

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício
tipo-n monocristalino**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para a obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Maximiliano Luis Munford

Florianópolis, Maio de 1998

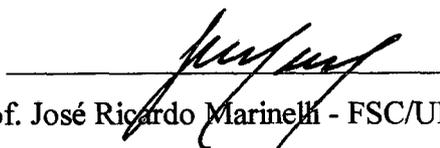
Eletr deposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino

Maximiliano Luis Munford

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA
especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo
Curso de Pós-Graduação



Prof. André Avelino Pasa - FSC/UFSC
(Orientador)

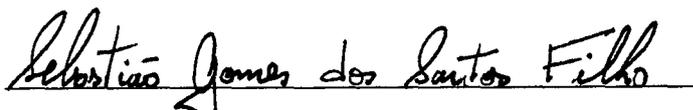


Prof. José Ricardo Marinelli - FSC/UFSC
(Coordenador)

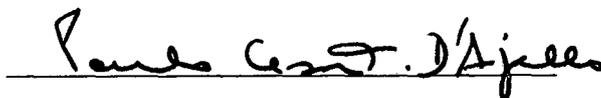
Banca examinadora



Prof. Lia Silva de Oliveira - FSC/UFSC



Prof. Sebastião Gomes dos Santos Filho - LSI/EP/USP



Prof. Paulo César T. D' Ajello- FSC/UFSC
(Suplente)

A memória de Willian Munford.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aqueles que participaram diretamente da realização deste trabalho.

Pela dedicada orientação:

- Prof. André Avelino Pasa (UFSC).

Pela realização e/ou viabilização de medidas de caracterização:

- Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC (MEV);
- Prof. Sebastião G. dos Santos Filho (Perfilometria, RBS, curvas IxV - LSI/EP/USP);
- Luiza Seligman e Oldair Zanchi (Efeito Kerr Transversal - LFFS/FSC/UFSC).

Pelo preparo de dezenas das centenas de amostras utilizadas:

- Fábio C. Bizetto e Rafael G. Delatorre (LFFS/FSC/UFSC).

Pelo suporte financeiro:

- Coordenadoria do Curso de Pós-Graduação em Física (FSC/UFSC);
- Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq).

Aos membros do Laboratório Filmes Finos e Superfícies (LFFS/FSC/UFSC) pelo ótimo ambiente de trabalho, discussões e sugestões:

André, Felipe, Lia, Fábio, Rafael, Luiza, Zanchi, Márcio, Emerson e Edson.

A realização deste trabalho envolveu todo um processo de adaptação pessoal à uma nova realidade. Vir para Florianópolis foi muito mais do que fazer um mestrado. Por isso aproveito para agradecer a todos aqueles que tornaram viável a realização de um sonho, batizado entre os idealizadores como “Projeto Mc Donald’s (Gostoso como a vida deve ser)”.

A minha família: Willian, Marilene, Danusa e Veridiana, mesmo achando que o projeto era um tanto quanto “arrojado”, me apoiaram com todo o amor nessa empreitada.

Aos grandes amigos, sempre presentes no meu coração. Aos que ficaram em São Paulo, Alessandro (Ninni), Daniel (Woody), Fábio (Pica-Pau), Fernando (Luke), Luis (Meco), e aos demais “bagaceiros”. Ao André (Bics), que foi mais longe ainda. Ao Jacques (Jacó), que também veio em busca do mesmo ideal.

Aos bons novos amigos, André (muito mais do que um orientador), Felipe (um ótimo companheiro), Lia (pelos conselhos apaziguadores), Fábio e Rafael (os “amebas” corinthianos), Rodrigo (Rodrigues), Jarbas e Carla.

Em especial aos Romero: Vicente e Maria, que se transformaram na minha família catarinense.

A Netuno pelos dias maravilhosos, repletos de emoções infantis.

À Denise (Dê), que todo instante mostra-me que a vida realmente é muito louca, por me ajudar a estar sempre disposto a encarar surpresas, principalmente as boas.

Índice

• Resumo	8
• Abstract	9
• Introdução	10
• Capítulo I <u>Eletrodeposição de Filmes Finos</u>	12
• I-1 <u>Eletroquímica Básica</u>	12
• I-2 <u>Voltametria</u>	21
• I-3 <u>Eletrodeposição</u>	25
• I-3.1 <u>Nucleação e Crescimento</u>	26
• I-3.2 <u>Evolução de Hidrogênio</u>	30
• Capítulo II <u>Procedimento Experimental</u>	32
• II-1 <u>Preparação do Substrato</u>	32
• II-2 <u>Eletrólitos</u>	34
• II-3 <u>Técnicas Experimentais</u>	35
• II-3.1 <u>Voltametria</u>	36
• II-3.2 <u>Eletrodeposição</u>	37
• II-4 <u>Técnicas Complementares</u>	38
• Capítulo III <u>Resultados</u>	40
• III-1 <u>Voltametria</u>	40
• III-2 <u>Eletrodeposição</u>	48
• III-3 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	52
• III-4 <u>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)</u>	57
• III-5 <u>Curvas I-V</u>	60
• III-6 <u>Magnetometria de Efeito Kerr Transversal</u>	61

• Capítulo IV <u>Discussão dos Resultados</u> -----	62
• IV-1 <u>Soluções e Filmes Obtidos</u> -----	62
• IV-1.1 <u>Nucleação e Crescimento</u> -----	64
• IV-2 <u>Pico Anódico</u> -----	65
• IV-3 <u>Revestimento do Eletrodo e Evolução de Hidrogênio</u> -----	66
• IV-4 <u>Participação de Hidrogênio nas Soluções Contendo H_3BO_3 e Na_2SO_4</u> -	67
• Capítulo V <u>Conclusões e Sugestões para Trabalhos Posteriores</u> -----	74
• Referências -----	76

Resumo

Este trabalho tem o objetivo principal de estabelecer parâmetros gerais para a eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício monocristalino tipo-n.

Os filmes finos de cobalto foram obtidos utilizando a técnica de eletrodeposição potencioestática, a partir de soluções aquosas de sulfato de cobalto. Foram testados eletrólitos com concentrações variadas de sulfato de cobalto (CoSO_4), contendo ou não os aditivos: ácido bórico (H_3BO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). A análise dos processos eletroquímicos envolvidos foi realizada a partir das técnicas de voltametria cíclica e de transientes de corrente. Os depósitos obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), magnetometria de efeito Kerr transversal e medidas elétricas (curvas I-V).

A influência da produção secundária de hidrogênio concomitante à deposição de cobalto foi analisada tanto no comportamento voltamétrico como nas curvas de transiente de corrente dos diferentes eletrólitos. Tais comportamentos foram correlacionados com os processos de formação dos depósitos e suas características finais.

Os filmes de cobalto, obtidos a partir das soluções contendo ambos aditivos (H_3BO_3 e Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto, se destacaram em relação aos demais devido ao aspecto metálico, revestimento uniforme e boa aderência ao substrato de silício. Tais depósitos apresentaram formação de barreira Schottky na interface filme-substrato e comportamento ferromagnético na superfície. Para este sistema foi realizado um estudo mais aprofundado da participação de hidrogênio durante a formação dos depósitos. A eficiência do processo de deposição foi analisada em função das diferentes concentrações de sulfato de sódio no eletrólito e em função do potencial de deposição.

Abstract

This work has the main objective of establishing general parameters for the electrodeposition of thin cobalt films on n-type single crystal silicon.

The cobalt films were obtained by potentiostatic electrodeposition using aqueous solutions containing cobalt sulphate (CoSO_4). Electrolytes with different concentrations of cobalt sulphate and additives were tested. Basically, the additives boric acid (H_3BO_3) and sodium sulphate (Na_2SO_4) were used. Cyclic voltammetry and current transients investigated the electrochemical aspects involved in the preparation of the thin layers. The deposits were characterised by scanning electron microscopy (SEM), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), magneto-optical Kerr effect (MOKE) and electrical measurements (IxV curves).

High quality films with metallic aspect, good adherence, compact structure and regular texture were obtained with a solution containing both additives. The film also showed a ferromagnetic behaviour and a Schottky barrier at the metal/semiconductor interface.

An important investigated effect was the influence of the hydrogen evolution during the deposition of the metallic layers. The influence of the hydrogen was drastically reduced by increasing of the concentration of cobalt sulphate and by controlling the deposition potential. A range of deposition potential for maximal efficiency was determined.

Introdução

A Eletroquímica é o campo da ciência que estuda os sistemas onde ocorrem simultaneamente reações químicas e trocas de cargas elétricas entre os seus constituintes. As primeiras observações de fenômenos eletroquímicos datam do final do século XVIII e início do século XIX com os experimentos de L. Galvani e A. Volta. Em 1833 Faraday realizou os primeiros estudos quantitativos de fenômenos eletroquímicos, introduzindo uma nomenclatura utilizada ainda hoje [1].

Os experimentos eletroquímicos são realizados em cubas eletrolíticas. Dentro da cuba é colocada a solução a ser estudada (eletrólito), onde são imersos os eletrodos para a medida das correntes e potenciais elétricos envolvidos nas diferentes reações. A observação de formação de depósitos nos eletrodos deu início aos estudos de eletrodeposição. A necessidade tecnológica de aprimoramento de técnicas para o revestimento de superfícies e a consequente alteração das propriedades das mesmas incentivou tal estudo. Portanto, o início da eletrodeposição de metais foi praticamente simultâneo ao desenvolvimento da eletroquímica [2].

Neste trabalho será investigada a eletrodeposição de cobalto em silício. A eletrodeposição de cobalto e suas ligas em substratos metálicos [3-13] vem sendo estudada a mais de um século e meio. Com o desenvolvimento da microeletrônica surgiu um novo campo de interesse na produção de depósitos de Cobalto, devido a suas excelentes propriedades magnéticas [10-13]. O emprego comercial desta técnica iniciou no começo do século XX, sendo incentivado durante a primeira e segunda guerras mundiais, quando o fornecimento de Níquel tornou-se escasso. A tecnologia de Cobalto foi limitada pelo preço de mercado até 1966 [2].

Existem poucas publicações referentes à eletrodeposição de filmes finos de cobalto sobre silício. Hümmelgen e colaboradores [14-16] realizaram um estudo sobre a eletrodeposição de cobalto em silício monocristalino. Em tal estudo foi utilizada a técnica de eletrodeposição galvanostática para a obtenção de filmes de cobalto a partir de soluções aquosas de sulfato de cobalto contendo ácido bórico e ácido fluorídrico. A análise de difratometria de raios-X identificou a presença das fases hcp e fcc de cobalto

nos depósitos. Os picos referentes a fase fcc são intensos apenas para os depósitos com espessuras reduzidas.

A meta principal do presente estudo será a implementação do processo de obtenção de filmes de cobalto eletrodepositados sobre silício monocristalino. As características dos depósitos serão correlacionadas com o comportamento eletroquímico das diversas soluções a serem utilizadas.

No Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do Departamento de Física da UFSC (LFFS/FSC/UFSC) foram realizados estudos semelhantes a este para a eletrodeposição de cobre em silício [17-21] e está sendo realizado em paralelo ao presente trabalho o estudo da eletrodeposição de níquel em silício [22 e 23].

O primeiro capítulo desta dissertação apresenta os aspectos teóricos gerais de maior relevância para o estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas utilizados para a eletrodeposição dos filmes de cobalto.

A aparelhagem utilizada, o modo de preparo dos eletrólitos e eletrodos de trabalho e o procedimento experimental empregado, tanto no estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas, como na eletrodeposição dos filmes de cobalto, são descritos no Capítulo II. Também é apresentado neste capítulo uma breve descrição das técnicas utilizadas para a análise das características dos depósitos obtidos a partir das diversas soluções.

No Capítulo III são mostrados os resultados experimentais obtidos a partir das diferentes técnicas utilizadas.

A discussão dos resultados obtidos, com enfoque principal no comportamento eletroquímico dos diversos sistemas estudados, e conseqüente influência no processo de formação dos depósitos, é apresentada no Capítulo IV.

No Capítulo V são feitos os últimos comentários e conclusões sobre o presente estudo.

Capítulo-I Eletrodeposição de Filmes Finos

I-1 Eletroquímica Básica

A eletroquímica estuda os processos e fatores que influenciam o transporte de cargas elétricas através de diferentes fases químicas. Uma das fases é o *eletrólito*, no qual as cargas são transportadas pelo movimento de íons. Eletrólitos podem ser soluções líquidas, sais fundidos e sólidos. Outra fase, adjacente ao eletrólito, pode ser outro eletrólito ou um *eletrodo*, uma fase em que as cargas elétricas são transportadas através do movimento eletrônico. Eletrodos podem ser metais, semicondutores e líquidos.

Durante um experimento eletroquímico temos que estudar uma coleção de interfaces, chamada *célula eletroquímica*. Este sistema é constituído geralmente por dois eletrodos com uma fase eletrolítica entre estes.

Existe uma diferença de potencial mensurável entre os dois eletrodos, passando corrente ou não pelo sistema. Esta diferença de potencial é uma manifestação dos diferentes potenciais das diversas fases presentes na célula eletroquímica. Tais diferenças estão localizadas principalmente nas interfaces entre cada fase do sistema. A interface entre as diferentes fases é estreita, resultando em campos elétricos intensos nestas regiões. Consequentemente, tais campos exercem grandes efeitos sobre os transportadores de cargas (íons e elétrons) na região da interface. Sendo assim, a magnitude da diferença de potencial na interface afeta as energias relativas dos transportadores de cargas nas duas fases e portanto, controla a direção de transferência de cargas. A medida e o controle do potencial elétrico da célula eletroquímica é um dos aspectos mais importantes da eletroquímica experimental.

A totalidade das reações químicas que ocorrem dentro da célula eletroquímica pode ser dividida em grupos de reações independentes. Em cada interface eletrodo-

eletrólito ocorre um grupo de reações, que responde à diferença de potencial nesta interface.

Na maioria dos estudos existe o interesse no grupo de reações que ocorre numa determinada interface eletrodo-eletrólito. O eletrodo onde ocorrem tais reações é denominado *eletrodo de trabalho*. Para isolar um único grupo de reações é necessário que o restante da célula mantenha-se eletroquimicamente estacionário durante o experimento. Deste modo, o potencial do eletrodo de trabalho é usualmente medido em relação a um *eletrodo de referência*. As fases químicas e o potencial do eletrodo de referência não se alteram durante o experimento. Portanto, qualquer alteração no comportamento do sistema é atribuída ao eletrodo de trabalho.

A comunidade científica internacional adota primeiramente como referência o eletrodo padrão de Hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE, ou *Normal Hydrogen Electrode*, NHE). Devido às inconveniências técnicas do SHE, outros eletrodos de referência são utilizados para medidas experimentais [24]. A referência mais comum é o eletrodo saturado de calomelano (*Saturated Calomel Electrode*, SCE), cujo potencial é 0,242V vs. SHE.

Monitorar ou controlar o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência é equivalente a controlar a energia dos elétrons do eletrodo de trabalho. O deslocamento do potencial do eletrodo de trabalho para um valor mais negativo implica na elevação do valor da energia dos elétrons deste, possibilitando a ocupação de estados de vacância das espécies no eletrólito. Neste caso, ocorre fluxo de elétrons do eletrodo de trabalho para a solução, *corrente de redução* (Figura I.1.1a). Analogamente, pode-se baixar a energia dos elétrons do eletrodo de trabalho aplicando um potencial positivo no mesmo. Deste modo, elétrons que estão na solução podem encontrar um valor de energia mais favorável no eletrodo e se transferirem para este. Tal transferência de elétrons, da solução para o eletrodo, gera uma *corrente de oxidação* (Figura I.1.1b).

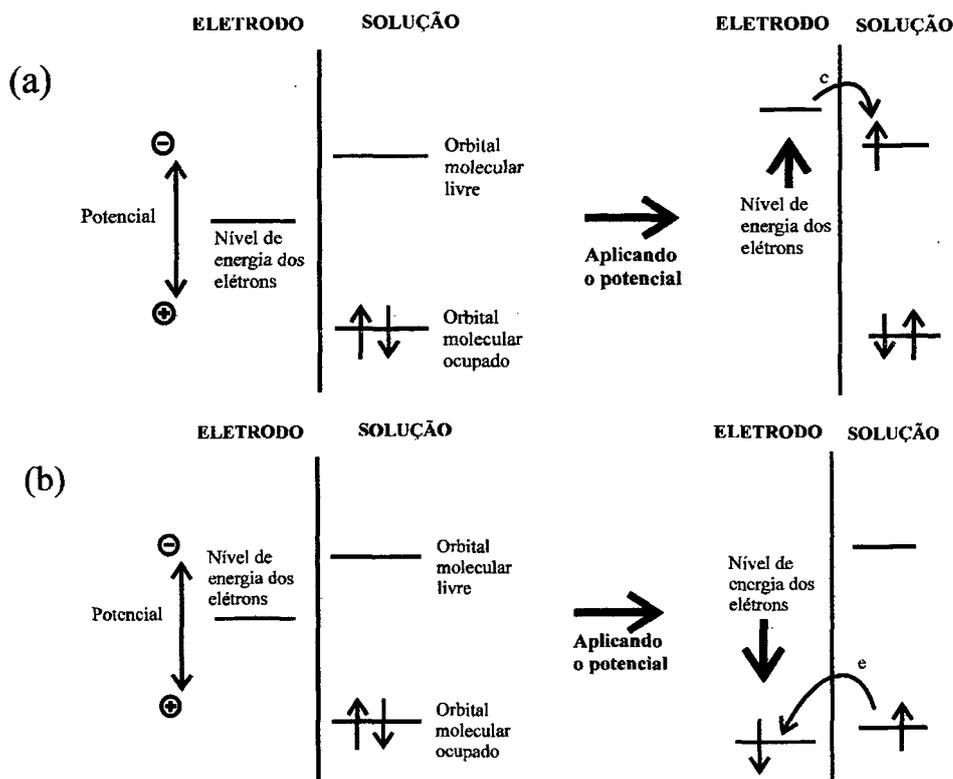


Figura 1.1.1: Representação do processo de transferência dos elétrons através da interface eletrodo-eletrólito ao aplicar ao eletrodo um potencial (a) negativo e (b) positivo.

Os processos em que ocorrem transferências de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito, gerando reações de redução ou oxidação, são denominados *processos faradaicos*. Tais processos são regidos pela lei de Faraday, ou seja, a quantidade total de produto de uma reação de óxi-redução é proporcional ao total de carga transferida através da interface eletrodo-eletrólito. Existem intervalos de potenciais para uma dada interface eletrodo-eletrólito em que não ocorre transferência de cargas entre as fases. Entretanto, processos como adsorção e desadsorção podem ocorrer e conseqüentemente alterar a estrutura da interface. Ainda que cargas não atravessem a interface sob estas condições, correntes externas podem fluir (pelo menos transitoriamente) quando o potencial, a área do eletrodo ou a composição do eletrólito se alteram. Tais processos são denominados *processos não-faradaicos*. Ambos processos, faradaicos e não-faradaicos, estão presentes quando ocorrem reações no eletrodo.

O arranjo de todas as espécies carregadas e dipolos existentes na interface eletrodo-solução é denominado *dupla camada elétrica* (double layer). O lado da solução da dupla camada é composto por diversas camadas. A camada adjacente ao eletrodo, *camada interna ou camada de Helmholtz*, contém moléculas do solvente e outras espécies (íons ou moléculas) adsorvidas. Íons solvatados da solução podem se aproximar do eletrodo somente até a camada de Helmholtz. A interação destes íons com o eletrodo carregado envolve apenas forças eletrostáticas de longo alcance, portanto, independe das propriedades químicas dos íons. Devido à agitação térmica da solução, os íons não especificamente adsorvidos estão distribuídos numa região tridimensional, denominada *camada de difusão*, que se estende desde a camada de Helmholtz até o volume da solução. A espessura da camada de difusão depende da concentração iônica da solução; para soluções com concentrações maiores que $10^{-2}M$, a espessura é menor que 300Å . O perfil de potencial na região da dupla camada e ao longo da solução é mostrado na figura I.1.2.

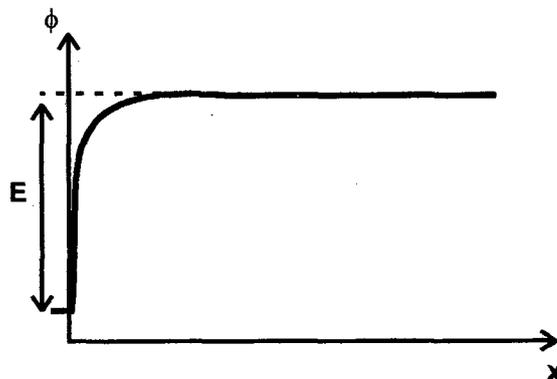


Figura I.1.2: Distribuição de potencial na região da dupla camada e ao longo da solução, superfície do eletrodo em $x = 0$.

A investigação do comportamento eletroquímico de um sistema consiste em manter certas variáveis da célula eletroquímica constantes e observar como as outras variáveis (usualmente: corrente, potencial ou concentração) alteram-se com as mudanças impostas nas variáveis controladas. Os parâmetros de importância na célula eletroquímica estão mostrados na figura 1.1.3.

