer uma curva de calibração que permitiu a determinação da espessura de filmes de Cu-Ni a partir de medidas de EDS. Obviamente, a validade de tal procedimento está restrita a medidas de EDS obtidas em filmes e ligas de Cu-Ni com espessuras dentro de um intervalo específico. Neste caso, onde a energia do feixe eletrônico incidente era de 20 keV, isso corresponde a espessuras entre 60 e 360 nm. Para camadas mais espessas deve-se utilizar um feixe mais energético, estabelecendo uma curva de calibração correspondente.

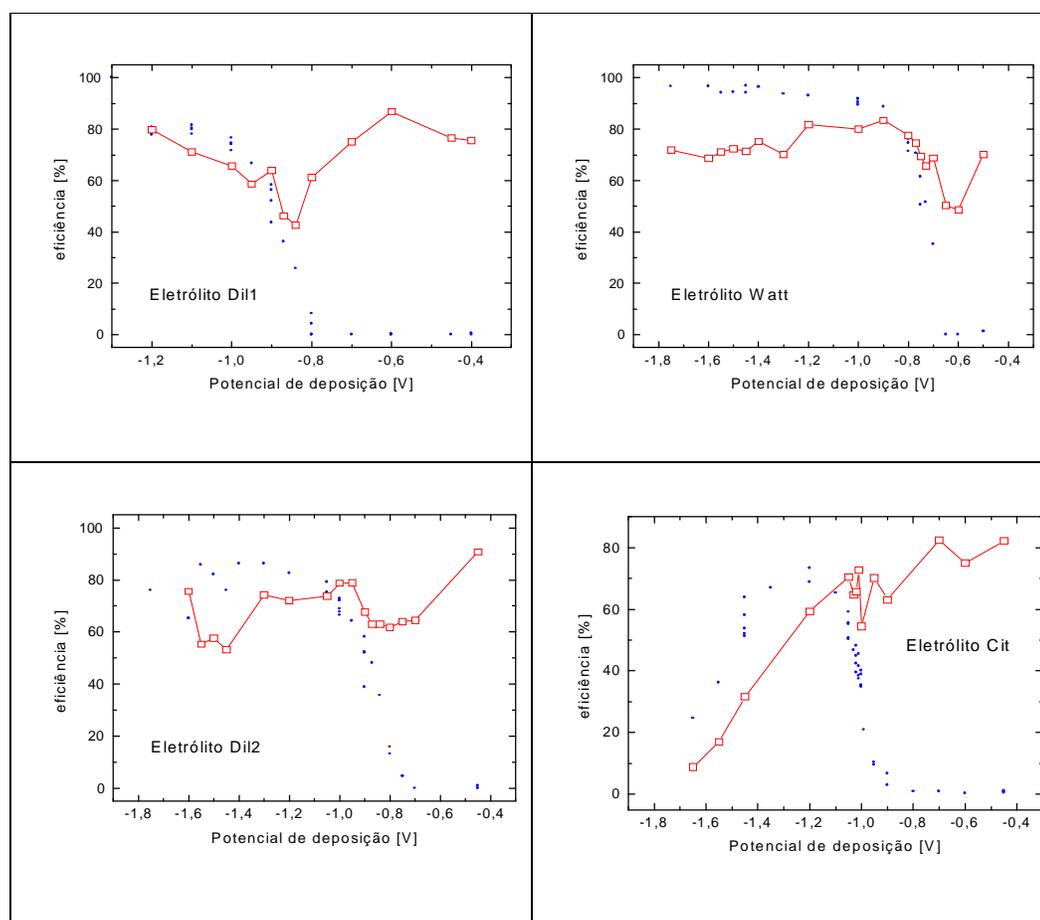
### 7.3. Eficiência dos Eletrólitos

A partir das medidas de espessura dos filmes de Cu-Ni, obtidas por EDS através da curva de calibração da Fig. 7.2, foi possível determinar a eficiência dos banhos, usando a relação:

$$Efic = \frac{h_{real}}{h_{nom}} \times 100 \%$$

A figura 7.3 mostra a eficiência em função do potencial de deposição (quadrados grandes), para cada um dos banhos investigados. Em cada gráfico também está mostrada a composição das ligas obtidas do banho em questão (círculos pequenos), a fim de explicar a correlação observada entre essas duas grandezas. Vale notar que a determinação dos valores de eficiência chega a apresentar uma dispersão de até 12%, para alguns valores de potencial aplicado. Por questões de clareza, no entanto, as barras de erro experimentais não são mostradas.

