

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Curso de Pós-graduação em Física**



***ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL 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**

**Márcio Antônio Fiori**

Florianópolis, 12 de Abril de 2000

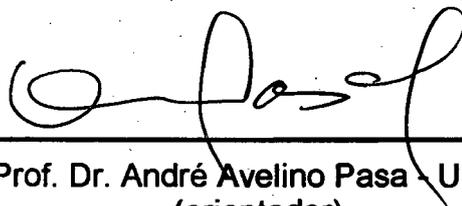
# Eletrodeposição de Níquel em Silício tipo-n monocristalino

**Márcio Antônio Fiori**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

## **MESTRE EM FÍSICA**

especialidade em Física Experimental de Estado Sólido e aprovada em sua forma final  
pelo Curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina.



---

Prof. Dr. André Avelino Pasa - UFSC  
(orientador)



---

Prof. Dr. Danilo de Almeida - UFSC  
(Coordenador)

**Banca examinadora:**



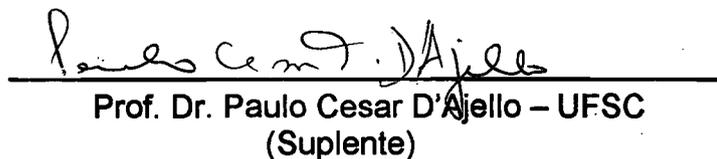
---

Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior - UENF



---

Prof. Dra. Maria Luisa Sartorelli - UFSC



---

Prof. Dr. Paulo Cesar D'Ajello - UFSC  
(Suplente)

***Dedico este trabalho especialmente para as pessoas mais importantes da minha vida:***

***Minha esposa, minha linda filha, meus pais e meu grande irmão.***

**A conclusão de um trabalho não faz parte apenas de uma consagração, mas também de uma auto realização.**

**“ Fiori, M.A ”**

# Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar aos meus familiares, os quais estiveram presentes nas horas mais importantes deste trabalho, me estimulando e auxiliando nos momentos de dificuldades;

Ao Prof. André Avelino Pasa pela oportunidade de trabalhar com sua pessoa e pela dedicação da sua orientação;

Ao Prof. Clauss Martin Hasenack \* pelas horas de discussão e por servir como exemplo de pesquisador;

Aos Colegas do LFFS (UFSC) ( Laboratório de Filmes Finos e Superfície ) pelo grande apoio e excelentes discussões;

Ao Prof. Paulo Cesar T. D'Ajello e ao Prof. Walter Schwarzacher pelas discussões a respeito do trabalho;

Aos excelentes colegas de curso pelo companheirismo e pela divisão e ajuda nos problemas particulares;

Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação do curso de Física, Telma e Sônia, por estarem sempre a disposição durante este trabalho;

Pela realização e/ou viabilização de medidas de caracterização:

- Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC (MEV);
- Prof. Sebastião G. dos Santos Filho LSI/EP/USP (RBS);
- Prof. Boni Behar - Laboratório de Implantação Iônica - FSC/UFRGS ;

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

---

\* In memoriam

## Resumo

O principal objetivo deste trabalho é obter filmes finos de níquel sobre substratos de silício tipo-n (100) monocristalino através da técnica de eletrodeposição potencioestática e caracterizá-los através de diferentes técnicas de análises físicas.

A configuração experimental adotada para a eletrodeposição desses filmes consiste de uma célula eletroquímica com três eletrodos, uma solução eletrolítica, utilizada como fonte de íons metálicos, e um potencioestato. Para a obtenção de uma solução favorável a produção de um bom depósito, ou seja, filmes com granulometria regular, baixa rugosidade, boa aderência ao substrato e aspecto metálico foram testadas diferentes soluções contendo sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ), o eletrólito de suporte sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o aditivo ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). As soluções foram estudadas através de técnicas físico-químicas como Voltametria Cíclica (CV) e transientes de corrente (ixt).

Os filmes finos preparados a partir de soluções contendo alta concentração de sulfato de níquel (1.0M  $\text{NiSO}_4$ ) e a adição de sulfato de sódio (1.0M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e ácido bórico (0.5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) apresentaram os melhores resultados do ponto de vista de morfologia superficial e, portanto, foram submetidos a etapas adicionais de caracterização através de várias técnicas físicas. As técnicas utilizadas para a análise e caracterização desses filmes foram a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), Difração de raios-X (XRD – *X-Ray Diffraction*), Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering*), curvas elétricas IxV (curvas de diodo) e CxV (capacitância versus potencial) e Magnetometria de Efeito Kerr transversal.

Observou-se que a eletrodeposição de filmes de níquel sobre silício proporcionou a formação de um contato metal/semicondutor com características retificadoras devido a formação de barreira de potencial (Barreira Schottky) na junção. Este contato foi caracterizado eletricamente através da obtenção do fator de idealidade, da altura de barreira Schottky e da corrente de saturação reversa.

Através das diferentes técnicas de caracterização observou-se também que os filmes obtidos a partir da solução concentrada de níquel (1.0M  $\text{NiSO}_4$ ) apresentam granulometria regular, baixa rugosidade, boa aderência ao substrato de silício, aspecto metálico, tendência de texturização com o aumento de espessura, características retificadoras e comportamento ferromagnético superficial.

Como conclusão, constata-se que a técnica de eletrodeposição, modo potencioestático, é adequada para a preparação de filmes finos de níquel em substratos de silício para serem utilizados em aplicação tecnológicas.

## Abstract

The main objective of this work is the electrodeposition of nickel thin films on single crystal silicon substrates (n-type and (100)) and the characterization of them with various experimental techniques.

The experimental setup consist of an electrochemical cell with three electrodes, an electrolytic solution and a potentiostat connected to a microcomputer. In order to develop an adequate electrolyte, which allows the deposition of high quality films, i.e., grains with regular size, low roughness, adhesion and metallic aspect, different solutions were tested. The experimental approach considered only sulfate baths containing nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$ ), as a source of the metallic ions, the background electrolyte sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) as additive. Curves of current versus potential, named voltamograms, and current transients (ixt) were the techniques used to analyze the electrolytes.

The thin films prepared from solutions containing relatively high concentrations of nickel sulfate (1.0 M), sodium sulfate (1.0 M) and boric acid (0.5 M) presented uniform morphology and metallic appearance, being submitted to additional steps of characterization. In this case, the experimental techniques probed the electric, magnetic and structural properties of the deposits. The techniques employed were Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD), Rutherford Backscattering (RBS), Electric Measurements (IxV – Current vs. Potential and CxV – Capacitance vs. Potential) and Magneto-Optical Kerr Effect (MOKE).

It was observed that the electrodeposition of nickel films on silicon provided the formation of a rectifying metal/semiconductor contact. A typical behavior which evidences the presence of a Schottky barrier at the interface. The contact was electrically characterized through the determination of the ideality factor, the barrier height and the reverse current.

As a general result, it was observed that concentrated electrolytes allowed the deposition of high quality films with texture and ferromagnetic behavior, allowing us to state that the electrodeposition is a suitable technique for the preparation of nickel thin films on silicon for technological application.

# Índice

<b>Introdução</b> .....	01
<b>Capítulo I: ASPECTOS GERAIS</b> .....	03
I.1 Filmes Finos e Eletrodeposição.....	03
I.2 Eletrodeposição de Níquel.....	04
I.3 A Eletrodeposição e Substratos Semicondutores.....	07
<b>Capítulo II: ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	09
II.1 Aspectos Eletroquímicos.....	09
II.1.1 Introdução.....	09
II.1.2 Sistema Eletroquímico.....	11
II.1.2.1 Interfaces Eletrizadas.....	14
II.1.2.2 Corrente Elétrica através da Célula Eletroquímica.....	16
II.1.3 Eletrodeposição Potenciostática.....	19
II.1.4 Sobrepotencial e Níveis de Energia.....	21
II.1.5 Transporte de Massa.....	24
II.1.5.1 Difusão.....	26
II.1.5.2 Eletromigração.....	28
II.2 Interface metal/semicondutor.....	29
II.2.1 Descrição Geral.....	29
II.2.2 Mecanismo de Transporte através da Interface.....	35
<b>Capítulo III: TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	38
III.1 Técnicas Experimentais.....	38
III.1.1 Voltametria.....	38
III.1.2 Transientes de Corrente.....	41

III.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
III.1.4 Microscopia de Força Atômica.....	43
III.1.5 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.....	44
III.1.6 Difração de Raios-X.....	47
III.1.7 Medidas Elétricas.....	48
III.1.7.1 Curvas IxV (curvas de diodo).....	48
III.1.7.2 Medidas Elétricas de Altura de Barreira Schottky e Fator de Idealidade n.....	49
III.1.7.3 Curvas Mott-Schottky ( $C^{-2} \times V$ ).....	51
III.2 Procedimento Experimental.....	52
III.2.1 Substrato.....	52
III.2.2 Solução Eletrolítica.....	54
III.2.3 Sistema de Eletrodeposição.....	55
<b>Capítulo IV: APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>57</b>
IV.1 Voltametria.....	57
IV.2 Transientes de Corrente.....	61
IV.2.1 Cálculo do Coeficiente de Difusão via Transiente de Corrente.....	66
IV.2.2 Taxa de Deposição calculada via transientes de corrente.....	67
IV.2.3 Nucleação.....	68
IV.3 Caracterização dos Filmes de Níquel.....	69
IV.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
IV.3.2 Microscopia de Força Atômica.....	73
IV.3.3 Difração de Raios-X.....	74
IV.3.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	79
IV.3.5 Curvas ixV (Curvas de Diodo).....	82
IV.3.6 Curvas de Capacitância versus Voltagem ( $C^{-2} \times V$ ).....	85
IV.3.7 Medidas Magnéticas (Efeito Kerr).....	87

---

<b>Capítulo V: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	88
V.1 Soluções e Filmes.....	88
V.2 Transientes de Corrente.....	90
V.3 Nucleação.....	92
V.4 Eficiência do Processo de Eletrodeposição.....	94
V.4.1 Influência da Concentração de Espécies Ni <sup>+2</sup> na eficiência do processo de eletrodeposição.....	95
 <b>Capítulo VI: CONCLUSÃO</b> .....	 100
 <b>Referências Bibliográficas</b> .....	 102

## Introdução

A eletrodeposição é uma técnica antiga, muito empregada no revestimento de superfícies metálicas, tendo como objetivo o melhoramento das propriedades metalúrgicas superficiais de materiais. Esta técnica, fundamentada em princípios eletroquímicos, vem sendo utilizada atualmente na produção de filmes finos e multicamadas. Tais filmes e multicamadas são aplicados na fabricação de contatos metálicos em dispositivos semicondutores, mídia magnética para armazenamento de informações, camadas refletoras em dispositivos optoeletrônicos, dispositivos de filmes supercondutores, filmes duros, sensores magnéticos, sensores de temperatura, etc.

Para a produção de filmes finos, dois processos de eletrodeposição têm sido utilizados, o galvanostático e o potencioestático. Neste trabalho em particular, foi utilizada a técnica de eletrodeposição potencioestática para a produção de filmes de níquel sobre substratos de silício (100) tipo-n monocristalino.

A eletrodeposição potencioestática consiste no processo de redução de espécies iônicas em uma célula eletroquímica para a formação de um revestimento metálico em uma superfície (substrato) pela aplicação de um potencial elétrico contínuo e constante. Em geral, a técnica de eletrodeposição tem uma marcante importância científica e tecnológica, pois oferece vantagens tais como: i) a deposição de camadas extremamente finas (espessura da ordem de 1 nm); ii) deposição de metais puros, ligas ou multicamadas; iii) revestimentos de peças de diferentes tamanhos e geometrias; iv) baixo custo de implementação, construção e produção. Tais vantagens estão diretamente associadas às propriedades dos depósitos obtidos, os quais, dependendo da aplicação, podem apresentar as características específicas desejadas (por exemplo, condutividade elétrica, magnetorresistência, dureza, resistência à corrosão, etc).

Neste trabalho, os filmes finos de níquel sobre silício foram caracterizados através das técnicas físicas conhecidas como: Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscope*), Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscope*), Difração de raios-X (*X-Ray Diffraction*), Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering*), curvas elétricas IxV

(curvas de diodo), curvas CxV (capacitância versus potencial) e Magnetometria de Efeito Kerr transversal.

A apresentação deste trabalho está dividida em seis capítulos, descritos abaixo:

O capítulo I apresenta aspectos gerais sobre filmes finos, a técnica de eletrodeposição e o caso específico da eletrodeposição de níquel.

O capítulo II apresenta aspectos teóricos sobre eletroquímica básica e eletrodeposição. O objetivo dessa seção é familiarizar o leitor com a “linguagem” eletroquímica utilizada.

O capítulo III aborda as principais técnicas de caracterização aplicadas aos0 filmes eletrodepositados e os procedimentos experimentais básicos utilizados ao longo do trabalho. Algumas destas técnicas de caracterização estão em pleno funcionamento no LFFS (Laboratório de Filmes Finos e Superfícies - UFSC) ou foram utilizadas em colaboração com diferentes laboratórios de pesquisa do país, LABMAT – Laboratório de Materiais/UFSC e Implantação Iônica – RBS/UFRGS).

O capítulo IV apresenta os resultados experimentais. Naturalmente, os resultados passaram por uma triagem e somente os mais importantes, do ponto de vista científico, são apresentados, sendo os mesmos discutidos no capítulo V. Os estudos referentes às diferentes soluções, à morfologia e estrutura dos filmes eletrodepositados e suas propriedades elétricas e magnéticas são elucidados através das técnicas citadas no capítulo III.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões, juntamente com as sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho tem o objetivo de contribuir para a construção do conhecimento científico, desta forma, está aberto ao questionamento construtivo.

# CAPÍTULO I

## Aspectos Gerais

### ***1.1 - Filmes Finos e Eletrodeposição***

Muitos dos dispositivos utilizados em microeletrônica são produzidos usando filmes finos. Estes filmes são camadas metálicas, semicondutoras ou até mesmo isolantes, com espessuras que podem variar de alguns Ångströms a dezenas de micra. De acordo com a aplicação desejada, os filmes finos podem ser empregados na fabricação de contatos metálicos e interconexões em dispositivos semicondutores, mídia magnética para armazenamento de informações, camadas refletoras em dispositivos opto-eletrônicos, dispositivos de filmes supercondutores, filmes duros para revestimentos de materiais, multicamadas magnéticas para sensores de campo, etc [01]. Na produção destes filmes várias técnicas podem ser utilizadas, no entanto, todas são baseadas na deposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado em superfícies sólidas. Dentre os métodos utilizados, os mais comuns necessitam de sistemas de vácuo com pressões da ordem de  $10^{-2} - 10^{-11}$  Torr, com taxas de deposição de 0,1 a 100 Å/s [02].

Nas últimas décadas a evolução dos processos de deposição foi enorme, sendo possível atualmente preparar/produzir filmes através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, as quais crescem uma sobre a outra. As técnicas como pulverização catódica (*Sputtering*), epitaxia por feixe molecular (BEM - *Molecular Beam Epitaxy*) e deposição química em fase gasosa (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) foram desenvolvidas e estudadas a tal ponto que permitem a deposição de filmes, ligas e multicamadas com controle de espessura em escala nanométrica. No entanto, tais técnicas envolvem tecnologia de vácuo de custo elevado, ficando então restritas a poucos centros de pesquisa e indústrias de grande porte.

A eletroquímica, por sua vez, surgiu como uma técnica alternativa, de baixo custo de implementação, manutenção e produção, para a preparação de filmes finos metálicos. Esta técnica vem sendo empregada atualmente na preparação de filmes finos [3-27], ligas metálicas [28-33] e multicamadas metálicas [34-43], possibilitando

deposições com qualidade comparável à obtida por técnicas convencionais (citadas acima) e excelente controle de espessura.

A grande maioria dos trabalhos envolvendo a eletrodeposição de filmes finos por eletrodeposição tem utilizado substratos de natureza metálica. Nesta última década, alguns trabalhos foram realizados visando a produção de filmes finos metálicos sobre substratos semicondutores, em particular sobre silício [24-27]. Em 1998 foram produzidas pela primeira vez multicamadas metálicas sobre silício, através da técnica de eletrodeposição potencioestática, com alto efeito magnetorresistivo (acima de 10 % a temperatura ambiente) [43].

As propriedades físicas e a morfologia dos filmes eletrodepositados dependem fortemente de parâmetros de deposição, tais como: concentração das espécies químicas na solução, temperatura, pH (no volume e na superfície), potencial ou corrente de deposição e pré-tratamento do substrato [3,6,10,44,45]. Desta maneira, a obtenção de um depósito com a qualidade desejável depende do controle dos parâmetros citados acima.

## ***1.2 - Eletrodeposição de Níquel***

O níquel é um metal branco-prateado, brilhante, muito dúctil, que pode ser facilmente forjado e soldado. É ferromagnético, embora não tanto quanto o ferro, e com estrutura cúbica de face centrada (fcc). Este metal apresenta uma resistência relativamente alta em ambientes corrosivos, sendo, no entanto, atacado pelos compostos: ácido nítrico, amoníaco, ácido clorídrico concentrado, persulfato de amônia e cianeto de sódio.

A eletrodeposição de metais surgiu há quase dois séculos, sendo que a primeira deposição de níquel foi realizada 50 anos mais tarde. Em 1840, a primeira patente para um processo comercial de niquelação foi obtida na Inglaterra, a qual utilizava uma solução de nitrato de níquel. Em 1916, o professor O.P.Watts criou a mais importante formulação para a eletrodeposição de níquel, conhecida como *Banho de Watts*, consistindo de uma mistura de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. Esta

solução podia ser utilizada a temperaturas e densidades de correntes mais elevadas que as até então empregadas. Sua composição é dada por:

310g/l de Sulfato de Níquel;

30g/l de Cloreto de Níquel;

40g/l de ácido Bórico.

A partir dessa época, muitos banhos foram formulados tendo como compostos básicos: sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. A Tabela I.1.1 apresenta diferentes eletrólitos utilizados para a eletrodeposição de Ni.

Aspectos como simplicidade do eletrólito, grau de pureza e custo comercial têm conduzido para a utilização de soluções contendo como fonte de íons metálicos o composto sulfato de níquel, ao invés de soluções contendo cloreto de níquel e alguns aditivos tais como compostos condutores, tampões, umectantes e abrilhantadores. Além dos aspectos citados, observa-se também que os eletrólitos contendo apenas sulfato proporcionam a produção de filmes com tensões internas menores quando comparados com filmes obtidos a partir de soluções contendo sais de sulfato de sódio e de cloreto [44].

Por sua vez, a utilização de ácido bórico como aditivo tem sido fundamental no crescimento de filmes de boa qualidade, ou seja, com granulometria regular, baixa rugosidade e aspecto metálico. No entanto, o comportamento deste aditivo no mecanismo de deposição ainda não está completamente esclarecido, sendo interpretado como agente tampão ou como agente complexante [45-48].

<b>Eletrólito</b>	<b>Características do filme e do eletrólito</b>
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ou NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (Sulfato de Níquel)	Teor metálico: 20,9%; É o sal mais importante na maioria dos eletrólitos contendo níquel; Filmes com tensões internas relativamente baixas.
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (Cloreto de Níquel)	Teor metálico: 24,7%; Solução com ótima condutividade elétrica.
Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (Sulfamato de Níquel)	Teor metálico: 18,0%,
NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (Sulfato de Níquel Amoniacal)	Teor metálico: 14,8%.
NiCO <sub>3</sub> (Carbonato de Níquel)	Teor metálico: 49,4%; Utilizado para aumentar o pH (neutralização) em eletrólitos de altos rendimentos.
310g/l de NiSO <sub>4</sub> 30g/l de NiCl <sub>2</sub> 40g/l de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  Banho de Watts em 1919	Características de banhos sulfato.
300g/l de NiCl <sub>2</sub> 30g/l de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  Wasley e Corey em 1939.	Características de banhos cloreto.
200g/l de NiCl <sub>2</sub> até 100g/l de NiSO <sub>4</sub> 30 - 50 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Características de banhos cloreto.
450 – 350 g/l Sulfamato de Níquel 10 g/l NiCl <sub>2</sub> 30 – 40g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Aditivos Orgânicos	camadas galvânicas de ótima qualidade mecânica e baixa tensão interna.
300-450 g/l Fluorborato de Níquel 5-40 g/l Ácido Borofluorídrico 30-40 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Filmes com qualidade superior aos obtidos pelo banho de Watts (Custo muito elevado).

Tabela I.1.1 – Soluções eletrolíticas utilizadas na produção de filmes de níquel [91]

### **1.3 - A Eletrodeposição e Substratos Semicondutores**

Os processos de eletrodeposição foram largamente estudados e empregados em substratos metálicos. Já a eletrodeposição em semicondutores, apesar da importância tecnológica deste material, tem sido pouco explorada. Há cerca de quatro décadas Sullivan e Eigler [60] e Dörbeck [64] testaram os semicondutores Si e GaAs como substratos de eletrodeposição, com o objetivo de substituir os processos de deposição convencionais a vácuo por outros mais simples e de baixo custo. Sullivan e Eigler investigaram a aderência de filmes de níquel depositados sobre silício pelo processo catalítico espontâneo (*electroless*) desenvolvido por Brenner [61,62].

Na mesma década, 1956, Wurst e Borneman realizaram estudos a respeito das propriedades retificadoras de contatos metal/silício produzidos por eletrodeposição utilizando para o níquel fonte de espécies redutoras  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e como solvente etilenoglicol [63].

Dörbeck investigou a formação de contatos Schottky (veja seção II.2) a partir da eletrodeposição de ouro e cobre sobre lâminas de GaAs. Somente no final da década de 70 foram realizadas pesquisas mais amplas envolvendo estudos a respeito dos processos de nucleação e crescimento de metais como chumbo, prata e paládio sobre vários substratos semicondutores. Na década de 80, Reineke e Memming relataram a formação de contatos ôhmicos e contatos retificadores (barreira Schottky) em substratos de GaAs através da técnica de eletrodeposição.

Na década de 90 vários grupos retomaram de forma sistemática o estudo da eletrodeposição de camadas metálicas em substratos semicondutores. O grupo do Dr. Peter Searson vem desenvolvendo trabalhos relacionados com a deposição em superfícies semicondutoras e buscando compreender os mecanismos básicos de crescimento e a determinação das propriedades físicas das camadas formadas [65,66].

A eletrodeposição de metais sobre silício tem sido o principal objetivo do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) nos últimos cinco anos. Trabalhos envolvendo a eletrodeposição de filmes finos de Cu, Co, Ni e Cr, multicamadas metálicas CrCoNi/Cu e ligas de *Constantan* (CuNi) e *Cromell* (CrNi) estão em desenvolvimento [67-76].

Este trabalho, por sua vez, como já comentado, preocupa-se em obter filmes de níquel eletrodepositados potenciostaticamente sobre substratos de silício

tipo-n, sendo os mesmos caracterizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (XRD), Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Curvas de Diodo (I x V), Curvas Mott-Schottky ( $1/C^2 \times V$ ) e Magnetometria de Efeito Kerr.

## CAPÍTULO II

### Aspectos Teóricos

#### II.1 - ASPECTOS ELETROQUÍMICOS

##### *II.1.1 - Introdução*

A eletroquímica é um campo interdisciplinar que trata das transformações químicas produzidas por correntes elétricas e da produção de tais correntes por meio da transformação de substâncias químicas. Pode-se considerar que a eletroquímica nasceu da química pela ação da eletricidade, no entanto, a eletroquímica implica em muito mais do que o conhecimento da química das substâncias e da física dos campos elétricos.

Entre 1791-1834 foram realizadas grandes descobertas experimentais. Nesta época Galvani e Volta associaram os movimentos musculares em rãs com correntes elétricas; Faraday descobriu uma relação entre a carga elétrica e a quantidade de material depositado e Grove produziu energia elétrica mediante a reação entre hidrogênio e oxigênio em uma pilha eletroquímica (constatando que seria possível obter energia elétrica a partir de reações químicas). Historicamente, a primeira pilha foi construída em 1800 pelo físico italiano Alessandro Volta pelo empilhamento alternado de discos de zinco e de prata, separados por folhas de papel umedecidas em água salgada.

Esta ciência, antiga e com aspectos modernos, estuda os fenômenos que têm lugar nas interfaces entre fases eletrizadas. Na Figura II.1.1.1 é ilustrada uma interface eletrizada em que a fase sólida contém elétrons livres, os quais são contrabalanceados por íons positivos na solução. Tais fenômenos costumam ser tratados por reações químicas que envolvem transferência de carga através da interface. A composição destas fases pode ser variada, podendo uma delas ser composta por um metal, um semicondutor ou até mesmo material orgânico, denominado de eletrodo, enquanto que a outra é composta por uma solução eletrolítica líquida ou sólida.

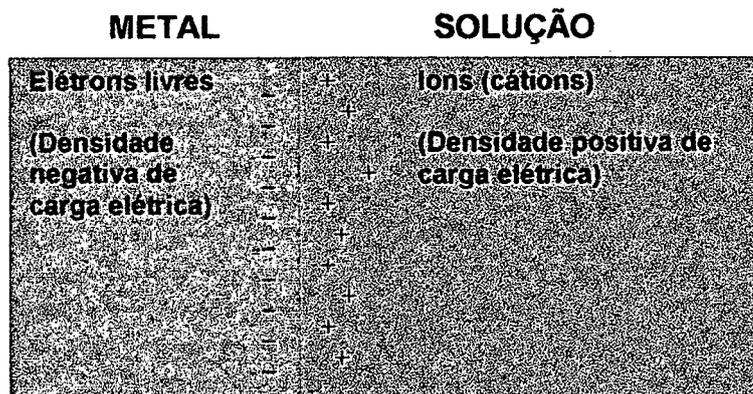


Figura II.1.1.1 – Representação esquemática de uma interface eletroquímica .

Na ausência de polarização externa, as duas fases encontram-se em equilíbrio termodinâmico. Nesta condição, ambas admitem cargas na interface, iguais em módulo e com sinais opostos, uma vez que a corrente elétrica através da interface é produzida com a mesma intensidade nos dois sentidos. No entanto, com o auxílio de uma fonte de tensão externa, podem ser estabelecidas novas condições termodinâmicas, as quais podem determinar um sentido preferencial para o fluxo de cargas. Polarizando-se adequadamente o eletrodo, elétrons cruzarão a interface e neutralizarão os íons positivos presentes na solução. Este processo pode continuar indefinidamente, desde que a fonte de elétrons e a solução eletrolítica forneçam os elétrons e íons necessários. A redução de íons na superfície do eletrodo pode levar à formação de um depósito e o processo, como um todo, é denominado de eletrodeposição.

Os processos que envolvem reações químicas através da transferência de carga entre duas fases é a base da eletroquímica. Tais processos costumam ser tratados por semi-reações eletroquímicas.

As semi-reações têm sido classificadas como de oxidação ou de redução, podendo ser representadas da seguinte forma:



O conjunto destas semi-reações formam uma reação eletroquímica. Ou seja:



Onde  $n$  representa o número de elétrons ( $e^-$ ) envolvido nas reações.

É importante ter em mente que as reações II.1.1.1 ou II.1.1.2 são localizadas, i.e., ocorrem em interfaces eletrizadas (veja seção II.1.2) e dependem de um valor particular da diferença de potencial elétrico entre as fases.

## II.1.2 – Sistema Eletroquímico

Um sistema eletroquímico pode ser tratado como sendo um conjunto de interfaces formadas por eletrodos e soluções eletrolíticas. Nestes sistemas, reações de oxi-redução ocorrem nas interfaces sólido/líquido e envolvem a transferência de carga elétrica, ativada a partir da aplicação de um potencial externo.

A facilidade com que uma reação de oxi-redução ocorre é um importante fator a ser determinado. Assim, as reações eletroquímicas são representadas por um potencial padrão, o qual está definido tanto para as semi-reações de oxidação como de redução. Este potencial é determinado em relação à reação de redução do hidrogênio e é conhecido como potencial padrão de eletrodo ( $E^0$ ). Em alguns casos a reação de oxi-redução ocorre espontaneamente.

Um método simples para se prever a espontaneidade de uma reação consiste em determinar a diferença entre os potenciais padrão de cada semi-reação. Caso esta diferença seja um valor positivo a reação ocorrerá espontaneamente, caso contrário, será necessário uma quantidade de energia extra para que o processo ocorra. Matematicamente, podemos expressar a diferença de energia  $\Delta E^0$  como:

$$\Delta E^0 = E_{\text{oxidante}}^0 - E_{\text{reductor}}^0, \quad (\text{II.1.2.1})$$

- $\Delta E^0 > 0$ , reação espontânea
- $\Delta E^0 < 0$ , reação não-espontânea

onde  $E_{oxidante}^0$  é o potencial padrão de redução do agente oxidante e  $E_{reductor}^0$  é o potencial padrão de oxidação do agente redutor.

Na eletroquímica, o potencial padrão  $E^0$  de formação de gás hidrogênio é definido como o potencial zero, ou seja, o potencial de referência (todos os potenciais padrões são medidos em relação ao  $E^0$  da reação de formação do gás hidrogênio,  $(e^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2)$ ). A partir desta definição, determina-se os potenciais padrões de oxirredução para os demais elementos químicos. O valor destes potenciais é encontrado na literatura em formas de tabelas.

Em eletrodos de natureza metálica a transferência eletrônica está diretamente relacionada com o potencial de eletrodo aplicado. No entanto, em se tratando de eletrodos de natureza semicondutora, a probabilidade de reações eletroquímicas ocorrerem torna-se um assunto mais complexo. Em princípio, podem ser distinguidas as reações em que a troca de cargas ocorre em bandas de energia diferentes (condução e valência), sendo a taxa de reação determinada, em parte, pela disponibilidade de elétrons ou buracos no eletrodo. Este comportamento é contrastante com o dos metais, os quais atuam como fontes ou sumidouros efetivos de elétrons.

Os sistemas eletroquímicos, quando em equilíbrio termodinâmico, apresentam uma diferença de potencial nas interfaces denominada de potencial elétrico de equilíbrio ( $E_{eq}$ ). Tal diferença de potencial depende da natureza das espécies químicas e do eletrodo além de apresentar uma dependência com a concentração das espécies eletrolíticas. O potencial de equilíbrio pode ser descrito pela equação de Nernst:

$$E_{EQ} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right), \quad (II.1.2.4)$$

onde  $C_O$  e  $C_R$  são as concentrações do oxidante e do redutor, respectivamente, na solução eletrolítica,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura e  $F$  a constante de Faraday, com valor igual a  $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Os sistemas eletroquímicos podem ser amplamente estudados adotando-se um arranjo experimental conveniente. Um dos arranjos mais comuns consiste de uma cuba eletroquímica (recipiente), um eletrólito, um conjunto de três eletrodos e um potenciostato. Este arranjo está representado na Figura II.1.2.1.