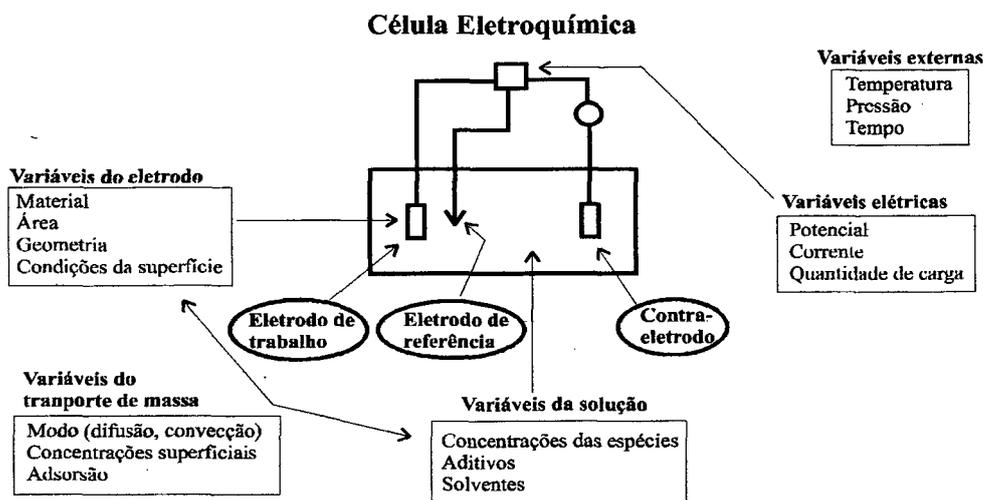


Figura 1.1.3: Parâmetros de importância na célula eletroquímica.

Antes de iniciar a análise de modelos para sistemas eletroquímicos, vamos considerar a natureza da corrente, i , e do potencial, E , de uma célula eletroquímica. A corrente “ i ” que flui através da célula eletroquímica equivale ao número de elétrons reagindo com os íons da solução por segundo. As relações seguintes demonstram a proporcionalidade direta entre corrente faradaica e taxa de reação.

A corrente (i) que flui através da célula eletroquímica é igual à variação temporal da carga (Q) transferida na interface eletrodo-eletrólito:

$$i(\text{Amperes}) = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{segundo}} \right) \quad (\text{I.1.1})$$

Em uma reação do tipo: $O + ne \rightarrow R$, onde “ O ” é a espécie oxidada e “ R ” é a espécie reduzida, o número de moles de R produzido é dado por:

$$N(\text{moles}) = \frac{Q}{n \cdot F} \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{Coulomb}/\text{moles}} \right) \quad (\text{I.1.2})$$

onde: n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

Conseqüentemente, a taxa de reação (v), que é a variação temporal de produção de R , é diretamente proporcional à corrente que flui através da célula:

$$v \left(\frac{\text{moles}}{\text{segundo}} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{n \cdot F} \quad (\text{I.1.3})$$

Em termos de densidade de corrente, j , a taxa de reação é:

$$v \text{ (mol} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)} = \frac{i}{n \cdot F \cdot A} = \frac{j}{n \cdot F} \quad (\text{I.1.4})$$

Portanto, medir a densidade de corrente que flui através da célula eletroquímica durante um ensaio, fornece informações diretas sobre a taxa de reação no eletrodo de trabalho.

Aplicar no eletrodo de trabalho um potencial, E , diferente do valor de equilíbrio, E_{eq} , significa *polarizar* tal eletrodo. A extensão da polarização é medida pelo sobrepotencial, η , que é o desvio do potencial em relação ao valor de equilíbrio:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{I.1.5})$$

Considerando-se o total das reações químicas que ocorrem no eletrodo, composto por uma série de passos que resultam na conversão das espécies oxidadas, O , para a forma reduzida, R : $O + ne \rightarrow R$ (Figura I.1.4). A taxa de reação, e consequentemente a corrente que flui através da célula eletroquímica, é governada pelas taxas de processos como:

- (1) Transferência de massa, ou seja, o transporte de O do volume da solução para a superfície do eletrodo.
- (2) Transferência de elétrons na superfície do eletrodo.
- (3) Reações químicas precedentes ou conjuntas à transferência de elétrons.
- (4) Outras reações de superfície, como adsorção, dessorção ou cristalização (eletrodeposição).

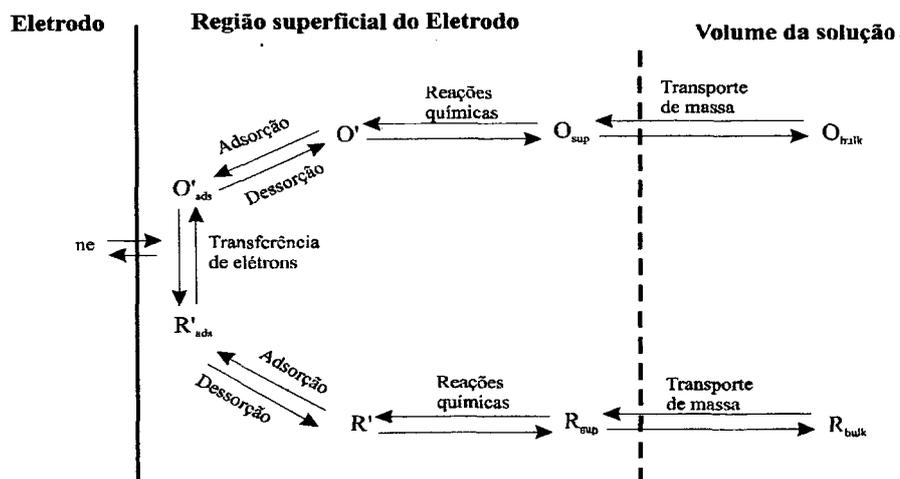


Figura I.1.4: Mecanismo geral de reação no eletrodo.

A transferência de massa exerce um papel muito importante na dinâmica eletroquímica. O movimento de material de um lugar para outro na solução surge tanto da diferença de potencial elétrico como químico, ou devido ao deslocamento de um elemento de volume da solução. Os modos de transferência de massa são:

- (1) Eletromigração. Movimento de um corpo carregado sob influência de um campo elétrico (gradiente de potencial elétrico).
- (2) Difusão. Movimento de espécies sob a influência de gradiente de potencial químico.
- (3) Convecção. Transporte hidrodinâmico, devido ao fluxo de fluido por convecção natural (causada pelo gradiente de concentração), ou por convecção forçada.

O transporte de massa para um eletrodo é governado pela equação de Nernst-Planck [1], escrita para transporte unidimensional ao longo do eixo “x” como:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (\text{I.1.6})$$

onde:

- $J_i(x)$ é o fluxo das espécies “i” ($\text{mol seg}^{-1}\text{cm}^{-2}$) a uma distância “x” da superfície do eletrodo;
- D_i é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\text{seg}^{-1}$);
- $\partial C_i(x)/\partial x$ é o gradiente de concentração a uma distância “x”;
- $\partial \phi(x)/\partial x$ é o gradiente de potencial a uma distância “x”;
- z_i é a carga elétrica das espécies;
- C_i é a concentração das espécies;
- $v(x)$ é a velocidade (cm seg^{-1}) com que se move um elemento de volume.

Uma solução analítica geral não é fácil de ser obtida, assim sistemas eletroquímicos são frequentemente projetados de modo que um ou mais contribuintes da equação de transporte de massa possam ser negligenciados.

Dado um experimento no qual o potencial sofre uma mudança instantânea (figura I.1.5a), passando do valor de equilíbrio para um valor onde o processo

faradaico seja limitado pelo transporte de massa. Levando-se em conta que o modo difusivo por gradiente de concentração seja o de maior relevância na equação do fluxo das espécies para o eletrodo, esta toma a forma simplificada: $J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$. O cálculo do perfil de concentração em função do tempo, $C_o(x,t)$, das espécies a serem reduzidas na superfície do eletrodo (reação: $O + ne \rightarrow R$), envolve a solução de uma equação linear de difusão:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (I.1.7)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$C_o(x,0) = C_o^{bulk}$ (A concentração de O na superfície no início do experimento é igual à do “bulk”.);

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_o = C_o^{bulk};$$

$C_o(0,t) = 0$, para $t > 0$ (Todo O é consumido na superfície do eletrodo ao aplicar potencial.).

A solução analítica do problema é: $C_o(x,t) = C_o^{bulk} \cdot \text{erf} \left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} \right]$ (I.1.8)

O perfil de concentração de O em função do tempo é mostrado na figura I.1.5b.

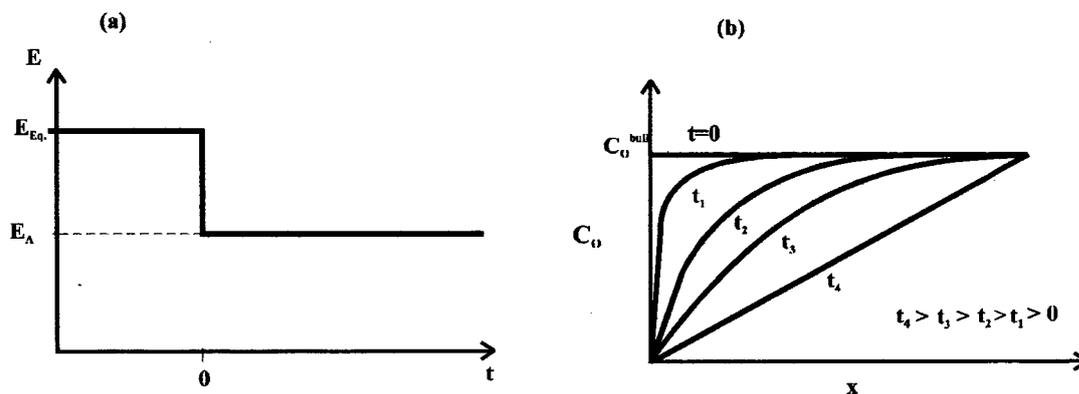


Figura I.1.5: (a) Forma do potencial aplicado à célula durante um experimento onde a corrente é limitada pelo transporte de massa. (b) Perfil de concentração de O durante o experimento para diferentes tempos.

Freqüentemente são obtidas informações sobre as reações no eletrodo através da determinação da corrente como função do potencial. Curvas “i-E”, obtidas em condições estacionárias são denominadas *curvas de polarização*. Previsões teóricas são obtidas através da *equação de corrente-sobrepotencial* ($i-\eta$):

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_R(0,t)}{C_R^{bulk}} e^{(1-\alpha)nf\eta} - \frac{C_O(0,t)}{C_O^{bulk}} e^{-\alpha nf\eta} \right\} \quad (1.1.9)$$

Onde:

- i_0 é a corrente de troca (mesmo no equilíbrio pode existir atividade faradaica balanceada);
- n é o número de elétrons envolvidos na reação;
- $f = F/RT$, F é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/equiv), R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K);
- α é o coeficiente de transferência (manifesta a “direção preferencial” da reação);
- $\frac{C_O(0,t)}{C_O^{bulk}}$ e $\frac{C_R(0,t)}{C_R^{bulk}}$ manifestam o fornecimento de reagentes.

O primeiro termo descreve a componente catódica da corrente total em qualquer potencial e o segundo termo fornece a contribuição anódica. O comportamento previsto por (1.1.9) é representado na figura I.1.6. A curva sólida descreve a corrente total, que é a soma da componente catódica, i_c , com a anódica, i_a (curvas pontilhadas). Para sobrepotenciais muito negativos, a componente anódica é desprezível, conseqüentemente a curva da corrente total converge para i_c . Em potenciais muito positivos a componente catódica é desprezível e a curva de corrente total converge para i_a . Deslocando-se do potencial de equilíbrio, E_{eq} ($\eta=0$), a magnitude da corrente total cresce rapidamente devido ao domínio do fator exponencial. Em valores extremos de sobrepotencial a corrente total é limitada pelo transporte de massa, o fator exponencial é balanceado pelos fatores $\frac{C_O(0,t)}{C_O^{bulk}}$ e $\frac{C_R(0,t)}{C_R^{bulk}}$ (eq.:I.1.8).

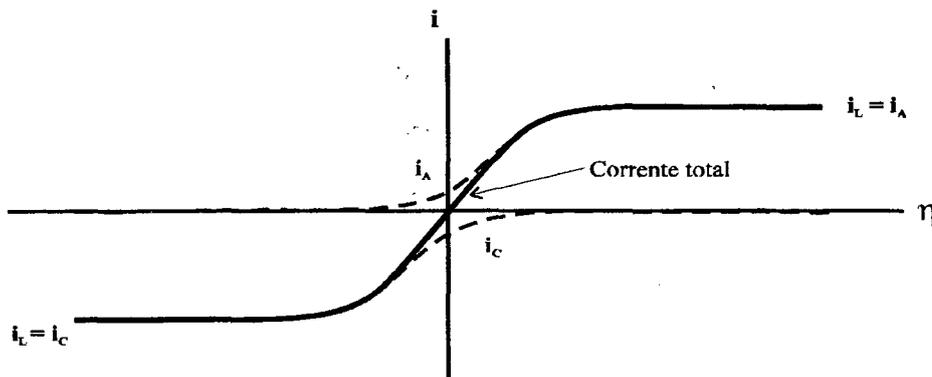


Figura I.1.6: Curva de corrente em função do sobrepotencial (*Curva de Polarização*).

I-2 Voltametria

Voltametria cíclica (*Cyclic Voltametry, CV*) é uma técnica experimental de reversão controlada do potencial. Um ciclo de varreduras em potencial é imposto ao eletrodo de trabalho e a corrente de resposta é observada. A análise da resposta em corrente pode fornecer informações tanto sobre a cinética e termodinâmica da transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito, como sobre a cinética e mecanismos das reações químicas da solução.

A varredura em potencial é descrita pelo potencial inicial, E_i ; potencial de reversão, E_r ; potencial final, E_f , e taxa de varredura, v (Vs^{-1}). O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho como função do tempo (Figura I.2.1) é:

$$E = E_i - v.t \text{ (na varredura de "ida")} \text{ e } E = E_r + v.t \text{ (na varredura de "volta")}$$

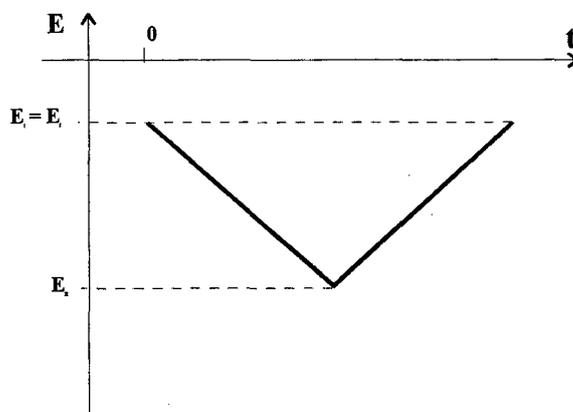


Figura I.2.1: Forma típica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência durante uma varredura completa em um experimento de Voltametria Cíclica.

Aplicar no eletrodo de trabalho uma variação linear cíclica do potencial resulta numa curva de corrente em função do potencial denominada *Voltamograma*. O Voltamograma de um sistema eletroquímico é obtido em condições dinâmicas, diferenciando-o da curva de polarização, obtida em condições estacionárias. Tais condições dinâmicas são impostas pela taxa de varredura em que a curva é obtida.

Dado um sistema eletroquímico onde a reação: $O + ne \rightarrow R$ ocorre no eletrodo de trabalho num potencial E^0 (Figura I.2.2), se a varredura inicia num potencial menos

negativo que E^0 ($E_i > E^0$), nenhuma corrente faradaica irá fluir pelo sistema. Conforme o potencial do eletrodo de trabalho torna-se mais negativo, a concentração superficial de O no eletrodo aumenta. Quando o valor do potencial se aproxima de E^0 , começa a fluir corrente faradaica pelo sistema. Como o potencial continua a ficar mais negativo, a concentração superficial de O continua a aumentar juntamente com o módulo da corrente. Quando a taxa da reação $O + ne \rightarrow R$ torna-se mais elevada do que o fornecimento de O do volume da solução, a concentração de O na superfície do eletrodo começa a diminuir. Consequentemente, a corrente que flui através da célula diminui em módulo até que se atinja o equilíbrio entre o transporte de O do volume da solução e o consumo do mesmo na superfície do eletrodo. O valor final da corrente é igual ao previsto na curva de polarização. O efeito da taxa de varredura (v) na curva de corrente em função do potencial é o surgimento de pico de corrente referente à redução (ou oxidação) de alguma espécie química presente na célula eletroquímica.

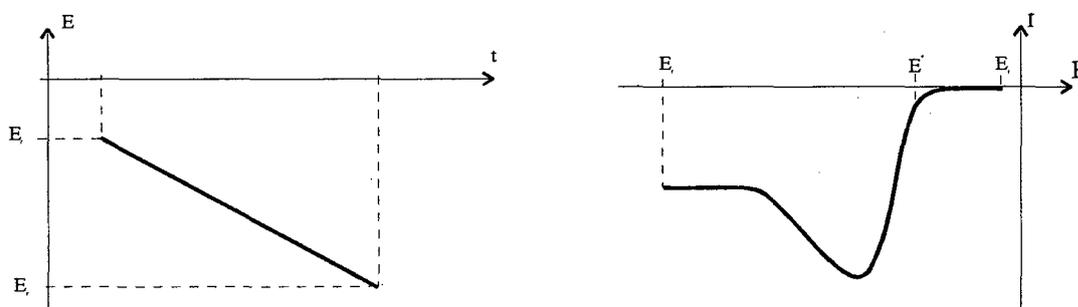


Figura I.2.2: (a) Rampa de potencial aplicada a um sistema eletroquímico que resulta na curva (b) de corrente em função do potencial.

Quanto maior a taxa de varredura, mais intenso é o pico de corrente (Figura I.2.3). Neste trabalho denominaremos este pico de corrente simplesmente por *pico de redução*.

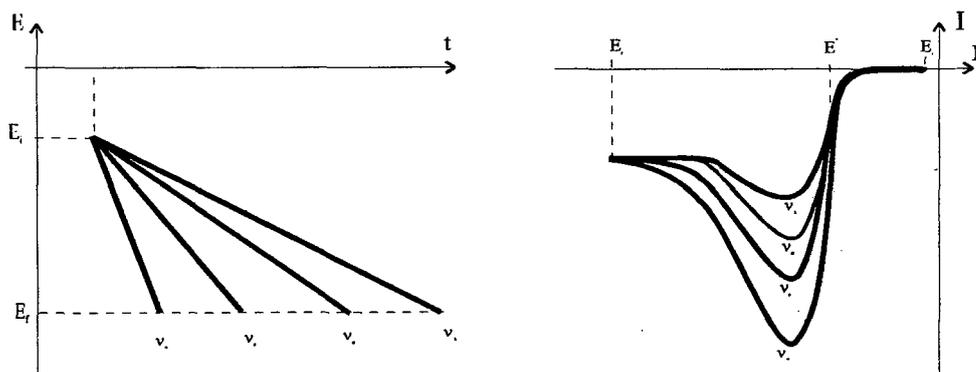


Figura I.2.3: Efeito da intensidade da taxa de varredura (a) na curva de corrente em função do potencial (b).

Para sistemas totalmente reversíveis, onde os dois sentidos da reação: $O + ne \leftrightarrow R$ possuem a mesma constante de taxa reação, o voltamograma com ciclo completo ($E_i \rightarrow E_R \rightarrow E_f$) apresenta dois picos de corrente opostos simétricos (Figura I.2.4). As correntes anódicas ($I > 0$) correspondem à reação de oxidação ($R \rightarrow O + ne$), enquanto que as correntes catódicas ($I < 0$) correspondem à redução ($O + ne \rightarrow R$).

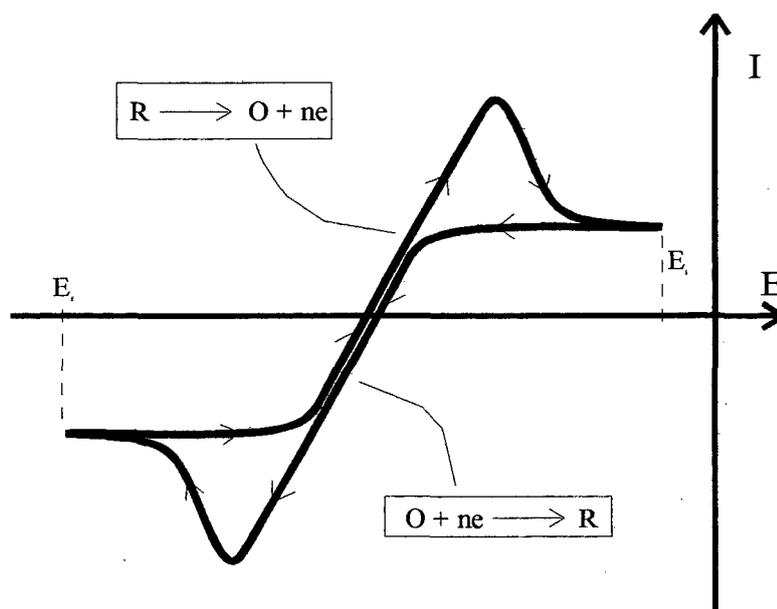


Figura I.2.4: Voltamograma para um sistema eletroquímico reversível.

O comportamento voltamétrico de sistemas eletroquímicos onde ocorre a formação de depósitos no eletrodo de trabalho (eletrodeposição: $O + ne \rightarrow R(\text{sólido})$) apresenta algumas particularidades. Correntes catódicas (redução) correspondem à formação de depósitos no eletrodo de trabalho e correntes anódicas (oxidação) correspondem à remoção de depósitos do eletrodo ou oxidação do mesmo. Caso a superfície do eletrodo de trabalho seja de material diferente de R, o crescimento do depósito exige um gasto de energia para a formação dos núcleos de crescimento (*Energia de Nucleação*)*. Tal gasto de energia se manifesta principalmente na primeira varredura, quando a superfície do eletrodo está sem depósito. Neste caso a primeira

* Maiores detalhes sobre Energia de Nucleação e modos de crescimento de filmes eletrodepositados serão apresentados na seção I-3.1.

varredura apresenta um *laço de Nucleação* (Figura I.2.5), a corrente catódica dispara na varredura de ida num potencial mais negativo do que o correspondente à redução rápida da corrente na varredura de volta (quando a superfície do eletrodo de trabalho está revestida pela espécie R).