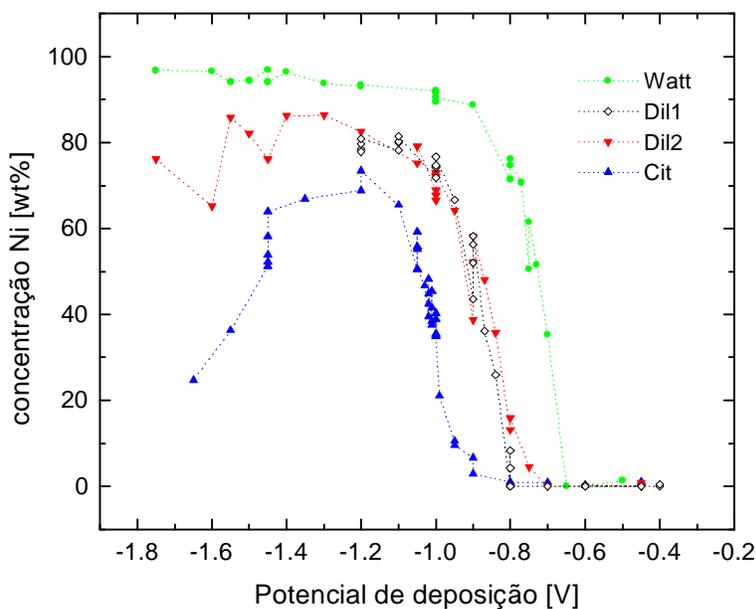
O fato mais notável a observar, em todas as figuras, é o baixo valor de eficiência observado na região de composição intermediária. Tal fato já havia sido observado experimentalmente por Podlaha num eletrólito mais concentrado de Ni e Cu à base de citrato [14]. A queda na eficiência nessa região se deve ao aumento, para potenciais mais negativos, da taxa de reação de formação de hidrogênio. No entanto, em potenciais suficientemente negativos a taxa de redução do Ni fica ainda maior que a do hidrogênio, e a eficiência volta a aumentar. Para potenciais ainda mais negativos, no entanto, volta a haver uma queda na eficiência do banho, que é mais suave no eletrólito Watt e bastante acentuada no eletrólito Cit.



**Figura 7.3. Eficiência da corrente, em função do potencial de deposição, para os quatro eletrólitos investigados.**

Finalmente, a Figura 7.4 mostra uma comparação entre as curvas de concentração das ligas obtidas a partir dos quatro eletrólitos.

As ligas com maior concentração de Ni são obtidas com o eletrólito Watt, o que está condizente com a maior concentração relativa de íons de Ni desse banho. Os banhos Dil1 e Dil2 apresentam praticamente a mesma curva de concentração. O eletrólito Cit, que tem uma relação entre íons de Ni e Cu idêntica à do eletrólito Dil2, produz ligas com concentrações menores de Ni, efeito direto da complexação. A comparação entre essas duas curvas também mostra que a complexação dos íons de Ni desloca o potencial de redução destes para potenciais mais negativos., o que conseqüentemente também desloca, na mesma direção, a curva de concentração do eletrólito complexado. A queda brusca da concentração de Ni em potenciais mais negativos que  $-1,2$  V, nesse eletrólito, indica, além disso, que a redução dos íons de Ni complexados é fortemente inibida pela evolução de hidrogênio.



**Figura 7.4. Concentração de níquel das ligas obtidas a partir dos quatro eletrólitos investigados.**

## CAPÍTULO 8: Conclusão

Foram testados quatro eletrólitos de diferentes composições com o intuito de se encontrar um banho que permitisse a eletrodeposição, diretamente sobre silício, de filmes de constantan de boa qualidade e de alguma espessura ( 0,5 – 1  $\mu$  m). Os resultados obtidos mostram que:

- 1) Os eletrólitos diluídos de sulfatos de cobre e níquel, com a adição de sulfato de sódio (Dil1 e Dil2) dão origem a depósitos de baixa qualidade, independentemente da concentração, com alto grau de rugosidade, que impede o espessamento do depósito.
- 2) O eletrólito Watt, com alta concentração de íons de Ni (Sulfato e cloreto) e ácido bórico, pode ser utilizado na deposição de filmes relativamente finos de constantan, embora a rugosidade do depósito também acabe por comprometer a qualidade de filmes mais espessos. O mesmo ocorre com filmes puros de cobre. Esse eletrólito permite, no entanto, a deposição de ligas ricas em níquel, espessas e com baixo grau de rugosidade.
- 3) O eletrólito Cit, que contém citrato de sódio como complexante orgânico, dá origem a filmes de alta qualidade, com baixo grau de rugosidade e espessuras da ordem de micra. A composição dos depósitos pode variar desde cobre puro até ligas com 70% de níquel.

### 8.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

A relação entre a fração metálica dos depósitos, detectadas por EDS, e a espessura real dos filmes poderia ser determinada para outras ligas e filmes à base de Fe, Co, Ni e Cu (que possuem números atômicos próximos), a fim de se verificar a possibilidade de se estabelecer uma “curva universal”, que permita a determinação da espessura dos depósitos por EDS.