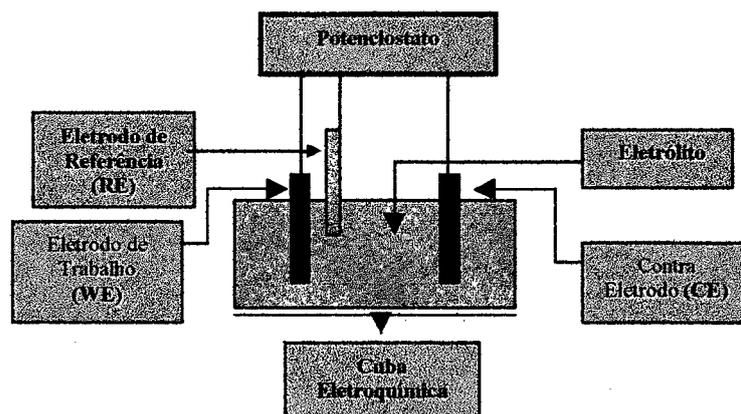


Figura II.1.2.1 - Representação esquemática de um arranjo eletroquímico de três eletrodos.

No eletrodo de trabalho (WE) ocorrem as reações de interesse, podendo ser uma semi-reação de redução ou de oxidação. A natureza do WE pode ser condutora (metais), semicondutora ou até mesmo orgânica (polímeros condutores). No processo de eletrodeposição, os eletrodos WE são os próprios substratos onde será depositado o material de interesse. A reação de redução ou oxidação desejada é selecionada através do potencial que se estabelece entre os eletrodos de trabalho e de referência (RE) ou pela corrente aplicada entre os eletrodos de trabalho e o contra eletrodo (CE). Os potenciais ou correntes são mantidos constantes pelo equipamento eletrônico denominado de potenciostato, dependendo do modo selecionado, ou seja, potenciostático ou galvanostático, respectivamente.

Para as medidas de potencial são utilizados eletrodos de referência (RE). Normalmente, substitui-se o eletrodo de hidrogênio padrão (*standard hydrogen electrode* – SHE ou *normal hydrogen electrode* – NHE), por apresentar pouca praticidade experimental (por exemplo: borbulhamento de  $H_2$  sob pressão de 1 atm a  $25^\circ C$ ), por eletrodos mais práticos. A Tabela II.1.2.1 apresenta alguns eletrodos utilizados com frequência nos experimentos de eletrodeposição.

Eletrodo de Referência		Potencial em relação ao NHE
Calomelano Saturado (SCE)	(KCl) saturado	+ 244mV
Sulfato de Mercúrio	(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) saturado	+ 646mV
Ag/AgCl	(KCl) saturado	+ 197mV
	(KCl) 3 M	+ 208mV
	(LiCl)	+ 143mV

**Tabela II.1.2.1 – Alguns eletrodos de referência com seus respectivos potenciais em relação ao NHE.**

Por sua vez, o contra eletrodo (CE) tem por objetivo fechar o circuito elétrico. Em muitos experimentos é comum a utilização de contra eletrodos de platina (Pt) por serem condutores e inertes frente às reações de oxi-redução, numa larga faixa de potenciais.

### **II.1.2.1 - Interfaces Eletrizadas**

Quando um eletrodo sólido entra em contato com um eletrólito ocorrerá troca de carga na interface até que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico (potencial químico do eletrodo igual ao potencial químico do eletrólito). A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface.

Uma descrição teórica das interfaces eletroquímicas foi apresentada primeiramente por Helmholtz em 1853, e complementada posteriormente por Gouy e Chapman em 1910. Em se tratando de um sistema onde a carga do eletrodo é negativa, Helmholtz propôs a formação de uma região de carga espacial na solução, localizada próxima da superfície do eletrodo e com uma espessura " $\delta$ " da ordem de alguns Ångströms. A Figura II.1.2.1.1.a representa esquematicamente a dupla camada formada na interface e a variação do potencial elétrico na solução em função da distância " $X$ " da superfície do eletrodo. Esta dupla camada é chamada de dupla camada de Helmholtz.

A proposta de Gouy e Chapman considera a possibilidade de que a carga positiva esteja distribuída de uma maneira difusa na região da solução próxima ao

eletrodo. A representação esquemática da camada difusa de Gouy-Chapman e a variação de potencial em função da distância são mostradas na Figura II.1.2.1.1.b.

Os modelos discutidos acima mostram que a interface é capaz de acumular cargas e, conseqüentemente, comportar-se como um dispositivo capacitivo.

A capacitância integral de um simples capacitor de placas paralelas pode ser definida como:

$$C = \frac{q}{E}, \quad (\text{II.1.2.1.1})$$

onde "q" é a quantidade de carga armazenada e "E" é a diferença de potencial aplicada entre as placas.

Para este capacitor a capacitância pode ainda ser expressa em função da distância "d" entre as placas pela seguinte expressão:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}, \quad (\text{II.1.2.1.2})$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do meio e "A" a área efetiva das placas.

Num sistema eletroquímico a espessura da dupla camada pode ser variada a partir da aplicação de um potencial externo, ou seja, segundo o potencial que se estabelece entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Desta forma, o cálculo da capacitância precisa ser modificado, podendo ser realizado através da razão entre a variação de carga e a variação do potencial:

$$C_d = \left( \frac{dq}{dE} \right), \quad (\text{II.1.2.1.3})$$

A capacitância de dupla camada (por exemplo: dupla camada de Gouy-Chapman) pode ser determinada experimentalmente através da técnica de impedância eletroquímica, que possibilita extrair informações a respeito da distribuição das espécies iônicas próximo à superfície de eletrodo.

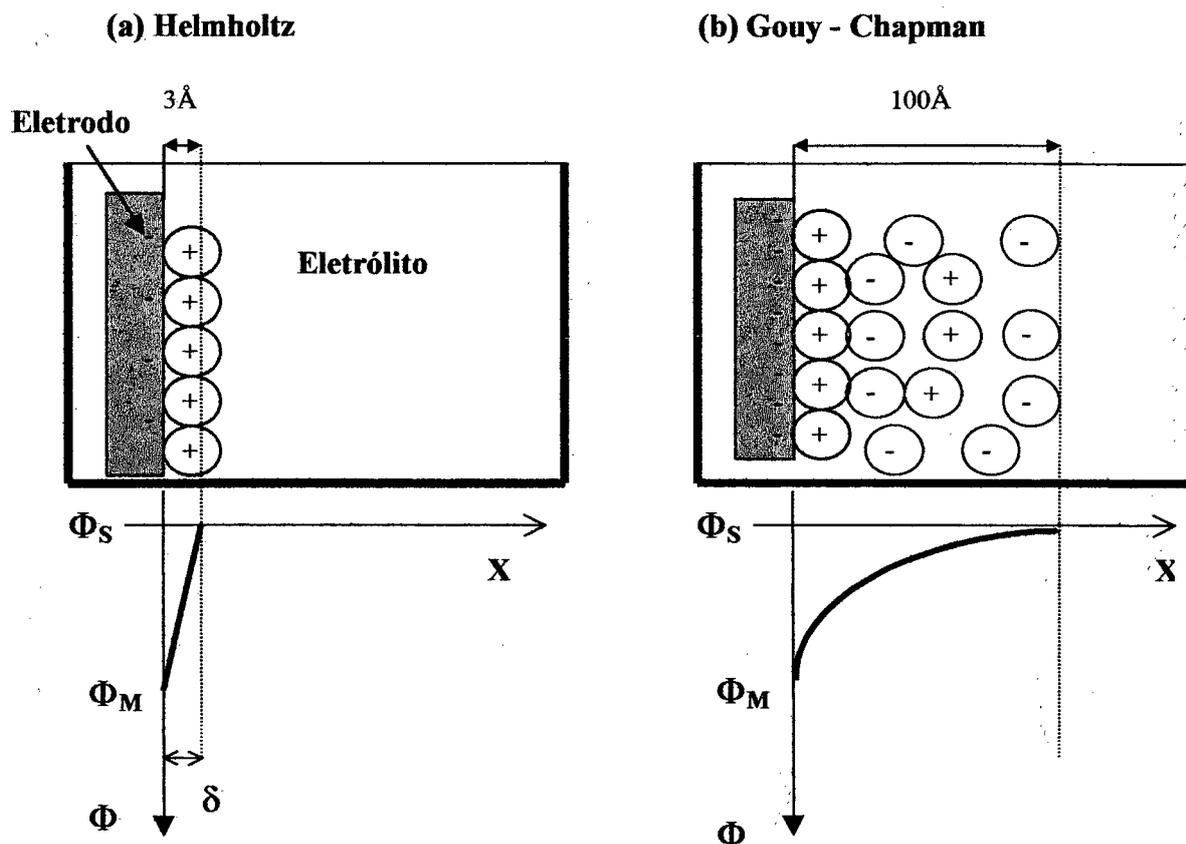


Figura II.1.2.1.1 – Representação esquemática da região próxima a interface WE-solução e a distribuição de potencial ao longo da solução, sendo  $\phi_S$  o potencial na solução e  $\phi_M$  o potencial elétrico na superfície do eletrodo. a) Dupla camada de Helmholtz e b) camada de Gouy – Chapman.

### II.1.2.2 – Corrente Elétrica através da Célula Eletroquímica

A aplicação de uma polarização entre os eletrodos WE e CE pode resultar no surgimento de uma corrente elétrica. Por exemplo, a reação  $\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^0$  implica na transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito. A corrente elétrica medida é proporcional ao número de elétrons por unidade de tempo transferidos na interface. Duas relações numéricas são consideradas fundamentais para a descrição básica do fenômeno, a lei de Faraday e a equação de Butler-Volmer.

A Lei de Faraday fornece a quantidade de carga elétrica "Q" necessária para que ocorra a redução ou a oxidação de um mol de uma determinada espécie química, ou seja:

$$Q = n \cdot F \cdot \Delta N_0 = -n \cdot F \cdot \Delta N_R, \quad (\text{II.1.2.2.1})$$

onde,

- $\Delta N_0$  é a variação do número de moles da espécie oxidada;
- $\Delta N_R$  é a variação do número de moles da espécie reduzida.

Desta forma, a corrente elétrica que flui durante a reação eletroquímica pode ser determinada através da derivada temporal da expressão anterior, ou seja,

$$\frac{dQ}{dt} = i = n \cdot F \cdot \frac{dN_0}{dt} = -n \cdot F \cdot \frac{dN_R}{dt}, \quad (\text{II.1.2.2.2})$$

Uma equação proposta por Butler (1924) e Volmer (1930), por sua vez, fornece a corrente elétrica em função de parâmetros eletroquímicos. Esta equação pode ser escrita da seguinte forma,

$$i = i_0 \left( \frac{[R]_b}{[R]_{\text{volume}}} \exp\left\{\frac{(1 - \alpha_c)F\eta}{RT}\right\} - \frac{[O]_b}{[O]_{\text{volume}}} \exp\left\{\frac{-\alpha_A F\eta}{RT}\right\} \right), \quad (\text{II.1.2.2.3})$$

onde  $\alpha_c$  e  $\alpha_A$  são coeficientes de transferência catódica (reação de redução) e anódica (reação de oxidação), respectivamente,  $\eta$  é o sobrepotencial, definido como sendo o potencial elétrico aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência subtraído do potencial de equilíbrio do sistema ( $\eta = E - E_{eq}$ ),  $i_0$  é denominada de corrente de troca,  $[R]_b$  e  $[O]_b$  são as concentrações das espécies redutoras e oxidantes, respectivamente, na superfície do eletrodo e  $[R]_{\text{vol}}$  e  $[O]_{\text{vol}}$  são a concentração das espécies redutoras e oxidantes, respectivamente, no volume da solução.

O fator  $\alpha$  representa uma característica intrínseca do sistema eletroquímico, tendo valores entre  $0 < \alpha < 1$ , indicando o deslocamento da reação para um comportamento de "maior tendência" para oxidação ou para a redução e satisfaz a equação abaixo:

$$\alpha_A = 1 - \alpha_c. \quad (\text{II.1.2.2.4})$$

Os fatores  $\alpha_A$  e  $\alpha_C$  determinam a simetria da curva fornecida pela equação de Butler-Volmer. Para  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$  tem-se uma dependência simétrica da corrente elétrica com o sobrepotencial.

A constante  $i_0$  é conhecida como corrente de troca e contém a constante de atividade padrão para o processo, ou seja, a taxa com a qual a reação se processa sem sobrepotencial aplicado. Esta corrente pode ser expressa por [79],

$$i_0 = F A k^0 [R]_{vol}^\alpha [O]_{vol}^{1-\alpha}, \quad (II.1.2.2.5)$$

Em geral, considera-se  $i_0$  um fator de escala, o qual é dependente das concentrações dos reagentes, do valor da taxa de reação padrão  $k^0$  para o processo e da área do eletrodo exposta à solução eletrolítica "A".

Sendo a solução investigada suficientemente concentrada ou a taxa de reação muito baixa, podemos considerar as concentrações superficiais do redutor e do oxidante igual aos valores de volume. Desta forma  $[R]_0 = [R]_{volume}$  e  $[O]_0 = [O]_{volume}$ . Sob estas condições, a expressão II.1.2.2.3 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$i = i_0 \left( \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} \right\} - \exp \left\{ \frac{-\alpha F\eta}{RT} \right\} \right), \quad (II.1.2.2.6)$$

A variação de "i", segundo a lei de Butler-Volmer, é mostrada na Figura II.1.2.2.1, onde dois casos são considerados, correspondendo a situações com alto e baixo valor de  $i_0$ . Em ambos os casos, como é esperado, não há fluxo de corrente quando  $\eta=0$  e a dependência da corrente com o sobrepotencial é simétrica pois  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$ .

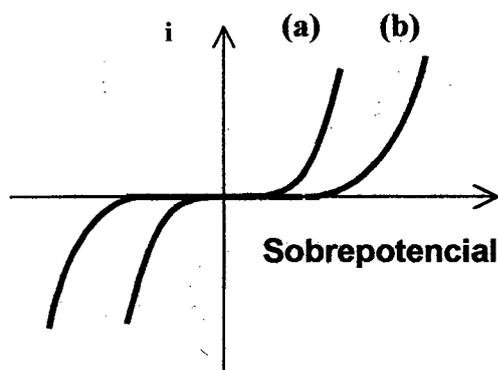


Figura II.1.2.2.1 - Variação de corrente em função do sobrepotencial para  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$  e dois diferentes valores para  $i_0$ . (a) baixos valores e (b) altos valores.

### II.1.3 - Eletrodeposição Potenciostática

A técnica de eletrodeposição potenciostática, já definida anteriormente, foi empregada nesse trabalho para a obtenção de filmes finos de níquel sobre substratos de silício. Nesta técnica, dois parâmetros podem ser facilmente controlados: o tempo de deposição e potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

O controle do tempo de deposição conduz à produção de filmes com espessuras desejadas. Por sua vez, realizar eletrodeposições com diferentes valores de potenciais, pode implicar em mudanças morfológicas nos filmes, no aumento na taxa de deposição, formação de diferentes tamanhos de grão e porosidades, como também, favorecer possíveis reações químicas indesejadas ao crescimento do depósito.

No método potenciostático, a corrente elétrica varia em função do tempo de deposição. Desta maneira, curvas de corrente versus tempo, conhecidos como transientes de corrente, são um instrumento muito importante para se obter informações a respeito dos estágios iniciais de formação das camadas eletrodepositadas e para a determinação da carga elétrica associada ao depósito. A Figura II.1.3.1 mostra uma curva  $i_{xt}$  típica de um processo de eletrodeposição potenciostática.

Durante um processo de deposição, nos seus instantes iniciais, ocorre a formação de núcleos na superfície do substrato (eletrodo de trabalho). Estes núcleos definem regiões eletricamente ativas, ou seja, áreas eletroativas, onde a transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução ocorre com alta probabilidade. O crescimento

desta área em função do tempo está relacionado diretamente com o aumento da corrente, em módulo, observado no gráfico da Figura II.1.3.1 para tempos inferiores a  $t_M$ . O crescimento contínuo destes núcleos, formando grãos, leva à saturação da área eletroativa e, conseqüentemente, ao recobrimento da superfície do eletrodo pela espécie que está se reduzindo. Com a saturação da área eletroativa é esperada a saturação da corrente elétrica que passa pela célula. No entanto, observa-se a partir de  $t_M$  um decréscimo da corrente, o qual pode ser explicado pela competição entre a taxa de reação na interface e o transporte de massa para a superfície. O consumo das espécies iônicas na superfície do eletrodo gera então um gradiente de concentração entre o volume da solução e a superfície do substrato. Havendo uma taxa relativamente grande de consumo destas espécies na superfície, o sistema evoluirá para um estado onde a corrente controlada pelo transporte de massa do volume da solução para o eletrodo, estabelecendo-se um regime estacionário difusivo, o qual é independente do potencial. No entanto, para taxas de reações relativamente pequenas, o sistema evoluirá para estados estacionários controlados pela taxa de reação, estabelecendo um regime denominado de cinético, dependente do potencial elétrico aplicado. Na Figura II.1.3.2 são mostrados transientes de corrente característicos para os regimes difusivo e cinético.

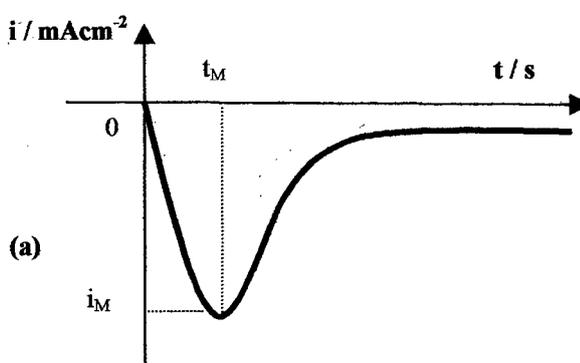


Figura II.1.3.1 - Representação de um transiente de corrente sob condições potencioestática.

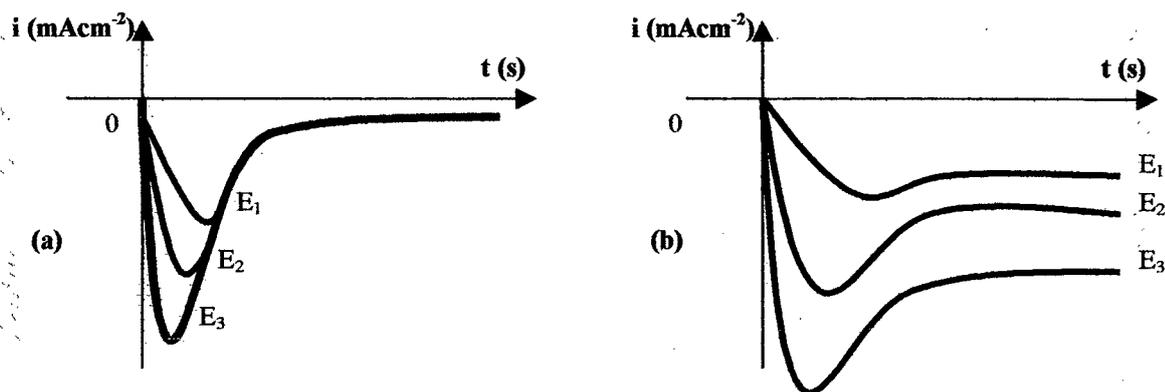


Figura II.1.3.2 - Transientes característicos de um regime difusivo (a) e de um regime cinético (b).

Neste trabalho também será utilizado o modelo de Scharifker e Hills [49] e o modelo proposto por P.C. D'Ajello et. Al [70], para a análise do processo de nucleação a partir dos transientes obtidos experimentalmente. Os modelos não serão descritos, no entanto, o primeiro está baseado na formação de grãos/núcleos tridimensionais na superfície do eletrodo, tendo estes grãos um crescimento limitado por difusão, enquanto o segundo, num modelo estocástico.

#### II.1.4 - Sobrepotencial e Níveis de Energia

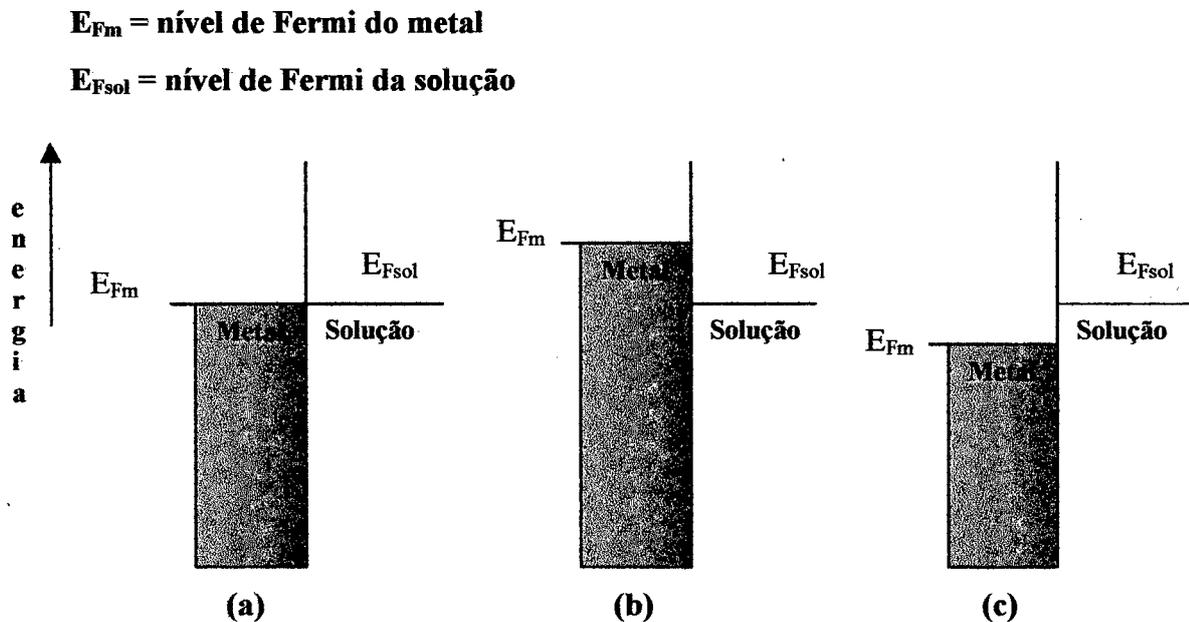
A interface eletroquímica também pode ser representada através de diagramas de bandas de energia da teoria de Estado Sólido. Esta representação permite estabelecer a distribuição dos níveis de energia a serem ocupados pelos elétrons nas reações eletroquímicas, como também ilustrar o efeito do potencial externo em eletrodos de deposição (por exemplo, metálicos e semicondutores).

Em eletrodos metálicos a superposição de orbitais atômicos é de tal forma que os elétrons podem ser considerados livres, ocupando um efetivo contínuo de níveis de energia, sendo o nível ocupado de mais alta energia denominado nível de Fermi.

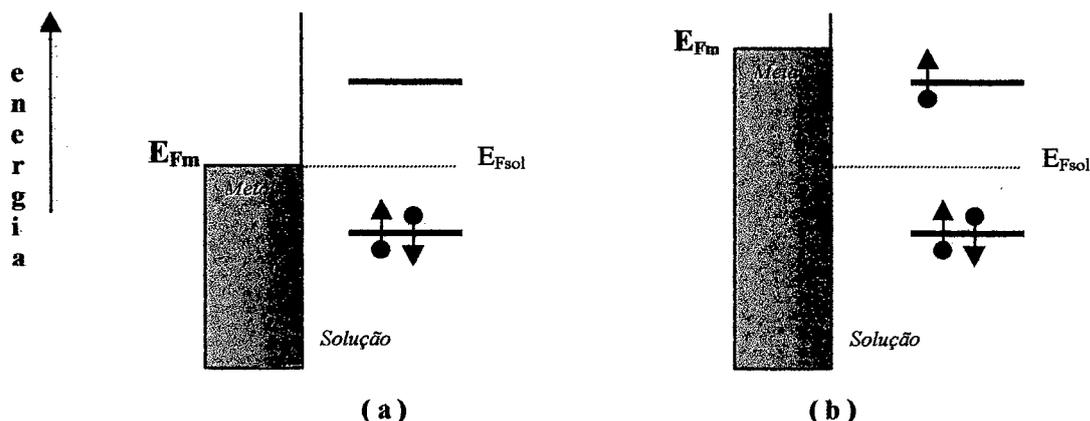
Quando um potencial elétrico é aplicado num metal imerso em uma solução, seu nível de Fermi sofre um deslocamento, sendo favorecido um fluxo de elétrons através da interface. Desta forma, o potencial elétrico torna-se um parâmetro importante nas

reações de eletrodo, podendo determinar o sentido de uma reação eletroquímica. A Figura II.1.4.1 representa a influência do potencial aplicado em um metal em relação a uma solução eletrolítica.

Nos eletrólitos existem moléculas ou espécies iônicas que podem estar sujeitas a reações de transferência de carga elétrica. Os níveis eletrônicos de um determinado íon (ou molécula) na solução podem “refletir” a tendência que as espécies têm em aceitar ou doar elétrons, quando estão próximas ao eletrodo. A Figura II.1.4.2 representa, em duas situações diferentes, o potencial elétrico aplicado numa interface metal/solução.



**Figura II.1.4.1 - A influência do potencial externo na interface metal/solução. (a) As duas fases em equilíbrio termodinâmico, (b) fase metálica polarizada negativamente em relação à solução e (c) fase metálica polarizada positivamente em relação à solução.**



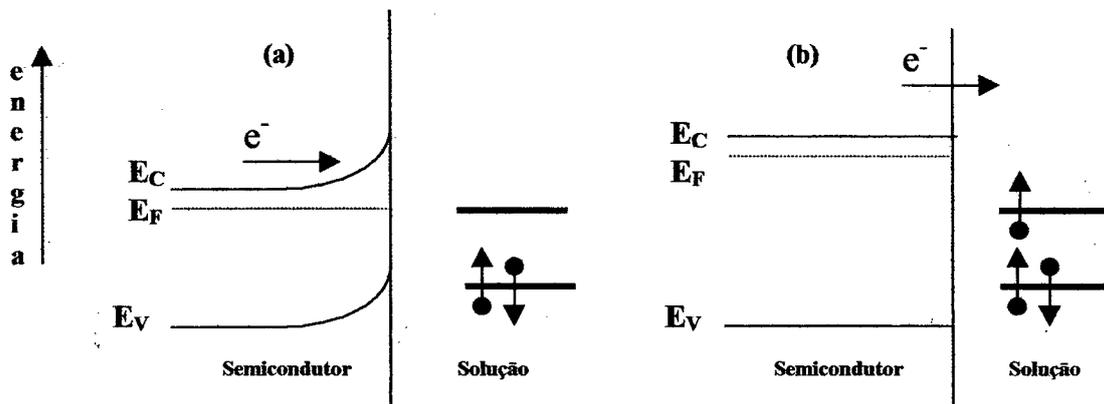
**Figura II.1.4.2 - Transferência de elétrons e níveis de energia . (a) sem e (b) com potencial externo aplicado. O potencial de eletrodo pode gerar condições termodinâmicas favoráveis à ocupação dos estados, ou seja, favorecer a transferência de carga do metal para o íon.**

A Figura II.1.4.2 mostra de forma clara que a transferência de carga, do metal para uma espécie na solução, pode apresentar-se favorável ou desfavorável, de acordo com a posição relativa do nível de Fermi do metal em relação à solução. Desta forma, para que ocorram reações não espontâneas, faz-se necessário a aplicação de um potencial externo para que os elétrons do metal tenham energia suficiente para ocupar os estados disponíveis das espécies reativas na solução.

Em se tratando de interfaces do tipo semicondutor/solução, tem-se uma configuração energética um pouco diferente. Um material semicondutor possui bandas de energia, denominadas de banda de valência ( $B_V$ ) e banda de condução ( $B_C$ ), as quais estão separadas por uma faixa de energia proibida de cerca de 1 a 3 eV conhecida por "gap".

Os semicondutores, além de apresentarem um gap em energia, apresentam estados de superfície que promovem uma deformação das bandas de condução e valência na superfície. Ao serem polarizados, os semicondutores apresentam um deslocamento do seu nível de Fermi e, conseqüentemente, uma mudança na configuração das bandas na superfície do material, i.e., mudanças no "encurvamento" das bandas próximo à interface. Desta forma, para que ocorram reações envolvendo transferência de carga de um semicondutor para uma espécie em solução, é necessário aplicar um potencial externo, denominado de potencial de banda plana, capaz de tornar planas as bandas de energia na interface.

O potencial de banda plana faz-se importante a partir do momento em que se deseja formar uma nova fase sobre o substrato semiconductor, ou seja, viabilizar um processo de nucleação. A eletrodeposição de espécies de natureza diferente do material que compõe o substrato semiconductor requer a aplicação de um potencial extra, além do potencial de banda plana. A soma desses potenciais é denominado de potencial de nucleação do semiconductor. A Figura II.1.4.3 ilustra a interface semiconductor/solução com o "encurvamento" das bandas do substrato e na condição de banda plana, de acordo com o potencial externo aplicado.