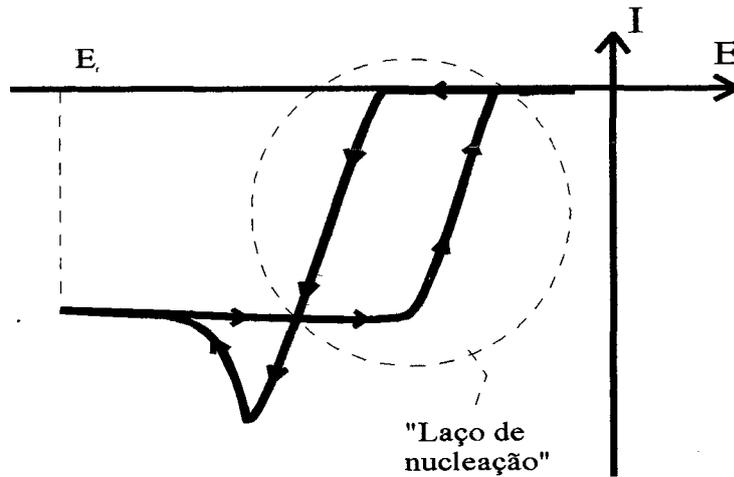


Figura I.2.5: Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito (em destaque o "laço de nucleação").

I-3 Eletrodeposição

A eletrodeposição é o processo de formação de depósito associada a uma reação eletroquímica. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo-eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Reações eletroquímicas onde ocorrem a formação de depósitos podem ser reações redutoras ($O + ne \rightarrow R$) ou reações oxidantes ($A + B \rightarrow C + ne$). Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (*Deposição Catódica*) e durante as reações oxidantes ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (*Deposição Anódica*).

Existem várias técnicas de eletrodeposição, dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito uma técnica em específico é recomendada. Para a deposição de metais as principais técnicas de eletrodeposição são a *Galvanostática*, a *Potenciostática*, *eletrodeposição espontânea (Electroless)* e *deposição pulsada*. Na técnica de eletrodeposição galvanostática a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa. Por outro lado, na técnica potenciostática, é aplicado um sobrepotencial à célula eletroquímica que é mantido fixo. A eletrodeposição espontânea ocorre, como diz o nome, através de uma reação eletroquímica espontânea, sem a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes à célula. Na deposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Utilizando tanto a técnica potenciostática de eletrodeposição, como a galvanostática, é possível depositar a partir de um único eletrólito, que contenha íons metálicos diferentes, camadas de depósito com composição distintas (*multicamadas*), pela simples variação do potencial (para a técnica potenciostática), ou a corrente (para a técnica galvanostática) aplicados à célula eletroquímica [25-27]. Para todas estas técnicas, o tempo de deposição é o fator que controla a espessura do depósito.

Neste trabalho optou-se pelo método de deposição potenciostática para a obtenção de filmes finos de Cobalto. Baseado no estudo voltamétrico dos diferentes eletrólitos foram escolhidos os potenciais para as eletrodeposições. As características morfológicas e estruturais dos depósitos variam conforme o potencial aplicado durante

a deposição. Ao ser aplicado um sobrepotencial à célula eletroquímica obtém-se uma curva da corrente que flui através da célula em função do tempo de deposição, denominada *transiente de corrente*. O estudo do formato da curva de transiente de corrente pode fornecer diversas informações sobre o processo de formação do depósito, como será descrito na próxima seção.

I-3.1 Nucleação e Crescimento

Normalmente os átomos metálicos não são depositados sobre o substrato como uma camada monoatômica contínua. O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (Nucleação) e o crescimento do depósito a partir de tais núcleos. A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado. Nestes casos, é necessário que se criem núcleos para o subsequente crescimento do depósito. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento.

Os íons metálicos do eletrólito passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. No volume da solução e na dupla camada elétrica (ver figura I.1.4) os íons metálicos estão solvatados por moléculas de água. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente neutralizado. O íon metálico torna-se deste modo um *adátomo*, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma. Tal irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento do depósito. Para que o adátomo passe para o estado metálico há um dispêndio de energia. Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato (composto de material diferente), a energia gasta para formar este núcleo de crescimento (*Energia de Nucleação*) é maior do que a gasta para formar uma ligação

metal-metal. O crescimento dos diversos núcleos dão origem à formação de grãos. A morfologia final do filme metálico eletrodepositado por processo de crescimento tridimensional é granular.

Durante uma deposição potencioestática, considerando-se apenas a redução do íon metálico, a corrente que flui através da célula eletroquímica é diretamente proporcional a taxa de formação do depósito (Figura I.3.1). Nos instantes iniciais da eletrodeposição ocorre a formação e o crescimento dos núcleos, a área eletroativa cresce rapidamente resultando em um aumento acentuado do módulo da corrente. Conforme as bordas dos grãos se encontram, a área eletroativa diminui. Juntamente a esse processo ocorre o consumo dos íons da camada de Helmholtz (figura 1.1.4) e a taxa de reação (deposição) passa a sofrer influência do transporte de massa (difusão dos íons do volume da solução para a superfície do eletrodo). Devido a estes dois processos concomitantes, o módulo da corrente diminui. Quando a taxa de reação é totalmente controlada pelo transporte de massa, a corrente que flui através da célula eletroquímica tende para um valor estacionário. Neste trabalho, o pico que aparece nas curvas de transiente de corrente, será chamado de *pico de nucleação*.

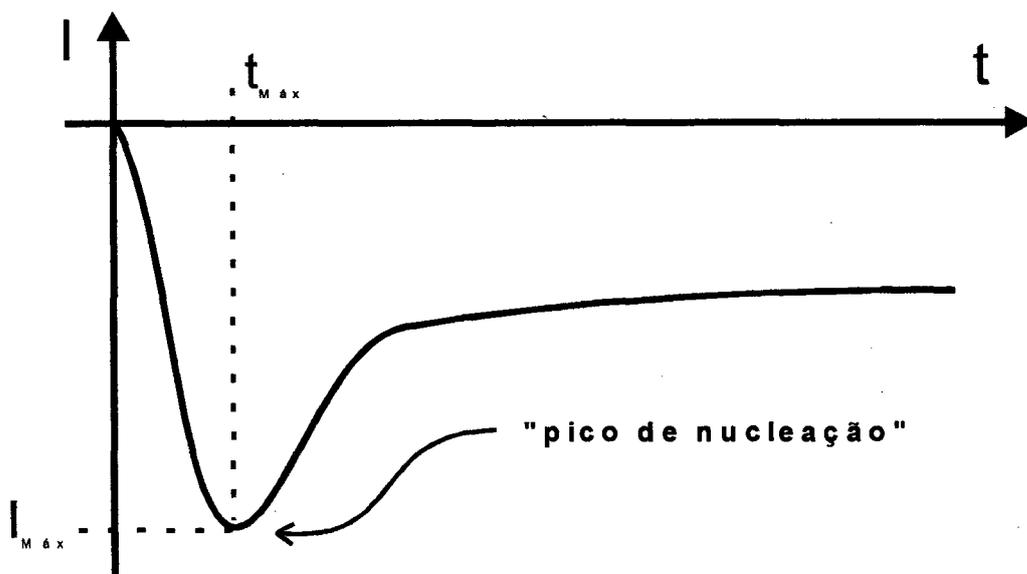


Figura I.3.1: Transiente de corrente durante deposição potencioestática.

Existem basicamente dois modos de nucleação, *nucleação progressiva* e *nucleação instantânea*. Na nucleação progressiva os núcleos de crescimento do

depósito vão surgindo sucessivamente durante a deposição. Por outro lado, nas deposições onde a nucleação é instantânea todos os núcleos de crescimento do depósito são formados simultaneamente ao se aplicar o potencial à célula eletroquímica. Estudos teóricos e experimentais mostraram que a taxa de nucleação exerce grande influência no formato da curva de transiente de corrente durante a deposição potencioestática. A dependência temporal da corrente de deposição, $I(t)$, para nucleação instantânea e para nucleação progressiva, seguidas pelo crescimento tridimensional limitado por difusão, segundo modelo desenvolvido por Scharifker e Hills [28] é dada pelas seguintes equações:

nucleação instantânea:

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c^o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-N_o\pi Dt \left(\frac{8\pi c^o M}{\rho}\right)^{1/2}\right) \right] \quad (\text{I.3.1.1})$$

nucleação progressiva:

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c^o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A\pi Dt^2}{2} \left(\frac{8\pi c^o M}{\rho}\right)^{1/2}\right) \right] \quad (\text{I.3.1.2})$$

onde:

- zF é a carga molar do íon a ser depositado;
- D é o coeficiente de difusão do íon metálico;
- c^o é a concentração do íon metálico no volume da solução;
- M é a massa molar do metal depositado;
- ρ é a densidade do filme depositado;
- N_o (nucleação instantânea) é a densidade dos núcleos;
- A (nucleação progressiva) é a taxa de formação dos núcleos.

O coeficiente de difusão do íon metálico na solução, D , pode ser obtido a partir das curvas de transiente de corrente:

$$\text{nucleação instantânea: } D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0,1629(zFc^o)^2} \quad (\text{I.3.1.3})$$

$$\text{nucleação progressiva } D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0,2598(zFc^0)^2} \quad (\text{I.3.1.4})$$

onde: i_{max} e t_{max} são respectivamente a corrente e o tempo referentes ao pico de nucleação da curva de transiente de corrente.

O formato teoricamente previsto para as curvas de transiente de corrente numa deposição potencioestática tanto para sistemas onde a nucleação é instantânea como progressiva são mostrados na figura I.3.2 (observação: as curvas estão duplamente normalizadas). Para nucleação instantânea, o módulo da corrente cresce nos instantes iniciais da deposição mais rapidamente do que para os sistemas onde a nucleação é progressiva. Após atingir o valor máximo, o módulo da corrente para nucleação progressiva decai de forma mais brusca do que para a nucleação instantânea.

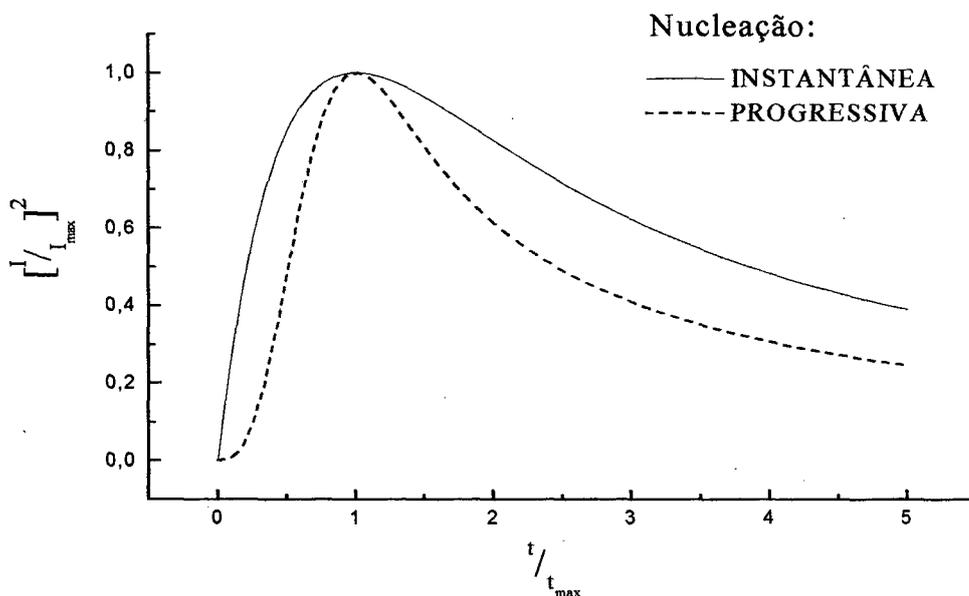


figura I.3.2: Previsão teórica segundo Scharifker e Hills [28] para a forma da curva de transiente de corrente durante deposição potencioestática (duplamente normalizada).

I-3.2 Evolução de hidrogênio

Na eletrodeposição de metais um dos fatores de maior importância é a eficiência do processo. Quando dois ou mais processos faradaicos ocorrem simultaneamente no eletrodo, a fração da corrente total referente a um destes processos é a medida de sua eficiência. Obviamente, na eletrodeposição de metais deseja-se uma eficiência de 100%, ou seja, que toda a corrente que venha a fluir através da célula eletroquímica seja referente à reação:

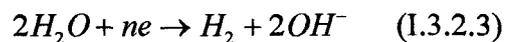


Durante a eletrodeposição de metais, a produção secundária de hidrogênio deve receber atenção especial [29-31]. Devido ao caráter geralmente ácido (baixos valores de pH, implicando em abundância de H^+ na solução) dos eletrólitos utilizados, e da proximidade dos potenciais padrão de redução para os metais e para o hidrogênio, a participação do último no processo de eletrodeposição de metais ocorre na maioria dos casos.

A evolução de gás Hidrogênio (H_2) pode ocorrer segundo uma das reações:



ou



Durante a eletrodeposição do metal pode ocorrer a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato (eletrodo de trabalho) e o local onde as bolhas se formam às vezes não é revestido pelo depósito, acarretando em buracos no filme eletrodepositado. Em outros casos as bolhas são cobertas pelo depósito, gerando porosidade no mesmo. Geralmente em voltamogramas, a evolução de gás hidrogênio é constatada pelo crescimento brusco no módulo da corrente que flui através da célula eletroquímica (Figura I.3.3).

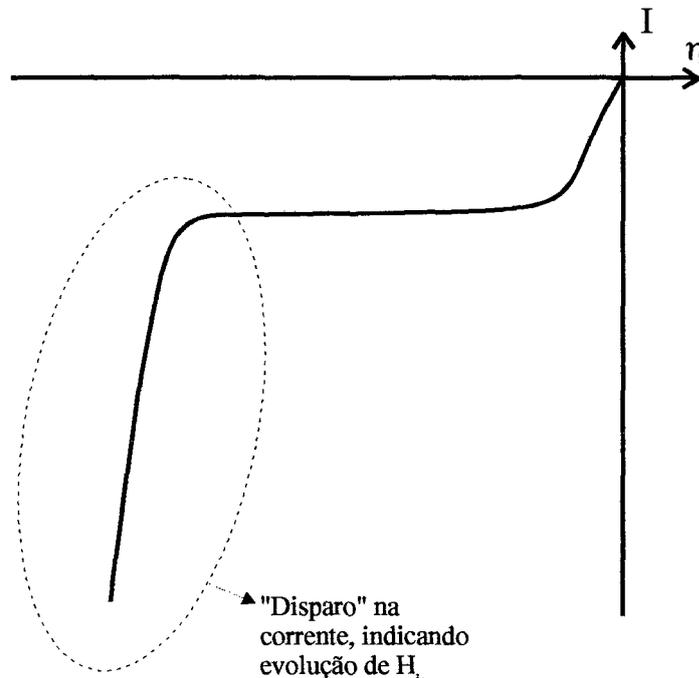


Figura I.3.3: Curva característica para eletrólito onde ocorre evolução de hidrogênio.

O hidrogênio pode interferir no processo de eletrodeposição do metal não somente pela formação de gás. Este pode se ligar ao metal segundo a reação:



Dependendo da energia desta ligação Metal-hidrogênio (M-H) e do coeficiente de difusão do hidrogênio no metal [30], pode ocorrer a formação de um hidreto ou a subsequente reação:



Para ambas as possibilidades existe o comprometimento da estrutura e da morfologia do filme eletrodepositado.

Capítulo-II Procedimento Experimental

Neste capítulo são descritos o modo de preparo dos eletrodos de trabalho (substratos) e eletrólitos (soluções) e o procedimento experimental (juntamente com a aparelhagem utilizada) empregado tanto no estudo do comportamento voltamétrico dos sistemas, como na eletrodeposição dos filmes. Também é apresentado neste capítulo uma breve descrição das técnicas utilizadas para a análise das características dos depósitos obtidos a partir das diversas soluções.

II-1 Preparação do Substrato

Foram tomados cuidados especiais no preparo e manuseio do eletrodo de trabalho de modo a garantir a qualidade da superfície do mesmo. A utilização de máscaras e luvas durante todo o processo de preparação do substrato é indispensável.

Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de Silício (100), tipo n, de resistividade $\rho = 5$ a $7 \Omega \cdot \text{cm}$, disponíveis comercialmente. Tais lâminas são “bolachas” circulares de 10cm de diâmetro, 0,5mm de espessura e apenas uma das faces polida. Como tais dimensões são incompatíveis com as da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, as lâminas foram cortadas em pastilhas menores (quadrados com aproximadamente 1,1cm de lado).

As lâminas são riscadas na face polida com uma ponta de diamante. Os riscos são traçados, utilizando-se uma régua, de modo a serem paralelos aos planos cristalinos da lâmina. Após “desenhar” uma grade com uma distância de 1,1cm entre os riscos, a lâmina é quebrada aplicando-se pressão na superfície rugosa da mesma.

Para remover o óxido de silício superficial e partículas macroscópicas, as pastilhas são lavadas com água destilada e deionizada e imersas durante cerca de 15 segundos numa solução diluída de HF ($\approx 10\%$ em volume).

O processo de montagem do eletrodo de trabalho está esquematizado na figura II.1.1. Para se evitar a formação de barreira de potencial na junção metal-semicondutor, a qual dificultaria a passagem dos elétrons para determinados potenciais, recobre-se a face rugosa das pastilhas de silício com uma liga de gálio-alumínio (GaAl) (Figura II.1.1a). A face da pastilha com GaAl é colada com uma cola a base de prata em uma haste de aço inox de cerca de 10cm de comprimento por 2cm de largura (Figura II.1.1b), que serve como um suporte rígido e permite a conexão do eletrodo de trabalho ao circuito elétrico da célula eletroquímica. Com o objetivo de garantir que toda a corrente que flui através do eletrodo passe somente pela superfície de silício, o conjunto “haste metálica - pastilha de silício” é isolado com uma fita adesiva dupla face. Apenas a extremidade da haste de aço inox que permanecerá fora da solução e uma fração (de dimensões conhecidas) da superfície da pastilha de silício não são revestidas pela fita dupla face (Figura II.1.1c).

Montagem do eletrodo de trabalho

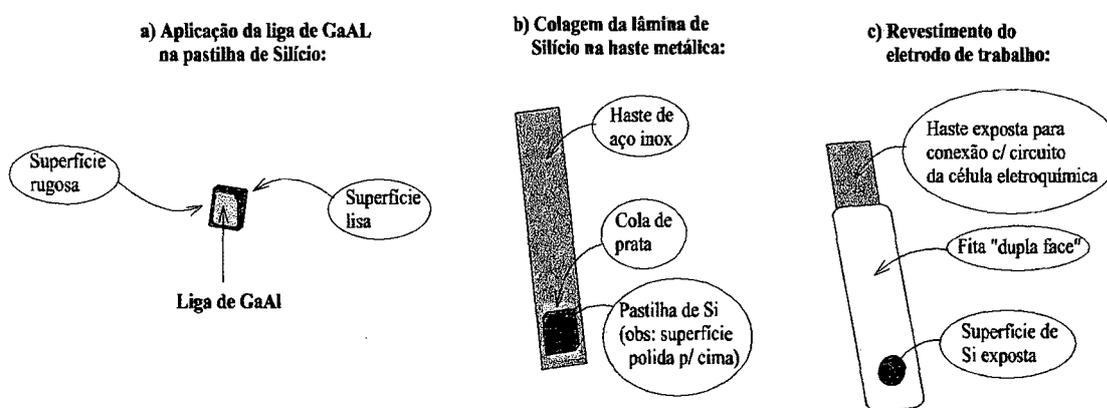


Figura II.1.1: Processo de montagem do eletrodo de trabalho.

Momentos antes de iniciar um experimento, retira-se a fita anti-adesiva com auxílio de uma pinça, expondo a outra face adesiva (jamais manuseada) que reveste o

eletrodo de trabalho. A extremidade do eletrodo que irá entrar em contato com a solução dentro da célula eletroquímica é mergulhada numa solução de limpeza contendo HF (10% em volume). Agita-se levemente o eletrodo dentro da solução de limpeza até que a superfície de silício exposta não apresente gotículas da solução ao ser retirada da mesma. Este procedimento resulta em uma superfície de silício, a qual irá entrar em contato com o eletrólito na célula eletroquímica, livre de óxidos e passivada com hidrogênio [32-33]. Imediatamente após, o eletrodo de trabalho pode ser introduzido na célula eletroquímica e conectado ao circuito da mesma, para dar início a um experimento.

II-2 Eletrólitos

Os eletrólitos utilizados nos experimentos voltamétricos e nas eletrodeposições dos filmes finos são soluções aquosas contendo sulfato de cobalto e aditivos. Foram estudadas um total de nove soluções (Tabela II.2.1), onde foi variada a concentração de sulfato de cobalto (CoSO_4) e a presença ou não de aditivos (ácido bórico (H_3BO_3) e sulfato de sódio (NaSO_4)).

CoSO_4	H_3BO_3	NaSO_4
13mM	-	-
26mM	-	-
104mM	-	-
26mM	0,5M	-
26mM	-	0,5M
13mM	0,5M	0,5M
26mM	0,5M	0,5M
39mM	0,5M	0,5M
104mM	0,5M	0,5M

Tabela II.2.1: Concentrações de sulfato de cobalto, ácido bórico e sulfato de sódio nas diversas soluções estudadas.

As soluções foram preparadas a partir da adição de 250ml de água destilada e deionizada (resistividade $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) aos reagentes. Após dissolver completamente os reagentes (por agitação), as soluções estão prontas para a realização de experimentos eletroquímicos.

II-3 Técnicas experimentais

O aparato técnico utilizado nos estudos voltamétricos e nas eletrodeposições foi sempre o mesmo. O arranjo experimental consiste em uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato analógico (EG&G Princeton Applied Research, Model 362), interfaciado com um micro-computador para a leitura dos potenciais e correntes durante cada experimento.