Medidas preliminares de difração de raios-X realizadas em alguns dos depósitos mais espessos, eletrodepositados a partir do eletrólito Cit, indicam a formação de textura na direção [111]. Sugere-se uma investigação mais detalhada, com medidas sistemáticas de difração de raios-X, em função do potencial de deposição, de depósitos obtidos a partir dos eletrólitos Cit e Watt, que são os únicos que permitem, em princípio, a deposição de filmes mais espessos.

## Referências Bibliográficas

- [1]- M. Fleischmann and A. Saraby- Reintjes, *Electrochimica Acta*, **29** (01) 69 (1984).
- [2]- L.F.O. Martins, L. Seligman, S.G. Santos Filho, P.C.T. D'Agello, C.M. e Hasenack and A.A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (05) L106-L108 (1997).
- [3]- Sudipta Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (06) 1509-1517 (1994).
- [4]- Jean Horkans, *J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology*, **128** (01) 45-49 (1981).
- [5]- C.A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**: 159-188(1994).
- [6]- A.P. O'Keeffe, O.I. Kasyutich, W. Schwarzacher, L.S. de Oliveira e A.A. Pasa, *Applied Physics Letters*, **73** (07) 1-2 (1998).
- [7]- K. Attenborough, H. Boeve, J. De Boeck, G. Borghs, J.P. Celis, *Appl. Phys. Lett*, **74** (1999).
- [8]- R. Hart, P. A. Midgley, A. Wilkinson, and W. Schwarzacher.
- [9]- L.F.O. Martins, "Eletrodeposição de Cobre em Silício Tipo-n Monocristalino", *Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC(1996)*.
- [10]- L. G. Smolentseva and S. I. Berezina, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. **55** (322-326)(1982).
- [11]- K. Vu Quang, E. Chassaing, B. Le Viet, J. P. Celis, J. R. Roos, *Met. Finisch*, **10** (25-28)(1985).
- [12]- E. Chassaing, K. Vu Quang, R Wiart, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (591-604) (1986).
- [13]- Ramona Y. Ying, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (2957-2964)(1988).
- [14]- E. J. Podlaha, Ch. Bonhôte, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **18** (2649-2657)(1994).
- [15]- Masami Ishikawa, Hidehiko Enomoto, Masao Matsuoka and Chiaki Iwakura, *Electrochimica Acta*, **40** (1663-1668)(1995).
- [16]- P. Bradley, S. Roy and D. Landolt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (4015-4019)(1996).

- [17]- R. M. Krishnan, T. Eleankovan, A. Aruna, S. Sriveeraghavan, *Bulletin of Electrochemistry*, **12** (270-273)(1996).
- [18]- Ch. Bonhôte and D. Landolt, *Electrochimica Acta*, **42** (2407-2417)(1997).
- [19]- Ewa Beltowska- Lehman and Piotr Ozga, *Electrochimica Acta*, **43** (617-629)(1998).
- [20]- T. A. Green, A. E. Russell and S. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (875-881)(1998).
- [21]- M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim, S. M. Abd El Wahaab & M. M. Dankeria, *Plating & Surface Finishing*, (69-75)(1999).
- [22]- Arvydas Survila, Zenius Mockus, Stasé Kanapeckaité, *Electrochimica Acta*, **46** (571-577)(2000).
- [23]- E. Tóth-Kádár, L. Péter, T. Becsei, J. Tóth, L. Pogány, T. Tarnóczi, P. Kamasa, I. Bakonyi, G.Láng, A. Cziráki and W. Schwarzacher, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (3311-3318)(2000).
- [24]- A.C. Fisher, *Electrode Dynamics*, Oxford University Press, (1996).
- [25]- Rezende, Sérgio M. " A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos" Recife, PE. Ed. Universitária da UFPE, (1996).
- [26]- D.R. Gabe, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (905-908) (1997).
- [27]- Benjamin Scharifker and Graham Hills, *Electrochimica Acta.*, **28** (07) 879-889 (1983).
- [28]-Robert E. Reed-Hill " Princípios de Metalurgia Física " Guanabara Dois (1982).
- [29]- Lawrence H. Van Vlack, " Princípios de Ciência dos Materiais" (1988).
- [30]- Ana Maria Maliska, " Fundamentos da Microscopia Eletrônica de Varredura e Caracterização Microestrutural de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma", Monografia, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC (1998).
- [31]- W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry " Academic Press: London ( 1978).
- [32]- G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and Krishnan Raghavachari. *Appl. Phys. Lett.* **56** (7) (656-658) (1990).
- [33]- Yukinori Morita and Hiroshi Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **67** (18) (2654-2656) (1995).

- [34]- John O'M. Bockris and Amulya K. N. Reddy, Modern Electrochemistry. Plenum Press, New York (1977).
- [35]- Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, The Electrochemical Society, Inc, Pennington, New Jersey.
- [36]- Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications, New York, John Wiley & Sons (1980).
- [37]- Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett, Electrochemistry Principles, Methods, and Applications. Oxford Science Publications (1993).
- [38]- F. A. Lowenheim, "Modern Electroplating", John Wiley & Sons, New York. (1974).