**Figura II.1.4.3 - Transferência de elétrons e níveis de energia em interfaces semiconductor - eletrólito. (a) O potencial de eletrodo é insuficiente para desfazer o "encurvamento" da banda de condução e, como consequência, não favorece a redução da espécie "O". (b) o potencial de eletrodo desfaz o "encurvamento" e gera condições termodinâmicas favoráveis à ocupação dos estados na solução.**

### II.1.5 - Transporte de massa

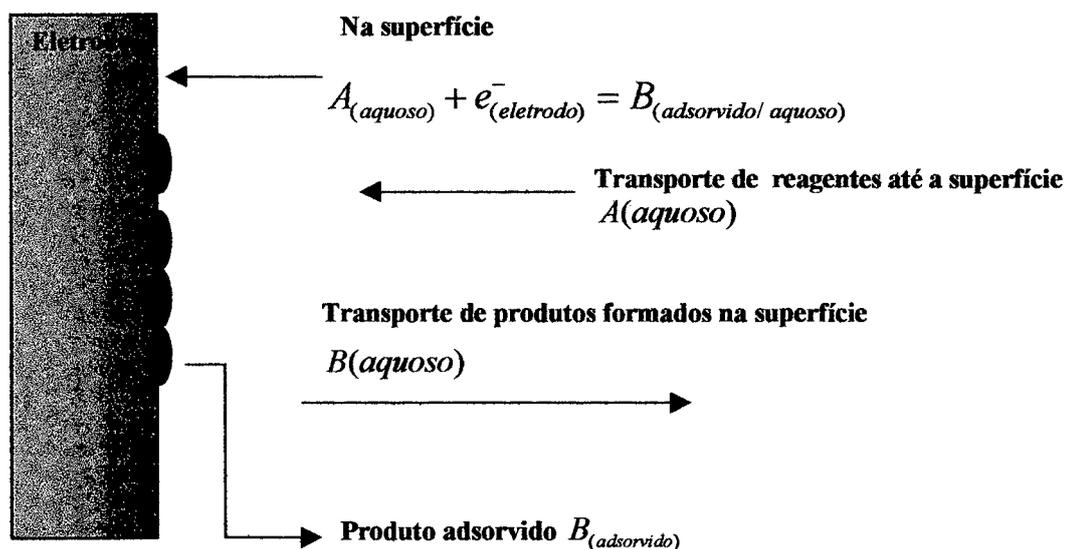
Em um sistema eletroquímico, para que ocorra uma transferência de carga na interface sólido/solução, é necessária a presença de espécies reativas próximas à superfície do eletrodo. A concentração na superfície e o mecanismo de transporte destas espécies são fatores que podem alterar significativamente a taxa de reação na interface e definir diferentes tipos de regimes estacionários para o sistema. Geralmente, em um sistema eletroquímico, dois regimes são claramente observados:

i) o regime cinético em que a corrente elétrica é dominada pela taxa de reação na interface e ii) o regime difusivo, em que a corrente elétrica é dominada pelo transporte de massa na solução.

Observa-se também que a taxa de reação pode ser controlada pelo potencial de eletrodo e que para pequenos aumentos de potencial apresenta variações de algumas ordens de grandeza.

Na Figura II.1.5.1 são representados os processos que ocorrem na célula eletroquímica, como a reação na interface, o transporte de reagentes e produto na solução e a adsorção do produto no eletrodo. De acordo com as condições experimentais, constata-se processos de transporte de massa dominantes, tais como difusão, eletromigração e convecção.

Nas próximas subseções serão descritos os processos de difusão e de eletromigração, os quais apresentam contribuições significativas nos processos de interesse nesse trabalho.



**Figura II.1.5.1 - Representação esquemática de processos que ocorrem em um sistema eletrolítico e que podem influenciar a taxa de reação de eletrodo no qual a espécie A é reduzida para B.**

### II.1.5.1 - Difusão

Um processo difusivo surge devido à existência de uma distribuição de concentração não uniforme, atuando no sentido de maximizar a entropia do sistema pela uniformização da composição ao longo do mesmo.

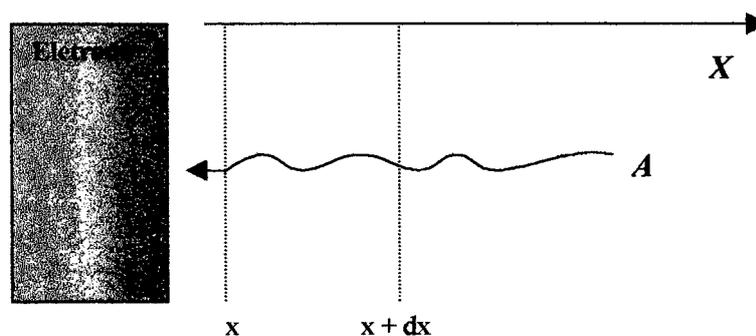
A difusão de espécies químicas em uma determinada região da solução é, portanto, determinada por um gradiente de concentração gerado localmente. Fick, em 1855, foi o primeiro a descrever matematicamente um processo difusivo, considerando um fluxo unidimensional de partículas em direção a uma superfície plana, conforme representado na Figura II.1.5.1.1.

Segundo a 1.º lei de Fick o número de moles de uma espécie A, que difunde de  $x+dx$  para  $x$  por unidade de área por segundo, ou seja, o fluxo de difusão “J”, é dado por:

$$J = -D_A \frac{\partial[A]}{\partial x}, \quad (\text{II.1.5.1.1})$$

onde  $[A]$  é a concentração da espécie A e  $D_A$  é uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de difusão (constante característica do meio onde a espécie difunde).

A expressão apresentada acima permite, conhecendo-se a densidade de corrente de difusão, obter informações a respeito da distribuição da concentração das espécies ao longo da solução.



**Figura II.1.5.1.1 - Representação da difusão unidimensional de uma espécie “A” em direção a uma superfície plana.**

Nos estágios iniciais da eletrodeposição o perfil de concentração próximo a região de eletrodo apresenta uma dependência temporal. Neste caso, a 2.<sup>a</sup> lei apresentada por Fick, a Equação II.1.5.1.2 apresentada abaixo, pode ser utilizada para descrever a variação de concentração de uma espécie eletroativa na superfície de um eletrodo.

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A \left( \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} \right), \quad (\text{II.1.5.1.2})$$

Considerando um eletrodo plano e algumas condições de contorno:

$$D_A = \text{constante}, \quad (\text{II.1.5.1.3})$$

$$t = 0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (\text{II.1.5.1.4})$$

$$t > 0, \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{i}{nFD}, \quad (\text{II.1.5.1.5})$$

Obtém-se para a equação II.1.5.1.2 a solução conhecida como equação de Cottrell [82]:

$$|i| = \frac{nFD^{1/2} C_0^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (\text{II.1.5.1.6})$$

sendo  $C_0^\infty$  a concentração da espécie no interior da solução.

Para um eletrodo, imerso em um eletrólito, considera-se que, na ausência de polarização externa, a distribuição de espécies "A" é uniforme ao longo da solução. Se, no entanto, um potencial externo for aplicado, reações de oxi-redução serão favorecidas, causando o consumo das espécies iônicas do tipo "A" presentes na solução próximas do eletrodo. Como consequência, um gradiente de concentração é estabelecido próximo à superfície, o qual induz a formação de um fluxo difusivo destas espécies, oriundas do volume da solução para a superfície do eletrodo. A região superficial onde ocorre tal depleção é denominada freqüentemente de "camada de difusão". A Figura II.1.5.1.2 mostra a variação do perfil de concentração próximo da

superfície para diferentes tempos a partir do momento em que foi aplicado o potencial externo.

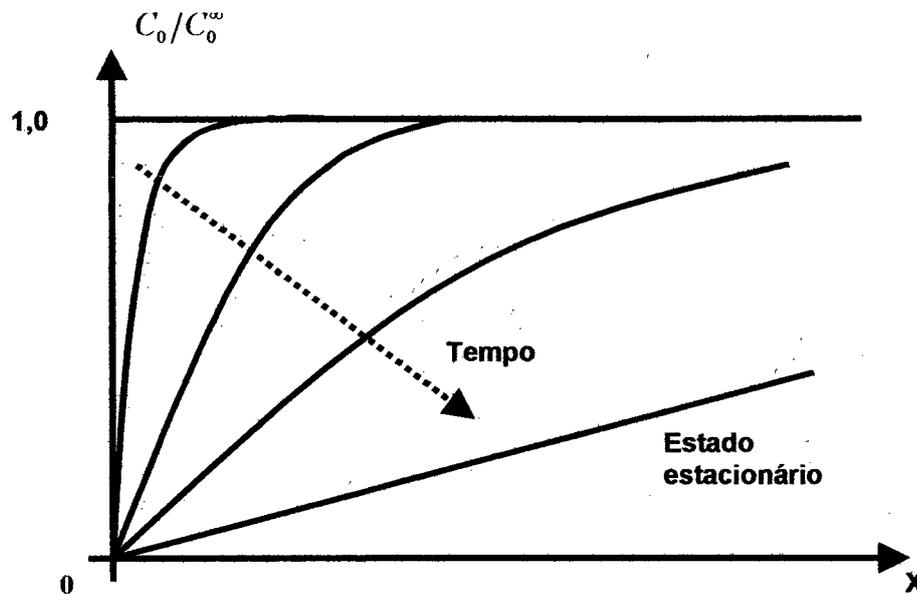


Figura II.1.5.1.2 - Representação do crescimento da espessura da camada de difusão em função do tempo, determinado a partir do instante em que é aplicado o potencial externo.

### II.1.5.2 - Eletromigração

Aplicando-se um campo elétrico externo, em uma dimensão,  $\frac{d\phi}{dx}$ , este vai atuar na solução e na interface eletrodo-solução. Como consequência, as espécies carregadas próximas à região de eletrodo vão estar sujeitas a uma força eletrostática, induzindo um fluxo de íons na região de eletrodo. Tal fluxo de migração,  $j_m$ , é proporcional à concentração das espécies iônicas  $[A]$ , ao campo elétrico e à mobilidade iônica  $\mu$  na região próxima ao eletrodo (dependente da carga e do tamanho do íon) podendo ser expresso por:

$$j_m \propto -\mu[A]\frac{\partial\phi}{\partial x}, \quad (\text{II.1.5.2.1})$$

## II.2 - INTERFACE METAL/SEMICONDUTOR

### II.2.1 – Descrição Geral

Uma interface metal/semicondutor é formada por um contato envolvendo um material de natureza metálica e um material de natureza semicondutora. Este tipo de interface costuma ser representado e estudado usando-se diagramas de energia, através dos quais são estudados os mecanismos de transporte característicos destas interfaces. Neste trabalho, em particular, por ter sido utilizado um semicondutor tipo-n, tratar-se-á a respeito dos contatos metal/semicondutor-n. A Figura II.2.1.1 mostra o diagrama de bandas para um metal e um semicondutor tipo-n, quando isolados, sendo as quantidades importantes definidas abaixo:

$\phi_M$  : função trabalho do metal;

$E_{FM}$  : Energia de Fermi para o metal;

$\phi_S$  : função trabalho para o semicondutor;

$\chi$  : afinidade eletrônica do semicondutor;

$E_{FS}$  : Energia de Fermi para o semicondutor;

$E_V$  : maior energia da banda de valência do semicondutor;

$E_C$  : menor energia da banda de condução do semicondutor;

$E_V$  : Energia de Vácuo.

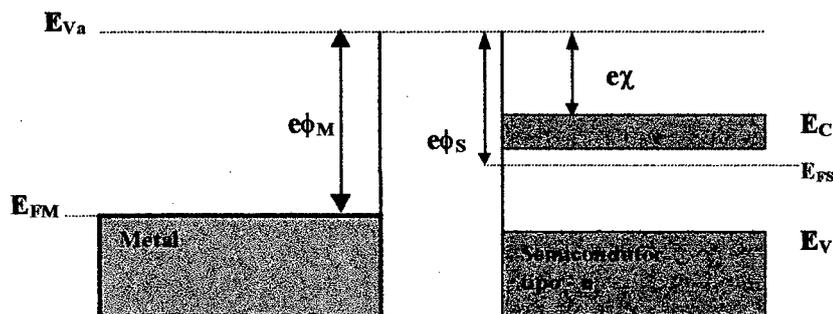


Figura - II.2.1.1 – Diagrama de bandas para um metal e para um semicondutor tipo-n, quando isolados.

Quando colocados em contato o metal e o semicondutor formam uma junção que apresenta amplas aplicações tecnológicas, sendo utilizada em dispositivos eletrônicos desde 1890 [50-56]. Uma das características mais importantes destes contatos é o poder retificador que os mesmos apresentam, o qual foi investigado por Braun a partir de 1874, que notou a dependência da resistência elétrica dos contatos com a polarização externa e com as condições da interface [52,53]. Desde então, estes sistemas vêm sendo estudados, sendo na grande maioria dos casos produzidos através de técnicas convencionais de preparação de filmes finos (evaporação e "sputtering"). No entanto, contatos retificadores de corrente podem ser também produzidos através da técnica de eletrodeposição [18,56,57,58].

O princípio de funcionamento de um contato retificador está baseado na formação de uma barreira de potencial na interface entre o metal e o semicondutor, a qual é responsável pelo sentido preferencial de transporte de portadores através destas junções. Em 1938, Mott e Schottky, independentemente, formularam teorias a respeito desta barreira. Mott explicou a formação desta barreira como sendo uma consequência da diferença entre as funções trabalho do metal e do semicondutor, enquanto que, Schottky sugeriu que a formação de tal barreira poderia ser devido à existência de uma região de carga espacial estável no semicondutor, na ausência de ligações químicas pendentes na interface (isto é, estados de superfície). Posteriormente, constatou-se que tanto a diferença entre as funções trabalho quanto a presença de estados de superfície no semicondutor conduzem à formação de uma região de carga espacial na superfície do semicondutor e o estabelecimento de uma barreira de potencial [52,53].

Do ponto de vista energético, o diagrama de bandas de uma junção metal-semicondutor é semelhante a uma junção p-n. Estas junções apresentam propriedades retificadoras quando submetidas a um potencial externo. No entanto, é observado que às junções metal/semicondutor apresentam um potencial crítico menor, em relação as junções p-n, a partir do qual se observa um disparo de corrente elétrica. A Figura II.2.1.2 apresenta o comportamento retificador típico de uma junção metal/semicondutor em função da polarização externa.

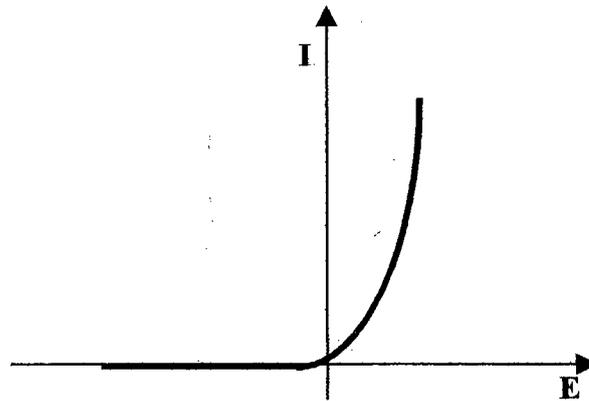


Figura II.2.1.2 – Curva I x V característica de uma junção metal-semicondutor.

Sendo um semicondutor tipo-n, com função trabalho menor do que a função trabalho do metal, um fluxo temporário de portadores negativos, que surge para estabelecer o equilíbrio termodinâmico, é favorecido no sentido do semicondutor para o metal, gerando uma região de carga espacial positiva na superfície do semicondutor. Esta região é constituída pelos íons positivos fixos introduzidos como dopantes no semicondutor, os quais estavam neutralizados pelos elétrons que passaram para o metal. Como consequência, surge um campo elétrico na junção que se opõe ao fluxo de elétrons do semicondutor para o metal. A Figura II.2.1.3 apresenta o contato entre um metal e um semicondutor tipo-n e a Figura II.2.1.4 a distribuição de cargas no equilíbrio termodinâmico.

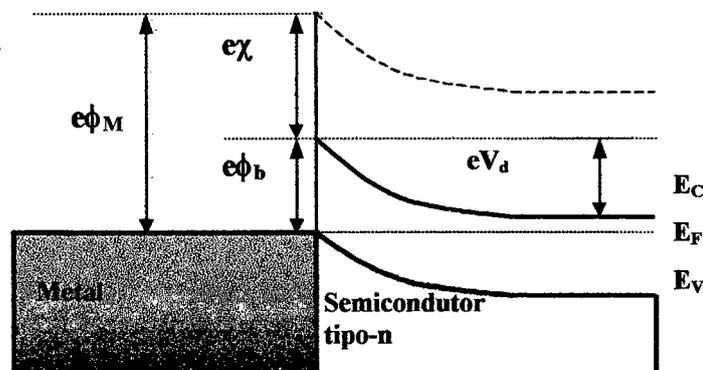
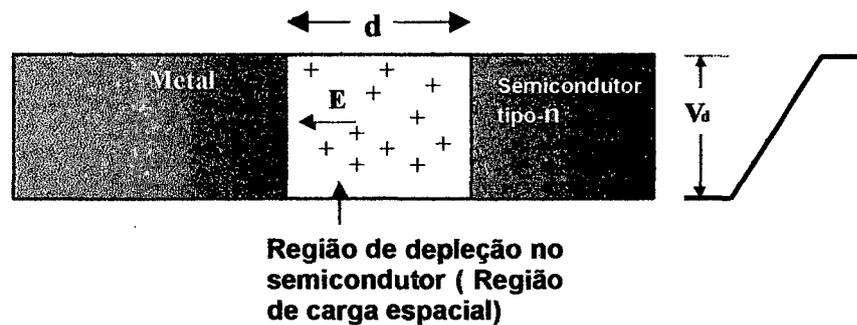


Figura II.2.1.3 - Diagrama de Banda para uma junção metal-semicondutor.  $\phi_M$  é a função trabalho do metal,  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\phi_b$  é a altura de barreira Schottky,  $V_d$  é diferença de potencial na interface no equilíbrio termodinâmico.



**Figura II.2.1.4 – Representação de um contato metal-semicondutor onde a função trabalho do semicondutor tipo-n é menor que a função trabalho do metal. No semicondutor é gerado uma região de depleção, de carga positiva e largura  $d$ , enquanto que no metal as cargas negativas acumulam-se em uma região praticamente bidimensional da superfície.**

As propriedades de interface do semicondutor podem ser descritas pela equação de Poisson quando aplicada na região de cargas positivas, admitindo-se uma densidade  $N_D$  de doadores ionizados no semicondutor tipo-n e um potencial de contato de equilíbrio  $V_d$ .

Quando um potencial externo  $V$  é aplicado ao contato metal/semicondutor, este se distribuirá quase que exclusivamente na região de carga espacial. Para elétrons sendo transportados do metal para o semicondutor, a altura de barreira será independente do potencial externo aplicado e igual a  $\phi_b$ . Para elétrons do semicondutor para o metal, a altura de barreira é diretamente influenciada pelo potencial externo e dada por  $e(V_d - V)$ . Variando-se o valor de  $V$  pode-se reduzir ou aumentar arbitrariamente a altura de barreira para elétrons presentes no semicondutor, conforme ilustrado na Figura II.2.1.5. Para valores positivos de  $V$  (metal polarizado positivamente em relação ao semicondutor) a barreira de potencial será reduzida e o contato metal/semicondutor estará polarizado diretamente. Caso contrário, diz-se que o contato está polarizado reversamente. A equação de Poisson para a região de depleção do semicondutor é dada por:

$$\frac{dV^2}{dz^2} = \frac{-\rho(z)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (\text{II.2.1.1})$$

onde  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade elétrica do meio estudado e do vácuo, respectivamente,  $\rho(z)$  é a densidade de carga espacial e  $z$  é a coordenada perpendicular à superfície. A resolução dessa equação conduz ao conhecimento da distribuição do potencial elétrico ao longo da dimensão "z" do semiconductor.

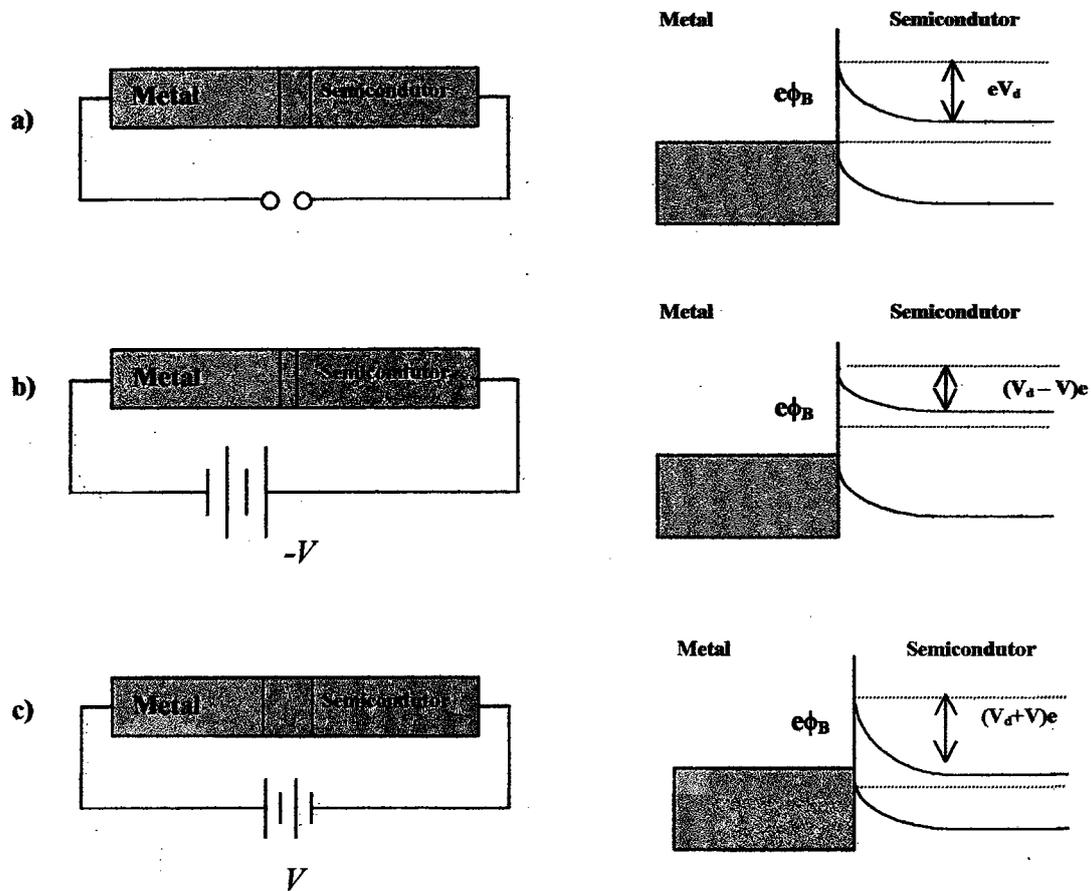


Figura II.2.1.5 – Diagrama de energia do contato metal-semicondutor. (a) contato em equilíbrio, (b) contato polarizado diretamente e (c) contato polarizado reversamente.

Considerando o caso simplificado, onde  $\rho$  é considerada constante na região de depleção e "e" a carga elementar ( $1,6 \times 10^{-19}$  C), obtém-se a seguinte solução para a equação II.2.1.1:

$$V(z) = \frac{eN_D(z-d)^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (\text{II.2.1.2})$$

que apresenta uma dependência parabólica para o potencial ao longo de  $0 \leq z \leq d$ .

Para  $z = 0$  (na superfície) a expressão II.2.1.2 se reduz em:

$$V_d = V(z = 0) = \frac{eN_D d^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (\text{II.2.1.3})$$

onde  $V(z = 0)$  é o potencial máximo da banda encurvada na interface.

Desta expressão, é possível extrair “d” e constatar que o mesmo decresce com o aumento da concentração de dopantes, segundo a relação:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_d}{eN_D}}, \quad (\text{II.2.1.4})$$

Como já foi visto anteriormente, a aplicação de um potencial externo “V” modifica a curvatura das bandas e, conseqüentemente, a largura da região de depleção. A variação da largura da região de depleção em função de um potencial externo pode ser expressa por:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 (V_d \pm V)}{eN_D}}. \quad (\text{II.2.1.5})$$

Além dessas informações, a região de depleção do semiconductor pode ser considerada como uma região capacitiva [52,53], sendo a expressão II.2.1.5 utilizada para calcular a capacitância associada. Por critérios de simplificação, tal região pode ser tratada como um capacitor de placas planas e paralelas, onde sua capacitância pode ser calculada através das equações II.1.2.1.2 e II.2.1.5, obtendo-se a seguinte expressão:

$$C = (2\epsilon A^2 e N_D)^{1/2} \cdot \left(\phi_b - \frac{\xi}{e} \pm V\right)^{-1/2}, \quad (\text{II.2.1.6})$$

onde  $\xi$  é definido como sendo a diferença entre as energias da banda de condução e o nível de Fermi do semiconductor.

## II.2.2 - Mecanismos de Transporte através da Interface

Admitindo-se que a junção metal-semicondutor esteja polarizada, ou seja, fora do equilíbrio termodinâmico, quatro mecanismos de transporte de portadores de carga através da interface do contato serão considerados, os quais estão listados abaixo e representados na Figura II.2.2.1.

- (I) Emissão termoiônica sobre a barreira;
- (II) Tunelamento através da barreira;
- (III) Recombinação de portadores na região de depleção;
- (IV) Recombinação ou geração de portadores na região neutra.

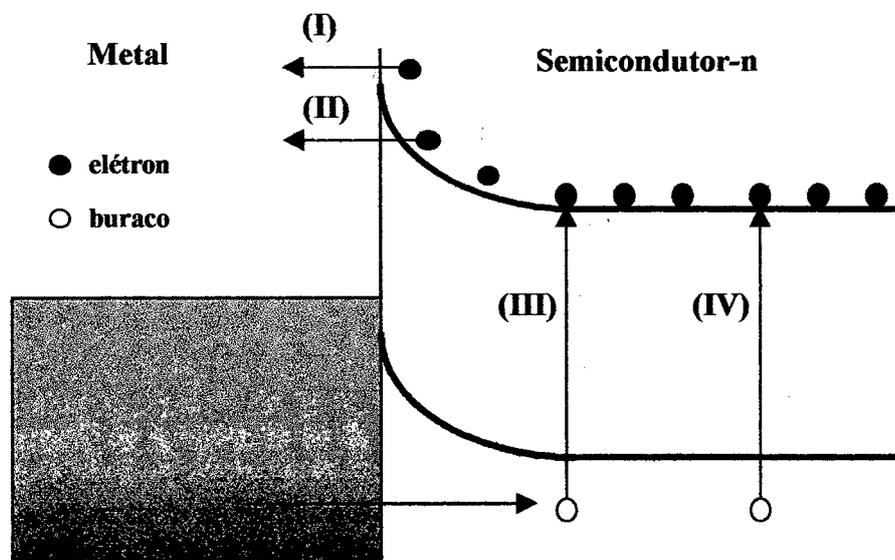


Figura II.2.2.1 – Representação dos mecanismos de transporte através da interface de um contato metal-semicondutor-n.

Os elétrons que contribuem para a corrente através dos contatos Schottky, passando sobre a barreira de potencial, são descritos pela teoria de emissão termoiônica [52,53]. Esta teoria permite calcular a densidade de corrente através da interface segundo a expressão abaixo:

$$i_z = \int_{E_F + e\phi_B}^{\infty} e v_z D_C(E) f(E) dE, \quad (\text{II.2.2.1})$$

onde  $v_z$  é a componente da velocidade na direção "z", perpendicular à interface, dos elétrons livres na banda de condução do semiconductor,  $D_c(E)$  a densidade de estados na banda de condução e  $f(E)$  a função distribuição de Boltzmann.

A densidade de corrente termoiônica, do silício para o metal, que se obtém a partir da expressão II.2.2.1, pode ser escrita em função do potencial externo  $V$  por:

$$i_z^{s/m} = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.2.2.2})$$

onde  $A^{**}$  é conhecida como constante efetiva de Richardson. Para elétrons livres o valor de  $A^{**}$  é de  $112 \times 10^{-4} \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ .

Através de uma análise considerando uma polarização reversa obtém-se a densidade de corrente  $i_z^{m/s}$ , com sentido do metal para o semiconductor. Esta última componente é independente do potencial externo aplicado e igual à corrente vindo do semiconductor para o metal no estado de equilíbrio ( $V = 0$ ) [52,53], i.e.,

$$i_z^{m/s} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{kT}\right) \quad (\text{II.2.2.3})$$

sendo  $A^*$  dado por:

$$A^* = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3} \quad (\text{II.2.2.4})$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron no semiconductor.

A corrente total termoiônica através da interface, com um potencial aplicado externamente, pode ser obtida pela soma das contribuições expressas pelas Equações II.2.2.2 e II.2.2.3 e pode ser representada por

$$i_z = i_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1 \right], \quad (\text{II.2.2.5})$$

com

$$i_s = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{KT}\right). \quad (\text{II.2.2.6})$$

Outro fenômeno que pode ocorrer para uma partícula que enfrenta uma barreira de potencial superior a sua energia cinética é o tunelamento. Este fenômeno é explicado pela teoria quântica, devido ao comportamento ondulatório das partículas, ocorrendo predominantemente em semicondutores degenerados [52,53].

O mecanismo de recombinação de portadores na região de depleção torna-se relevante em condições de baixas temperaturas, em semicondutores com baixo tempo de vida de portadores e em contatos com grandes valores de altura de barreira Schottky. Já o mecanismo de recombinação ou geração de portadores na região neutra torna-se importante quando o comprimento de difusão do buraco é alto e/ou quando a diferença entre a energia de "gap" e a altura de barreira ( $E_g - e\phi_B$ ) é pequena.

## CAPÍTULO III

### Técnicas e Procedimentos Experimentais

Este capítulo tem como objetivo apresentar as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes de níquel eletrodepositados potenciostaticamente sobre substratos de silício, assim como, os procedimentos experimentais, desde o preparo do substrato até a obtenção dos depósitos.

#### III.1 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho são técnicas conhecidas e amplamente utilizadas no estudo de sistemas eletroquímicos e na caracterização de filmes finos.

##### ***III.1.1 - Voltametria (ixV)***

A voltametria é uma técnica experimental de reversão controlada do potencial. Uma varredura em potencial é controlada entre o eletrodo de trabalho e o de referência, sendo medida a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Tais medidas de corrente fornecem informações importantes a respeito das reações que ocorrem na região do eletrodo de trabalho, como: potenciais de redução e de oxidação, a presença de reações indesejadas, a identificação dos regimes estacionários estabelecidos pelo sistema, sendo estes regimes limitados por cinética de reação ou por difusão.

Nesta técnica, o potencial entre os eletrodos WE e RE pode ser variado com uma determinada taxa de varredura (V/s) no intervalo de potencial ( $E_i$ ;  $E_f$ ), sendo  $E_i$  o valor inicial e  $E_f$  o valor final de potencial, o qual, para uma varredura cíclica, coincide

com  $E_i$ . A variação de potencial pode ser escolhida como sendo uma função linear do tempo e, como tal, representada pela expressão:

$$E(t) = E_i \pm v_s t \quad , \quad (\text{III.1.1})$$

onde  $v_s$  é a taxa de varredura, que para estudos em macro-eletródos tem valores típicos entre  $5\text{mVs}^{-1}$  e  $100\text{mVs}^{-1}$ .