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos é do tipo convencional de três eletrodos (Figura II.3.1). O invólucro da célula foi confeccionado a partir de um tubo de acrílico, com aberturas em pontos diferentes para a introdução dos eletrodos e lacrado nas duas extremidades com tampas de PVC. Os potenciais da célula eletroquímica foram medidos em relação a um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Sendo assim, neste trabalho, todos os valores de potenciais ligados a experimentos eletroquímicos serão apresentados simplesmente em Volts (V) ao invés de V vs. SCE. Optou-se pela utilização de um contra-eletrodo de Platina, pois este é eletroquimicamente inerte na faixa de potenciais aplicados à célula no presente estudo. O eletrodo de trabalho utilizado está descrito na secção II-1. Os ensaios eletroquímicos foram realizados dentro de uma câmara escura (confeccionada em tecido "Blackout"), pois o eletrodo de trabalho de silício é sensível a luz e não desejávamos introduzir mais uma variável ao sistema.

A célula eletroquímica está conectada ao potenciostato por três cabos elétricos ligados aos seus eletrodos. O potenciostato/galvanostato utilizado pode controlar tanto o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, como também a corrente que flui através da célula eletroquímica. Nos ensaios voltamétricos e de deposição potenciostática, o potenciostato controla o potencial aplicado à célula

eletroquímica e mede o valor da corrente que flui através da mesma. Como foi dito, o potenciostato está interfaciado com um micro-computador que armazena os dados do experimento.

Célula Eletroquímica:

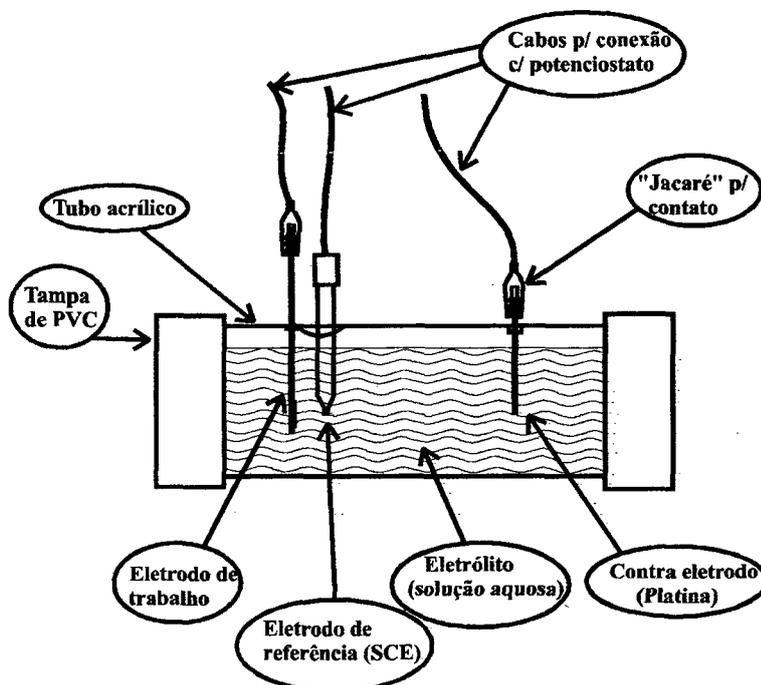


Figura II.3.1: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria e eletrodeposição.

II-3.1 Voltametria

Foi realizado o estudo voltamétrico de todas as soluções listadas na tabela II.2.1, obtendo voltamogramas cíclicos (CV) para as mesmas. Foram adquiridos voltamogramas para diferentes taxas de varredura ($v= 2, 5, 10$ e 20mV/s) e diferentes faixas de potencial.

Após a montagem da célula eletroquímica são selecionados no potenciostato e no micro-computador a taxa de varredura em potencial, a escala de corrente e a faixa de potencial para a realização do voltamograma. Cada ciclo completo (varredura completa) é armazenado em um arquivo tipo ASCII, o potencial aplicado ao eletrodo

de trabalho e a corrente que flui através da célula ficam dispostos em colunas distintas. Os arquivos ASCII são posteriormente analisados utilizando-se programas disponíveis comercialmente.

II-3.2 Eletrodeposição

Filmes finos de Cobalto foram eletrodepositados potenciostaticamente a partir das soluções apresentadas na tabela II.2.1. Escolheu-se os potenciais para as deposições após a análise do comportamento voltamétrico das soluções.

O procedimento para a eletrodeposição dos filmes de Cobalto é dividido em etapas distintas:

1. Montagem da célula eletroquímica;
2. Seleção manual no potenciostato do potencial de deposição;
3. Início da deposição, acionando o potenciostato e fazendo leitura dos dados em programa específico no micro-computador;
4. Interrupção manual da deposição, desligando a célula no potenciostato (controle manual do tempo de deposição);
5. Remoção do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica, lavagem com H₂O (destilada e deionizada) e secagem do mesmo em jato de gás nitrogênio ultra puro;
6. Remoção da pastilha de silício com filme do eletrodo de trabalho, e estocagem em porta-amostra.

As curvas de transiente de corrente (J-t) para cada eletrodeposição são armazenadas em arquivos tipo ASCII e posteriormente analisados via programa gráfico disponível comercialmente.

II-4 Técnicas Complementares

As características dos filmes finos eletrodepositados foram analisadas por diversas técnicas.

A microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) com diferentes aumentos, realizada no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC, forneceu informações sobre a morfologia dos diversos depósitos.

A técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) [34] baseia-se na contagem e medida da energia de partículas alfa ($^4\text{He}^+$) retroespalhadas por um alvo (amostra). A energia das partículas alfa ($^4\text{He}^+$) incidentes, a intensidade do feixe incidente (corrente: quantidade de partículas incidentes por unidade de tempo), o ângulo de incidência e o ângulo do detetor das partículas retroespalhadas são parâmetros preestabelecidos para a análise RBS. Tal técnica fornece informações sobre a composição e a estrutura macroscópica (espessura de camadas, qualidade de interfaces, etc) da amostra analisada. Foram realizadas medidas RBS no LAMFI/IFUSP em filmes eletrodepositados. A análise dos espectros experimentais foi auxiliada pela utilização do programa RUMP (software específico para simulação de espectros RBS) [35].

A formação de barreira Schottky [36-38] na interface metal-semicondutor pode ser constatada pela medida da corrente que flui através da amostra em função da diferença de potencial aplicado entre a superfície do filme metálico e o substrato semicondutor. Foram levantadas curvas I-V (corrente que flui através da amostra em função do potencial aplicado à mesma) no Laboratório de Sistema Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP para amostras de cobalto eletrodepositadas sobre silício.

A Magnetometria de Efeito Kerr Transversal consiste na medida da variação da intensidade da luz refletida pela amostra em função do campo magnético aplicado (transversal ao plano de incidência e paralelo ao plano da amostra) à mesma [39]. A variação da intensidade da luz refletida pode ser associada à variação da magnetização

superficial da amostra. Tal técnica está em fase final de implementação no LFFS e foram realizadas medidas de efeito Kerr transversal em amostras de cobalto eletrodepositadas.

Capítulo-III Resultados

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos a partir das diversas técnicas de análise apresentadas no capítulo II. Foram analisados tanto o comportamento eletroquímico dos sistemas, como as características dos depósitos obtidos.

III-1 Voltametria

Para todas as soluções listadas na tabela II.2.1, foram realizados voltamogramas cíclicos com diversas varreduras em diferentes taxas de varredura.

Na figura III.1.1 são mostrados voltamogramas típicos obtidos a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 , para diferentes taxas de varredura (20, 10 e 5 mV/s).

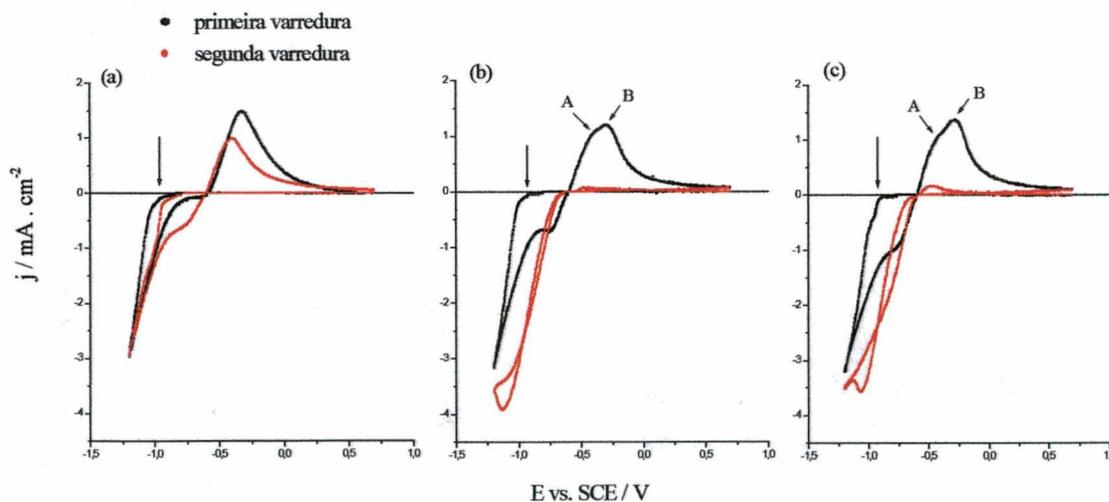


Figura III.1.1: Voltamogramas cíclicos (primeiras e segundas varreduras) da solução contendo 26mM de CoSO_4 , faixa de potencial: +0,7 a -1,2V, para diferentes taxas de varredura: (a) 20mV/s, (b) 10mV/s e (c) 5mV/s.

Todas as varreduras foram realizadas com potencial inicial (E_i) igual a +0,70V, e potencial de reversão (E_r) igual a -1,20V (ver seção I-2: varredura completa = $E_i \rightarrow E_r \rightarrow E_i$). Nas primeiras varreduras (figura III.1.1, curvas pretas) não foi observada corrente fluindo através do circuito eletroquímico até que se atinja o potencial onde ocorre o disparo da corrente catódica (ver indicador na figura III.1.1). Este foi um comportamento observado em todas as soluções estudadas.

O potencial na volta da primeira varredura ($E_r \rightarrow E_i$), onde a corrente catódica vai a zero, é menor em módulo que o potencial de disparo da mesma na varredura de ida ($E_i \rightarrow E_r$). Apesar da existência de laço de nucleação, caracterizando a formação de depósito, não foi observado um pico de redução nas primeiras varreduras dos voltamogramas das soluções contendo somente sulfato de cobalto para todas as taxas de varredura utilizadas. A inexistência de um pico de redução indica que a redução de cobalto está ocorrendo simultaneamente à produção de hidrogênio, com domínio desta na corrente catódica. Nas varreduras subsequentes à primeira e para baixas taxas de varredura foi possível obter o pico de redução catódica. Para a solução contendo 26mM de sulfato de cobalto, observa-se pico de redução nas segundas varreduras (figura III.1.1(b) e (c): curvas vermelhas) dos voltamogramas realizados com taxas de varredura inferiores a 20mV/s. Consequentemente, pode-se dizer que a contribuição de hidrogênio na corrente catódica diminui a partir das varreduras subsequentes à primeira. Assim, conforme o eletrodo de trabalho vai sendo revestido pelo depósito (sucessivas varreduras), diminui a contribuição de hidrogênio na corrente catódica, viabilizando a observação de pico de redução para o cobalto.

Na figura III.1.2 são mostrados os voltamogramas obtidos a partir das soluções contendo 13mM e 104mM de sulfato de cobalto. A variação da concentração de CoSO_4 , implicou em diferentes valores de taxa de varredura nos voltamogramas para que o pico de redução catódica fosse observado.

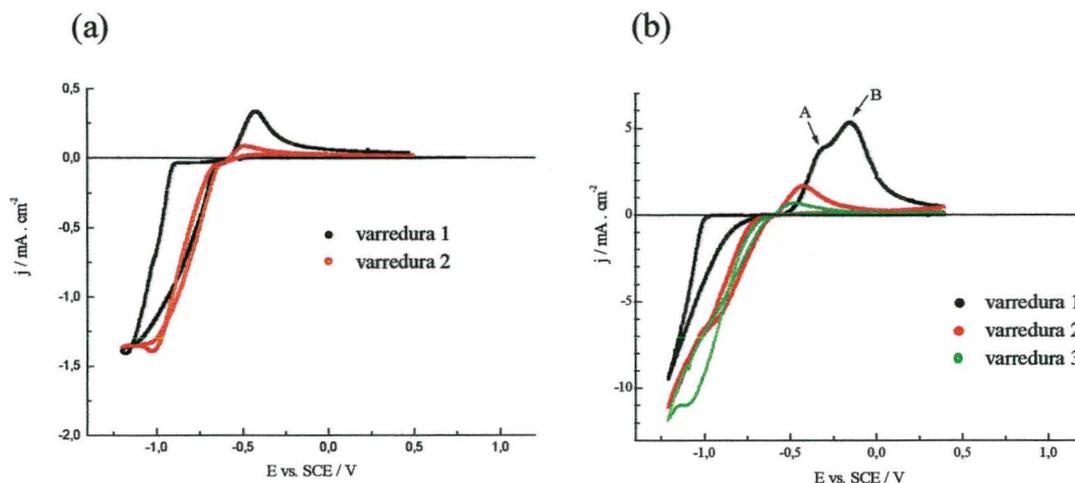


Figura III.1.2: Voltamogramas cíclicos das soluções:

- (a) 13mM de CoSO_4 , para taxa de varredura de 2mV/s.
 (b) 104mM de CoSO_4 , para taxa de varredura de 10mV/s, (em destaque duas espécies diferentes sendo removidas: A e B).

Para ser observado o pico de redução catódica na segunda varredura dos voltamogramas com a solução menos concentrada (13mM de CoSO_4), foi necessário reduzir a taxa de varredura para 2mV/s (Figura III.1.2(a)). Os voltamogramas da solução mais concentrada (104mM de CoSO_4) apresentaram valores de correntes catódicas com intensidades muito superiores às correntes dos voltamogramas das demais soluções contendo somente sulfato de cobalto. Nas varreduras realizadas com taxas muito lentas, para esta solução, o depósito desprendia-se do eletrodo de trabalho inviabilizando a realização de vários ciclos de varredura numa única amostra*. Deste modo, obteve-se somente voltamograma com pico de redução catódica da solução contendo 104mM de CoSO_4 , na terceira varredura realizada com uma taxa de 10mV/s (Figura III.1.2(b)).

O valor do potencial de disparo da corrente catódica (redução) nas primeiras varreduras de todas as soluções contendo somente sulfato de cobalto (13mM, 26mM e 104mM de CoSO_4) foi cerca de -1,01V. Tal potencial não sofreu variação com a

*Valores muito altos de correntes catódicas estão associados a taxas de deposição muito elevadas. Deste modo, varreduras com tempo de duração muito longo (varreduras lentas), implicam no crescimento de depósito muito espesso. Este, devido à tensão mecânica interna, acaba por desprender-se do substrato (eletrodo de trabalho).

alteração da taxa de varredura (ver indicador na figura III.1.1). O aumento (ou redução) da concentração de sulfato de cobalto na solução não implicou em alterações nos potenciais de redução e sim no proporcional aumento (ou redução) das intensidades de corrente nos voltamogramas.

Um fato interessante observado nas figuras III.1.1 e III.1.2, foi a presença de pico de corrente anódica na varredura de volta em potencial dos voltamogramas das soluções contendo somente sulfato de cobalto (para todas as taxas de varredura utilizadas). Este pico é normalmente associado à reação de remoção (oxidação) do depósito. Neste sistema, tal pico de remoção não era esperado, pois a junção Co/Si forma contato do tipo retificador com barreira de potencial para corrente reversa (barreira Schottky [36-38]). Constatou-se experimentalmente que tal pico anódico de corrente é realmente referente à remoção de depósito do eletrodo de trabalho.

O experimento que comprovou tal hipótese consistiu em executar num eletrodo de trabalho uma varredura completa, contendo o pico anódico de corrente. Para um outro eletrodo de trabalho foi realizada uma varredura em condições semelhantes à primeira (taxa de varredura, E_i e E_r iguais), porém, a varredura de volta foi interrompida antes de alcançar o potencial do pico anódico ($E_f \sim -0,6V$). A “parte catódica” dos voltamogramas de ambos eletrodos é idêntica. Por outro lado, percebeu-se visualmente, nítida diferença entre as quantidades de material depositado sobre os eletrodos de trabalho. A amostra na qual realizou-se a varredura completa (com pico anódico de corrente) possuía menos material do que a amostra onde a varredura foi interrompida (sem pico anódico de corrente), indicando que o pico anódico presente nos voltamogramas é referente à remoção de depósito do eletrodo de trabalho.

O desaparecimento parcial (ou completo) do laço de nucleação nos ciclos de varredura subsequentes ao primeiro, indica a presença de depósito no eletrodo de trabalho para estas varreduras. Assim, o pico anódico presente nos voltamogramas não corresponde à remoção completa do material depositado no eletrodo de trabalho. Para as primeiras varreduras das soluções contendo 26mM (em taxas de varredura mais lentas, figura III.1(b) e (c)) e 104mM de $CoSO_4$ (figura III.2(b)), surgiram dois picos anódicos identificados como A e B. Tais picos estão ligados possivelmente à remoção

de duas espécies hidrogenadas de cobalto formadas durante a deposição (parte catódica dos voltamogramas), conforme será discutido na seção IV-2.

A deposição de tais fases hidrogenadas de cobalto impediriam a formação de barreira de potencial (barreira Schottky) na interface eletrodo-depósito, possibilitando a dissolução anódica (pico de remoção no voltamograma).

Na análise voltamétrica da solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de H_3BO_3 , não foi observado pico de redução catódica em nenhuma das varreduras dos voltamogramas, para todas as taxas de varredura utilizadas (2, 5, 10 e 20 mV/s). Um voltamograma típico para esta solução é mostrado na figura III.1.3. Observa-se a presença de pico anódico (oxidação) no retorno de todas as varredura. A redução de cobalto concomitante à evolução de hidrogênio, caracterizada pela inexistência de pico catódico nos voltamogramas, possibilitaria a deposição de fases hidrogenadas de cobalto. Mesmo após o completo revestimento da superfície do eletrodo de trabalho, e consequente desaparecimento do laço de nucleação, foi observado o pico de remoção na volta da varredura em potencial (Figura III.1.3, curva vermelha).

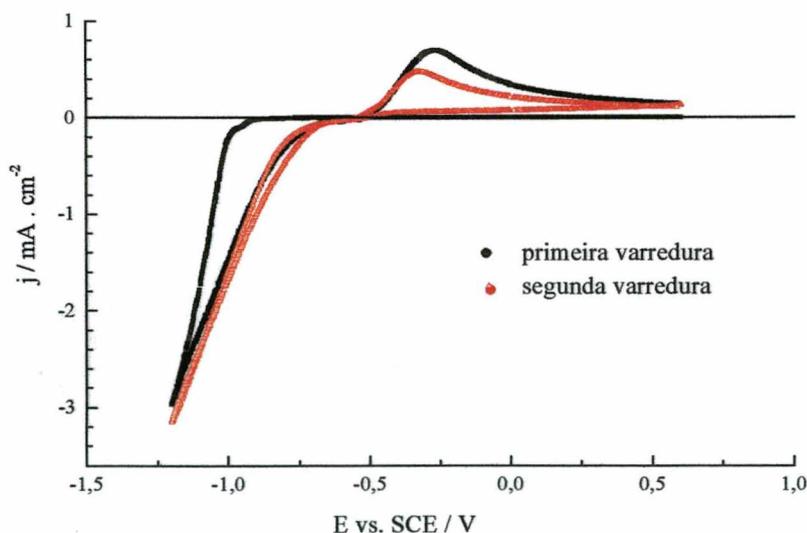


Figura III.1.3: Voltamograma para solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de H_3BO_3 :

- primeira e segunda varreduras;
- e faixa de potencial: + 0,6V a -1,2V;
- taxa de varredura de 5mV/s.

Os voltamogramas obtidos a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 , figura III.1.4, apresentaram patamares de saturação da corrente catódica e picos de redução bem definidos para todas as varreduras, caracterizando o domínio da corrente catódica pela taxa de redução dos íons de cobalto. Porém, a existência de uma leve inclinação no patamar de saturação da corrente catódica na primeira varredura indica a contribuição de hidrogênio (mesmo que pequena) na corrente de deposição. A contribuição de hidrogênio na corrente catódica diminui na segunda varredura, sendo que as intensidades do pico de redução e da corrente de saturação diminuem em relação à primeira varredura. Novamente, pode-se afirmar que a contribuição de hidrogênio diminuiu com o revestimento do eletrodo de silício pelo metal. Devido à pequena contribuição de hidrogênio na corrente catódica, espera-se pouca formação de fases hidrogenadas de cobalto no processo de deposição. A predominância de cobalto metálico na composição do depósito, levou a uma forte redução do pico anódico de remoção. Tal fato indica a formação de barreira Schottky na interface eletrodo-depósito.

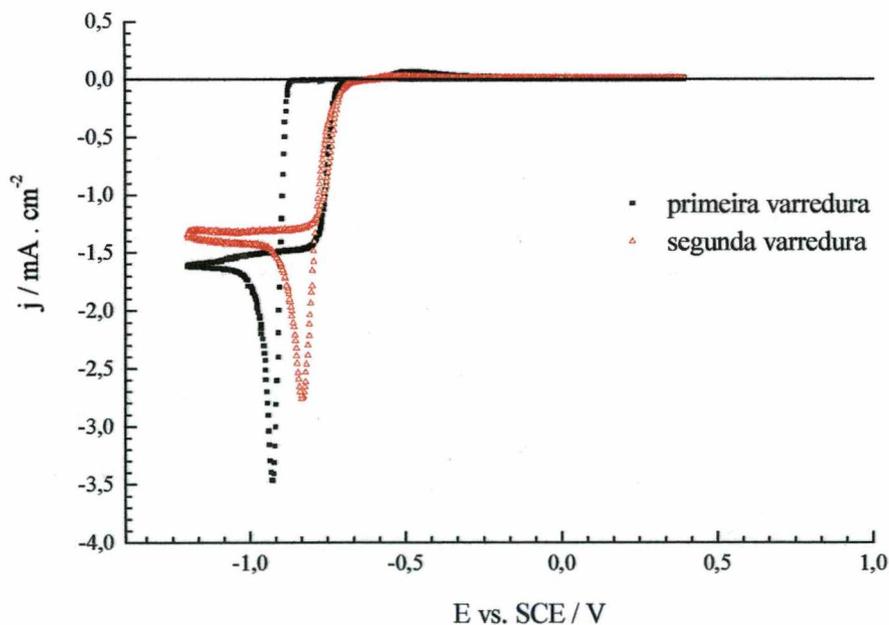


Figura III.1.4: Voltamograma para solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 :
 - primeira e segunda varreduras;
 - e faixa de potencial: + 0,4V a -1,2V;
 - taxa de varredura de 5mV/s.