É importante ressaltar que a corrente medida durante as varreduras de potencial está diretamente relacionada com as semi-reações eletroquímicas, de redução ou oxidação, na superfície do eletrodo representadas pela expressão já mencionada no capítulo II, ou seja:



onde  $A(aq)$  representa as espécies iônicas dissolvidas na solução,  $e^-$  os elétrons trocados na interface eletrodo/solução e  $B(el)$  as espécies depositadas no eletrodo.

Com o monitoramento dos valores de corrente, constrói-se um gráfico característico do comportamento da solução diante do potencial elétrico aplicado na região de eletrodo. Tais gráficos são chamados de voltamogramas e são extensivamente utilizados na análise de soluções eletrolíticas. Para padronizar tais medidas a comunidade eletroquímica adotou para as semi-reações de redução o sinal negativo para a corrente, e, para as semi-reações de oxidação o sinal positivo, conforme representado na Figura III.1.1.1.

Para a obtenção de um voltamograma envolvendo os regimes anódico e catódico adota-se uma função triangular para a variação temporal do potencial. Na Figura III.1.1.2.a é apresentada uma função temporal triangular para a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos WE e RE e na Figura III.1.1.2.b é mostrado o comportamento típico da corrente elétrica medida que passa nos eletrodos WE e CE durante a varredura, sendo o eletrodo de trabalho de natureza metálica.

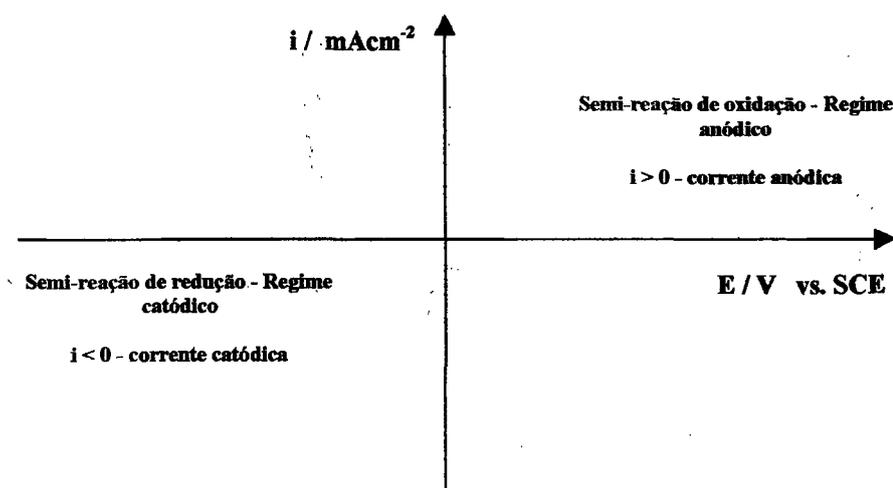


Figura III.1.1.1 - Representação esquemática da convenção de sinais adotada para correntes elétricas em sistemas eletroquímicos.

Nas curvas voltamétricas típicas são observados com freqüência picos de corrente, tanto catódicos quanto anódicos, os quais podem ser identificados por seus valores de máximos de corrente,  $i_p^{Re}$  e  $i_p^{Ox}$ , ou ainda, por seus valores de potenciais,  $E_p^{Re}$  e  $E_p^{Ox}$ , respectivamente. A observação dos picos associados às reações de redução está normalmente associada à taxa de varredura do potencial de eletrodo. Altas taxas de varredura promovem o consumo rápido de espécies próximo do eletrodo, promovendo altos gradientes de concentração e conseqüentemente altas correntes de difusão. A presença, portanto, do pico de redução  $i_p^{Re}$  na Figura III.1.1.2.b está associada à taxa elevada de varredura. Taxas reduzidas de varredura conduzem o sistema diretamente para a corrente de saturação  $i_s$ , controlada pela difusão.

Os picos observados na região anódica (correntes positivas) dos voltamogramas são associados a semi-reações de oxidação do tipo  $B(el) \rightarrow A(aq) + ne^-$ . Quando o eletrodo é constituído de depósito formado na região catódica, tais reações de oxidação promovem a corrosão (dissociação) das espécies depositadas no eletrodo. Quando a remoção é completa, a carga depositada, calculada através da integração da corrente no tempo, deve ser igual à carga de dissociação, calculada da mesma forma.

Sendo assim, a técnica de voltametria será utilizada no estudo dos eletrólitos, e, principalmente, na determinação dos potenciais de deposição.

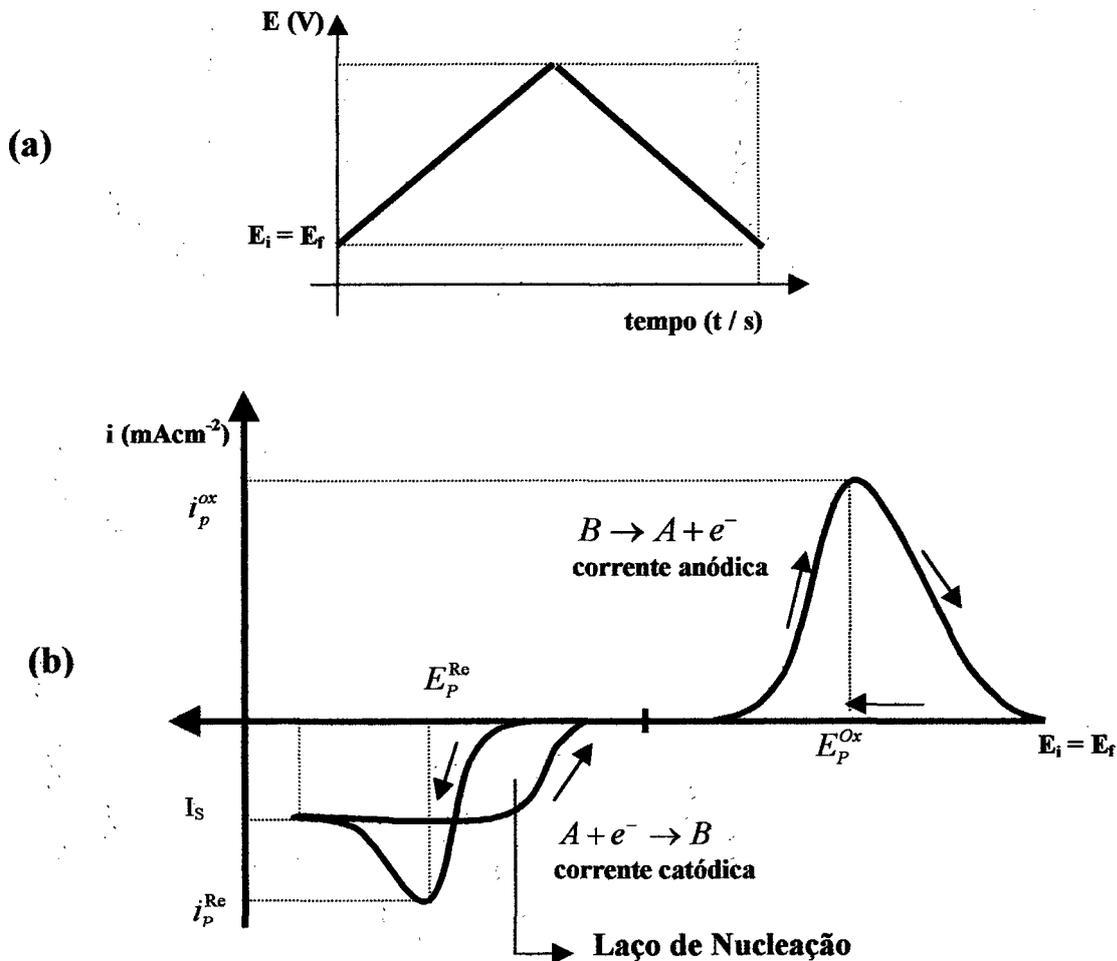


Figura III.1.1.2 - Variação do potencial em função do tempo para um experimento de voltametria (a) e um voltamograma típico para reações de transferência de elétrons nas regiões catódicas e anódicas (b).

### III.1.2 – Transientes de Corrente ( $i \times t$ )

Os transientes de corrente são curvas do tipo  $i \times t$  obtidos durante uma eletrodeposição potencioestática. Destes transientes pode-se obter a espessura das camadas depositadas a partir da integração da corrente em função do tempo.

Assumindo-se a densidade volumétrica  $\rho$  (g.cm<sup>-3</sup>) da camada igual ao valor tabelado para o material depositado, o valor da espessura, representada por "h", pode ser determinada pela expressão:

$$h = \frac{P_a}{ne\rho N} \cdot \frac{Q}{A} = \frac{P_a}{ne\rho N} \cdot \int_0^{t_d} i(t) dt \quad (\text{III.1.2.1})$$

onde  $P_a$  (g) é o peso atômico do íon que está sendo reduzido, “n” é o número de oxidação da espécie reduzida, Q (C) é a quantidade de carga consumida para a eletrodeposição da camada, A (cm<sup>2</sup>) é a área superficial do filme depositado, “e” (C) é a carga do elétron e “N” é o número de Avogadro (6,023x10<sup>23</sup> átomos/mol).

É importante comentar que o cálculo da espessura através da expressão III.1.2.1 assume que toda a carga transferida entre o eletrodo e a solução seja oriunda da reação de redução desejada. No entanto, quando outras reações ocorrem paralelamente, este cálculo leva à determinação de espessuras super estimadas em relação às espessuras reais. Um exemplo clássico de reação, que ocorre simultaneamente à redução de íons como Cobalto, Níquel e Ferro, é a redução de íons de hidrogênio. Sempre que uma reação paralela ocorre, diz-se que o processo de eletrodeposição possui eficiência menor do que 100%.

### **III.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada na análise da morfologia de superfícies sólidas. O princípio básico dessa técnica consiste em varrer um feixe de elétrons focalizado, com energias típicas entre 2 e 30 KeV, com uma superfície de interesse e detectar os elétrons secundários emitidos pela mesma.

Nesta técnica, os elétrons emitidos por um filamento de tungstênio aquecido são colimados e acelerados em direção à amostra. Um conjunto de bobinas defletem o feixe, permitindo a realização da varredura na superfície a ser investigada.

A detecção sincronizada entre a varredura do feixe de elétrons na superfície e a varredura de um feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos, permite a formação da imagem microscópica.

Na Figura III.1.3.1 é mostrada uma representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.

Da interação do feixe de elétrons com a superfície resultam, por exemplo, elétrons retro-espalhados, elétrons secundários e raios-X característicos. A imagem de MEV, gerada no tubo de raios catódicos, possui sinais claros e escuros, revelando a variação local da emissividade de elétrons secundários pela superfície, a qual está diretamente relacionada com a morfologia e composição da amostra.

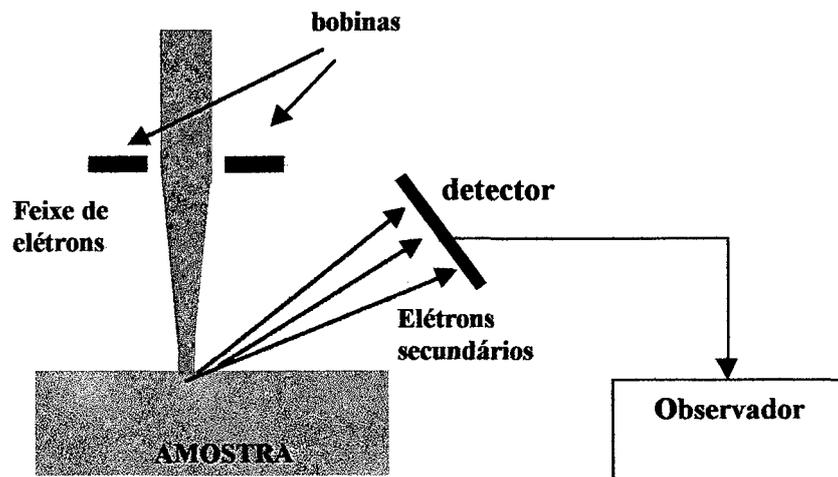


Figura III.1.3.1 - Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura .

### III.1.4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope - AFM*) pertence a uma família de microscópios de ponta de prova (*Scanning Probe Microscope - SPM*), nos quais uma sonda varre a superfície da amostra, havendo registro, ponto a ponto, da interação atômica entre a sonda e a amostra.

Os dois modos básicos do SPM são: Microscópio de tunelamento (*STM – Scanning Tunneling Microscope*) e Microscópio de Força Atômica, ilustrado na Figura III.1.4.1. O modo AFM ainda se subdivide em: Modo de Contato e Modo Oscilatório. Uma das grandes vantagens desta família de microscópios é que todas as medidas podem ser feitas em atmosfera ambiente.

No modo de contato, utilizado neste trabalho, a sonda é constituída de uma ponta presa a um *cantilever*, que se mantém em contato com a superfície da amostra

durante a varredura. Quando a ponta de prova passa por pontos na superfície com diferentes alturas, a deflexão observada no cantilever é registrada por um feixe de laser refletido no cantilever e detectado por um sensor sensível a posição. A deflexão do cantilever, juntamente com a posição (x,y) correspondente, são armazenadas e utilizadas para gerar a imagem topográfica da superfície da amostra.

É importante observar que de todos os modos de operação do AFM, apenas o modo de contato oferece resolução atômica. A Figura III.1.4.1 apresenta uma configuração do funcionamento básico de um AFM utilizando o modo de contato.

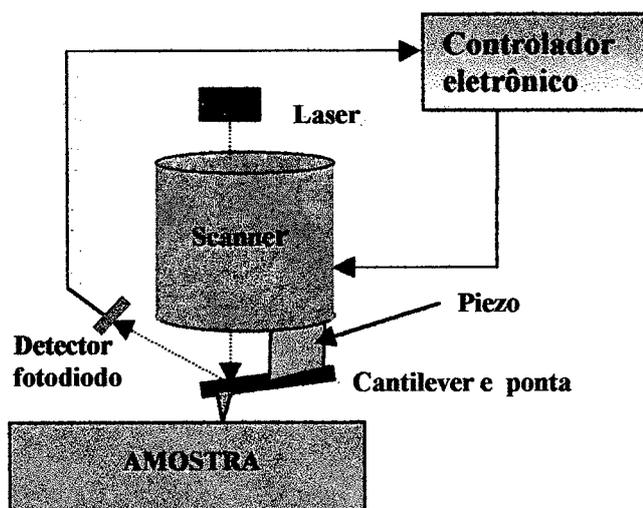


Figura III.1.4.1 – Esquema básico do funcionamento de um AFM.

### III.1.5 - Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS).

Nesta técnica, um feixe de partículas monoenergéticas, geralmente partículas  $\alpha$ , colide com átomos de uma amostra, sendo retro-espalhado e detectado. Nas colisões ou ao longo da trajetória descrita no interior do alvo, partículas transferem energia aos átomos e, quando retroespalhadas, emergem da amostra com uma energia "E" menor do que a energia inicial " $E_0$ ".

As partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída da mesma, sendo a energia destas uma função da profundidade em que foram retroespalhadas. No esquema da

Figura III.1.5.1, partículas de um feixe com energia  $E_0$  incidem num ângulo  $\theta_1$  e são espalhadas em um ângulo  $\theta_2$ . As partículas que são espalhadas na superfície da amostra passam uma energia igual a  $K_m E_0$ , onde  $K_m$  é o fator cinemático para a colisão entre a partícula  $\alpha$  e os átomos do alvo.

As partículas retroespalhadas detectadas geram um espectro em energia característico da amostra, revelando o perfil de distribuição em profundidade dos átomos que constituem o alvo. Na Figura III.1.5.2 é representado o espectro RBS esperado para uma camada fina de átomos de níquel suportada em uma lâmina de silício.

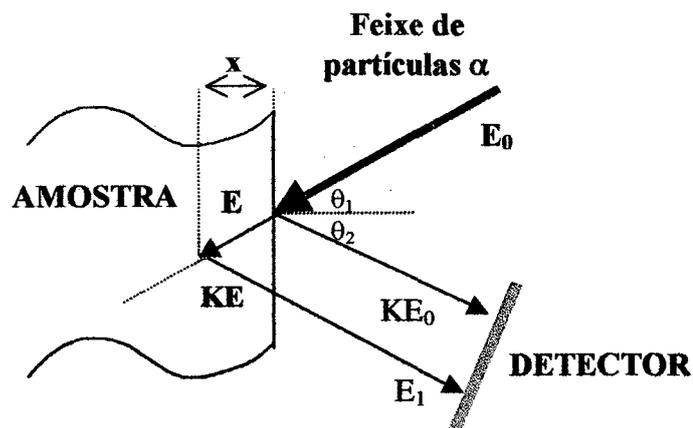


Figura III.1.5.1 - Representação esquemática para a interação entre o feixe de partículas  $\alpha$  e a amostra.

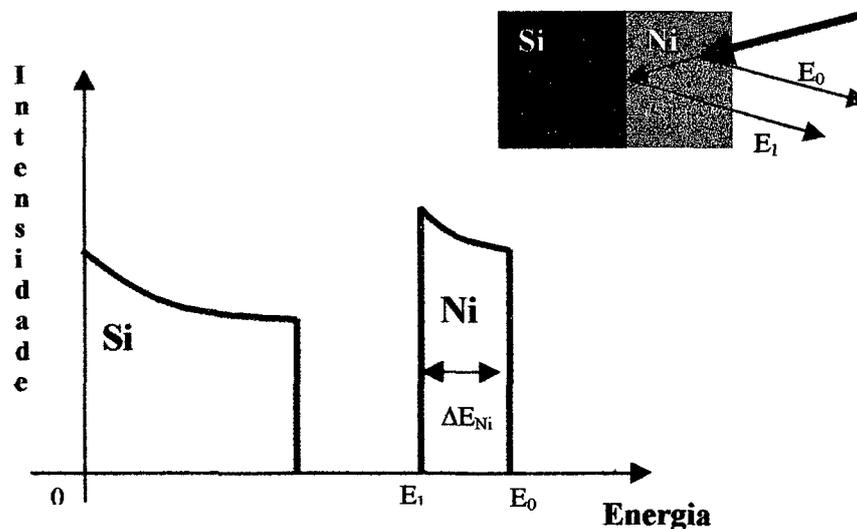


Figura III.1.5.2 – Espectro RBS esperado para uma amostra constituída por um filme de níquel sobre substrato de silício.

Para camadas finas a técnica RBS permite a determinação da densidade superficial de átomos “ $N_s$ ” ( $n^\circ$  de átomos por  $cm^2$ ) e, conseqüentemente, a espessura “ $h$ ” da amostra analisada através da expressão [77]:

$$h = \frac{\Delta E}{[\varepsilon_0] \cdot N} , \quad (III.1.5.1)$$

onde “ $N$ ” é densidade superficial de átomos ( $at/cm^2$ ),  $\Delta E$  (eV) é a largura, em energia do sinal correspondente ao retroespalhamento na camada fina analisada e  $[\varepsilon_0]$  é o fator de freamento das partículas  $\alpha$  no filme, expresso pela equação:

$$[\varepsilon_0] = \frac{k_m}{\cos\theta_1} \cdot \varepsilon[E_0] + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(k_m E_0) , \quad (III.1.5.2)$$

sendo  $\theta_1$  e  $\theta_2$  os ângulos de incidência e de espalhamento das partículas alfa, respectivamente, e  $\varepsilon[E_0]$  e  $\varepsilon[k_m E_0]$  os fatores de freamento na superfície e no volume do filme, respectivamente. Os valores de  $\varepsilon$  podem ser calculados através do polinômio:

$$\varepsilon = (A_0 + A_1 E + A_2 E^2 + A_3 E^3 + A_4 E^4 + A_5 E^5) \times 10^{-15} (cm^2 \cdot eV); \quad (III.1.5.3)$$

onde  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  e  $A_5$  são coeficientes constantes e “ $E_0$ ” a energia do feixe de partículas  $\alpha$  incidente na amostra.

Em particular, para uma camada fina constituída de níquel, tem-se, para os coeficientes da expressão III.1.5.3, os valores mostrados na tabela I abaixo [77].

TABELA I

$A_n$ ( $\times 10^{-15}$ ) eVcm <sup>2</sup> /átomos
$A_0 = 41,5900$
$A_1 = 97,7900$
$A_2 = -91,1900$
$A_3 = 37,3200$
$A_4 = -7,4820$
$A_5 = 0,5893$

### III.1.6 - Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria condensada. Para que ocorra difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Ångströms. A interferência construtiva dos raios-X espalhados caracteriza a difração, sendo que, para um cristal, a seqüência ordenada e periódica dos átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, (hkl). A condição de difração é estabelecida pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta, \quad (\text{III.1.6.1})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação, "d" o espaçamento interatômico, muitas vezes identificado como parâmetro de rede,  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação e "n" um número inteiro.

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informações a respeito do arranjo atômico do cristal, ou seja, simetrias e distâncias interatômicas. O difratograma de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos picos de difração, é uma característica fundamental da substância, servindo para identificá-la rapidamente e para a elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva também

à determinação do parâmetro de rede, orientação cristalográfica e o tipo de célula unitária da rede.

Neste trabalho será utilizada a técnica de difração de raios-x para investigar a estrutura cristalina dos filmes de níquel eletrodepositados e avaliar a textura (crescimento preferencial de grãos) em função da espessura das camadas.

### **III.1.7 - Medidas elétricas**

#### ***III.1.7.1 - Curvas $ixV$ (curvas de diodo)***

Esta técnica pode ser aplicada na caracterização e no estudo das propriedades de transporte de junções do tipo p-n ou metal/semicondutor. Tal técnica consiste em realizar uma varredura de potencial e monitorar o comportamento da corrente elétrica que flui no sistema.

Considerando um sistema formado por um contato entre um filme fino metálico e um substrato semicondutor, uma característica importante a ser observada é a natureza retificadora da corrente elétrica que flui através dessas junções, obtida experimentalmente de curvas do tipo  $ixV$ , que por este motivo, muitas vezes são denominadas de curvas de diodo. A Figura III.1.7.1.1.a apresenta uma curva  $ixV$  característica de uma junção do tipo metal/semicondutor.

O aparato experimental para esta técnica é de fácil montagem, sendo necessário apenas uma fonte de tensão e um amperímetro, conforme mostrado na Figura III.1.7.1.1.b.

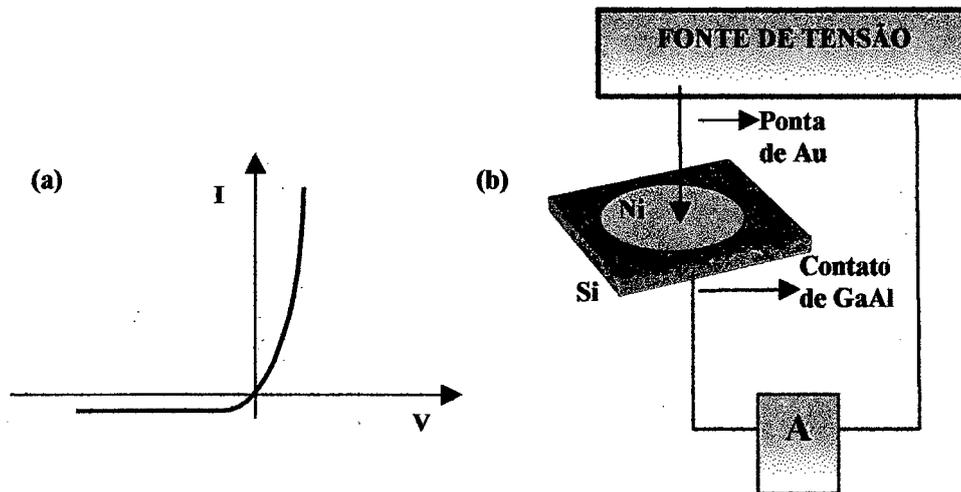


Figura III.1.7.1.1 – Representação esquemática da característica retificadora de uma junção meta/semicondutor (curva  $I \times V$ ) e da configuração experimental para a obtenção das curvas.

Através destas curvas é possível determinar o fator de idealidade “ $n$ ”, o qual conduz a informações a respeito dos mecanismos de condução dos portadores de carga através das junções e também a determinação da altura de barreira Schottky da interface.

### III.1.7.2. - Medidas Elétricas de Altura de Barreira Schottky e Fator de Idealidade $n$

A barreira Schottky para uma junção metal/semicondutor é definida como sendo uma barreira de potencial interna para portadores que são transportados através da interface. Medidas de transporte elétrico podem, portanto, fornecer informações a respeito desta barreira.

A teoria de emissão termoiônica, vista anteriormente, prevê que a densidade de corrente líquida na junção seja dada pela equação II.2.2.5. No entanto, observa-se experimentalmente, em alguns casos, o desvio desta expressão. Para o ajuste das curvas experimentais foi introduzido um parâmetro “ $n$ ” que permite medir o desvio do resultado obtido em relação à teoria de emissão termoiônica. O parâmetro introduzido foi por isso denominado de fator de idealidade e representado pela letra “ $n$ ”.

Atribuindo-se inicialmente uma variação linear para a barreira com o potencial, ou seja:

$$\phi_B = \phi_{B0} + \beta V, \quad (\text{III.1.7.2.1})$$

sendo  $\phi_B$  o valor da altura de barreira Schottky, em potencial, para o contato metal/semicondutor na ausência de potencial externo.

O parâmetro  $\beta$  está relacionado com “n” através da equação abaixo,

$$n = (1 - \beta)^{-1}, \quad (\text{III.1.7.2.2})$$

Esta equação foi matematicamente desenvolvida para que “n” fosse facilmente obtido através do ajuste das curvas experimentais, conforme mostrado abaixo.

Para um valor de “n” igual a 1 o sistema segue estritamente a teoria termoiônica ( $\beta = 0$ ). Sendo o valor de “n” diferente e maior que a unidade, tem-se uma combinação de mecanismos de transporte através da interface [52,53,78].

A equação II.2.2.5, adaptada pela introdução do fator “n”, pode ser escrita como:

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right)\right], \quad (\text{III.1.7.2.3})$$

sendo,

$$i_0 = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_B}{kT}\right), \quad (\text{III.1.7.2.4})$$

A determinação da altura de barreira Schottky e do fator de idealidade pode ser realizada através da linearização da equação III.1.7.2.3. Submetendo a equação acima a um tratamento adequado obtém-se:

$$\ln \left[ \frac{i}{1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right)} \right] = \ln(i_0) + \frac{eV}{nkT} \quad (\text{III.1.7.2.5})$$

O cálculo do parâmetro angular “a” permite a determinação de “n” pela relação:

$$n = \frac{e}{akT}, \quad (\text{III.1.7.2.6})$$

e do parâmetro linear “b” a altura de barreira Schottky pela relação:

$$\phi_b = \frac{kT}{e} [\ln(A^{**} \cdot T^2) - b]. \quad (\text{III.1.7.2.7})$$

### III.1.7.3 – Curvas Mott-Schottky ( $C^2 \times V$ )

As curvas Mott-Schottky são muito utilizadas para caracterização energética de interfaces semicondutor/solução [46]. No entanto, a técnica  $C^2 \times V$  pode ser direcionada para o estudo de interfaces metal/semicondutor, onde a energia de banda plana do semicondutor,  $E_{BP}$ , (energia necessária para emparelhar as bandas de valência e de condução do semicondutor na sua superfície), somada ao valor de  $\xi$  (diferença de energia entre a banda de condução e o nível de Fermi do semicondutor), possibilita determinar a altura de barreira Schottky. A Figura III.1.7.3.1 apresenta diagrama de energia representativo para um contato metal/semicondutor.

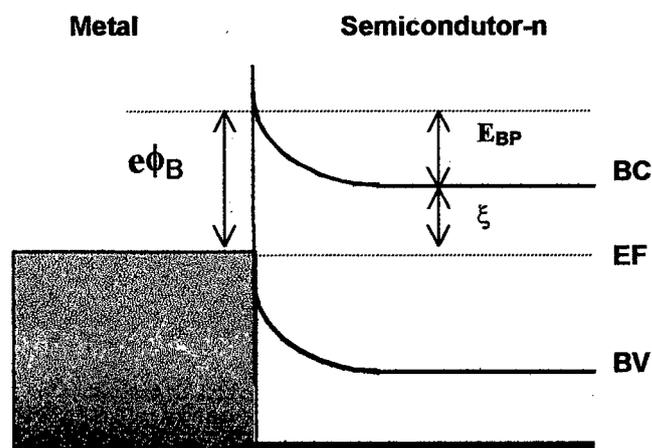


Figura III.1.7.3.1 – Representação das energias envolvidas na determinação da altura de barreira Schottky via  $C \times E$ .

Através do diagrama apresentado acima é possível representar a altura de barreira Schottky em função da energia de banda plana,  $E_{BP}$ , e a diferença entre a energia da banda de condução e o nível de Fermi,  $\xi$ , ou seja:

$$e\phi_B = E_{BP} + \xi, \quad (\text{III.1.7.3.1})$$

sendo  $E_{BP}$  determinado pela técnica  $C^{-2} \times V$ .

Uma linearização simples da equação II.2.1.6 mostra que, a partir de uma reta do tipo  $C^{-2} \times V$ , é possível extrair o valor  $V$  em que  $\frac{1}{C^2} = 0$  conhecendo-se o valor de  $\xi$ .

Desta forma, a partir da linearização, obtém-se a expressão:

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{\phi_B}{2\varepsilon_0 A^2 e N_D} - \frac{\xi}{2\varepsilon_0 A^2 e^2 N_D} \right) \pm \frac{V}{2\varepsilon_0 A^2 e N_D}, \quad (\text{III.1.7.3.2})$$

que na condição  $\frac{1}{C^2} = 0$  resulta em

$$\phi_b = \frac{\xi}{e} \pm V, \quad (\text{III.1.7.3.3})$$

permitindo a determinação de  $\phi_b$  quando conhecido  $\xi$  e  $V$ .

## III.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a preparação dos substratos de silício utilizados como eletrodos e das soluções eletrolíticas utilizadas nas eletrodeposições dos filmes de níquel.

### III.2.1 - Substrato

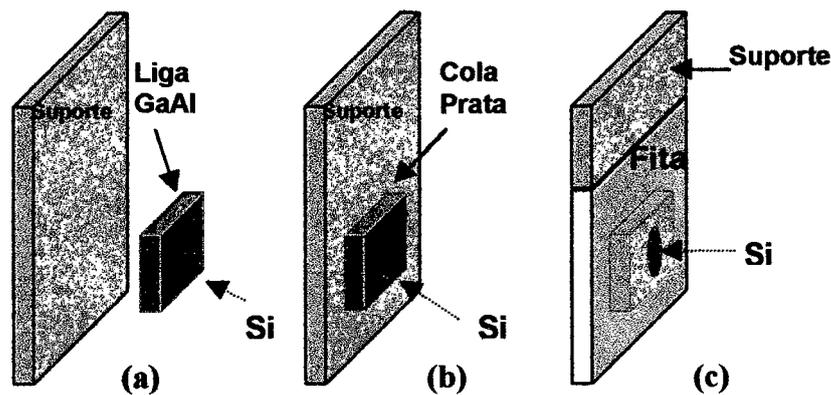
Os substratos utilizados nos sistemas de eletrodeposição devem ser de natureza condutora ou semicondutora. Suas propriedades de condução eletrônica são

importantes, uma vez que tais substratos participam de processos que envolvem transferência de carga elétrica. Neste trabalho foram utilizados como substratos lâminas de Si (100) tipo-n, monocristalino e de resistividade elétrica entre 0,55 e 1,10  $\Omega\text{cm}$ , adquiridas comercialmente na forma de lâminas circulares de diâmetro igual a 10 cm e espessura de 0.5 mm. Para formar os eletrodos as lâminas foram cortadas em pequenas amostras com 1  $\text{cm}^2$  de área.

Os substratos de Si são fixados cuidadosamente com cola prata (cola condutora) sobre suportes de aço inoxidável, com aproximadamente 10 cm de comprimento e 2 cm de largura, para facilitar o manuseio experimental. Para garantir o contato ôhmico entre o Si e o suporte, duas etapas experimentais são necessárias, a saber:

- i) eliminação do óxido natural de silício da superfície das lâminas pela imersão em uma solução diluída de HF (1:10);
- ii) pintar as “costas” do Si com uma liga de gálio e alumínio (GaAl) a fim de garantir o contato ôhmico entre o semiconductor e o suporte metálico.

O conjunto silício/suporte metálico é finalmente revestido por uma fita adesiva (dupla face). Este procedimento permite que o suporte seja isolado do sistema eletroquímico e que seja definido a região onde ocorrerá a eletrodeposição na superfície de Si. Neste trabalho as dimensões das áreas de deposição escolhidas foram de 0,48  $\text{cm}^2$  e 0,28  $\text{cm}^2$ . A Figura III.2.1.1 mostra a seqüência da preparação do eletrodo de trabalho. Resta ressaltar que, antes de ser realizada qualquer experiência eletroquímica ( curvas voltamétricas ou eletrodeposições), a estrutura suporte/silício é mergulhada em uma solução diluída de HF ( 5%), para a remoção final de óxidos, e rapidamente inserida no eletrólito.



**Figura III.2.1.1 - Amostra de Si com GaAl nas costas, pronta para ser fixada em um suporte de aço inoxidável (a), Si fixado com cola à base de prata no suporte de aço (b) e isolamento do eletrodo e definição da área de Si que sofrerá eletrodeposição pelo revestimento com uma fita adesiva dupla face (c).**

### III.2.2 - Solução Eletrolítica

Na eletrodeposição, as soluções eletrolíticas desempenham um papel fundamental, servindo como fonte de espécies redutoras. A escolha da solução é feita de tal maneira que a mesma apresente uma boa estabilidade e proporcione a formação de depósitos com propriedades desejadas. Em geral, são escolhidos compostos iônicos como solutos, por dissociarem-se facilmente em água.

A determinação do eletrólito de deposição adequado costuma ser uma tarefa muito difícil, requerendo na maioria das vezes conhecimentos empíricos, pois não deixa de ser um processo de tentativas e erros. As variáveis envolvidas são muitas, sendo, ao longo do desenvolvimento de um eletrólito, testadas diferentes fontes de espécies redutoras (sulfatos, cloretos, sulfamatos, etc...), sendo adicionadas substâncias para controle de condutividade (eletrólito de suporte), controle do pH e manipulação da estabilidade da solução e das propriedades dos depósitos (por exemplo, agentes complexantes, surfactantes, etc...).

Neste trabalho, foram testadas soluções contendo  $\text{NiSO}_4$ , como fonte de íons, o composto  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como eletrólito suporte, e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como aditivo. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se como solvente  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada com resistividade elétrica  $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ , assim como reagentes químicos da marca Merck com alto grau de pureza.

O composto  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio) foi adicionado à solução eletrolítica com o objetivo de melhorar a condutividade elétrica do sistema [10,17]. Por sua vez, o composto  $\text{H}_3\text{BO}_3$  foi adicionado por mostrar-se eficiente na produção de filmes de granulometria regular e aspecto metálico [47-49].

O estudo dos eletrólitos foi realizado variando-se as concentrações relativas dos compostos citados acima, sendo que o pH permaneceu entre 4,5 e 5,0. As soluções estudadas estão listadas na tabela III.2.2.

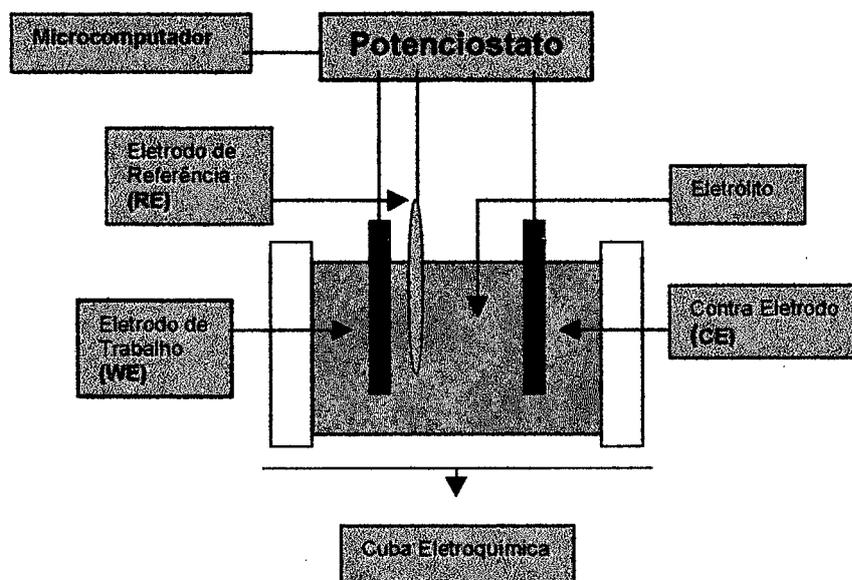
Solução	$\text{NiSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
01	0,1M		
02	0.1M	0.5M	
03	0.1M		0.5M
04	0.1M	0.5M	0.5M
05	1.0M	1.0M	0.5M

Tabela III.2.2 – Soluções utilizadas como eletrólitos para a eletrodeposição de Ni sobre substrato de Si.

### III.2.3 - Sistema de Eletrodeposição

Após terem sido cumpridas as etapas de preparo dos substratos e dos eletrólitos, a etapa seguinte é a montagem experimental do sistema eletroquímico. Deste arranjo, poderão ser realizados tanto os estudos do comportamento das soluções, quanto a eletrodeposição dos filmes finos de Ni. As experiências foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica construída a partir de um tubo de acrílico, com um volume interno de aproximadamente 250ml. Três eletrodos foram utilizados nessa configuração experimental, sendo o eletrodo de trabalho de Si, o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e uma lâmina de platina como contra eletrodo.

A célula eletroquímica foi conectada externamente a um potenciostato analógico (EG&G Princeton Applied Research, Model 362), o qual permitiu a aquisição de dados via computador. Na Figura III.2.3.1 é mostrado esquematicamente o arranjo experimental utilizado.



**Figura.III.2.3.1 - Representação esquemática do aparato experimental total. Sistema eletroquímico e periféricos.**

## CAPÍTULO IV

### Apresentação dos Resultados

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos a partir da utilização de diferentes banhos eletroquímicos na eletrodeposição de níquel sobre silício, e da caracterização por diferentes técnicas das camadas depositadas.

Os resultados serão apresentados segundo uma divisão por seções estabelecida pelas técnicas experimentais empregadas e discutidos no próximo capítulo.

#### **IV.1 - Voltametria**

A voltametria foi aplicada no estudo dos sistemas eletroquímicos (eletrólitos e eletrodo de trabalho) utilizados na deposição de níquel e para a obtenção dos potenciais favoráveis à reação de redução das espécies de interesse. Os voltamogramas foram realizados em soluções diferentes contendo como fonte de íons metálicos  $\text{NiSO}_4$  e como aditivos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , sendo que todos os potenciais elétricos foram medidos tomando-se como referência o eletrodo padrão de calomelano saturado (SCE). O pH encontrado para todas as soluções estudadas apresentaram valores entre 4,5 e 5,0, característicos de soluções não muito ácidas.

A Figura IV.1.1 apresenta os voltamogramas típicos obtidos para as diferentes soluções estudadas. Em todas as curvas constata-se o disparo da corrente catódica a partir de potenciais mais negativos que  $-900$  mV, correspondente ao início da reação de redução dos íons de Ni ( $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$ ). Para potenciais mais negativos que  $-1250$  mV, com exceção dos voltamogramas (a) e (c), observa-se um segundo disparo devido à reação de formação de gás hidrogênio (evolução de hidrogênio).

A adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  faz com que o disparo da corrente de redução seja bem abrupto, conforme pode ser observado na curva (b) da Figura IV.1.1. Este reagente, modificando a condutividade elétrica do banho de deposição, influencia diretamente na taxa de reação na interface eletrodo/eletrólito. A atuação do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito de suporte é fortemente evidenciado nas curvas (b), (d) e (e), quando comparadas com a curva (a) e (c). Neste caso, curva (a) e (c), constata-se um aumento gradual (em módulo)

da corrente elétrica, compatível com uma distribuição de potencial formada próxima à superfície e ao longo da solução [79].

Com taxas de varredura de potencial relativamente baixas,  $2 \text{ mVs}^{-1}$ , os voltamogramas não apresentam correntes anódicas, conforme curvas (a), (b) da Figura IV.1.2. Tal comportamento é devido à deposição de um filme de níquel sobre substrato de silício, que estabelece uma junção do tipo Níquel/Silício-n de características retificadoras, devido à formação de barreira Schottky [52,53] (ver seção II.2). Para os voltamogramas obtidos com taxa de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , verifica-se a presença de um pequeno pico de corrente anódica devido, provavelmente, a remoção de espécies hidrogenadas incorporadas ao depósito [13].

Na Figura IV.1.2 também é apresentada uma comparação entre sucessivas varreduras realizadas em soluções contendo (a)  $0,1\text{M NiSO}_4$ , (b)  $0,1\text{M NiSO}_4 + 0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  e (c)  $0,1\text{M NiSO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3$ . Observa-se nos voltamogramas de segunda varredura a ausência de um laço de nucleação. Tal comportamento é esperado, uma vez que a nucleação das espécies de níquel no substrato de silício ocorre durante a primeira varredura, não sendo necessário dispor de energia extra para dar continuidade ao crescimento do filme metálico formado anteriormente.

Para concluir esta seção resta ressaltar que, os voltamogramas apresentados nas Figuras IV.1.1 e IV.1.2 são fundamentais para a determinação dos potenciais de deposição dos filmes de níquel. Por exemplo, extrai-se das curvas que potenciais acima de  $-900\text{mV}$  são adequados para que a reação  $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$  ocorra.

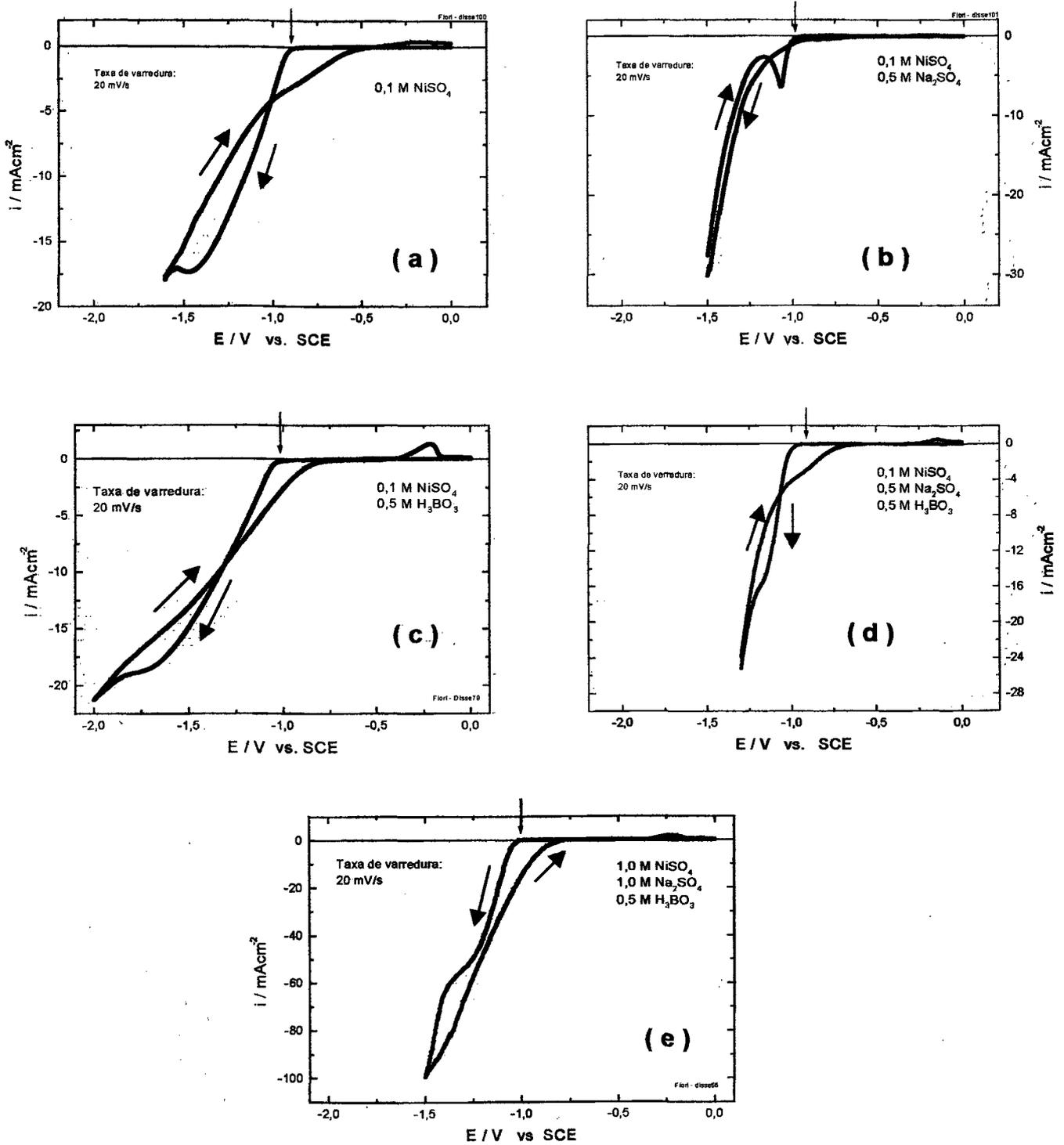


Figura IV.1.1 - Voltamogramas obtidos a partir das diferentes solução utilizadas. (a) 0,1M NiSO<sub>4</sub>. (b) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , (c) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> , (d) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e (e) 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

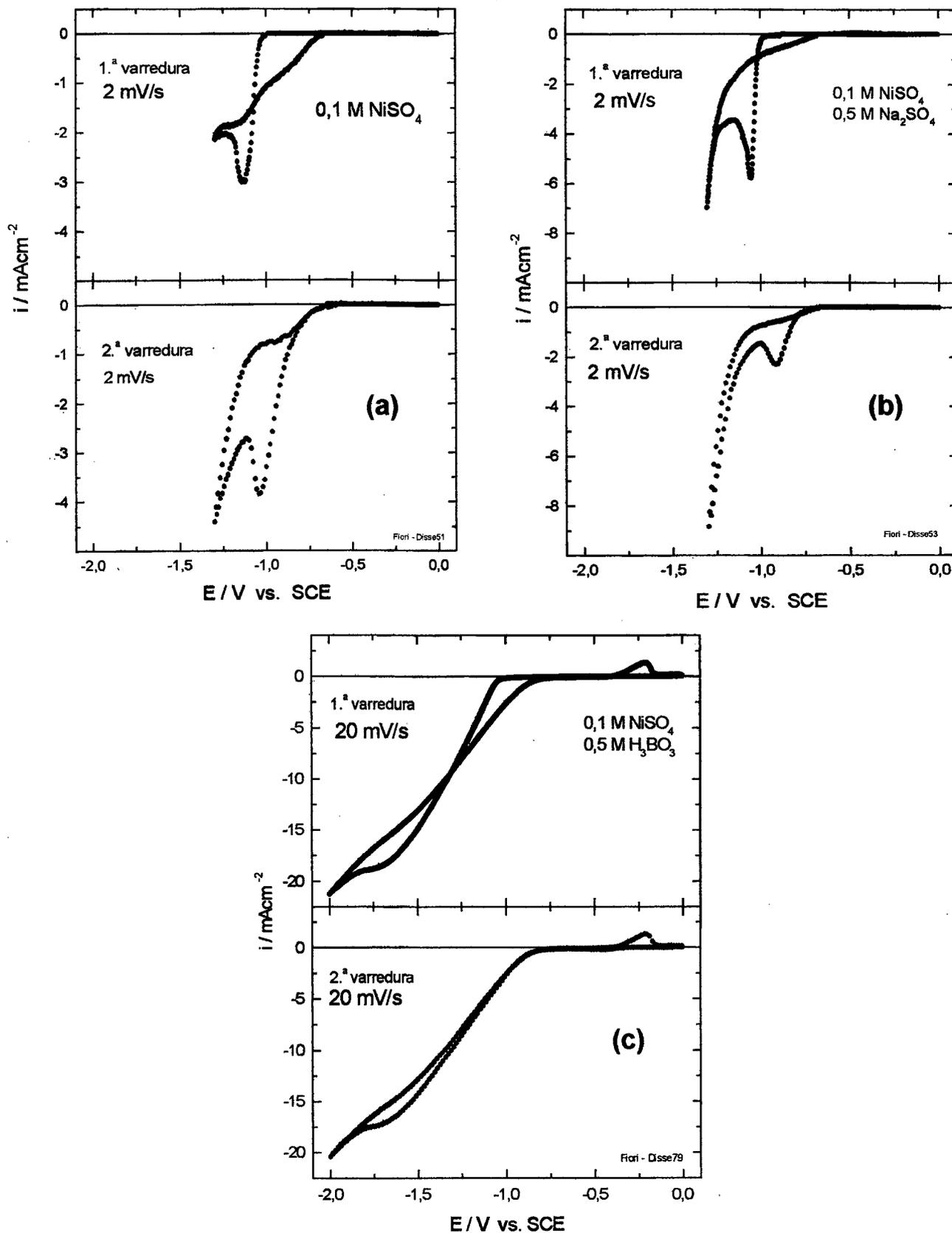


Figura IV.1.2 – Voltamogramas obtidos para duas varreduras sucessivas de potencial (primeira e segunda) para as soluções contendo: (a)  $0,1 \text{ M NiSO}_4$ , (b)  $0,1 \text{ M NiSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  e (c)  $0,1 \text{ M NiSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ .

## IV.2 – Transientes de Corrente ( $i_{xt}$ )

Neste trabalho foi utilizada a eletrodeposição potencioestática para a produção dos filmes de níquel sobre silício. Neste modo de deposição é mantido um potencial constante entre WE e RE e medida a corrente entre WE e CE (ver seção II.1.3). Desta forma, serão apresentados os transientes de corrente (corrente versus tempo) obtidos durante as deposições realizadas com as diferentes soluções, variando-se os potenciais e o tempo de aplicação do mesmo.

Na Figura IV.2.1 são apresentados os transientes obtidos para a solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub>, para valores de potencial de deposição de -950 mV, -1000 mV, -1100 mV e -1200 mV.

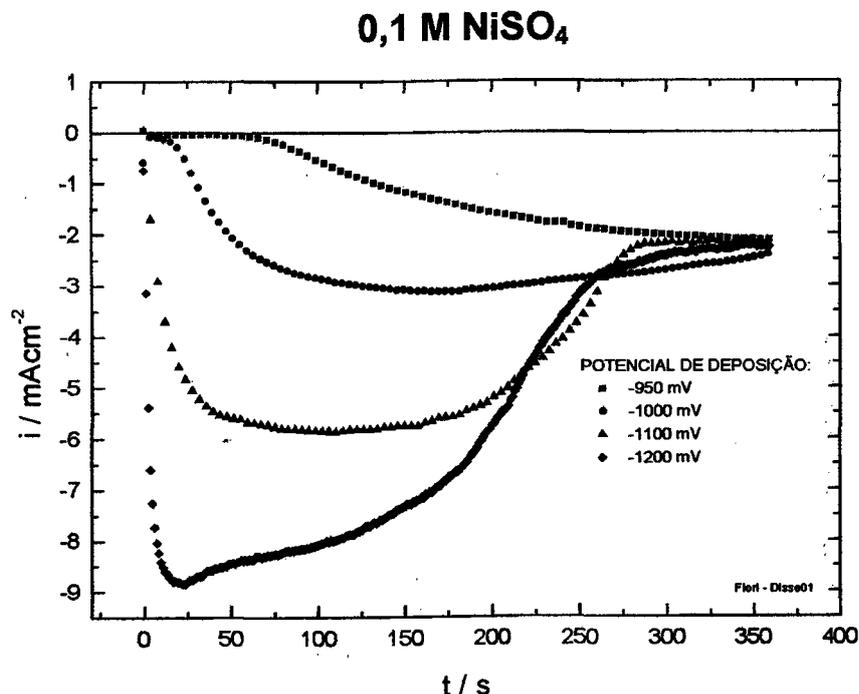


Figura IV.2.1 – Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub>, para diferentes potenciais de deposição.

Os transientes obtidos para os potenciais de deposição de -950 mV e -1000 mV apresentam um intervalo de tempo inicial no qual a corrente é praticamente nula. Tal intervalo, conhecido como tempo de incubação, decresce com o aumento, em módulo, do potencial. O tempo de incubação está associado ao tempo necessário para a formação de núcleos de Ni na superfície de Si, os quais crescem para formar o depósito.

Tempos de incubação são freqüentemente observados em processos de cristalização que ocorrem a partir de fases líquidas [87] ou amorfas [88].

Os transientes da Figura IV.2.1 apresentam platôs de máximo de corrente largos e dependentes do potencial. O aumento do potencial, em módulo, favorece a corrente de redução na região dos platôs. No entanto, para tempos superiores a 300s, o sistema evolui para um estado estacionário em que correntes de deposição de cerca de  $2,5 \text{ mAcm}^{-2}$  são medidas independente do potencial utilizado.

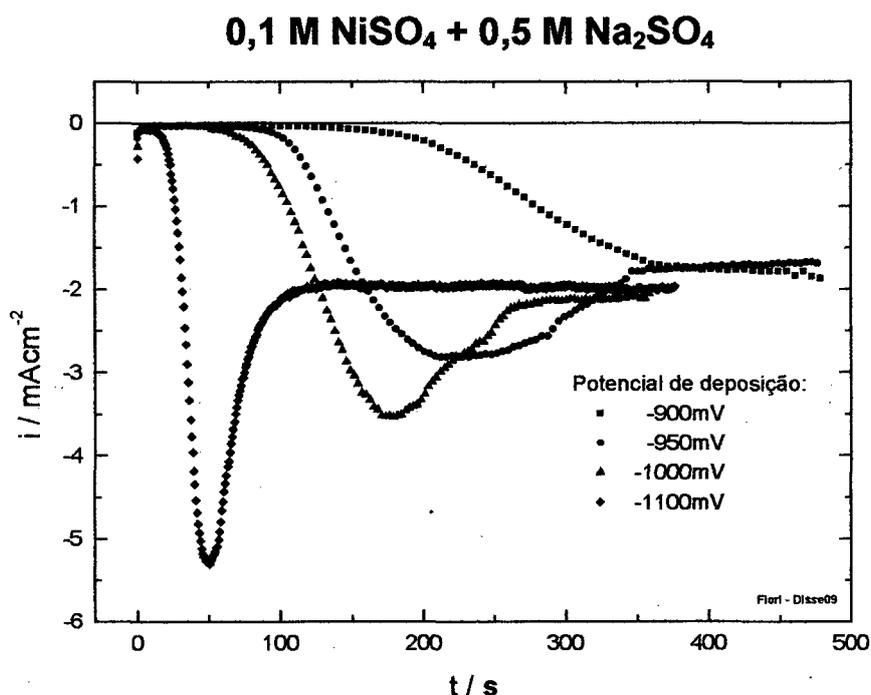


Figura IV.2.2 – Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para diferentes valores de potencial de deposição.

A adição de 0,5M de sulfato de sódio leva a um comportamento diferenciado para os transientes de corrente conforme mostrado na Figura IV.2.2. Apesar de serem observados tempos de incubação, a largura dos platôs é fortemente reduzida pelo aumento em módulo do potencial de deposição. Tal comportamento pode ser associado ao aumento de condutividade elétrica da solução, promovido pela adição do eletrólito de suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o qual favorece a transferência de carga na superfície do eletrodo [79], conduzindo o sistema de forma mais rápida ao regime estacionário.

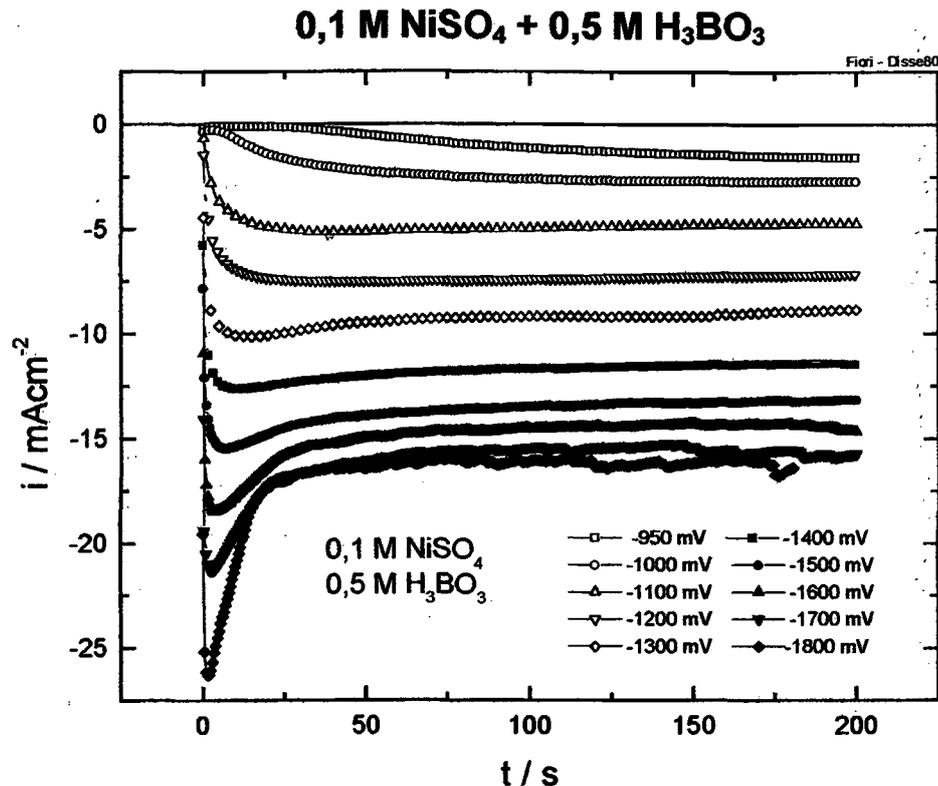
Deve-se ressaltar que os tempos de incubação apresentados por estes transientes estão de acordo com o comportamento observado no voltamograma da Figura IV.1.2 (b), onde uma análise simples mostra que para os potenciais utilizados são

esperadas baixas correntes de redução e portanto baixas taxas de formação de núcleos na superfície do substrato de silício.

Por outro lado, a presença de ácido bórico nas soluções faz com que o sistema estabeleça regimes estacionários cujos valores de correntes depende do potencial de deposição em um longo intervalo. A Figura IV.2.3 apresenta transientes obtidos a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, com diferentes valores de potencial. Os resultados obtidos evidenciam um comportamento diferenciado das demais soluções, ou seja, as curvas apresentam picos mais estreitos e a necessidade de potenciais mais elevados para a formação dos mesmos. Além desta evidência, os transientes mostram claramente que o sistema evolui para regimes estacionários com diferentes valores de corrente, dependentes do potencial de deposição. Uma análise do voltamograma apresentado na Figura IV.1.2 (c) mostra que para potenciais até -1700 mV são esperados diferentes valores para a corrente de deposição, enquanto que, a partir deste valor a corrente não deve ser mais influenciada pelo potencial de deposição devido ao estabelecimento do regime.

Os resultados da Figura IV.2.3 concordam com a interpretação apresentada acima do voltamograma. Claramente a corrente depende do potencial no intervalo entre -950 mV e -1700 mV.

Uma característica bastante marcante nos transientes obtidos a partir de -1600 mV é a flutuação na curva em função do tempo de deposição. Este processo é característico do desprendimento de parte do depósito ou de bolhas de gás hidrogênio da superfície do substrato. Estes processos afetam diretamente a área eletroativa da superfície de reação provocando variações nos valores de corrente medidos.



**Figura IV.2.3 - Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para diferentes valores de potencial de deposição.**

A Figura IV.2.4 apresenta transientes obtidos a partir das soluções contendo (a) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e (b) 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para diferentes valores de potencial. Tais transientes apresentam aspectos semelhantes aos observados na Figura IV.2.3, sendo os valores de corrente mais elevados para as curvas correspondentes à solução contendo maior concentração de sulfato de níquel (Figura IV.2.4.b). É importante ressaltar que o comportamento apresentado por estas curvas está de acordo os voltamogramas correspondentes para estas soluções (Figura IV.1.1.d e IV.1.1.e).

Na Figura IV.2.5.a são apresentados transientes obtidos para um potencial de -1000 mV e diferentes concentrações de sulfato de Ni. O aumento da corrente está associado ao aumento da concentração de Ni, que leva o sistema para taxas de redução maiores e, conseqüentemente, taxas de deposição dependentes da concentração do metal. O cálculo da espessura através da equação III.1.2.1 demonstra uma dependência linear desta com a concentração de sulfato de níquel na solução, conforme mostrado na Figura IV.2.5.b.