Voltamogramas típicos para as soluções contendo ambos aditivos (0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto (13mM, 26mM, 39mM e 104mM de CoSO_4) são mostrados na figura III.1.5. Para todas as concentrações de sulfato de cobalto, o potencial de disparo da corrente catódica (redução) na primeira varredura foi praticamente o mesmo ($\sim 1,02\text{V}$) e muito próximo do valor obtido para a solução sem aditivos. Nos voltamogramas de tais soluções, sempre se observa a presença de pico anódico (remoção), que reduz de intensidade nas varreduras subsequentes à primeira. A existência de pico catódico de redução nas primeiras varreduras de todas as soluções indica o domínio da corrente catódica pela taxa de redução dos íons de cobalto. Por outro lado, não foi observado patamares de saturação na volta das varreduras, permitindo a afirmação de que a participação da evolução de hidrogênio na corrente catódica para este sistema é relevante. Observa-se também nos voltamogramas dessas soluções que o pico de redução catódica diminui de intensidade na segunda varredura, novamente indicando que a participação de hidrogênio na corrente catódica tende a diminuir conforme o eletrodo de trabalho vai sendo revestido pelo depósito. A diferença de concentração de sulfato de cobalto entre as diversas soluções implicou em diferentes intensidades de corrente. No voltamograma da solução com menor concentração de sulfato de cobalto (figura III.1.5(a)), o final das varreduras (potenciais próximos de $-1,20\text{V}$) é marcada pelo disparo da corrente de hidrogênio.

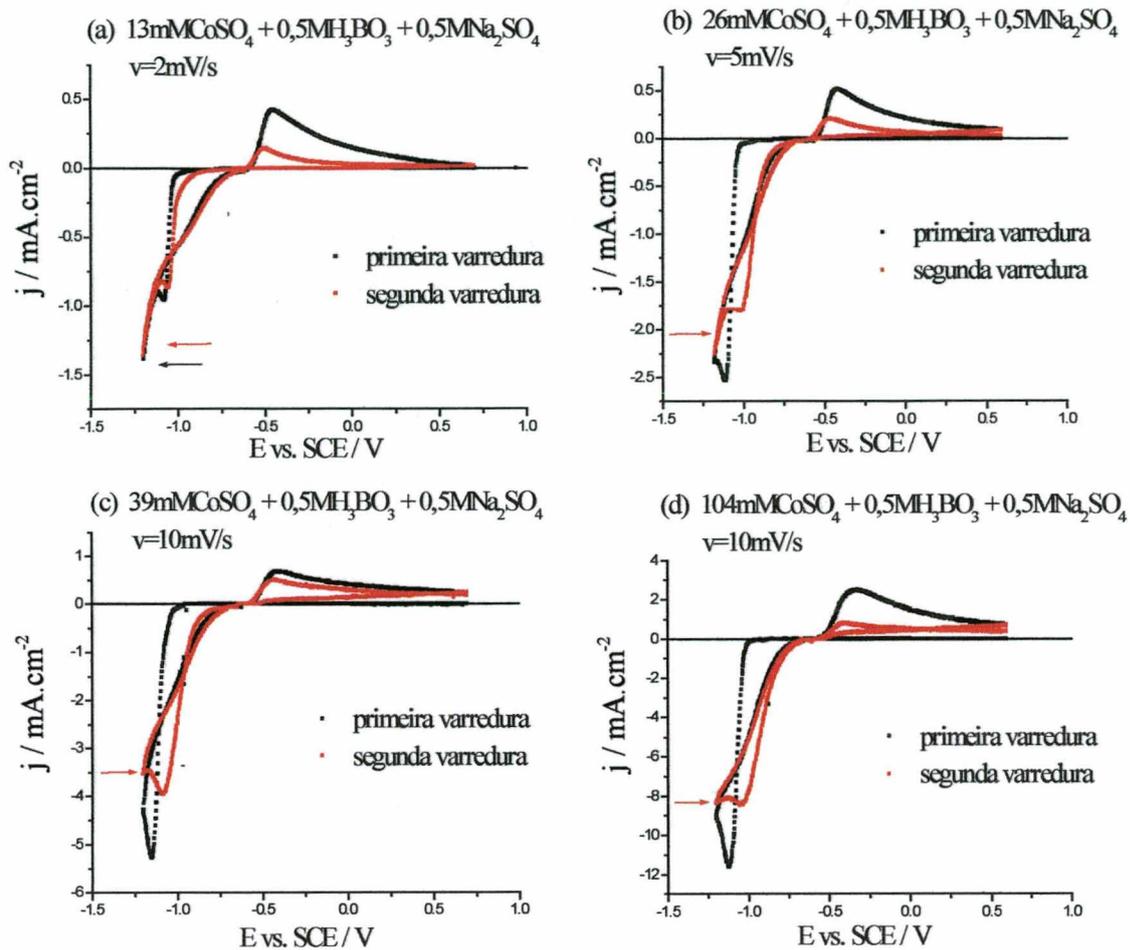


Figura III.1.5: Voltamogramas cíclicos das soluções contendo os aditivos: $0,5\text{M H}_3\text{BO}_3$ + $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ e as seguintes concentrações de CoSO_4 :

- (a) 13mM , para taxa de varredura de 2mV/s ;
- (b) 26mM , para taxa de varredura de 5mV/s ;
- (c) 39mM para taxa de varredura de 10mV/s ;
- (d) 104mM para taxa de varredura de 10mV/s .

III-2 Eletrodeposição

No presente estudo utilizou-se a técnica de eletrodeposição potenciostática para a obtenção de depósitos a partir de todas as soluções listadas na tabela II.2.1. Foram escolhidos potenciais para as deposições com valores na região de disparo da corrente catódica ou mais negativos observados na primeira varredura dos voltamogramas dos diferentes eletrólitos (ver seção III-1).

As curvas de transientes de corrente para as soluções contendo somente sulfato de cobalto em diferentes concentrações são mostradas na figura III.2.1. Para a solução contendo 13mM de CoSO_4 , as curvas de transiente de corrente apresentaram picos de nucleação em valores de potencial de deposição mais elevados ($V_d = -1,07$; $-1,09$ e $-1,11\text{V}$). Por outro lado, as curvas de transiente de corrente da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto, apresentam pico de nucleação em baixos valores de potencial de deposição ($V_d = -1,06$ e $-1,05\text{V}$). Para a solução contendo 104mM de CoSO_4 as curvas de transiente de corrente não apresentaram picos de nucleação. A ausência de picos de corrente e o aumento em módulo do valor da corrente estacionária com o aumento do potencial de deposição nas curvas de transiente de corrente indicam a forte participação de hidrogênio na corrente de deposição. Como pode ser observado, o aumento da concentração de sulfato de cobalto não implicou em proporcional aumento nos valores de corrente estacionária.

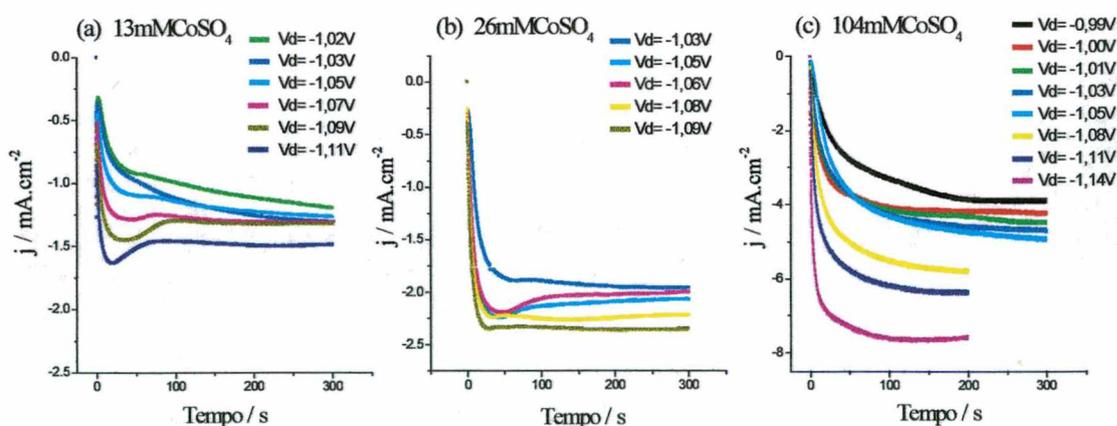


Figura III.2.1: Curvas de transiente de corrente para diferentes potenciais obtidas a partir das soluções contendo: (a) 13mM, (b) 26mM e (c) 104mM de sulfato de cobalto.

Para a solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de H_3BO_3 , as curvas de transiente de corrente não apresentaram picos de nucleação (figura III.2.2). O valor da corrente estacionária aumentou conforme o potencial de deposição. Este comportamento, semelhante ao observado para as soluções sem aditivos (figura III.2.1), é esperado para sistemas onde ocorre a evolução de hidrogênio.

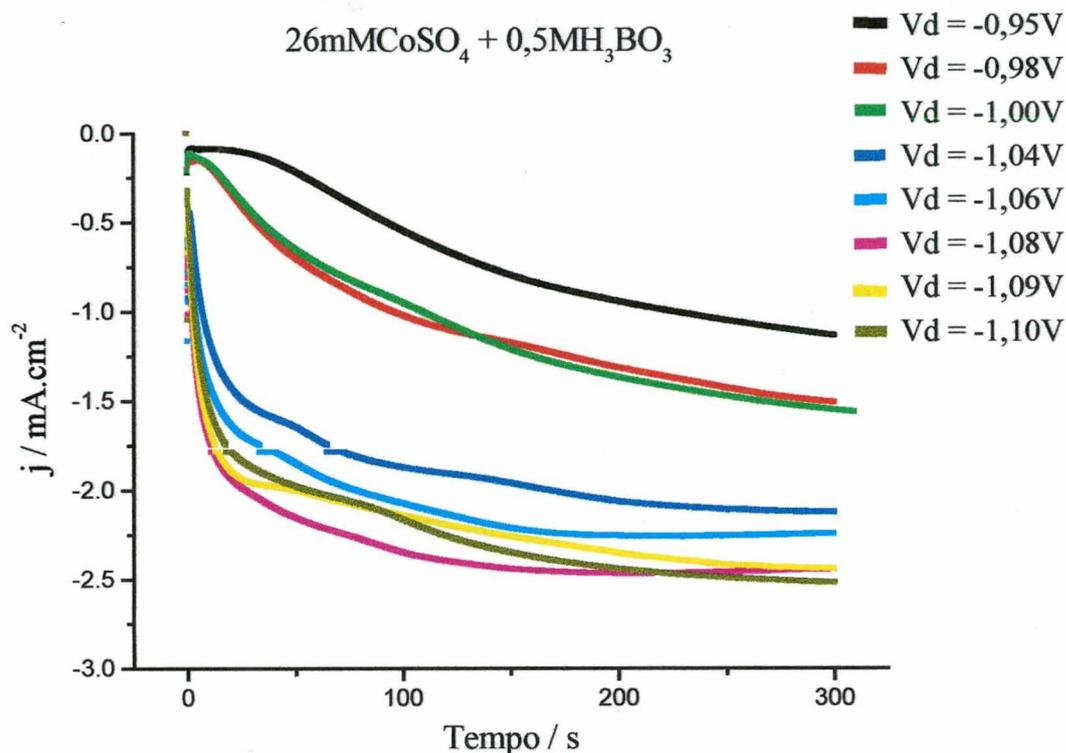


Figura III.2.2: Curvas de transiente de corrente para diferentes potenciais obtidas a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto e 0,5M de ácido bórico.

Na figura III.2.3 são apresentadas as curvas de transiente de corrente obtidas para a solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 . Para tal solução as curvas de transiente de corrente apresentaram picos de nucleação e a variação do potencial de deposição não implicou em alterações significativas dos valores de corrente estacionária, ou seja, não ocorreu aumento da corrente concomitante de hidrogênio.

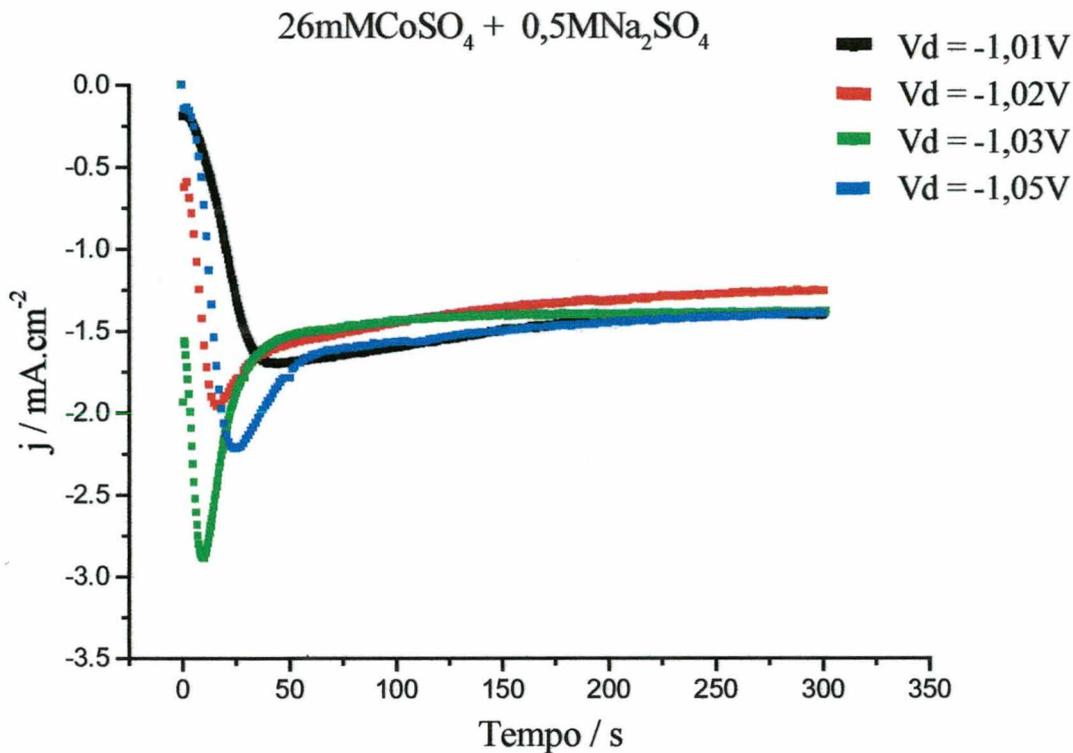


Figura III.2.3: Curvas de transiente de corrente obtidas a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto e 0,5M de sulfato de sódio.

As curvas de transiente de corrente para as soluções contendo ambos aditivos (0,5M de $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M}$ de Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto (26mM, 13mM, 39mM e 104mM de CoSO_4) são mostradas na figura III.2.4 (a, b, c e d). Para todas as soluções, as curvas de transiente apresentaram pico de nucleação, que aumenta de intensidade conforme o aumento do potencial de deposição. O valor da corrente estacionária acompanha o aumento do potencial de deposição, indicando contribuição de hidrogênio na fase de crescimento de depósito controlada por difusão. Nos instantes iniciais da deposição ($t < 0,5$ segundos) é mais evidente, para a solução com menor concentração de sulfato de cobalto (ver destaque na figura III.2.4(a)), um pulso de corrente referente à formação da dupla camada. O tempo de deposição para a solução com maior concentração de sulfato de cobalto (104mM de CoSO_4) teve que ser reduzido para 100 segundos, pois com tempos de deposição superiores a este, o depósito descolava-se do eletrodo de trabalho, devido à tensão mecânica interna.

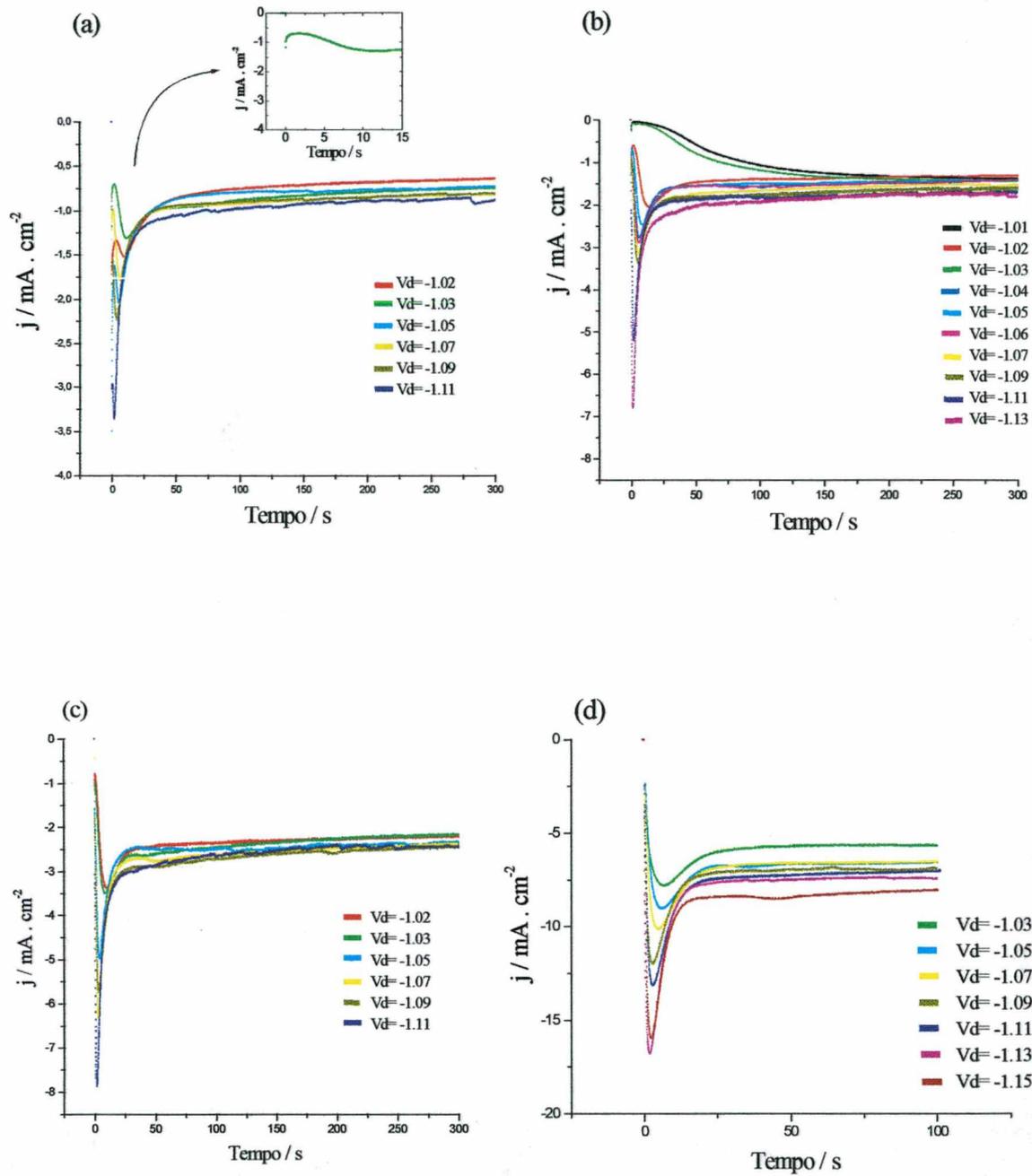


Figura III.2.4: Curvas de transiente de corrente obtidas para diferentes potenciais a partir das soluções contendo ambos aditivos (0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto:

- (a) 13mM;
- (b) 26mM;
- (c) 39mM;
- (d) 104mM.

III-3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para analisar as características morfológicas dos depósitos eletrodepositados em diferentes potenciais a partir de algumas das soluções apresentadas na tabela II.2.1.

Na figura III.3.1 são apresentadas as micrografias (MEV) para magnificação de 5.000 (micrografias à esquerda) e 20.000 vezes (micrografias à direita) dos depósitos obtidos a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto, com tempo de deposição igual a 300 segundos. O filme eletrodepositado em potencial -1.03V apresenta textura granular bem definida e “agulhas”, sem revestir completamente a superfície do substrato de silício (figura III.3.1: A e B). Para o potencial de deposição de -1.05V foi observado o revestimento da superfície do substrato de silício e o desaparecimento das “agulhas” que apareciam dispersas na textura granular do depósito (figura III.3.1: C e D).