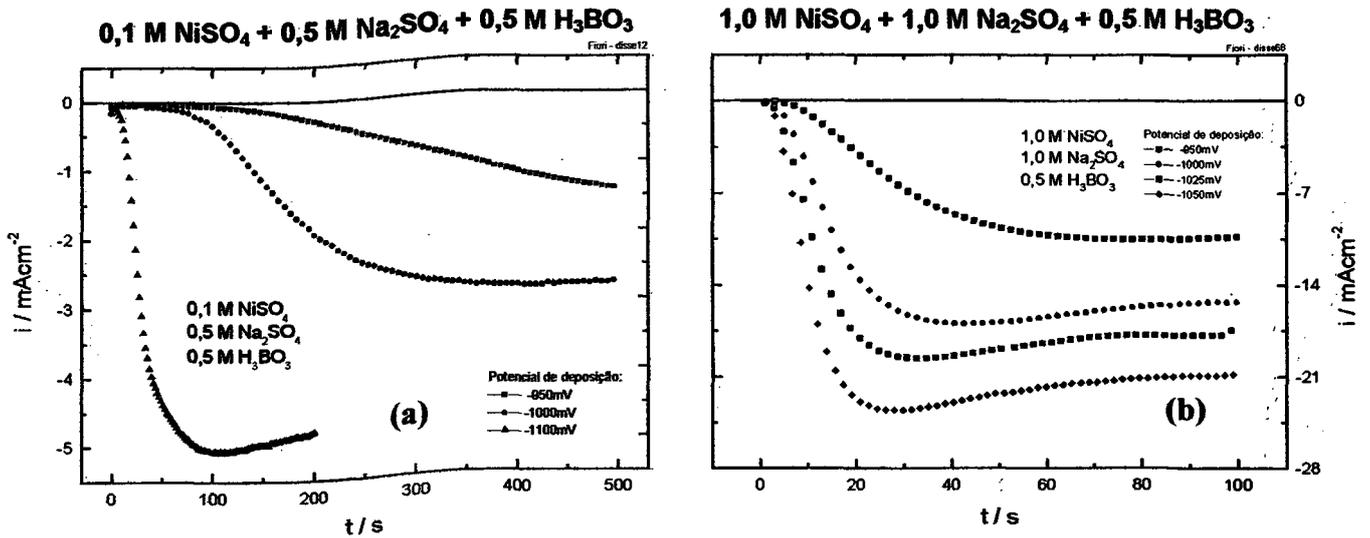


Figura IV.2.4 – Transientes de corrente obtidos a partir das soluções contendo: (a)  $0,1 \text{ M NiSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  e (b)  $1,0 \text{ M NiSO}_4 + 1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ , para diferentes valores de potencial de deposição.

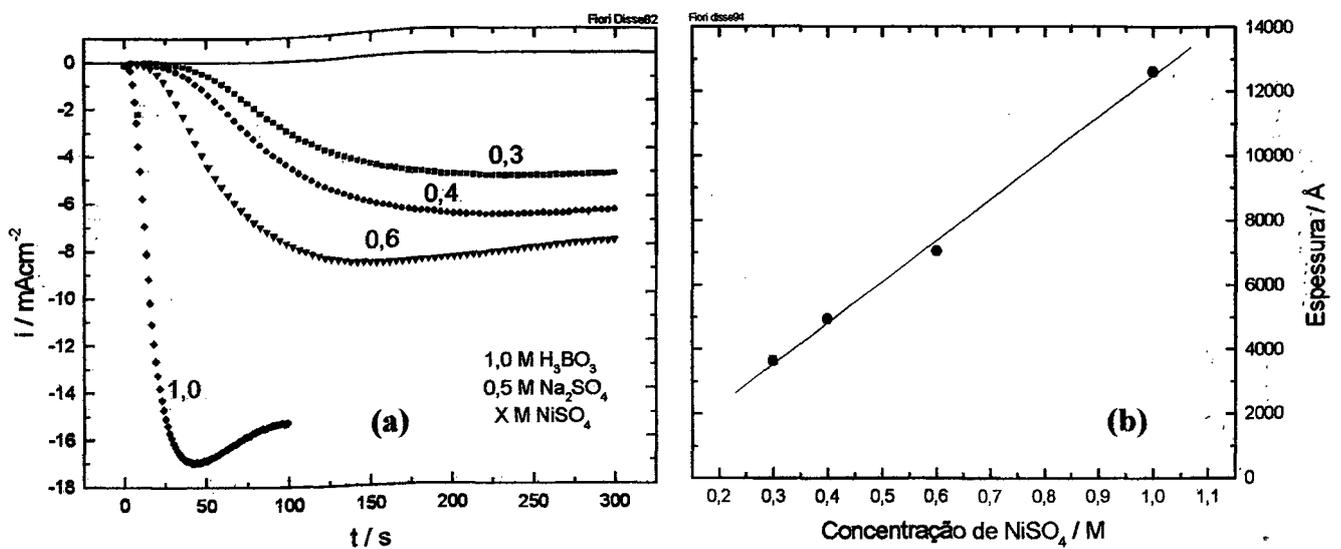


Figura IV.2.5 – (a) Transientes obtidos a partir de soluções contendo  $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  e diferentes concentrações de  $\text{NiSO}_4$  tendo como potencial de deposição  $-1000 \text{ mV}$  e (b) espessura correspondente para os depósitos com tempo de deposição igual  $100 \text{ s}$ .

O conhecimento da dependência da espessura do depósito em função da concentração de Ni permite estabelecer a concentração de Ni como um parâmetro para o controle da taxa de crescimento dos filmes para potencial fixo.

### IV.2.1 – Cálculo do Coeficiente de Difusão via Transiente de Corrente.

Uma informação importante pode ser extraída dos transientes de corrente a respeito do transporte das espécies de níquel na solução eletrolítica. A partir da linearização da equação de Cottrell (equação II.1.5.1.6) para transientes em regime estacionário difusivo é possível determinar o coeficiente de difusão das espécies de Ni. Da linearização obtém-se a expressão:

$$i = \left( \frac{nFC_{\infty}D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \cdot t^{-1/2}, \quad (\text{IV.2.1.1})$$

cujo coeficiente angular "b", extraído pelo ajuste das curvas experimentais, permite o cálculo do coeficiente de difusão "D" pela equação:

$$D = \pi \cdot \left( \frac{b}{nFC_{\infty}} \right)^2 \quad (\text{IV.2.1.2})$$

Com a utilização do método descrito acima e os resultados apresentados nas Figuras IV.2.1 e IV.2.3, obtém-se os valores de  $6,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  e  $1,85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-2}$  para as soluções contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> e 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, respectivamente. A Figura IV.2.1.1 apresenta a linearização dos transientes.

Constata-se que os coeficientes apresentam a mesma ordem de grandeza, não evidenciando uma influência do aditivo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> no transporte das espécies de níquel ao longo da solução. Estes valores concordam em ordem de grandeza com valores encontrados para o Ni em meios eletrolíticos em trabalhos encontrados na literatura [79].

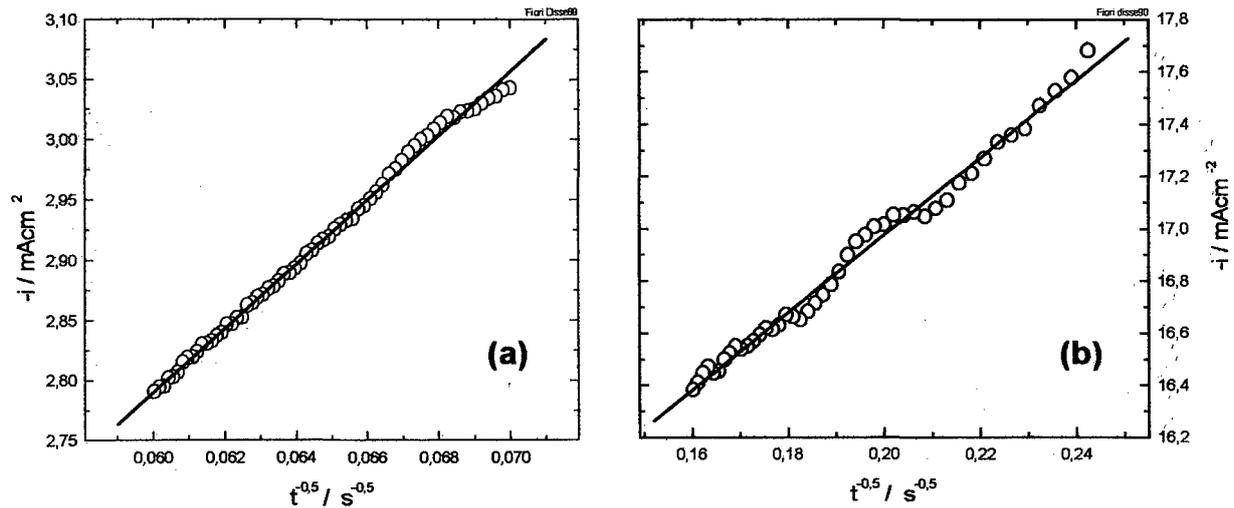


Figura IV.2.1.1 – Gráfico de Cottrell: (a) solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub>,  $D = 6,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e (b) solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $D = 1,85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### IV.2.2 – Taxa de Deposição calculada via transientes de corrente

Através das curvas de transientes de corrente pode-se também determinar valores de espessura para diferentes tempos de deposição. Este tratamento permite que seja calculada a taxa de crescimento do depósito, estabelecendo dessa forma mais um parâmetro de controle de espessura do filme de níquel. A Figura IV.2.2.1.a apresenta três transientes obtidos a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> com potencial -1000 mV e diferentes tempos de deposição.

Assumindo eficiência de 100 % no processo de deposição de Ni e realizando a integração desses transientes, determina-se através da equação III.1.2.1 a espessura do depósito. A Figura IV.2.2.1.b apresenta a espessura correspondente do depósito em função do tempo de deposição, sendo determinada uma taxa de 42 Ås<sup>-1</sup>.

Uma observação importante pode ser obtida através da Figura IV.2.2.1. As curvas mostram a reprodutibilidade do processo de eletrodeposição, uma vez que os transientes coincidem tanto quantitativamente quanto qualitativamente para potenciais idênticos.

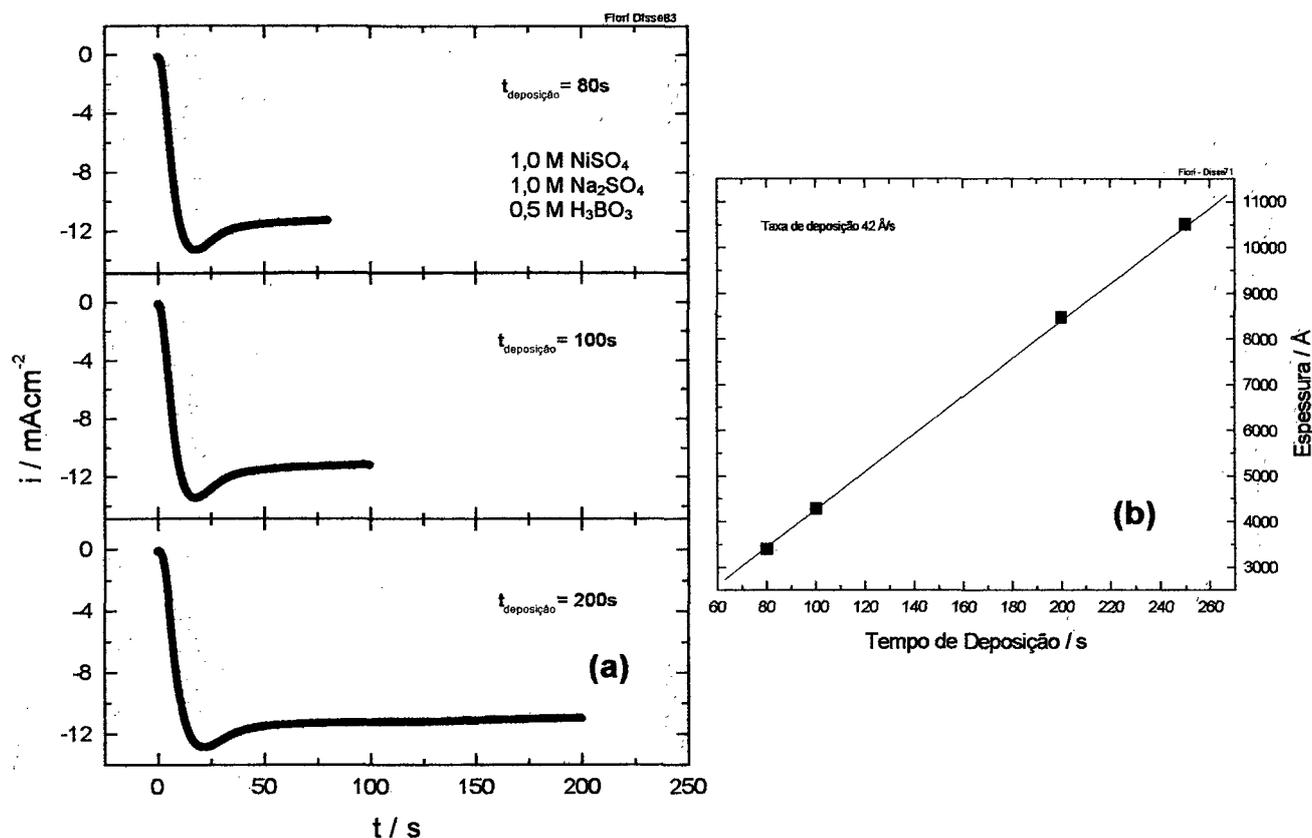
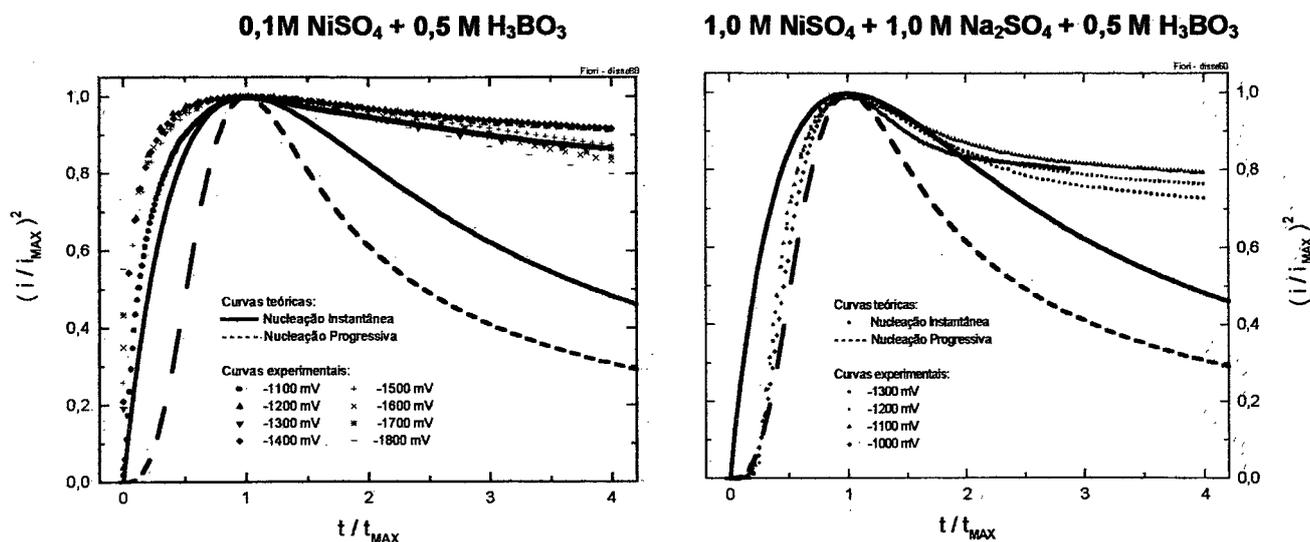


Figura IV.2.2.1 – (a) Transientes de corrente obtidos a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para diferentes valores de tempo de deposição e (b) espessura correspondente do depósito de Ni em função do tempo de deposição obtida via transientes de corrente.

### IV.2.3 - Nucleação

Os transientes de corrente podem ser tratados matematicamente para se obter informações a respeito do processo de nucleação do depósito. O tratamento mais usual é aplicar o modelo de crescimento bidimensional controlado por difusão proposto por Scharifker e Hills em 1983 [49] em transientes de corrente duplamente normalizados.

A seguir são apresentados na Figura IV.2.3.1 os transientes, apresentados nas Figuras IV.2.3 e IV.2.5.a, duplamente normalizados obtidos para diferentes valores de potencial de deposição e a partir das soluções contendo (a) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e (b) 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e as curvas teóricas obtidas pelo modelo de Scharifker e Hills.



**Figura IV.2.3.1 – Transientes duplamente normalizados obtidos a partir da solução contendo (a) 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e (b) 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para diferentes valores de potencial de deposição. As curvas contínuas correspondem as expressões analíticas do modelo de Scharifker e Hills.**

Observa-se que as curvas experimentais não se ajustam perfeitamente com o modelo proposto por Scharifker e Hills. No entanto, os transientes apresentados na Figura IV.2.3.1.a se aproximam, nos instantes iniciais, de um processo de nucleação instantâneo, enquanto que, os apresentados na Figura IV.2.3.1.b de um processo progressivo.

### **IV.3 – Caracterização dos Filmes de Níquel**

Esta seção apresenta a etapa de caracterização dos filmes de níquel eletrodepositados sobre silício, mostrando através de subseções os resultados obtidos.

#### **IV.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

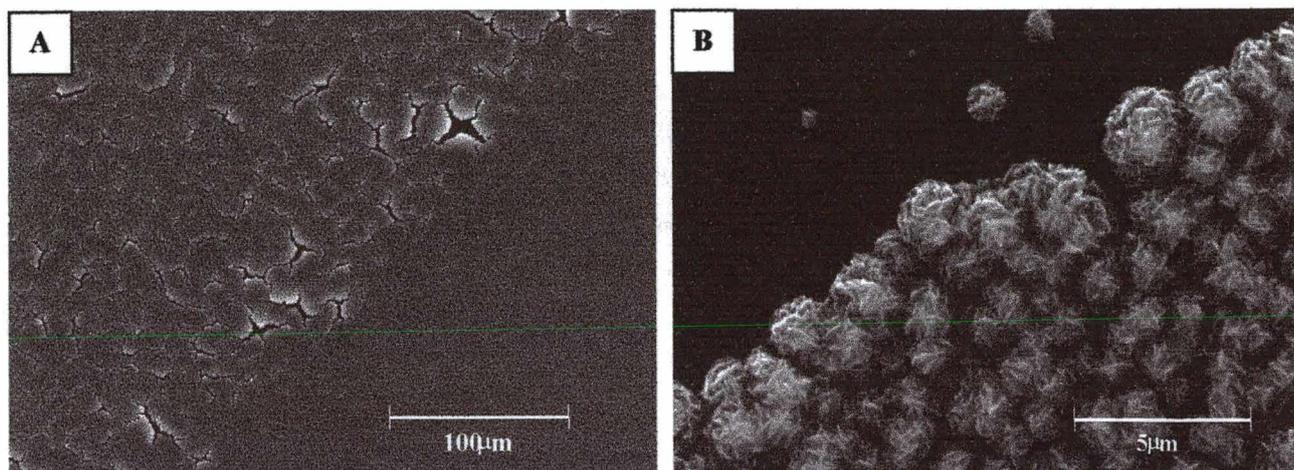
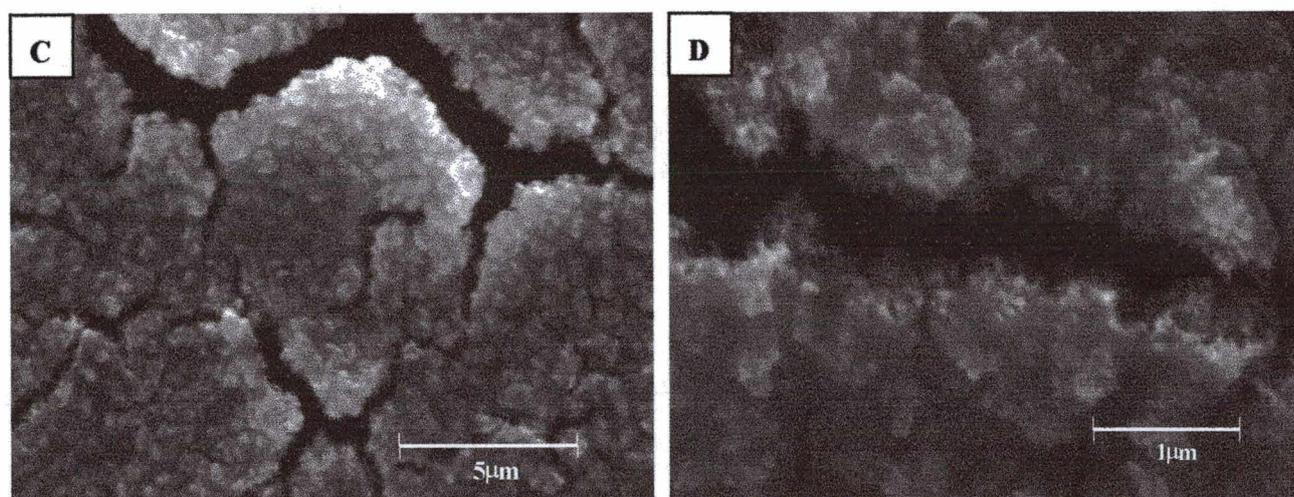
Esta técnica foi empregada com o objetivo de analisar a morfologia e topografia dos filmes de níquel depositados sobre o substrato de silício.

Foram obtidas micrografias com magnificações de 1000, 5000 e 20000 vezes. Estas magnificações possibilitam o estudo de defeitos macroscópicos, granulometria e uniformidade dos filmes eletrodepositados.

A Figura IV.3.1.1 apresenta as micrografias dos filmes de níquel obtidos a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub>, para um potencial de -1000 mV e tempo de deposição de 360s. Constata-se na micrografia (a) que é possível depositar filmes uniformes com essa solução. No entanto, fissuras, originárias da relaxação do filme, possivelmente devido às tensões internas geradas durante a sua deposição são visíveis em boa parte da amostra. Na literatura constata-se que revestimentos de níquel eletrodepositados através do banho de Watts apresentam tensões internas superiores aos valores obtidos em amostras volumétricas [84].

A micrografia (b) apresenta aspectos relacionados com a granulometria do depósito obtido por esta solução. Através da análise do filme num local próximo a um defeito macroscópico, constata-se que o depósito é rugoso e formado por uma distribuição uniforme de grãos esféricos com ressaltos agudos. Tal granulometria é favorável ao espalhamento da luz refletida na superfície, explicando o aspecto escuro observado nos filmes. Grãos com formato muito semelhante foram obtidos a partir de soluções contendo 2 M NiCl<sub>2</sub> em substrato de carbono vítreo [06].

As micrografias mostradas nas Figuras IV.3.1.1 (c) e (d) foram obtidas em filmes de níquel eletrodepositados a partir da solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com potencial de -1000 mV e tempo de deposição de 360 s. A micrografia (c) apresenta detalhes das fissuras ocasionadas durante o crescimento do depósito e a micrografia (d) mostra de forma clara que a adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conduz à um depósito de granulometria indefinida, com a técnica de caracterização utilizada. Macroscopicamente, tais filmes apresentam um aspecto escuro, dependente do valor do potencial de deposição utilizado.

**0,1 M NiSO<sub>4</sub>****0,1 M NiSO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Figura IV.3.1.1 – Micrografias de filmes eletrodepositados com  $E = -1000$  mV e  $t = 360$ s. Diferentes aumentos para filmes produzidos a partir das soluções contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> [ (a) e (b) ] e 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [ (c) e (d) ].**

As micrografias apresentadas na Figura IV.3.1.2 mostram a influência do aditivo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ácido bórico) no crescimento do filme de níquel a partir de soluções contendo ou não sulfato de sódio, para um potencial de  $-1000$ mV e tempo de deposição de 360s.

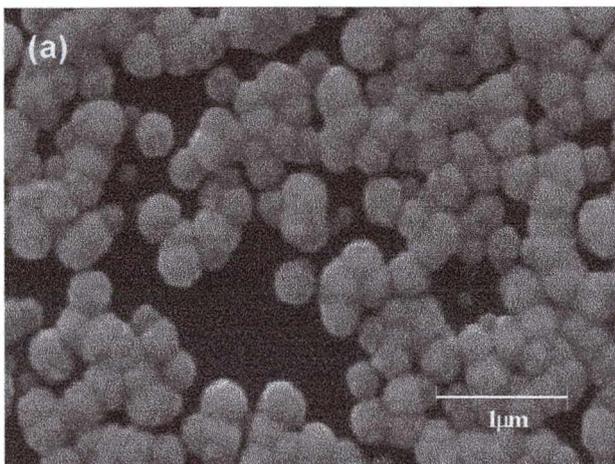
Em ambos os casos, observa-se a formação de grãos regulares de Ni e que, mesmo para um tempo de deposição prolongado, não ocorreu o completo recobrimento da superfície de silício. Constatase também, comparando-se estas micrografias com as da Figura IV.3.1.1, uma redução de um fator igual a 5 no diâmetro dos grãos formados na presença de ácido bórico.

Na Figura IV.3.1.3 são mostradas micrografias de depósitos obtidos a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, sob potencial de

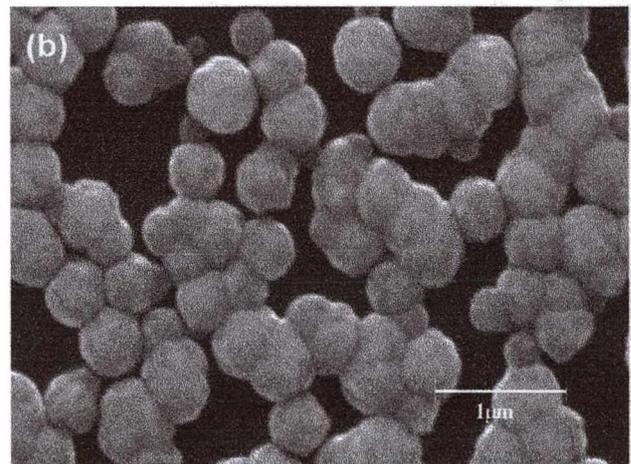
-1000mV e tempo de deposição de 360s. Para pequenas magnificações, micrografia (a), observa-se um depósito uniforme e compacto. Para grandes magnificações, micrografia (b), constata-se próximo ao defeito macroscópico que aparece na micrografia (a) que a uniformidade do depósito ocorre a nível de pequenas escalas e que o filme é constituído de grãos de tamanho regular com forma esférica.

Desta forma, a utilização de uma solução com alta concentração de espécies metálicas proporcionou a produção de um depósito uniforme e altamente compacto.

**0,1 M NiSO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**

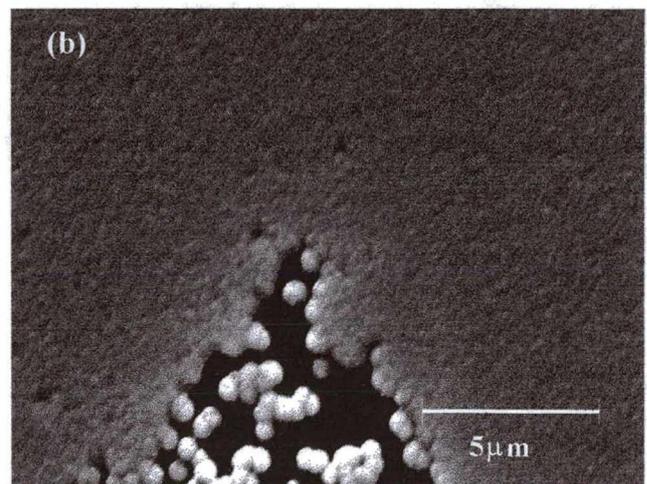
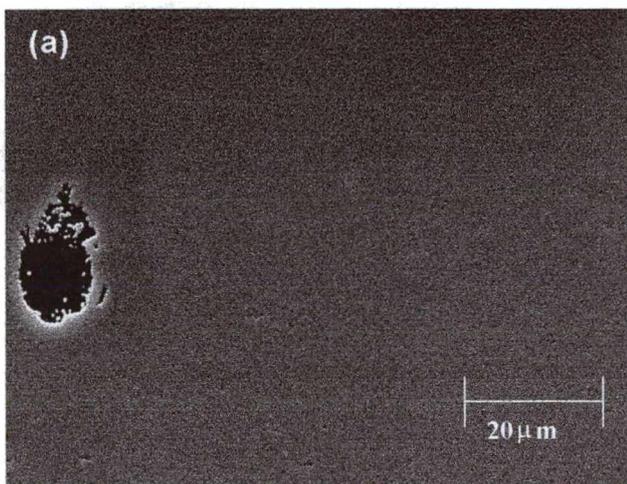


**0,1 M NiSO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**



**Figura IV.3.1.2 – Micrografias SEM de filmes obtidos com soluções contendo: (a) 0.1M NiSO<sub>4</sub> + 0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e (b) 0.1M NiSO<sub>4</sub> + 0.5M NiSO<sub>4</sub> + 0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, eletrodepositados com E = -1000mV e t = 360s.**

**1,0 M NiSO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 1,0 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**



**Figura IV.3.1.3 – Micrografias MEV de filmes obtidos a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> eletrodepositados com E = -1000mV e t = 360s.**

As micrografias também revelaram que durante o processo de eletrodeposição esteve presente a reação de redução de íons de hidrogênio. A consequência desta reação é a formação de bolhas de gás na superfície do filme ocasionando falhas características nos depósitos. Para tempos de deposição prolongados, o crescimento da bolha de  $H_2$  leva ao desprendimento da mesma do local onde foi gerada, deixando um rastro ao longo da superfície do filme que pode ser observado por microscopia, conforme é apresentado na Figura IV.3.1.4.

A formação de bolhas não compromete a qualidade dos depósitos, pois pode ser eliminada através da agitação da solução ou pela adição de surfactantes.

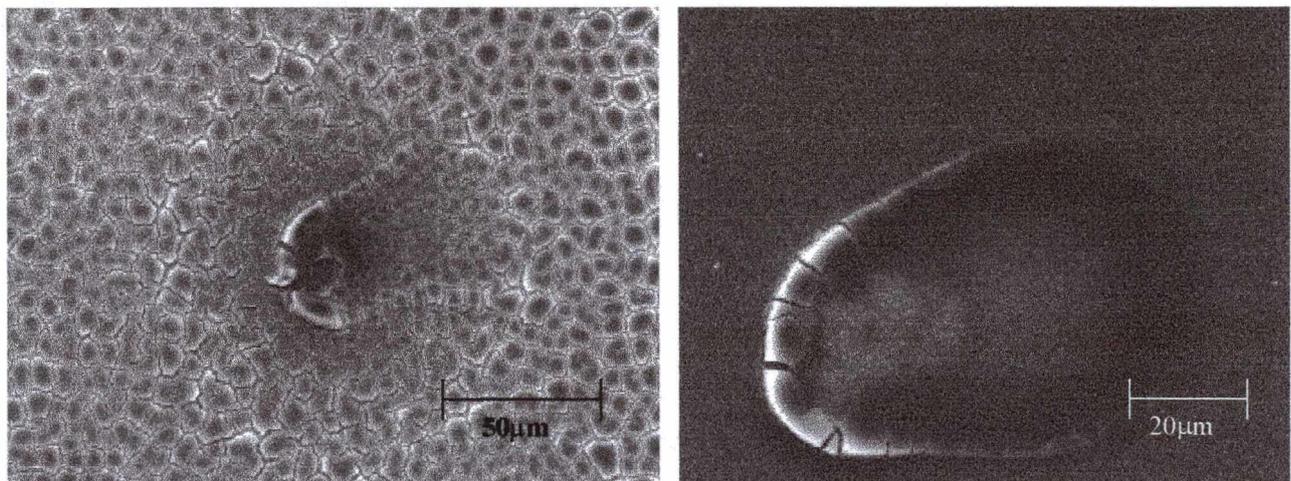


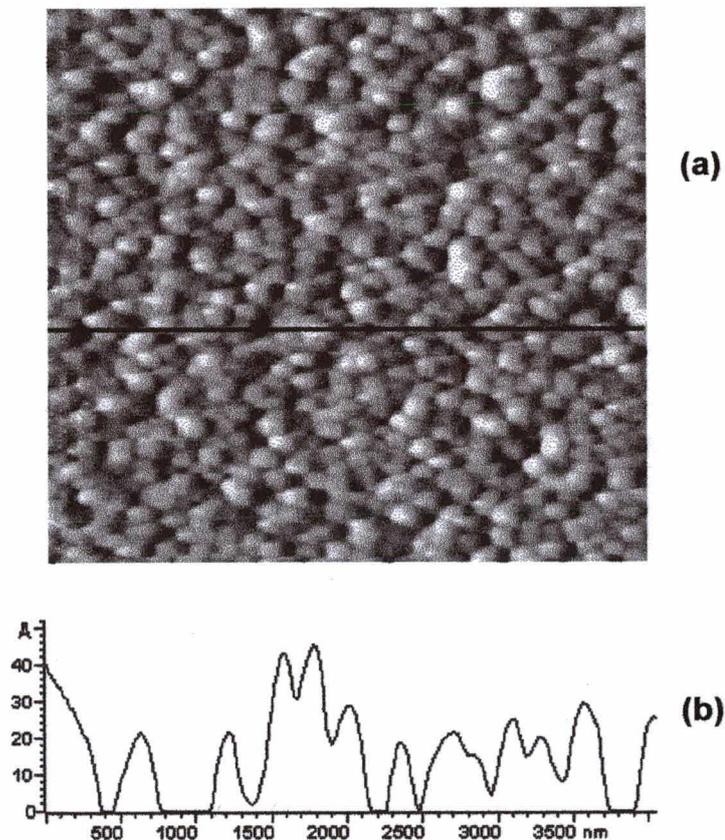
Figura IV.3.1.4 – Micrografias MEV de um depósito obtido (a) a partir da solução contendo 0,1 M  $NiSO_4$  e (b) a partir da solução contendo 1,0M  $NiSO_4$  + 1,0M  $Na_2SO_4$  + 0,5M  $H_3BO_3$  eletrodepositados com  $E = -1000mV$ .

### IV.3.2 – Microscopia de Força Atômica

A técnica de Microscopia de Força Atômica foi aplicada em um filme obtido a partir da solução contendo 1,0M  $NiSO_4$  + 1,0M  $Na_2SO_4$  + 0,5M  $H_3BO_3$ , para um potencial de  $-1000 mV$  e tempo de deposição 30 s. Esta técnica permite a determinação da morfologia e da rugosidade do depósito em escala atômica.

A Figura IV.3.2.1.(a) mostra que o depósito apresenta uma superfície uniforme, de estrutura granular regular, concordando com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura apresentados na seção anterior.

Observa-se que o filme de níquel eletrodepositado apresenta baixa rugosidade quando comparada com a espessura do depósito que é de cerca de 1200 Å, admitindo valores da ordem de 40 Å ou inferiores ( Figura IV.3.2.1.(b) ).



**Figura IV.3.2.1 – Microscopia de Força atômica para um filme de Ni eletrodepositado a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> com potencial de -1000mV e tempo de deposição 30s. (a) micrografia mostrando a morfologia do filme e (b) rugosidade ao longo de uma linha horizontal.**

### **IV.3.3 – Difração de Raios-X**

A técnica de difração de raios-X foi empregada no estudo estrutural dos filmes de níquel eletrodepositados sobre os substratos de silício(100) tipo-n monocristalino. Sua aplicação nesse trabalho teve o objetivo básico de identificar a estrutura cristalina e a textura dos depósitos crescidos.

Para tanto, foram realizados difratogramas de raios-X para filmes eletrodepositados a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e para diferentes tempos de deposição, a saber, 80s, 100s, 150s, 200s, 250s e 300s, para um potencial de deposição de -1000 mV. Na Figura IV.3.3.1 são apresentados os difratogramas obtidos para tempo crescente de deposição.

A comparação dos resultados com os valores esperados para o níquel [86], ver Tabela IV.3.3.1, revela que os filmes de níquel produzidos apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc), com parâmetro de rede igual a 3,532 Å. Vale ressaltar que o pico muito intenso, para  $2\theta = 70^\circ$ , corresponde a difração nos planos (100) do substrato de silício.

PLANOS	$2\theta$ (medido)	$2\theta$ (padrão)
(111)	44,564°	44,505
(200)	51,916°	51,844
(220)	76,600°	76,366
(311)	93,202°	92,939

**Tabela IV.3.3.1 – Posições  $2\theta$  no difratograma para os planos de difração dos filmes eletrodepositados de níquel. Valores medidos e valores obtidos em amostras padrão [86].**

Constata-se na Figura IV.3.3.1 que com o aumento do tempo de deposição, a intensidade dos picos cresce, correspondendo a um aumento da quantidade de material depositado. Além disso, os difratogramas revelam esta tendência ao crescimento diferenciado entre os picos. Tal observação pode ser quantificada calculando-se a razão entre as intensidades dos picos de difração em relação a um pico específico, sendo escolhido para o caso o pico referente aos planos (111). Matematicamente define-se um fator “M” [26] dado por:

$$M(hkl) = \frac{\left( I_{(hkl)} / I_{(111)} \right)_{medido}}{\left( I_{(hkl)} / I_{(111)} \right)_{JCPDS}}, \quad (IV.3.3.1)$$

onde  $I_{(hkl)}$  é a intensidade dos picos de difração correspondentes aos planos com índice de Miller h, k e l e  $I_{(111)}$  a intensidade do pico de difração (111), adotado como referência

e os valores JCPDS são valores padrões encontrados na literatura [86]. Desta forma, o fator  $M$  representa o quanto um pico é mais, ou menos, intenso do que o pico de difração (111).

Considerando que o fator de estrutura do depósito não é alterado e que as intensidades dos picos de difração podem ser então consideradas proporcionais ao número de planos ( $hkl$ ), a dependência do fator " $M$ " com a espessura do filme pode revelar uma possível texturização devido à variação do número de planos correspondentes ao pico do espectro analisado em função do tempo de deposição. Sendo assim, a variação na intensidade relativa de um pico em relação aos outros picos, com o tempo de deposição, revela mudanças da textura do filme depositado com o aumento da sua espessura. A Figura IV.3.3.2 apresenta um gráfico do fator " $M$ " versus o tempo de deposição.

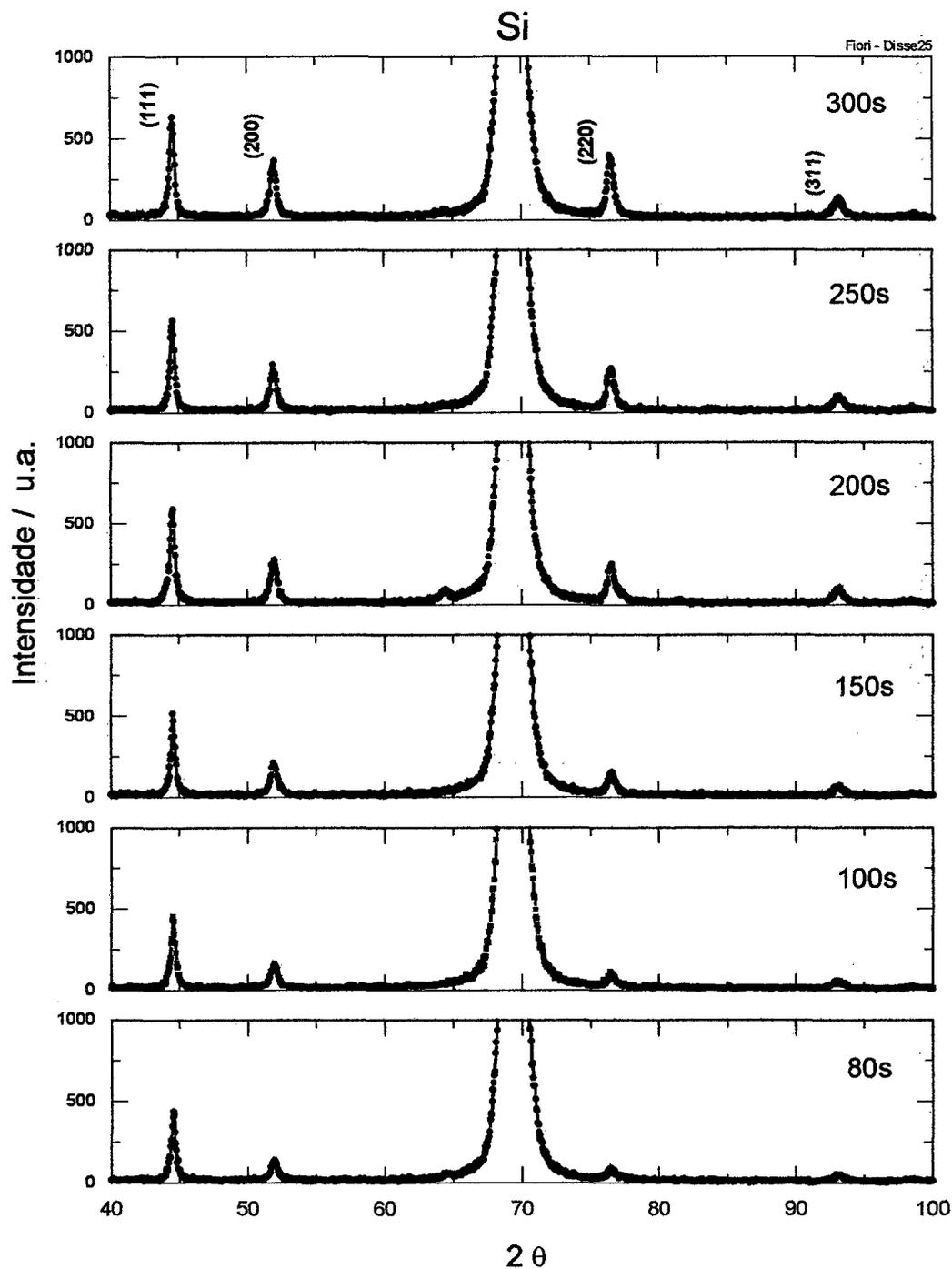


Figura IV.3.3.1 – Difractogramas de raios-X para filmes de níquel obtidos a partir da solução contendo 1,0M  $\text{NiSO}_4$  + 1,0M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , para potencial de deposição de  $E = -1000$  mV e tempos de deposição de 80s, 100s, 150s, 200s, 250s e 300s.

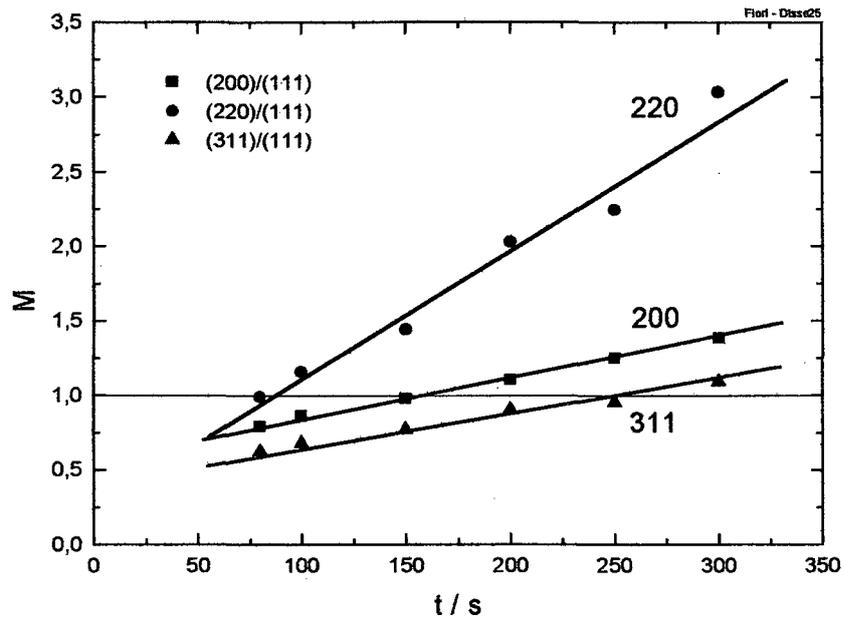


Figura IV.3.3.2 - Relação entre o fator M, adotado como referência o pico de difração dos planos (111), em função do tempo de deposição de um filme de níquel sobre silício.

De acordo com o gráfico obtido na Figura IV.3.3.2, a dependência do fator M com o tempo de deposição pode ser expressa por uma função linear no intervalo de tempo de deposição observado. Seu coeficiente angular deve ser interpretado como sendo uma taxa de aumento na quantidade dos planos de difração correspondente ao pico de difração analisado, tomando como referência o plano (111) do depósito. Desta forma, a expressão para este fator pode ser escrita como:

$$M = a + bt_{dep}, \quad (\text{IV.3.3.2})$$

onde b pode ser considerado como a taxa de variação de M e ser escrito como a razão entre a sua variação e a variação do tempo de deposição correspondente, i.e.:

$$b = \frac{\Delta M}{\Delta t_{dep}}. \quad (\text{IV.3.3.3})$$

Este parâmetro, de forma geral, quando analisado para os planos de difração observados na amostra, possibilita estudar o comportamento do crescimento do depósito

no que diz respeito à sua orientação preferencial. Através da análise dos espectros de raios-X obtidos para os depósitos de níquel, Figura IV.3.3.1, determina-se o valor do parâmetro "b" para os planos de difração (200), (311) e (220), obtendo-se os valores  $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $2,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $8,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

O maior valor de "b" correspondente aos planos (220) implica na tendência dos depósitos de níquel em crescerem preferencialmente na direção dos planos (220) com o aumento da sua espessura.

#### **IV.3.4 - Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)**

A utilização dessa técnica visa a análise da definição da interface formada entre o filme de níquel e o substrato de silício e a determinação da espessura dos depósitos. Os filmes submetidos a análise foram obtidos a partir da solução contendo  $1,0\text{M NiSO}_4 + 1,0\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3$ , para um potencial de deposição de  $-1000 \text{ mV}$ .

A Figura IV.3.4.1 apresenta um espectro obtido em um filme de níquel eletrodepositado sobre silício com tempo de deposição de 80s. O espectro é característico de uma amostra formada por dois materiais de natureza diferentes, sendo o platô observado para energias altas correspondente ao filme de níquel e o patamar prolongado, para energias mais baixas, correspondente ao substrato de silício. A posição deslocada do início do sinal de silício, em relação a posição indicada pela linha pontilhada, indica que a superfície do mesmo foi totalmente coberta por níquel. As bordas abruptas do sinal de níquel demonstram que o filme possui uma espessura homogênea na região de análise (diâmetro do feixe de partículas alfa é de 2mm).

A Figura IV.3.4.2.(a) mostra uma seqüência de espectros RBS obtida para filmes de níquel com tempos de eletrodeposição diferentes, ou seja, 80s, 100s, 200s e 250s. O aumento da largura dos patamares está diretamente ligado ao aumento da espessura das camadas de níquel em função do tempo de deposição. As espessuras correspondentes calculadas são apresentadas na Figura IV.3.4.2.(b).

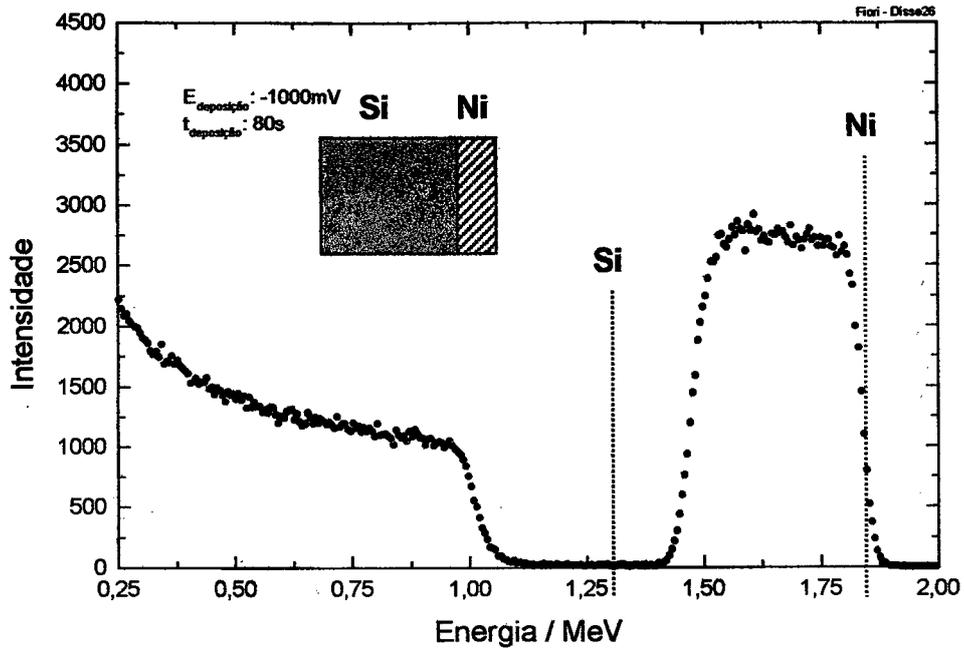


Figura IV.3.4.1 – Espectro RBS de um filme de níquel eletrodepositado sobre silício a partir da solução 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para potencial de -1000mV e tempo de deposição de 80s.

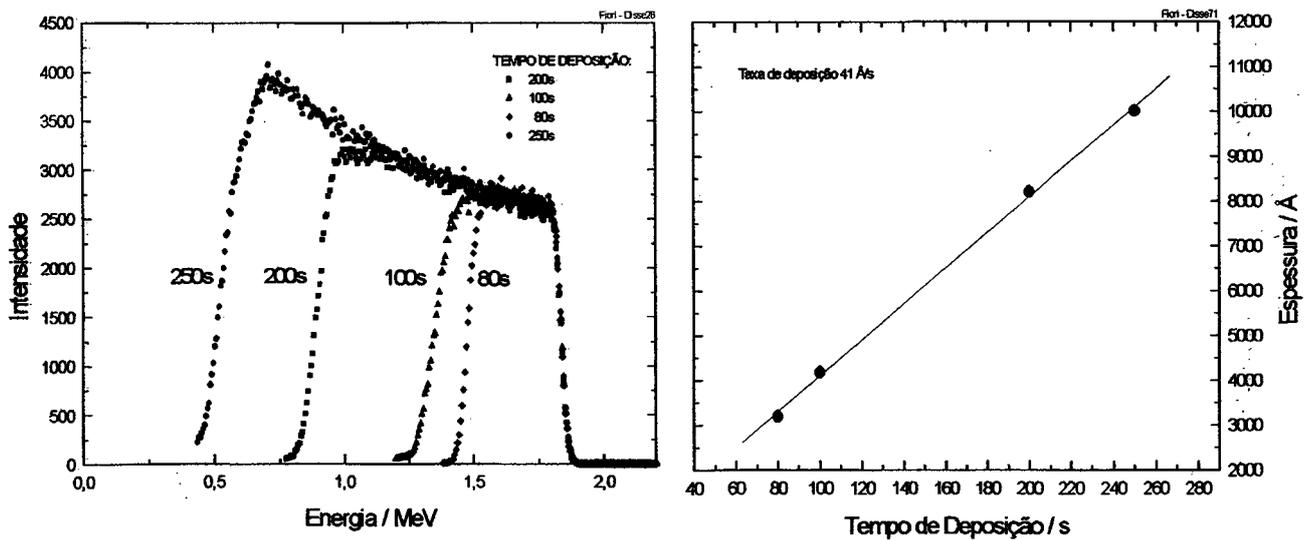
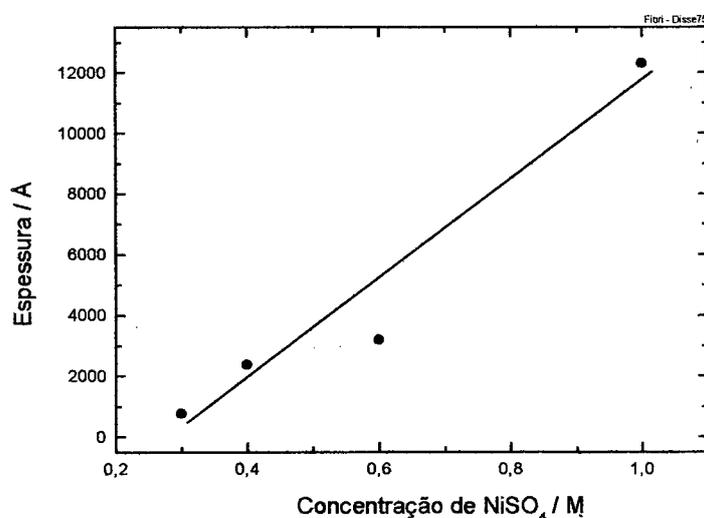


Figura IV.3.4.2 – (a) Patamares correspondentes a filmes de níquel eletrodepositados com  $E = -1000\text{ mV}$  e diferentes tempos de deposição: 80s, 100s, 200s e 250s e (b) Espessura do filme de níquel eletrodepositado com potencial -1000mV em função do tempo de deposição calculada por RBS.

Os resultados de RBS apresentados na Figura IV.3.4.2 possibilitam determinar a taxa de crescimento do depósito de Ni em função do tempo de deposição. Esta informação é importante pois possibilita a determinação dos parâmetros para a deposição de filmes com espessuras específicas.

Desta forma, através da derivada da reta apresentada na Figura IV.3.4.2.b, determinou-se para os filmes de Ni eletrodepositados com potencial de  $-1000$  mV a taxa de  $41 \text{ \AA/s}$ . Este valor representa a taxa real de crescimento do depósito para o potencial de deposição calculado. Ainda, quando comparado com a taxa de deposição de  $42 \text{ \AA/s}$ , determinada através de transientes (seção IV.2), mostra que a eficiência do processo de deposição dessas espécies é elevada, admitindo valor próximo a 100 %. A eficiência do processo será determinada no capítulo de discussão dos resultados.

A aplicação desta técnica nas amostras cujos transientes foram apresentados na Figura IV.2.5 possibilita analisar a dependência da eficiência do processo de eletrodeposição com o aumento da concentração de  $\text{NiSO}_4$  através da comparação entre as espessuras calculadas para os depósitos através de transientes de corrente e RBS. No capítulo seguinte será determinada esta eficiência. A Figura IV.3.4.3 mostra os valores para a espessura RBS dos depósitos de níquel obtidos com  $-1000$  mV e 300 s em função da concentração de  $\text{NiSO}_4$ .



**Figura IV.3.4.3 – Espessura do filme de níquel calculada por RBS para soluções contendo  $1,0\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3$  e diferentes concentrações de  $\text{NiSO}_4$ .**

### IV.3.5 - Curvas $ixV$ (Curvas de Diodo)

Os contatos produzidos através da eletrodeposição de filmes de níquel sobre silício, a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e para um potencial de deposição de -1000 mV, foram submetidos a medidas de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada na junção. Esta técnica está descrita na seção III.1.7.

A Figura IV.3.5.1 apresenta uma curva  $ixV$  típica de um contato Níquel/Silício eletrodepositado em -1000 mV durante 100 s. Observa-se que o contato Ni/Si-n produzido possui características retificadoras com densidade de corrente reversa muito baixa e, para a polarização direta, a densidade de corrente admitindo um comportamento exponencial crescente.

Resultados semelhantes foram obtidos em amostras preparadas sob diferentes potenciais de deposição, a saber, -950 mV, -1025 mV, -1050 mV, -1075 mV e -1100 mV. A análise dos resultados constata que a corrente reversa não varia com o potencial de deposição do filme. A Figura IV.3.5.2 apresenta a dependência da corrente reversa dos contatos em função do potencial de deposição. O valor medido para a corrente reversa, de 440  $\mu\text{Acm}^{-2}$ , apresenta-se maior, duas ordens de grandeza, do que o valor típico esperado para o contato Ni/Si-n apresentado na Tabela VI.3.5.1.

Interface	Corrente reversa ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
Cobre/Silício-n	4,10
Níquel/Silício-n	4,20
Ouro/Silício-n	2,05
Platina/Silício-n	0,80

**Tabela IV.3.5.1– Valores típicos de corrente reversa para alguns contatos metal/semicondutor [51,64].**

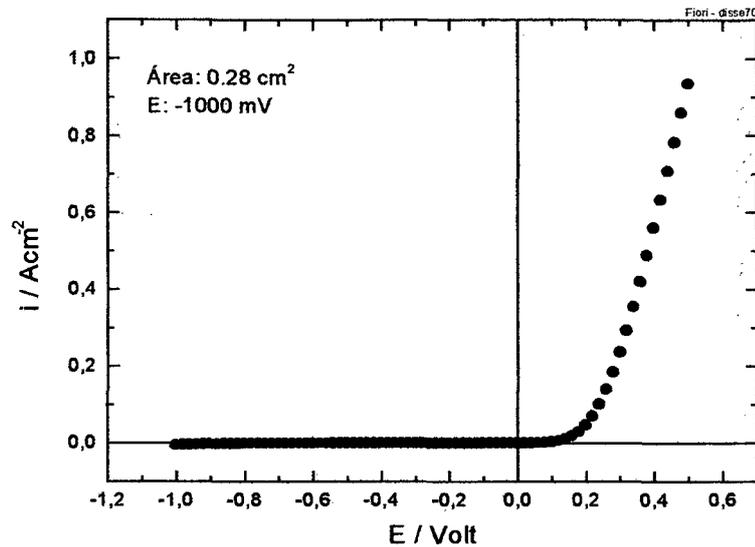


Figura IV.3.5.1 – Curva típica  $i \times V$  obtida de um contato Níquel/Silício-n eletrodepositado.

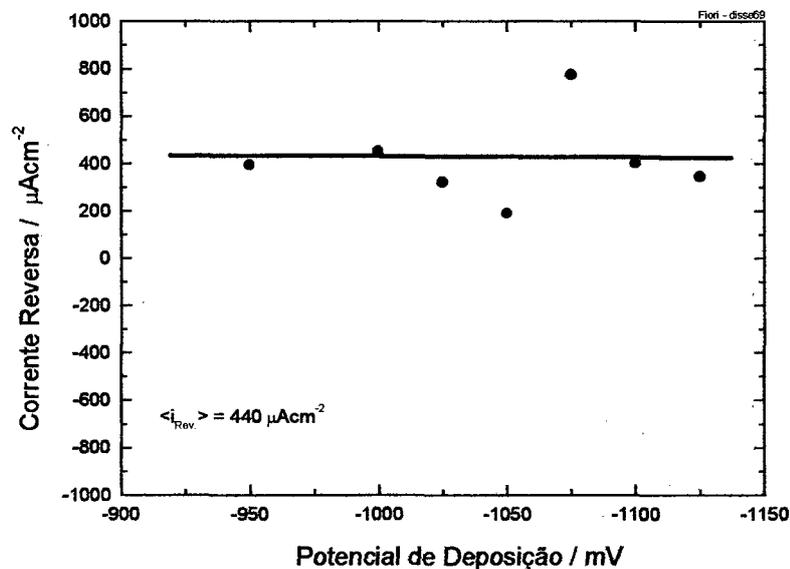


Figura IV.3.5.2 – Valores de corrente reversa medida em  $-500$  mV para contatos Níquel/Silício-n obtidos com diferentes potenciais de deposição.

As propriedades elétricas das junções de Níquel/Silício-n, preparadas eletroquimicamente, foram caracterizadas por medidas da barreira Schottky e fator de idealidade da junção. Um dos métodos utilizados para a determinação desses parâmetros consiste em ajustar as curvas experimentais com a expressão linearizada III.1.7.2.4.

Com a determinação dos parâmetros linear ( $\ln(J_0)$ ) e angular ( $\frac{e}{nkT}$ ), é possível determinar os valores de barreira e fator de idealidade, respectivamente.

A Figura IV.3.5.3 mostra a curva, apresentada na Figura IV.3.5.1, plotada de acordo com a linearização proposta pela expressão IV.1.7.2.4.