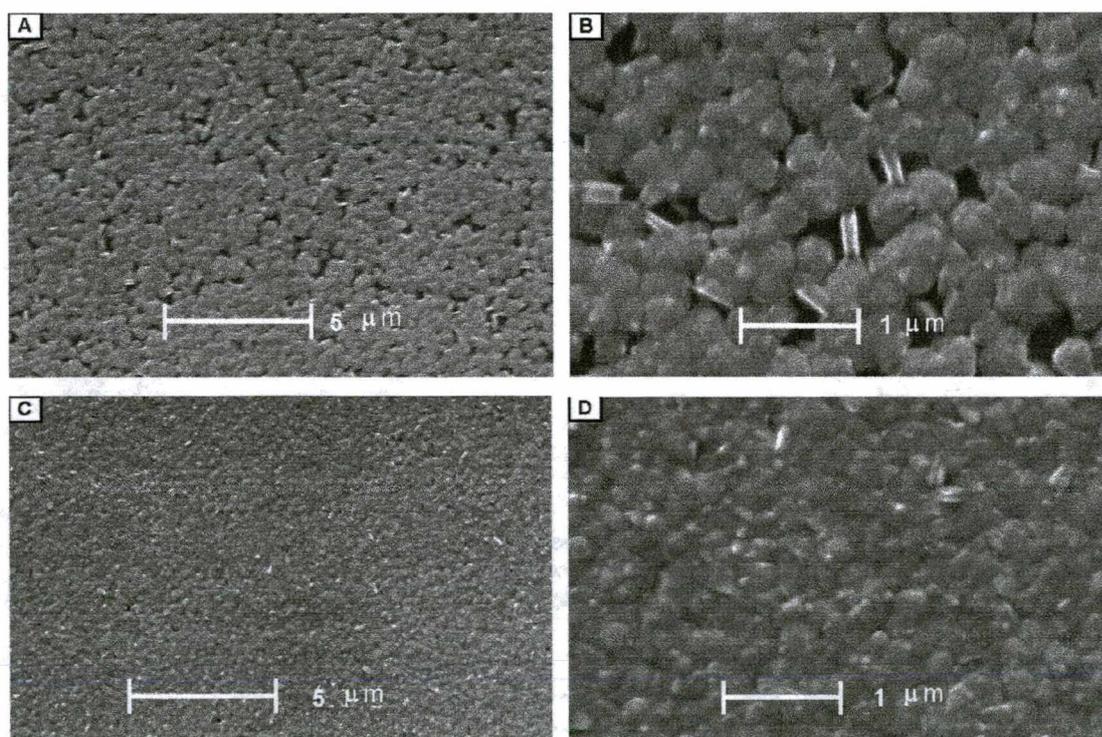


Figura III.3.1: Micrografias (MEV) dos filmes eletrodepositados sobre substrato de silício, obtidos a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 , tempo de deposição de 300 segundos, potenciais de deposição: (A e B) -1,03V e (C e D) -1,05V.

Na figura III.3.2 são mostradas as micrografias do depósito obtido a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto e 0,5M de ácido bórico, potencial de deposição -1,08V aplicado durante 300 segundos. Os grãos do depósito apresentam formato irregular e contorno pouco definido. O revestimento do substrato de silício foi parcial, observando-se a presença de buracos no filme ligados à produção de bolhas de hidrogênio (figura III.3.2:A). Tais características podem ser associadas à elevada contribuição de hidrogênio na corrente catódica (deposição) observada tanto no comportamento voltamétrico, como nas curvas de transientes de corrente desta solução (ver seções III-1e III-2).

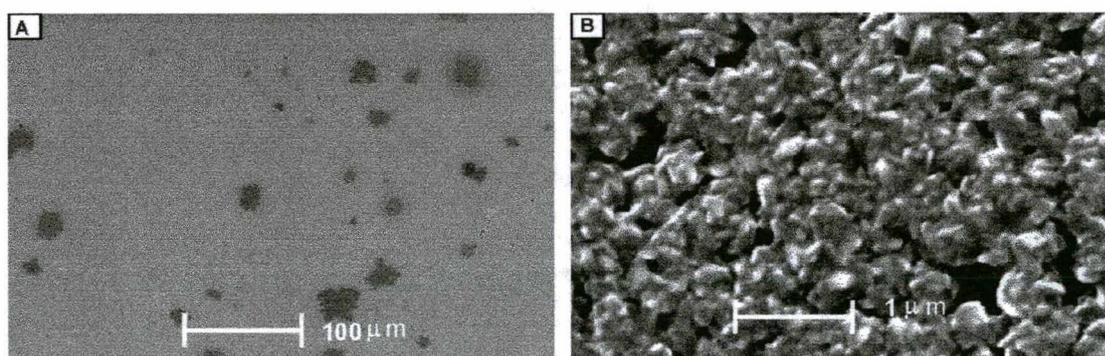


Figura III.3.2: Micrografias (MEV) do filme eletrodepositado sobre substrato de silício, obtido a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de H_3BO_3 , potencial de deposição -1,08V, aplicado durante 300 segundos.

Na figura III.3.3 são mostradas micrografias (MEV) obtidas com magnificação de 200 (micrografias à esquerda) e 20.000 vezes (micrografias à direita) dos filmes eletrodepositados a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto e 0,5M de sulfato de sódio, com tempo de deposição de 300 segundos. Para o potencial de deposição -1,02V (figura III.3.3: A e B), o filme eletrodepositado apresenta menos buracos associados à produção de bolhas de hidrogênio durante a eletrodeposição do que o filme eletrodepositado em potencial igual à -1,03V (Figura III.3.3: C e D). Os depósitos apresentam textura granular, porém diferenças acentuadas na densidade de buracos associados a formação de bolhas de hidrogênio. Constata-se que o valor do potencial de deposição é um fator crítico determinante da morfologia macroscópica do depósito.

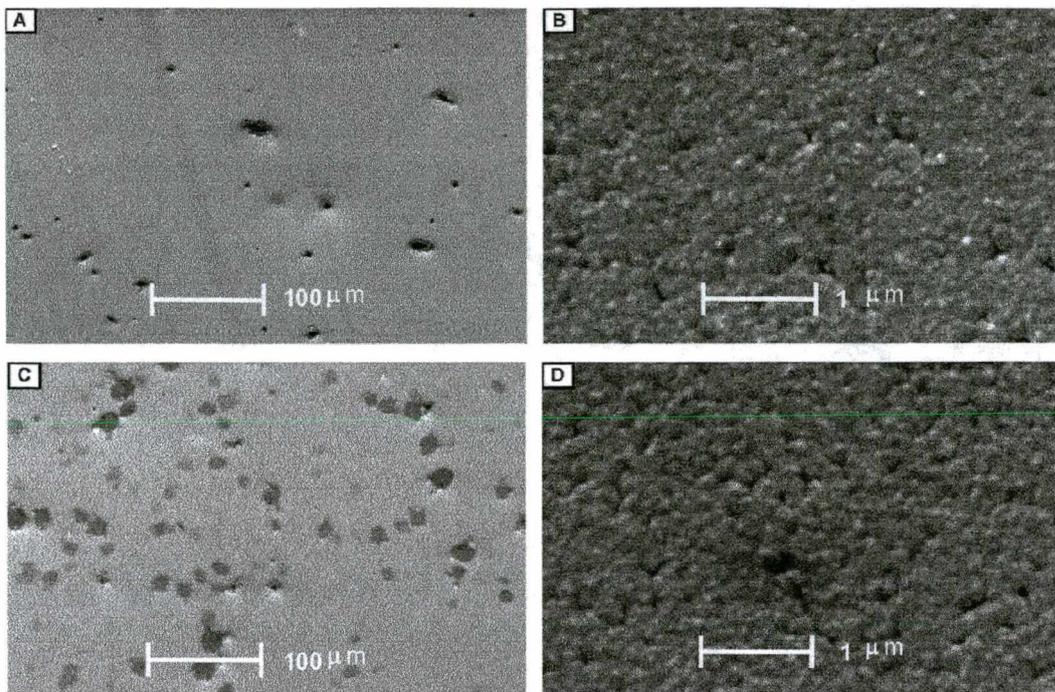


Figura III.3.3: Micrografias (MEV) dos filmes eletrodepositados sobre silício a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 , tempo de deposição 300 segundos, potencial de deposição: (A e B) -1,02V e (C e D) -1,03V.

Na figura III.3.4 são apresentadas as micrografias (MEV) dos filmes eletrodepositados a partir da solução contendo 26mM de sulfato de cobalto, 0,5M de ácido bórico e 0,5M de sulfato de sódio, com tempo de deposição igual a 300 segundos. O filme depositado em potencial igual a -1,01V (figura III.3.4: A e B) não revestiu completamente a superfície do substrato de silício e apresenta “agulhas” dispersas, além da textura granular. Os filmes depositados em potenciais mais negativos (figura III.3.4: C à H) não apresentaram “agulhas”. Para o potencial igual a -1,02V, o filme obtido apresenta grande quantidade de buracos ligados à produção de bolhas de gás hidrogênio durante a eletrodeposição. No entanto, o filme produzido com potencial de deposição -1,09V (figura III.3.4: G e H) apresenta sensível redução da quantidade de buracos ligados às bolhas de hidrogênio em relação ao depósito produzido em potencial de -1,06V (figura III.3.4: E e F). Os filmes depositados em potenciais superiores (em módulo) a -1,01V mostraram-se extremamente compactos. A dificuldade em obter foco nas micrografias de maior aumento, torna inviável a análise da textura dos depósitos em regiões completamente recobertas. Para obter melhor contraste, as micrografias com magnificação de 20.000 vezes (Figura III.3.4: micrografias à direita), foram realizadas em regiões próximas a defeitos nos depósitos.

Estas mostram que os depósitos apresentam textura granular bem definida. Novamente o potencial de deposição (a partir de $-1,02\text{V}$) mostra-se como um fator controlador da densidade de buracos no filme.

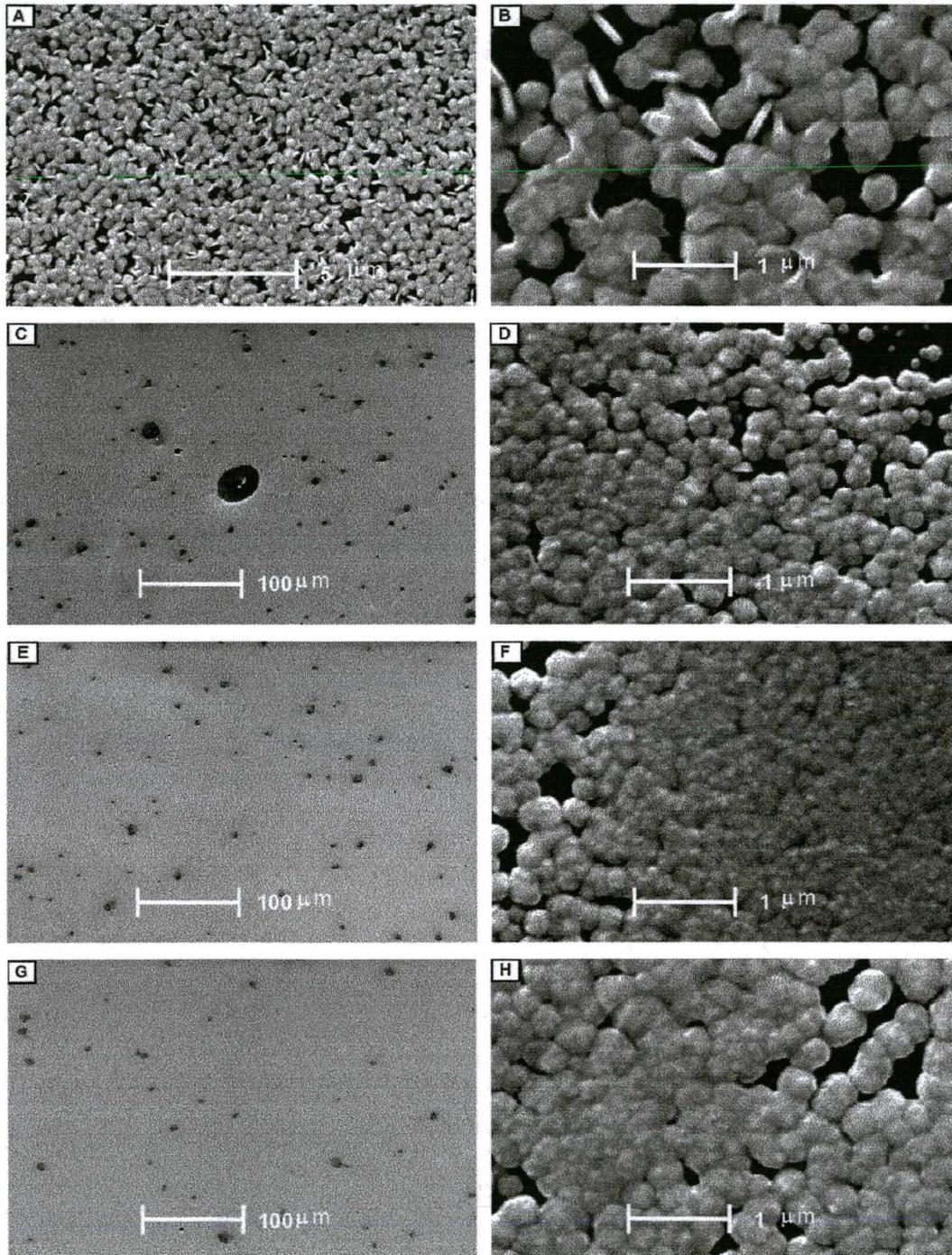


Figura III.3.4: Micrografias (MEV) dos filmes eletrodepositados sobre substrato de silício a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 , $0,5\text{M}$ de H_3BO_3 e $0,5\text{M}$ de Na_2SO_4 . Tempo de deposição igual a 300 segundos, potenciais de deposição: (A e B) $-1,01\text{V}$, (C e D) $-1,02\text{V}$, (E e F) $-1,06\text{V}$ e (G e H) $-1,09\text{V}$.

Na figura III.3.5 são apresentadas as micrografias em dois aumentos diferentes para os filmes obtidos a partir da solução contendo 104mM de CoSO_4 e ambos aditivos (0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4), eletrodepositados em potenciais iguais a -1,05V e -1,09V, com tempo de deposição de 100 segundos. Observa-se que o aumento do potencial de deposição promoveu o desaparecimento dos buracos ligados à produção de bolhas de hidrogênio. O fato dos depósitos serem extremamente compactos dificultou a obtenção de micrografias de maior aumento com bom foco (Figura III.3.5: B e D).

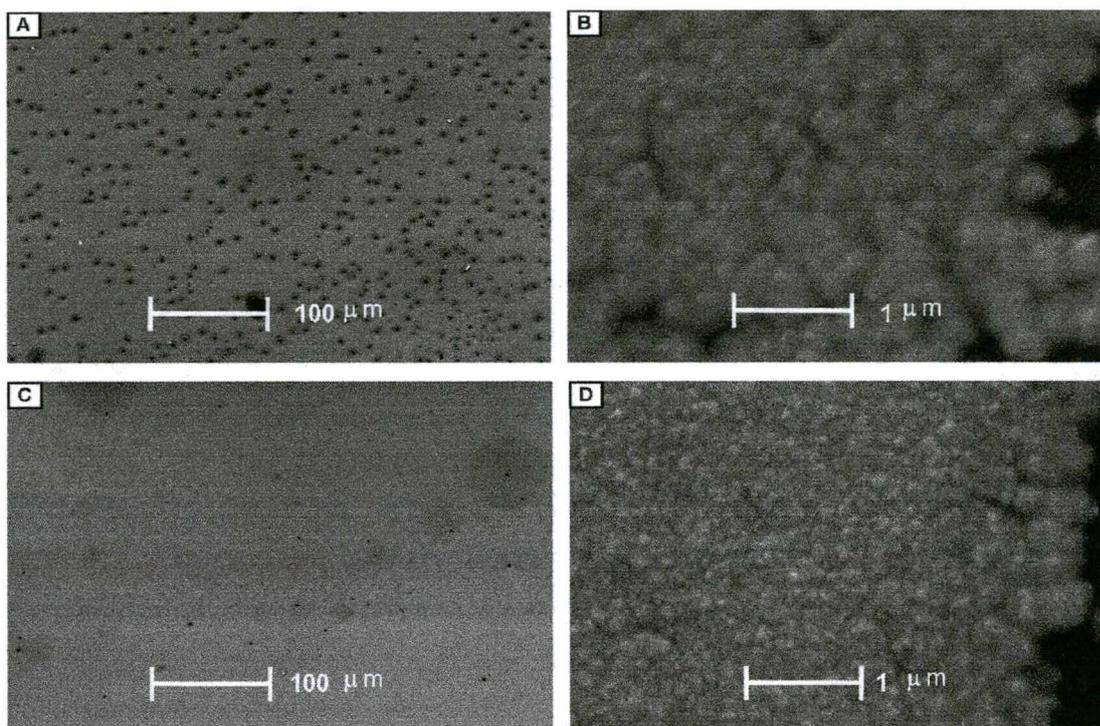


Figura III.3.5: Micrografias (MEV) dos filmes eletrodepositados sobre substrato de silício a partir da solução contendo 104mM de CoSO_4 , 0,5M de H_3BO_3 e 0,5M de Na_2SO_4 . Tempo de deposição igual a 100 segundos, potenciais de deposição: (A e B) -1,05V e (C e D) -1,09V.

III-4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Filmes eletrodepositados a partir das soluções contendo ambos aditivos (0,5M de ácido bórico e 0,5M de sulfato de sódio) e sulfato de cobalto (nas concentrações de 26mM e 104mM) foram submetidos à análise de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS).

O espectro RBS para o filme eletrodepositado a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 , 0,5M de H_3BO_3 e 0,5M de Na_2SO_4 , com potencial de deposição igual a -1,11V aplicado durante 300 segundos, é mostrado na figura III.4.1. No mesmo gráfico do espectro experimental está plotado o espectro simulado pelo programa RUMP [35] (figura III.4.1: linha vermelha). O formato do espectro RBS obtido é típico de uma amostra onde existe um filme fino composto por material de massa maior que a do substrato. O filme fino de cobalto (identificado pela energia das partículas α retroespalhadas) gera um pico de contagens com valor de energia maior do que o patamar referente ao retroespalhamento no substrato de silício. O patamar de contagens referente ao retroespalhamento de partículas α no substrato de silício está deslocado em energia do valor de retroespalhamento direto em silício devido à perda de energia das partículas α ao atravessarem o filme de cobalto. Em particular, no espectro RBS desta amostra observa-se um ombro no patamar de contagens referentes ao retroespalhamento direto no substrato de silício. A presença de contagens no espectro com valor da energia de retroespalhamento direto em silício (ou seja, na superfície da amostra) indica que o depósito de cobalto não revestiu completamente o substrato. Tal fato concorda com a análise de microscopia eletrônica de varredura (seção III-3), na qual observou-se a presença de buracos nos filmes associados à produção de bolhas de hidrogênio. O valor calculado (via RUMP) para a porcentagem de silício exposto na superfície foi de 25%. A partir da largura (em energia) do pico de contagens referente ao retroespalhamento no filme de cobalto pode-se determinar a espessura do mesmo. Utilizando o programa de simulação RUMP, obteve-se o valor de 1700 Å para a espessura do filme de cobalto eletrodepositado.

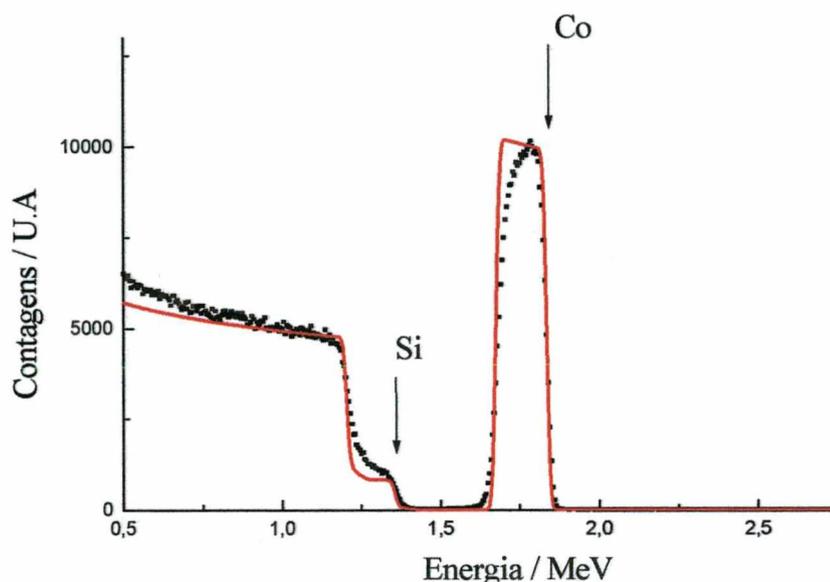


Figura III.4.1: Espectro RBS do filme eletrodepositado em potencial igual à $-1,11\text{V}$, a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 + $0,5\text{M}$ de H_3BO_3 + $0,5\text{M}$ de Na_2SO_4 , com tempo de deposição de 300 segundos. (A linha vermelha é o espectro simulado pelo programa RUMP.)

Na figura III.4.2 são apresentados os espectros RBS para os filmes eletrodepositados a partir da solução contendo 104mM de CoSO_4 e ambos aditivos ($0,5\text{M}$ H_3BO_3 + $0,5\text{M}$ Na_2SO_4) em potenciais de deposição iguais a $-1,05\text{V}$, $-1,09\text{V}$ e $-1,11\text{V}$ aplicados durante 100 segundos. Para todas as amostras, somente foi identificado nos espectros RBS a presença de cobalto e silício. O aumento do potencial de deposição implicou no aumento da intensidade do pico referente ao filme de cobalto e na diminuição do número de contagens referentes à energia de retroespalhamento direto em silício. Conseqüentemente, o aumento do potencial de deposição proporcionou maior revestimento da superfície do substrato de silício. Tal fato concorda com os resultados obtidos a partir da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (ver seção III-3, figura III.3.5). A variação do potencial de deposição do valor de $-1,09\text{V}$ para $-1,11\text{V}$ implicou em um pequeno aumento da espessura do filme de cobalto (o pico referente ao cobalto sofreu alargamento e o patamar referente ao substrato de silício um “recuo” em energia). Na tabela III.4.1 estão listados os valores calculados, utilizando o programa de simulação RUMP, para as espessuras dos filmes de cobalto e porcentagem de silício na superfície da amostra.

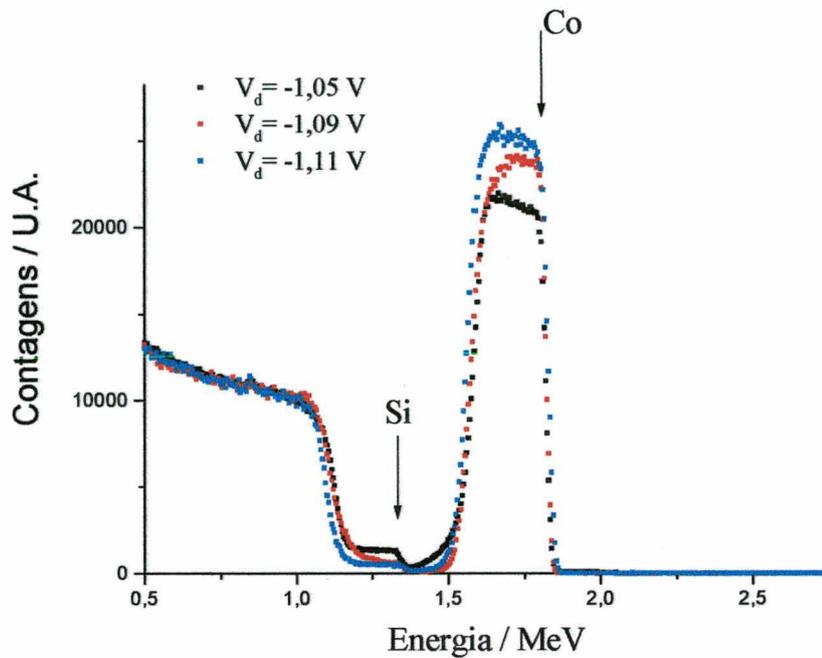


Figura III.4.2: Espectro RBS dos filmes eletrodepositados a partir da solução contendo 104mM de CoSO_4 + 0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4 , com tempo de deposição de 100 segundos, em potenciais iguais a -1,05V, -1,09V e -1,11V.

Potencial de deposição	Espessura do filme de Co	Silício na superfície
-1,05V	2450 Å	18 %
-1,09V	2450 Å	5 %
-1,11V	2550 Å	4 %

Tabela III.4.1: Amostras eletrodepositadas em diversos potenciais a partir da solução contendo: 104mM de CoSO_4 + 0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4 , com tempo de deposição igual a 100 segundos. Valores para a espessura dos filmes de cobalto e para a quantidade de silício exposto na superfície da amostra foram calculados utilizando-se o programa RUMP.

Os valores obtidos para as espessuras dos filmes de cobalto via RBS são compatíveis com os valores obtidos via perfilometria (resultados não apresentados neste trabalho).

III-5 Curvas I-V

Para confirmar a formação de barreira Schottky na interface dos filmes eletrodepositados em substrato de silício, foi realizado o levantamento das curvas I-V das amostras obtidas a partir das soluções contendo ambos aditivos ($0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto. A figura III.5.1 mostra uma típica curva I-V obtida para as amostras analisadas. Tal curva é obtida pela medida da corrente que flui através da amostra (conjunto: pastilha de silício + filme de cobalto) em função da diferença de potencial aplicado entre a superfície do filme metálico e o substrato semiconductor. As amostras de cobalto eletrodepositado sobre silício a partir das soluções contendo ambos aditivos ($0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto apresentaram formato da curva I-V típico de uma junção metal-semicondutor (curva de diodo), com o valor da corrente reversa da ordem de 4×10^{-5} mA (quadro em destaque na figura III.7.1). Portanto, pode-se afirmar que ocorreu a formação de barreira Schottky na interface filme-substrato.

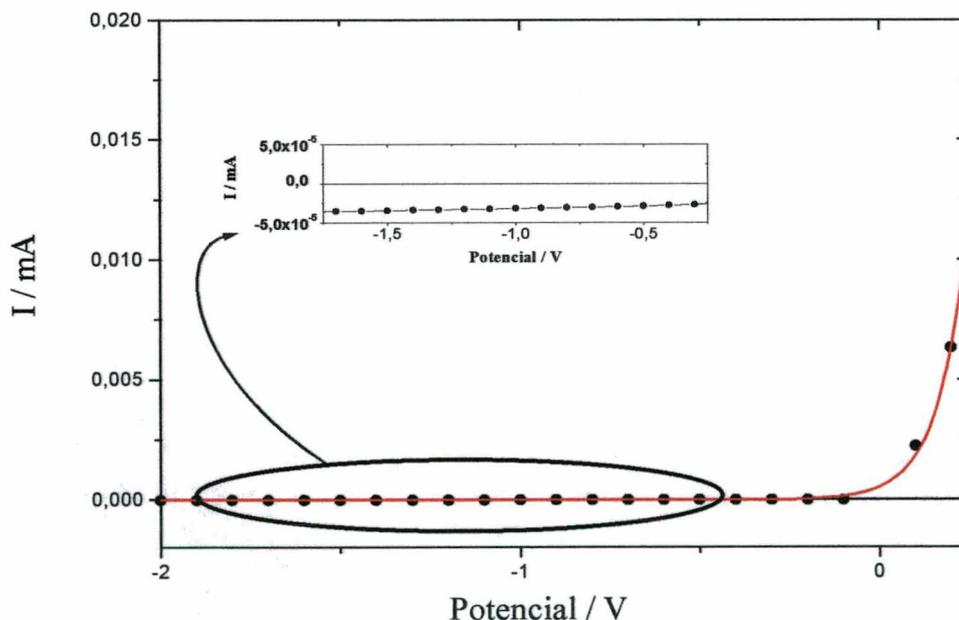


Figura III.7.1: Curva I-V para amostra de cobalto eletrodepositado sobre silício a partir da solução contendo: $26\text{mM CoSO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$, com potencial de deposição igual a $-1,04\text{V}$ e tempo de deposição de 300 segundos.

III-6 Magnetometria de Efeito Kerr Transversal

Com o objetivo de investigar o comportamento magnético dos filmes de cobalto, amostras eletrodepositadas a partir das soluções contendo ambos aditivos ($0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto foram submetidas à análise de Efeito Kerr transversal [39]. Na figura III.6.1 é mostrado o gráfico da variação da intensidade da luz refletida pelo filme em função do campo magnético aplicado ao mesmo, para o filme de cobalto eletrodepositado sobre silício a partir da solução contendo 26mM de CoSO_4 e ambos aditivos ($0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$). Como a variação da intensidade da luz refletida pela amostra pode ser associada a variação da magnetização na superfície da mesma, a curva de histerese mostrada na figura III.6.1 indica que o filme de cobalto eletrodepositado apresenta comportamento ferromagnético.

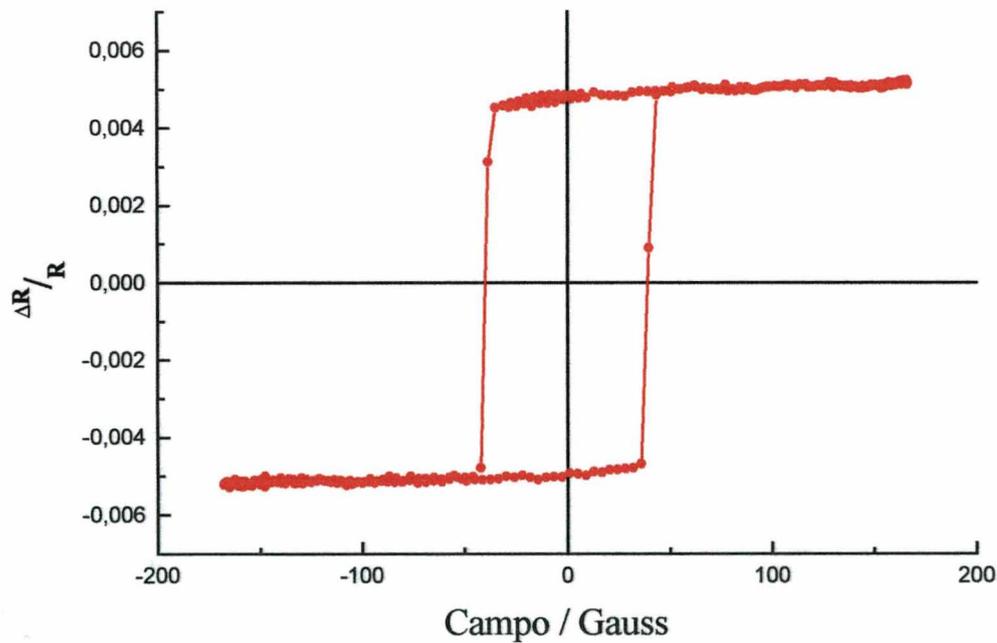


Figura III.6.1: Magnetometria de Efeito Kerr Transversal da amostra de cobalto eletrodepositado sobre silício obtida a partir da solução contendo: 26mM de $\text{CoSO}_4 + 0,5\text{M}$ de $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M}$ de Na_2SO_4 , com potencial de deposição igual a $1,05\text{V}$ e tempo de deposição de 300 segundos.

Capítulo-IV Discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentadas discussões em torno dos resultados apresentados no capítulo III. Inicialmente, serão discutidos alguns aspectos gerais relacionando as soluções utilizadas com os filmes obtidos. Posteriormente, será dado enfoque aos processos eletroquímicos presentes no sistema estudado, com a discussão da natureza do pico anódico presente nos voltamogramas e a participação de hidrogênio.

IV-1 Soluções e Filmes

Um dos objetivos principais deste trabalho é a eletrodeposição de filmes finos de cobalto com textura uniforme, de boa aderência ao substrato e com aparência metálica. Utilizando-se soluções contendo somente sulfato de cobalto não foi possível obter filmes com a qualidade desejada. Os depósitos obtidos apresentavam manchas, pouca aderência ao substrato e “agulhas” dispersas na textura granular. Tal fato foi associado à formação de hidrogênio concomitantemente à redução de cobalto, perceptível tanto no comportamento voltamétrico, como nas curvas de transiente de corrente para os eletrólitos contendo somente sulfato de cobalto.

Surgiu assim, a necessidade de acrescentar ao eletrólito alguns aditivos que viabilizassem a obtenção de filmes finos de cobalto de qualidade. A adição de ácido bórico (H_3BO_3) é tradicionalmente recomendada para o melhor acabamento dos filmes obtidos na eletrodeposição de metais [2 e 6]. Porém, a solução contendo sulfato de cobalto (26mM) e ácido bórico (0,5M) apresentou maior domínio da formação de hidrogênio na corrente catódica do que o eletrólito contendo somente $CoSO_4$. Consequentemente, os depósitos obtidos a partir dessa solução possuem qualidade inferior à primeira. Apresentam revestimento parcial da superfície do substrato de silício, regiões totalmente descobertas (associadas à produção de bolhas de H_2), além de textura granular com formato de grão irregular.

A adição de sulfato de sódio (Na_2SO_4) aumenta a condutividade do eletrólito, promovendo uma queda mais pronunciada do potencial na região da dupla camada (ver figura I.1.2). No sistema eletroquímico estudado foi observado que este aditivo promoveu significativa redução da contribuição de hidrogênio na corrente de deposição (corrente catódica). Tanto o comportamento voltamétrico, como as curvas de transiente de corrente da solução contendo Na_2SO_4 (0,5M) e sulfato de cobalto (26mM) apresentaram domínio da taxa de redução dos íons de cobalto na corrente que fluía através do circuito eletroquímico. Os depósitos obtidos a partir desta solução mostraram-se extremamente compactos, porém, o aspecto geral destes não correspondeu ao desejado. Os filmes são foscos e apresentam pouca aderência ao substrato (descolam-se facilmente). A análise dos depósitos demonstrou que o potencial de deposição é um fator crítico no controle da densidade de buracos no filme referentes a formação de bolhas de hidrogênio.

A adição conjunta de ácido bórico e sulfato de sódio ao eletrólito proporcionou a obtenção de filmes de cobalto com a qualidade desejada. Os depósitos obtidos a partir das soluções contendo ambos aditivos (0,5M H_3BO_3 + 0,5M Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto (13mM, 26mM, 39mM e 104mM) apresentam boa aderência ao substrato e aspecto metálico, viabilizando a constatação da existência de barreira Schottky na interface eletrodo-depósito (seção III-5) e a realização de medidas de Efeito Kerr Transversal (seção III-6). A participação da formação de hidrogênio na corrente de deposição (corrente catódica) para estas soluções torna-se evidente a partir da análise voltamétrica (seção III-1) e dos resultados de MEV (presença de bolhas de hidrogênio nos filmes depositados)*. O aumento da concentração de sulfato de cobalto na solução implicou em taxas de deposição mais elevadas (intensidades de corrente maiores nas curvas de transiente de corrente) e conseqüente maior revestimento da superfície do substrato de silício.

*Maiores detalhes sobre a participação da corrente de hidrogênio para este sistema serão discutidos na seção IV-4.

IV-1.1 Nucleação e Crescimento

As curvas de transiente de corrente das soluções contendo ambos aditivos apresentaram comportamento típico para processo de nucleação seguido de crescimento tridimensional limitado por difusão. Na figura IV.1.1 são apresentadas as curvas de transiente de corrente, duplamente normalizadas segundo o procedimento apresentado na seção I-3.1, para as soluções contendo ambos aditivos (H_3BO_3 e Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto (26mM e 104mM). Constata-se que o aumento da concentração de CoSO_4 no eletrólito leva a uma transição do mecanismo de nucleação progressiva à nucleação instantânea. Este resultado é significativo, pois permite a manipulação do processo de crescimento das camadas.

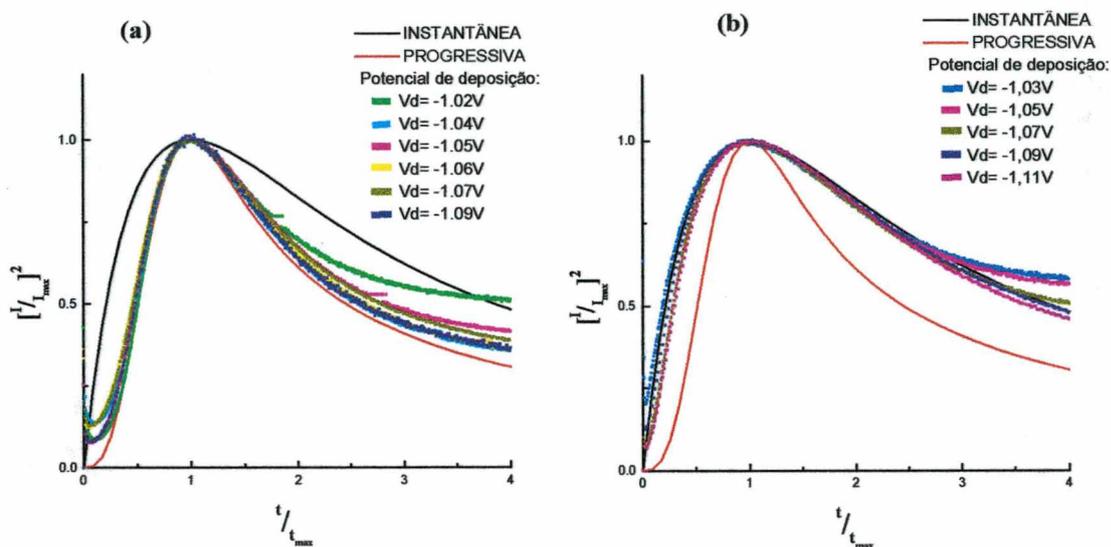


Figura IV.1.1: Mecanismo de nucleação para os depósitos obtidos a partir das soluções contendo ambos aditivos (0,5M H_3BO_3 + 0,5M Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto: (a) 26mM e (b) 104mM.

IV-2 Pico Anódico

Constatou-se a presença de pico de corrente anódica no retorno das varreduras em potencial ($E_r \rightarrow E_i$) nos voltamogramas de todas as soluções. Foi verificado experimentalmente que tal pico anódico de corrente é referente à remoção de depósito do eletrodo de trabalho (seção III-1). Nas varreduras subseqüentes à primeira observa-se o desaparecimento (total ou parcial) do laço de nucleação. Este fato mostra que o pico anódico não está ligado à remoção completa do material depositado no eletrodo de trabalho durante a parte catódica do voltamograma.

Quando a superfície do eletrodo de trabalho está revestida por cobalto metálico, ocorre a formação de barreira Schottky na interface depósito-eletrodo (seção III-5). A existência de corrente anódica implicaria na presença de regiões da superfície do eletrodo onde não estaria ocorrendo a formação de tal barreira. A formação de regiões sem barreira de potencial poderia estar associada à deposição de fases hidrogenadas de cobalto. Para o sistema Ni / C-vítreo foi constatado que picos anódicos presentes nos voltamogramas estão relacionados à remoção de fases hidrogenadas de níquel [40]. Para o caso do cobalto poderiam ser identificadas duas fases hidrogenadas (dois picos anódicos, figuras III.1.1 e III.1.2(b)).

Tanto o comportamento voltamétrico, como as curvas de transiente de corrente para a solução contendo 26mM CoSO_4 e 0,5M H_3BO_3 são caracterizados pelo domínio de formação de hidrogênio na corrente de deposição. Este sistema é portanto altamente favorável para a formação de fases hidrogenadas de cobalto durante a eletrodeposição, proporcionando o total revestimento do eletrodo com estas fases e conseqüente não formação de barreira Schottky na interface depósito-eletrodo (ver figura III.1.3).

Na análise voltamétrica da solução contendo 26mM CoSO_4 e 0,5M Na_2SO_4 , onde a contribuição de hidrogênio para a corrente catódica é pequena, o pico de remoção é praticamente inexistente (figura III.1.4). Para este sistema, a corrente catódica é regida principalmente pela taxa de redução de cobalto iônico para o estado

metálico, implicando na rápida formação de barreira de potencial na interface eletrodo-depósito.

Para as demais soluções, onde existiu contribuição efetiva de hidrogênio na corrente catódica, sempre foi observado picos de corrente anódica. Conforme uma fração maior do eletrodo de trabalho vai sendo revestida por cobalto metálico, mais regiões da interface eletrodo-depósito passam a possuir barreira Schottky. Conseqüentemente, nas varreduras subseqüentes a primeira foi observada a redução da intensidade do pico de remoção.

Pode-se concluir que o pico anódico presente nos voltamogramas dos sistemas eletroquímicos estudados é um forte indicador da existência de contribuição de hidrogênio na corrente de deposição e estaria relacionado à remoção de fases hidrogenadas de cobalto.

IV-3 Revestimento do eletrodo e Evolução de Hidrogênio.

No comportamento voltamétrico das soluções estudadas constatou-se que a realização de sucessivas varreduras ou redução da taxa de varredura implicou na redução da contribuição de hidrogênio na corrente catódica, caracterizada pela observação de pico de redução ou pela diminuição da intensidade da corrente catódica (seção III-1). A realização de sucessivas varreduras ou redução da taxa de varredura, implica em maiores quantidades de depósito na superfície do eletrodo de trabalho no decorrer das varreduras. Conseqüentemente, constata-se que para maiores quantidades de depósito no eletrodo ocorre a redução da contribuição de hidrogênio na corrente catódica.

Em vários trabalhos sobre a eletrodeposição de metais em semicondutores foi constatada a redução da contribuição de hidrogênio na corrente catódica conforme o substrato é revestido pelo metal [41-43]. O recobrimento parcial da superfície do substrato semiconductor com filmes metálicos descontínuos estimularia a evolução de

hidrogênio. Quando o eletrodo está revestido por um filme metálico contínuo, a contribuição de corrente referente à formação de hidrogênio reduz.

IV-4 Participação de Hidrogênio nas Soluções Contendo H_3BO_3 e Na_2SO_4 .

Na seção I-4.2 foram apresentados os aspectos teóricos que demonstram a relevância de um estudo aprofundado da participação de hidrogênio no processo de eletrodeposição de metais. Devido a qualidade elevada dos depósitos obtidos a partir das soluções contendo ambos os aditivos: ácido bórico e sulfato de sódio (com diferentes concentrações de sulfato de cobalto) torna-se interessante uma discussão mais profunda da participação de hidrogênio para este sistema.

A eficiência do processo de eletrodeposição pode ser analisada através da comparação entre a corrente média que flui através da célula eletroquímica durante a eletrodeposição (curvas de transiente de corrente) e a corrente média de deposição do cobalto obtida indiretamente a partir da análise dos espectros RBS.

A integração da curva de transiente de corrente (J-t) fornece o total de carga (Q_{Total}) por unidade de área que flui no circuito eletroquímico durante a eletrodeposição:

$$\int_0^{t_d} J(t) dt = \frac{Q_{total}}{Area} (C.cm^{-2}) \quad (IV.4.1)$$

onde: t_d é o tempo de deposição.

Dividindo o valor da carga total por unidade de área pelo tempo de deposição obtém-se a corrente média que flui através do circuito durante a eletrodeposição (J_{medio}^{Total}):

$$\frac{Q_{total}}{Area \cdot t_{dep.}} = J_{medio}^{Total} (A.cm^{-2}) \quad (IV.4.2)$$

Na figura IV.4.1 estão plotados os valores para as correntes médias durante a eletrodeposição (J_{medio}^{Total}) dos depósitos obtidos a partir das soluções contendo ambos

aditivos (H_3BO_3 e Na_2SO_4) em função da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito. Constatou-se que a corrente média que flui através da célula eletroquímica durante a eletrodeposição ($J_{\text{medio}}^{\text{Total}}$) varia linearmente com a concentração de sulfato de cobalto. Este fato indicaria que a contribuição de hidrogênio na corrente de deposição é constante. Para confirmar esta hipótese foi determinada a corrente necessária para a redução dos átomos de cobalto depositados via análise RBS e comparada com os valores de $J_{\text{medio}}^{\text{Total}}$.

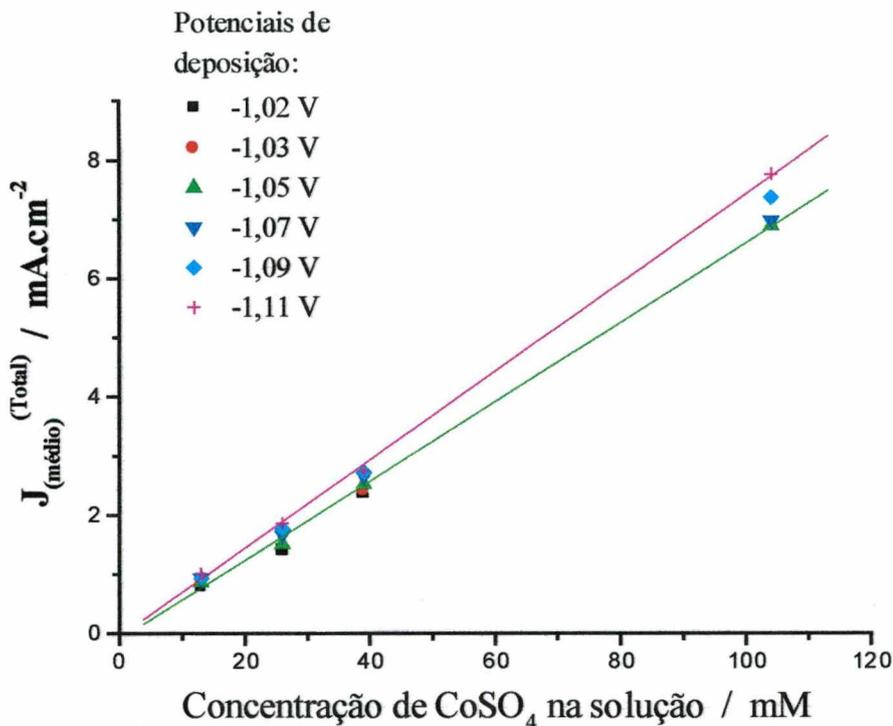


Figura IV.4.1: Corrente média que flui através do circuito durante a eletrodeposição ($J_{\text{medio}}^{\text{Total}}$) a partir das soluções contendo 0,5M de H_3BO_3 , 0,5M de Na_2SO_4 em função da concentração de CoSO_4 no eletrólito.

A análise RBS dos depósitos obtidos a partir das soluções contendo ambos aditivos e diferentes concentrações de sulfato de cobalto (seção III-4) fornece a quantidade total de cobalto presente nas amostras. Pela largura em energia do pico referente ao retroespalhamento em cobalto pode-se determinar a densidade superficial de cobalto (nº de átomos de cobalto por cm^2) na amostra, utilizando a seguinte equação [34]:

$$Nt\left(\frac{\text{Atom.deCo}}{\text{cm}^2}\right) = \frac{\Delta E_{\text{Co}}}{[\varepsilon]} \quad (\text{IV.4.3})$$

onde:

- Nt é a densidade superficial de átomos de cobalto no filme;
- ΔE_{Co} é a largura em energia do pico de intensidade referente ao retroespalhamento em cobalto presente no espectro RBS;
- $[\varepsilon]$ é o fator de freamento das partículas α no filme de cobalto.

Utilizando a aproximação de superfície [34] para determinar o fator de freamento $[\varepsilon]$, levando-se em conta que o filme não reveste completamente o substrato, a densidade superficial real (Nt_{Real}) de átomos de cobalto em toda a amostra é dada por:

$$Nt\left(\frac{Atom.deCo}{cm^2}\right)_{Real} = \frac{\Delta E_{Co}}{[\varepsilon_0]} \cdot f \quad (IV.4.4)$$

onde:

- $[\varepsilon_0]$ é o fator de freamento das partículas α no filme de cobalto, na aproximação de superfície (tabelado para $E_0=2,4MeV$; energia das partículas α incidentes), $\theta_0=0$ (ângulo do feixe incidente) e $\theta_d=10^\circ$ (ângulo do detector) [34];
- f é a fração de Co na superfície de toda a amostra, obtida pelo programa RUMP de simulação (ver seção III-4), podendo variar de 0 a 1.

Considerando que para cada átomo de cobalto depositado são necessários dois elétrons para reduzi-lo do estado iônico ao metálico ($Co^{++} + 2e \rightarrow Co$), determina-se a quantidade de carga (Q_{Co}) por unidade de área necessária para formar o filme de cobalto analisado no espectro RBS pela seguinte equação:

$$\frac{Q_{Co}}{Area} (C.cm^{-2}) = Nt_{Real} \cdot 2e \quad (IV.4.5)$$

onde: e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C)

A corrente média de deposição do cobalto (J_{medio}^{Co}) é dada pela divisão do valor de carga total do depósito por unidade de área pelo tempo de deposição:

$$\frac{Q_{Co}}{Area \cdot t_{dep.}} = J_{medio}^{Co} (A.cm^{-2}) \quad (IV.4.6)$$

Na figura IV.4.2 são apresentados os valores calculados para as correntes médias de deposição de cobalto (J_{medio}^{Co}), juntamente com os valores de corrente média que flui no circuito eletroquímico (J_{medio}^{Total}) durante a eletrodeposição dos filmes. Comparando-se os resultados RBS com os resultados obtidos para as deposições em -1,11V, pode-se determinar a contribuição da corrente de hidrogênio em função da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito conforme será realizado a seguir.

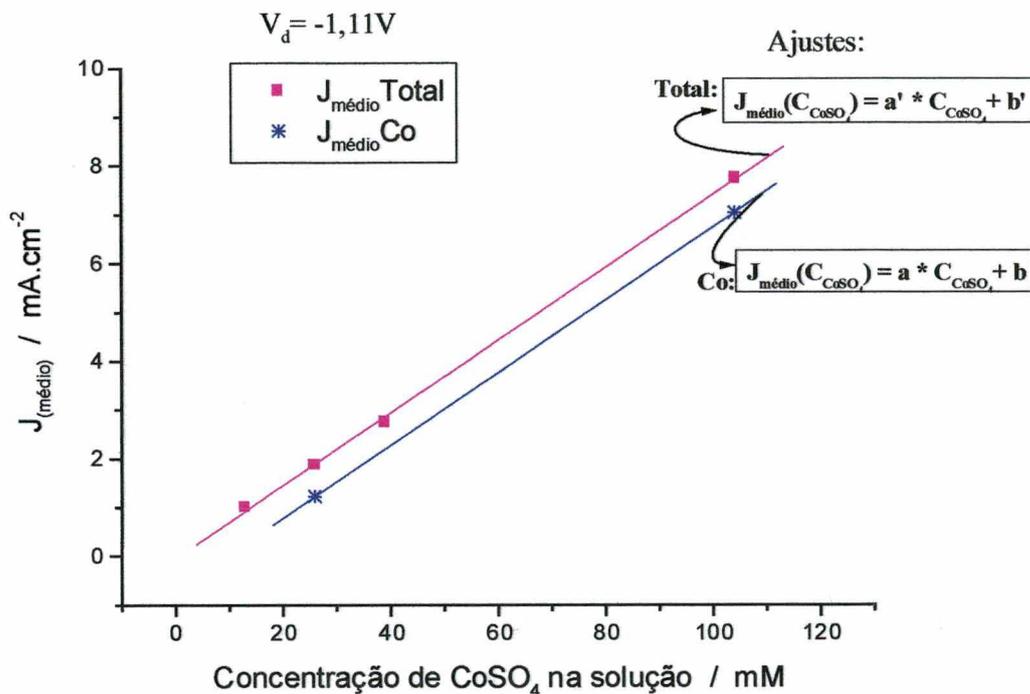


Figura IV.4.2: Correntes médias que fluem através do circuito eletroquímico (J_{medio}^{Total}) e correntes médias de deposição de cobalto (J_{medio}^{Co}), para os depósitos obtidos com potencial de deposição igual a -1,11V a partir das soluções contendo: 0,5M de H_3BO_3 e 0,5M de Na_2SO_4 , em função da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito.

Assumindo que a corrente média de deposição de cobalto (J_{medio}^{Co}) varia linearmente com a concentração de sulfato de cobalto na solução e apesar de terem sido realizadas apenas duas medidas RBS, pode-se ajustar uma função do tipo: $J_{medio}^{Co}(C_{\text{CoSO}_4}) = a \cdot C_{\text{CoSO}_4} + b$ (onde "a" e "b" são constantes). Fazendo-se o mesmo tipo de ajuste para a variação da corrente média que flui através do circuito eletroquímico durante a deposição (J_{medio}^{Total}) em função da concentração de sulfato na

solução ($J_{medio}^{Total}(C_{CoSO_4}) = a'.C_{CoSO_4} + b'$, onde a' e b' são constantes) obtém-se valores iguais para a inclinação de ambas as retas ($a = a'$, ver figura IV.4.2).

A corrente de hidrogênio pode ser então estimada lembrando-se que a corrente que flui através do circuito eletroquímico durante a eletrodeposição é composta pela corrente de deposição de cobalto e pela corrente de formação de hidrogênio: $J^{Total} = J^{Co} + J^H$. Como a corrente média que flui através do circuito durante a eletrodeposição (J_{medio}^{Total}) e a corrente média de deposição de cobalto (J_{medio}^{Co}) variam linearmente com a concentração de $CoSO_4$ com a mesma razão ($a = a'$), conclui-se que a corrente média de formação de hidrogênio (J_{medio}^H) é uma constante independente da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito. Para o potencial de deposição igual a -1,11V, pode-se determinar a corrente média de formação de hidrogênio (J_{medio}^H) pelo deslocamento vertical da reta, que descreve a corrente média que flui através do circuito durante a eletrodeposição (J_{medio}^{Total}) em relação à reta que descreve a corrente média de deposição de cobalto (J_{medio}^{Co}). O valor obtido para a corrente média de produção de hidrogênio (J_{medio}^H) é de $0,7mA.cm^{-2}$. Este resultado confirmaria a interpretação dada a figura IV.4.1.

A eficiência do processo de eletrodeposição de cobalto para as soluções em questão e potencial de deposição de -1,11V foi de 65% para 26mM e 91% para 104mM de $CoSO_4$. Tais valores foram obtidos a partir da seguinte equação:

$$e = \frac{Q_{Co}}{Q_{Total}} \quad (IV.4.7)$$

Considerando-se que a corrente de formação de hidrogênio é uma constante independente da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito, pode-se dizer que a carga total transferida para a solução é dada por:

$$Q_{Total} = Q_{Co} + K \quad (IV.4.8)$$

onde: K é a carga transferida para o eletrólito utilizada na formação de hidrogênio e é constante.

Portanto, a eficiência do processo de eletrodeposição é dada pela seguinte razão:

$$e = \frac{Q_{Co}}{Q_{Co} + K} \quad (IV.4.9)$$

A quantidade de carga transferida para o eletrólito utilizada na redução dos íons de cobalto (Q_{Co}) é proporcional à concentração de $CoSO_4$ na solução (figura IV.4.2). Assim, a independência dos processos de produção de hidrogênio e redução dos íons de cobalto implica em melhor eficiência na deposição de filmes a partir da utilização de soluções com maiores concentrações de sulfato de cobalto.

A análise voltamétrica das soluções contendo ambos aditivos (0,5M de H_3BO_3 e 0,5M de Na_2SO_4) e diferentes concentrações de sulfato de cobalto também demonstrou que para as soluções menos concentradas torna-se mais efetiva a participação do hidrogênio na corrente de redução (ver figura III.1.5: parte catódica dos voltamogramas).

A comparação entre os valores de corrente total que flui no circuito eletroquímico (J_{medio}^{Total}) e os valores de corrente para a formação dos filmes de cobalto (J_{medio}^{Co}), também permite uma análise da eficiência do processo de deposição em função do potencial de deposição. Na figura VI.4.3 são mostrados os valores do total de carga por unidade de área transferida para o eletrólito $\left(\frac{Q_{total}}{Area} (C.cm^{-2})\right)$ e os valores de carga total por unidade de área necessária para formar o filme de cobalto $\left(\frac{Q_{Co}}{Area} (C.cm^{-2})\right)$ para os depósitos obtidos a partir da solução contendo 104mM de $CoSO_4$ e ambos aditivos (0,5M H_3BO_3 + 0,5M Na_2SO_4), com diferentes potenciais de deposição. O aumento do módulo do potencial de deposição implicou no aumento da eficiência do processo de eletrodeposição, caracterizado pela aproximação dos valores de Q_{Co} aos valores de Q_{Total} . Os pontos foram ajustados com polinômios de segundo grau (linhas preta e vermelha), assumindo uma tendência crescente para Q_{Total} devido à participação de hidrogênio (figura I.4.3) e de saturação para Q_{Co} , já que a concentração de sulfato não varia (figura I.1.6). A análise da figura IV.4.3 permite a

identificação dos potenciais de deposição adequados para a obtenção de maior eficiência, sendo que os valores obtidos estão de acordo com os resultados da análise MEV (figura III.3.5).

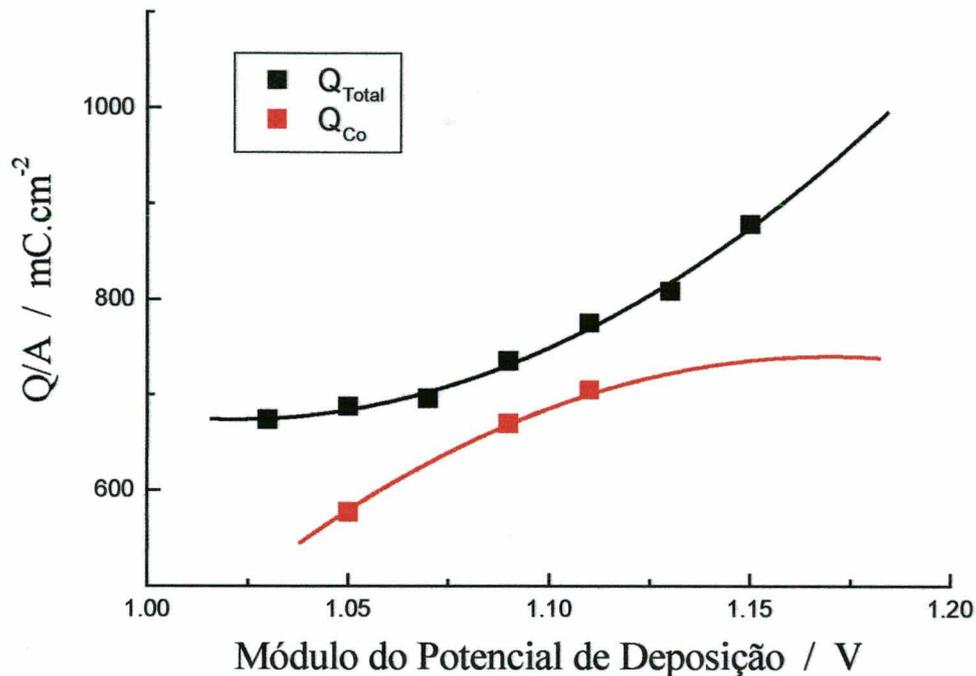


Figura IV.4.3: Dados obtidos a partir da solução contendo: 104mM de CoSO_4 + 0,5M de H_3BO_3 + 0,5M de Na_2SO_4 . Total de carga por unidade de área plotado em relação ao módulo do potencial de deposição:

(—■—) Carga transferida para o eletrólito;

(—■—) Carga necessária para formar o filme de cobalto.

Capítulo-V Conclusões e Sugestões para Trabalhos Posteriores.

A eletrodeposição de filmes finos de cobalto sobre silício monocristalino a partir de soluções contendo sulfato de cobalto é um processo totalmente viável. As características dos depósitos obtidos variam em função dos eletrólitos e dos potenciais de deposição utilizados.

A adição conjunta de sulfato de sódio e ácido bórico ao eletrólito mostrou-se necessária para a obtenção de filmes de cobalto uniformes, de aspecto metálico e com boa aderência ao substrato de silício. Tais depósitos apresentam curva I-V típica de uma junção metal-semicondutor, evidenciando a formação de barreira Schottky na interface filme-substrato. As medidas de efeito Kerr transversal para amostras obtidas a partir destes eletrólitos indicaram que os filmes eletrodepositados apresentam comportamento ferromagnético.

A formação de hidrogênio, concomitante à deposição de cobalto na corrente catódica, revelou-se como o fator de maior influência no controle das características morfológicas dos depósitos. A partir da análise do comportamento voltamétrico das diferentes soluções foi possível concluir que a participação de hidrogênio na corrente de deposição diminui conforme o eletrodo de trabalho é revestido. A existência de pico anódico de corrente indicou a deposição de fases hidrogenadas de cobalto e a consequente não formação de barreira de potencial na interface eletrodo-depósito.

Correlacionando os dados de RBS e curvas de transiente de corrente dos filmes (obtidos a partir das soluções contendo ambos os aditivos: H_3BO_3 e Na_2SO_4), mostrou-se que o processo de formação de hidrogênio é independente da concentração de sulfato de cobalto no eletrólito. Demonstrou-se que a concorrência com hidrogênio é vencida via aumento da concentração de $CoSO_4$ no eletrólito. Também foi determinada uma região de potencial para a realização de deposições com a máxima eficiência.

Para trabalhos futuros, são sugeridos a deposição de cobalto a partir de eletrólitos contendo outras concentrações de aditivos, além das apresentadas neste trabalho, como também a adição de novos aditivos. O estudo da estrutura cristalina dos depósitos, feita por análise de Difratomia de Raios-X (DRX) e outras técnicas é de fundamental importância. Também mostra-se interessante uma análise mais profunda da influência das condições de deposição no comportamento magnético das amostras.

Referências

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons.
2. F. A. Lowenheim, "Modern Electroplating", Wiley Interscience.
3. Y. Fukunaka, S. Aikawa and Z. Asaki, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (7), 1783 (1994).
4. G. R. Lakshminarayanan, E. S. Chen, J. C. Sadak and F. K. Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (11), 1612 (1976).
5. R. Sard, C. D. Schwartz and R. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (5), 424 (1966).
6. C. Karwas and T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (6), 1672 (1989).
7. C. Q. Cui, S. P. Jiang and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (11), 3418 (1990).
8. S. Nakahara and S. Mahajan, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (2), 283 (1980).
9. H. L. Gaicher and N. G. vanderBerg, *Electrochimica Acta*, **21**, 45 (1976).
10. T. Osaka, T. Homma, K. Saito and A. Takekoshi, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (5), 1311 (1992).
11. Y. Sato, T. Takazawa, M. Takahashi, H. Ishida and K. Kobaykawa, *Plating and Surface Finishing*, April, 72 (1993).
12. H. Matsubara and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (9), 2386 (1994).
13. K. D. Bird and M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (4), L65 (1995).
14. C. Wisniewski, I. Denicoló and I. A. Hümmelgen, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (11), 3889 (1995).
15. G. Denicoló and I. A. Hümmelgen, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, SP (1996).
16. C. Wisniewski, "Caracterização de Filmes de Cobalto Eletrodepositados Sobre Silício Tipo-p", Curso de Pós-Graduação em Física, UFPr (1995).
17. L. F. O. Martins, "Eletrodeposição de Cobre em Silício Tipo-n monocristalino", Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (1996).
18. L. F. O. Martins, L. Seligman, S. G. Santos Filho, P. C. T. D'Ajello, C. M. Hasenack and A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (5), L106 (1997).

19. L. F. O. Martins, C. M. Hasenack, P. C. T. D'Ajello, W. H. P. Losch, J. C. Lima and A. A. Pasa, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 96-8, 227.
20. S. G. Santos Filho, L. F. O. Martins, P. C. T. D'Ajello, A. A. Pasa and C. M. Hasenack, *Microelectronic Engineering*, **33**, 59 (1997).
21. S. G. Santos Filho, A. A. Pasa and C. M. Hasenack, *Microelectronic Engineering*, **33**, 149 (1997).
22. M. A. Fiori, "Eletrodeposição de Níquel em Silício", *Dissertação de Mestrado (trabalho em andamento)*.
23. M. L. Munford, M. A. Fiori and A. A. Pasa, "Electrodeposition of Co and Ni on Si", 193rd Meeting of The Electrochemical Society, San Diego (1998).
24. R. G. Compton and G. H. W. Sandres, "Electrode Potentials", Oxford Science Publications (1995).
25. W. Schwarzacher and D. S. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3133 (1996).
26. P. Juzikis, L. Gudaviciute, A. Messmer and M. U. Kittel, *J. of Applied Electrochemistry* **27**, 991 (1997).
27. J. Xue, J. Wu and D. Yang, *Plating & Surface Finishing*, September, 77 (1996).
28. B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta*, **28** (7), 879 (1983).
29. A. Bélanger and A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (2), 225 (1974).
30. C. J. Raub, *Plating and Surface Finishing*, September, 30 (1993).
31. D. R. Gabe, *J. of Applied Electrochemistry*, **27**, 908 (1997).
32. G. S. Higashi et.al., *Appl. Phys. Lett.*, **56** (7), 656 (1990).
33. Y. Morita and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (18), 2654 (1995).
34. W. K. Chu, J.W. Mayer and M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press: London (1978).
35. RUMP/GENPLOT, Computer Graphics Service, Lansing NY (1989).
36. E. H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press, Oxford (1980).
37. S. M. Sze, "Physics of Semiconductors Devices" (cap-5), 2nd ed., J. Wiley and Sons, NY (1981).
38. R. Reineke and R. Mming, *Surface Science*, **192**, 66 (1987).
39. A. P. B. Tufaile, "O Magnetômetro a Efeito Kerr em Baixas Temperaturas e O Filme Amorfo de Dy-Co", *Curso de Pós-Graduação em Física, USP* (1996).

40. R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret and E. Vallés, *J. of Applied Electrochemistry*, **21**, 709 (1991).
41. P. Allongue, E. Souteyrand and L. Allemand, *J. of Electroanalytical Chemistry*, **362**, 79 (1993).
42. Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano and H. Tsubomura, *J. of Physical Chemistry*, **92** (8), 2316 (1988).
43. G. Oskam, D. Vanmaekelbergh and J. J. Kelly, *Electrochimica Acta*, **38** (2/3), 291 (1993).