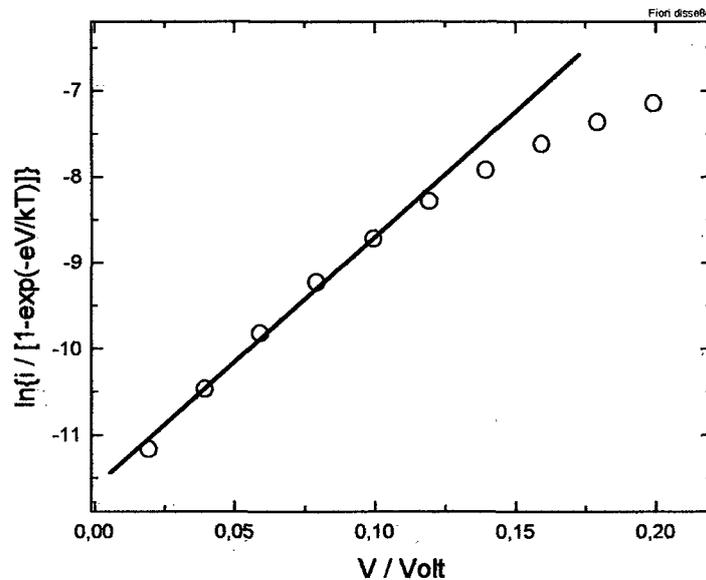


Figura IV.3.5.3 – Gráfico segundo a equação IV.1.7.2.4 para a curva  $i \times V$  apresentada na Figura IV.3.5.1.

Na Figura IV.3.5.4 são apresentados os resultados para a altura de barreira Schottky e fator de idealidade "n", obtidos segundo o tratamento das curvas  $i \times V$  mostrado acima. Observa-se, que os valores para a altura de barreira e fator de idealidade são aproximadamente constantes para diferentes potenciais de deposição e admitem um valor médio de 0,65eV e 1,32, respectivamente. O valor médio encontrado para a altura de barreira está de acordo com o valor existente na literatura [52,53].

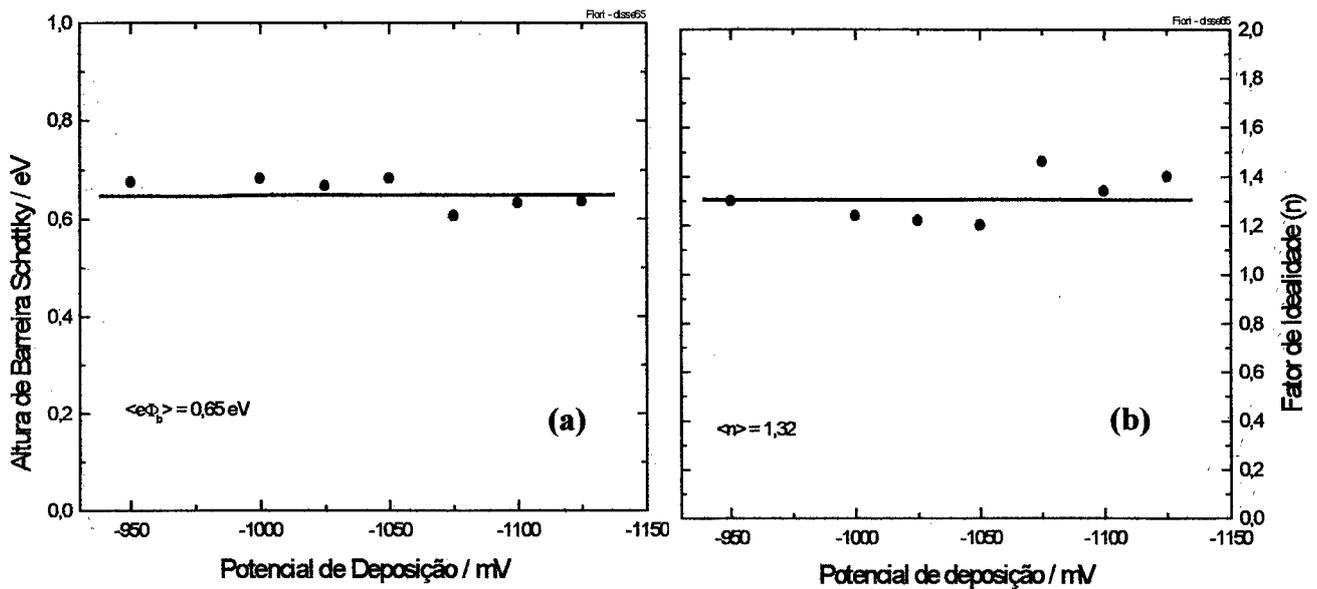


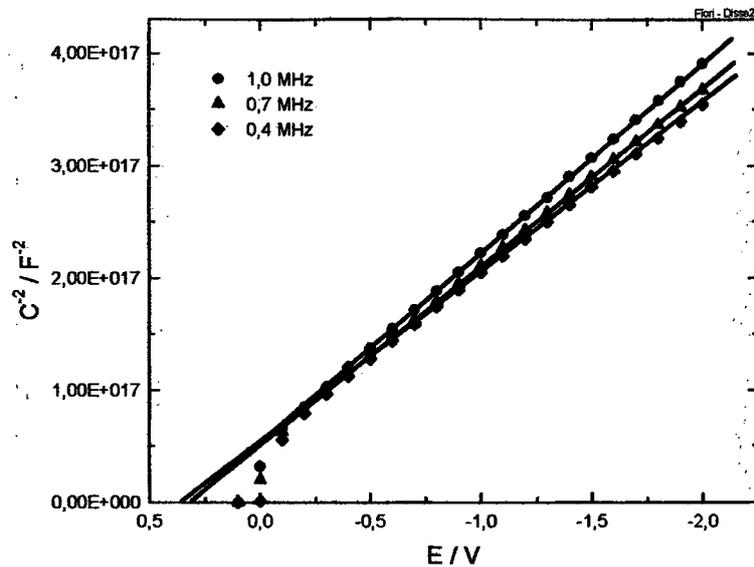
Figura IV.3.5.4 – (a) Valores para a altura de barreira Schottky e (b) valores para o fator de idealidade em contatos Níquel/Silício-n obtidos com diferentes potenciais de deposição.

### IV.3.6 - Curvas de Capacitância versus Voltagem ( $C^2 \times V$ )

Com o objetivo de determinar a altura de barreira Schottky por outro método, afim de comparação entre os resultados das curvas  $i \times V$ , foram utilizadas curvas de capacitância versus potencial  $C^2 \times V$ .

As curvas  $C^2 \times V$  foram obtidas para contatos Ni/Si-n produzidos através da eletrodeposição a partir da solução contendo 1,0M  $\text{NiSO}_4$  + 1,0M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e potencial de  $-1000$  mV. Nesta técnica é importante realizar medidas com diferentes valores de frequência e fazer uma extrapolação linear de modo a obter o valor de V correspondente a  $C^2 \rightarrow 0$ . A Figura IV.3.6.1 mostra tais medidas.

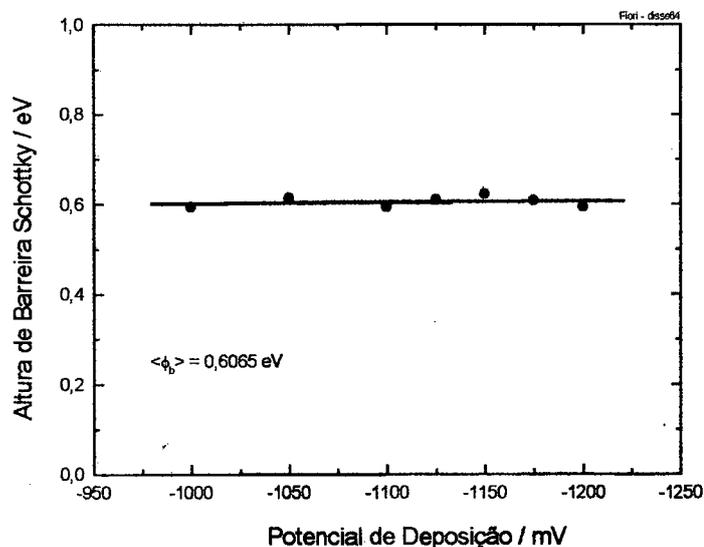
Com o valor encontrado para V e pela utilização da equação III.1.7.3.3 determina-se uma altura de barreira da ordem de 0,61 eV. Observa-se também que estes valores independem do potencial de deposição utilizado.



**Figura IV.3.6.1 – Curvas  $C^2 \times V$ , com diferentes valores de frequência, para contatos produzidos pela eletrodeposição de níquel sobre silício.**

A Figura IV.3.6.2 mostra os valores de altura de barreira Schottky obtidos através desta técnica para contatos Níquel/Silício eletrodepositados com diferentes valores de potencial. De acordo com os resultados, o valor médio para altura de barreira é de 0,61 eV e independe do potencial de eletrodeposição utilizado.

Estes resultados quando comparados com os obtidos pela técnica de  $I \times V$  mostram um comportamento semelhante diante do potencial de deposição e um valor ligeiramente menor. No entanto, ambos os valores estão de acordo com resultados obtidos em contatos de níquel/silício-n depositados com diferentes técnicas [52,53].



**Figura IV.3.6.2 – Valores de altura de barreira Schottky obtidos por  $C^2 \times V$  para contatos de Níquel/Silício eletrodepositados com diferentes valores de potenciais.**

### IV.3.7 – Medidas Magnéticas (Efeito Kerr)

Medidas magnéticas foram realizadas nos filmes de níquel sobre silício obtidos através da solução contendo 1,0 M NiSO<sub>4</sub> + 1,0 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. O objetivo fundamental destas medidas foi obter informações adicionais a respeito do comportamento magnético do filme diante de campos magnéticos. Para a realização desses estudos os filmes foram submetidos à magnetometria de Efeito Kerr transversal.

A Figura IV.3.7.1 apresenta um gráfico da variação da intensidade de um laser refletido na superfície da amostra de níquel quando submetida a uma varredura de campo magnético externo. O resultado obtido dessa interação é uma curva de histerese, a qual indica que o filme de níquel eletrodepositado apresenta um comportamento ferromagnético com um campo coercivo de cerca de 79 Oe.

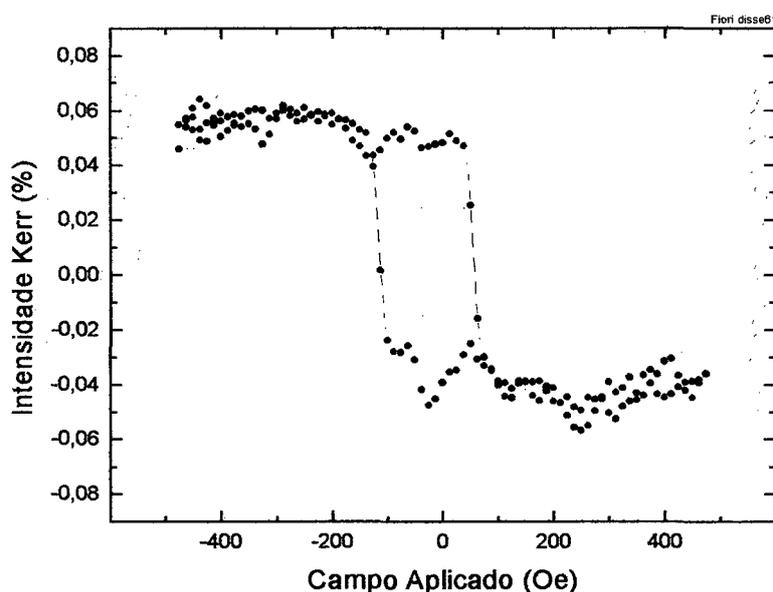


Figura IV.3.7.1 – Magnetometria de Efeito Kerr Transversal de uma amostra de níquel eletrodepositada sobre silício obtida a partir da solução 1.0M NiSO<sub>4</sub> + 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, com potencial de deposição igual a -1000mV e tempo de deposição 360 s.

## CAPÍTULO V

### Discussão de Resultados

Nesta seção são apresentadas as discussões referentes aos resultados obtidos neste trabalho. Como parte inicial são discutidos as diferentes características apresentadas pelas soluções utilizadas na eletrodeposição dos filmes de níquel sobre silício e, posteriormente, será dada ênfase para os resultados de caracterização morfológica e estrutural dos depósitos.

#### ***V.1 - Soluções e Filmes***

Um dos objetivos deste trabalho foi a obtenção de uma solução para a produção de filmes finos de níquel com boas características físicas, ou seja, boa aderência ao substrato, baixa rugosidade, textura uniforme, boa definição de interface e aspecto visual metálico. Para este fim, foram estudadas as soluções apresentadas no capítulo IV e os respectivos filmes foram submetidos a análises por diferentes técnicas experimentais.

A proposta inicial de estudo era investigar a solução contendo apenas sulfato de níquel (0,1M NiSO<sub>4</sub>) através das técnicas de voltametria cíclica e transientes de corrente, sendo os depósitos analisados por microscopia eletrônica de varredura. A partir desta solução obtém-se filmes com tensões internas relativamente altas, a ponto de causar o desprendimento do depósito ou fissuras no mesmo (ver Figura IV.3.1.1.a). Com o auxílio das micrografias é possível constatar que a morfologia dos filmes é determinada por grãos esféricos com ressaltos agudos (ver Figura IV.3.1.1.b), os quais favorecem a formação de uma superfície de alta rugosidade com aspecto fosco, ou seja, não metálico.

De forma geral, a solução contendo apenas sulfato de níquel não proporciona a obtenção de um depósito com as qualidades desejáveis (baixa rugosidade, uniformidade, grãos regulares, etc.).

A combinação entre sulfato de níquel e sulfato de sódio (0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), proporciona um aumento na condutividade da solução. Os depósitos obtidos a partir desta solução não apresentam granulometria definida a nível da técnica de microscopia eletrônica. Contudo, apresentam-se mais compactos e, para determinados potenciais de deposição, com um aspecto escuro. Da mesma forma que na solução contendo apenas sulfato de níquel, os depósitos apresentam fissuras (ver Figuras IV.3.1.1.c e IV.3.1.1.d).

Através das microscopias apresentadas na Figura III.3.1.2 observa-se que a adição de ácido bórico (0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) na solução de sulfato de níquel favorece o crescimento de um filme uniforme e de granulometria regular. Esta observação está de acordo com estudos realizados a respeito da adição deste composto em soluções utilizadas na eletrodeposição de metais, com o objetivo de melhorar o acabamento macroscópico das amostras [46-49], torná-las brilhantes por exemplo. Apesar dos filmes apresentarem granulometria regular, com grãos esféricos, os filmes apresentam um aspecto não metálico devido à existência de muitas falhas no recobrimento do substrato, uma vez que para esta solução são medidas correntes de deposição baixas para as espécies de níquel.

A adição conjunta de sulfato de sódio e ácido bórico proporciona o crescimento de filmes com aspectos semelhantes aos obtidos com a solução 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, ou seja, a partir dessa solução o depósito apresenta granulometria regular, com grãos esféricos e com falhas no revestimento do substrato.

A partir das micrografias apresentadas no capítulo IV, observa-se que a solução mais favorável para a obtenção dos filmes deve conter ácido bórico. No entanto, a partir das soluções contendo 0,1M de NiSO<sub>4</sub>, 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e/ou 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, não se observa o recobrimento total da superfície de silício devido a taxa de deposição ser relativamente baixa. Tal observação sugere um aumento na concentração das espécies de Ni e na condutividade da solução. Com o aumento da concentração de sulfato de níquel e sulfato de sódio para 1,0M, observam-se maiores valores na corrente catódica, indicando uma elevação na taxa de redução das espécies metálicas. Esta solução, 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, apresenta-se adequada para a produção de depósitos com boas características morfológicas, tanto microscópicas quanto macroscópicas, compactos e uniformes, Figura IV.3.1.3. Assim, este eletrólito foi utilizado para a obtenção dos filmes de níquel sobre substratos de silício, os quais foram submetidos aos estudos de caracterização estrutural, elétrica e magnética.

Vale ressaltar que durante as eletrodeposições observam-se falhas nos depósitos devido à formação de bolhas de gás hidrogênio na superfície do substrato. No entanto, o número de falhas apresenta-se desprezível diante das dimensões dos filmes. Sendo assim, o processo de redução das espécies iônicas de hidrogênio, que ocorre concomitantemente com as reações de redução de níquel, torna-se praticamente desprezível, ou seja, não compromete a qualidade estrutural do depósito. Uma discussão a respeito da eficiência do processo de deposição é feita nas seções V.4 e V.5 onde determinam-se valores próximos a 100 %.

## **V.2 – Transientes de Corrente**

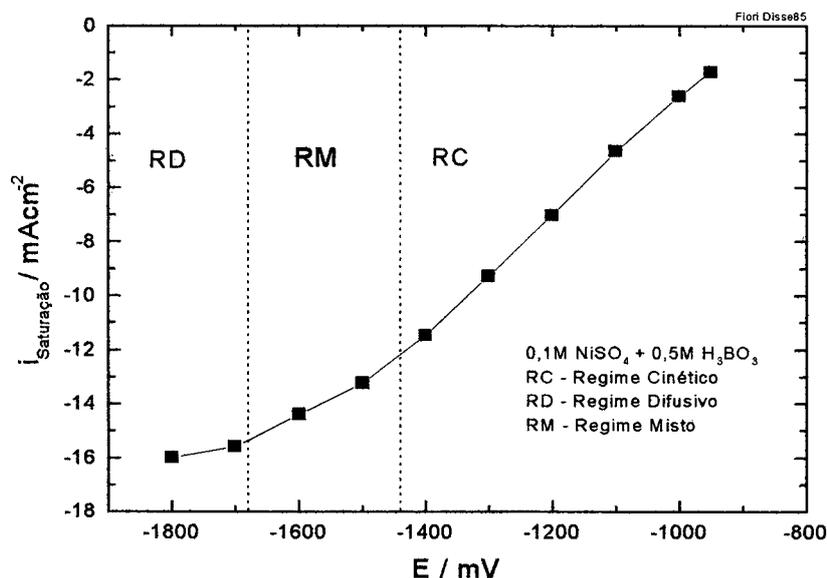
Como visto no capítulo II (seção II.1.3), os transientes de corrente são obtidos durante uma eletrodeposição potencioestática. As curvas obtidas para as soluções contendo apenas sulfato de níquel (Figura IV.2.1) e as soluções contendo sulfato de níquel e sulfato de sódio (Figura IV.2.2) apresentam correntes de saturação da ordem de  $2,5 \text{ mAcm}^{-2}$  e  $2 \text{ mAcm}^{-2}$ , respectivamente, independentemente dos valores de potenciais de deposição. Este comportamento é típico de um sistema que admite regime estacionário controlado por difusão (ver seção II.1.3).

A solução contendo apenas  $\text{NiSO}_4$  apresenta picos de corrente que se tornam mais estreitos e mais intensos com o aumento em módulo do potencial de deposição, retratando uma competição entre a cinética química e a cinética difusiva no eletrólito. Para valores relativamente baixos de potencial ( $-950 \text{ mV}$  e  $-1000 \text{ mV}$ ), Figura IV.2.1, a taxa de reação é muito lenta, permitindo que o sistema entre em regime difusivo após intervalos de tempo relativamente grandes (350s), resultando transientes com uma forma plana ou com picos largos e achatados. As curvas ixt obtidas com os potenciais  $-1100 \text{ mV}$  e  $-1200 \text{ mV}$  evidenciam esta observação. Estas medidas mostram que o sistema atinge o regime estacionário difusivo em intervalos de tempos menores, devido ao aumento na taxa de reação das espécies de Ni com o aumento do potencial.

Os transientes apresentados na Figura IV.2.2 foram obtidos a partir da solução contendo sulfato de níquel e sulfato de sódio. O principal objetivo destas medidas é verificar a influência do aditivo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na condutividade da solução. Observa-se claramente que as curvas obtidas para esta solução mostram que o sistema atinge o

regime difusivo com maior rapidez, devido ao estreitamento dos picos de corrente, quando comparadas com os transientes da Figura IV.2.1. Este comportamento sugere que este aditivo influencia a cinética da reação, favorecendo a transferência de carga entre a superfície do eletrodo e as espécies de Ni, aumentando assim a taxa de reação na interface eletrodo/eletrólito.

A adição de ácido bórico nas soluções, por sua vez, conduz à observações interessantes. Os transientes obtidos apresentam diferenças significativas no comportamento dos regimes estacionários para o sistema. Os diferentes valores na corrente de saturação para diferentes valores de potencial mostram que o sistema passa a admitir um regime estacionário controlado pela cinética de reação no eletrodo numa larga faixa de potencial ( de  $-950$  mV à  $-1600$  mV), enquanto que para as soluções anteriores o regime estacionário é controlado por difusão. A Figura V.2.1 apresenta a dependência da corrente de saturação com o potencial de deposição, evidenciando a transição de regimes.



**Figura V.2.1 – Dependência da corrente de saturação com o potencial de deposição. Solução: 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.**

Com o auxílio dos transientes é possível obter informações a respeito do transporte da espécie iônica na solução através da determinação do coeficiente de difusão. A fim de justificar a mudança no comportamento da corrente nos eletrólitos

apresentados, procurou-se comparar os coeficientes de difusão das espécies de Ni nas soluções, contendo ou não ácido bórico.

Os coeficientes de difusão encontrados para a solução contendo 0.1M NiSO<sub>4</sub> e para a solução contendo 0,1M NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foram de  $6,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $1,85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$ , respectivamente. Estes valores muito próximos mostram no entanto, que o comportamento apresentado pela solução sem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diferentes correntes estacionárias para diferentes potenciais, não pode ser atribuído exclusivamente ao coeficiente de difusão.

Uma segunda hipótese é a possibilidade da formação de um complexo envolvendo NiSO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> na superfície do eletrodo afetando dessa forma a cinética de reação na interface. Sabe-se da literatura que em soluções contendo estes compostos e pH variando entre 3 e 5 ocorre a formação do complexo Ni(H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> devido ao efeito tampão do composto H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [45-48]. O decréscimo da taxa de reação na superfície do eletrodo pode ser associado à dissociação deste composto, que para tanto necessita de energias mais elevadas (potenciais mais elevados), conduzindo o sistema para regimes estacionários cinéticos.

### **V.3 - Nucleação**

Os resultados obtidos com as soluções contendo 0,1NiSO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e contendo 1,0NiSO<sub>4</sub> + 1,0 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> foram tratados matematicamente (duplamente normalizados) e comparados com as curvas teóricas propostas pelo modelo de nucleação e crescimento de Scharifker e Hills. Os resultados apresentados na Figura IV.2.3.1 mostram que as curvas experimentais não se ajustam completamente ao modelo, principalmente na região após o pico das curvas.

A observação de que os transientes duplamente normalizados não se ajustam completamente com as curvas teórica propostas por Scharifker e Hills sugere que seja adotado um modelo mais eficaz para o estudo do processo. O modelo a ser adotado deve considerar processos de nucleação em regimes cinéticos e difusivos. Um modelo estocástico desenvolvido recentemente pelo Prof. D'Ajello descreve analiticamente transientes de corrente em ambos os regimes [70]. O modelo considera que no volume da solução as partículas estão livres de forças generalizadas externas descrevendo

movimentos brownianos e que estas partículas ( para o caso das espécies iônicas de interesse) mudam seu caráter químico ao atravessarem uma superfície definida por um raio  $R$  (denominado de raio de reação). Ao penetrarem na região delimitada por  $R$  e centrada em um núcleo estável na superfície do eletrodo, as partículas são submetidas a forças generalizadas externas, causadas, por exemplo, por gradientes de potencial elétrico. Muito próximo da superfície do núcleo as espécies iônicas são reduzidas e incorporadas ao depósito.

Para descrever a taxa de entrada de íons na região definida por  $R$ , o modelo introduz o parâmetro  $K$ , denominado de taxa de transferência de íons ou taxa de reação.

Na Figura V.3.1 são mostradas curvas experimentais e teóricas. Pode-se constatar a alta concordância entre elas e, portanto, inferir sobre a potencialidade do modelo estocástico para a descrição de processos de nucleação e crescimento de camadas eletrodepositadas.

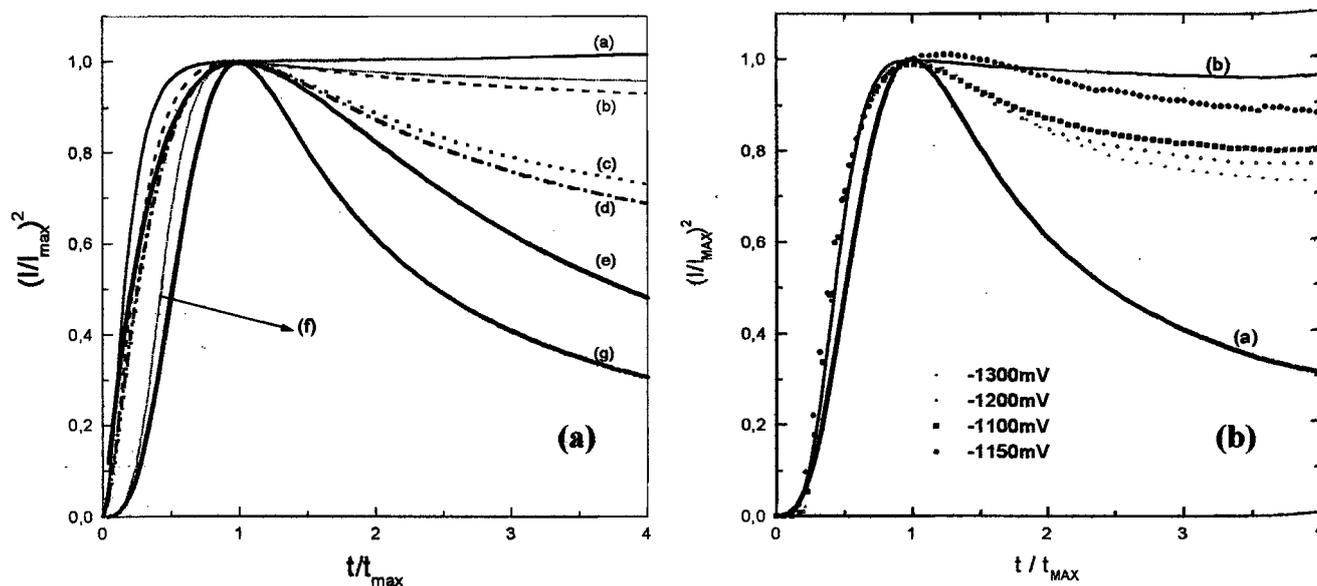


Figura V.3.1 - (a) Curvas teóricas  $(I/I_{\max})^2$  vs.  $t/t_{\max}$  com diferentes valores para o parâmetros  $K$ . As linhas contínuas (e) e (g) correspondem aos resultados de Scharifker e Hills [52] para nucleação instantânea e progressiva respectivamente. (b) Transientes de corrente experimentais obtidos em função do potencial de deposição para a solução contendo 1,0M  $\text{NiSO}_4$  + 1,0M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

#### **V.4 – Eficiência no Processo de Eletrodeposição.**

Nos processos de eletrodeposição de níquel é observado simultaneamente reações de redução de hidrogênio. A participação destas reações na transferência de carga no eletrodo faz com que a eficiência do processo seja inferior a 100%. Desta forma, os transientes de corrente refletem uma troca de carga elétrica na interface eletrodo/eletrólito devido à existência de duas reações, a reação de redução das espécies de níquel e a redução das espécies de hidrogênio. Sendo assim, o cálculo da carga elétrica por transientes é na verdade a soma da carga trocada entre duas reações e não apenas pela reação de Ni, não conduzindo para valores reais de espessura dos depósitos.

Para a utilização do método de integração dos transientes de corrente na determinação da espessura dos filmes é importante conhecer a eficiência do processo de deposição. Para a determinação da eficiência foi utilizada a técnica RBS.

Os resultados apresentados no capítulo IV (seções IV.2 e IV.3.4), para os depósitos obtidos a partir da solução contendo 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para E = -1000 mV, permite que seja feita a comparação entre os valores encontrados para a espessura do depósito via transiente e RBS e determinar a eficiência do processo de deposição. A Figura V.4.1.(a) apresenta valores das espessuras calculadas em função do tempo de deposição via RBS e transientes de corrente, enquanto que a Figura V.4.1.(b) mostra a eficiência do processo com o tempo de deposição. Observa-se que os valores encontrados para a espessura dos depósitos são muito próximos, sendo os determinados via RBS ligeiramente inferiores aos determinados por transientes. Este resultado mostra que a eficiência do processo de eletrodeposição de Ni é muito próxima de 100%, sendo constante durante a eletrodeposição e tendo valor médio 96%

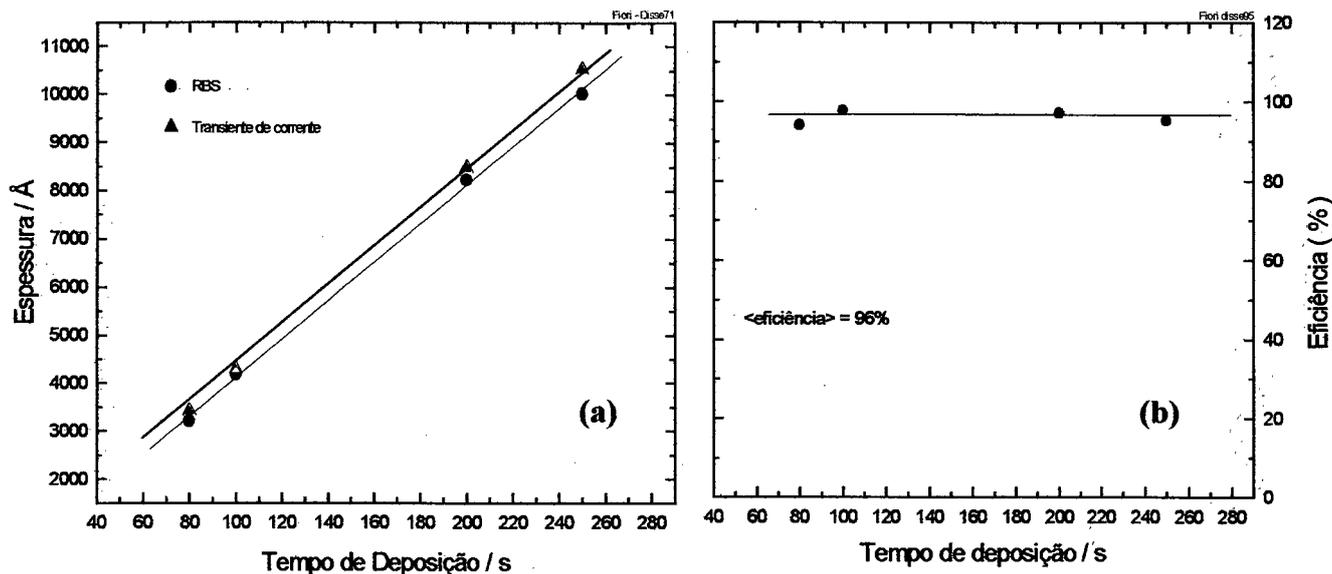


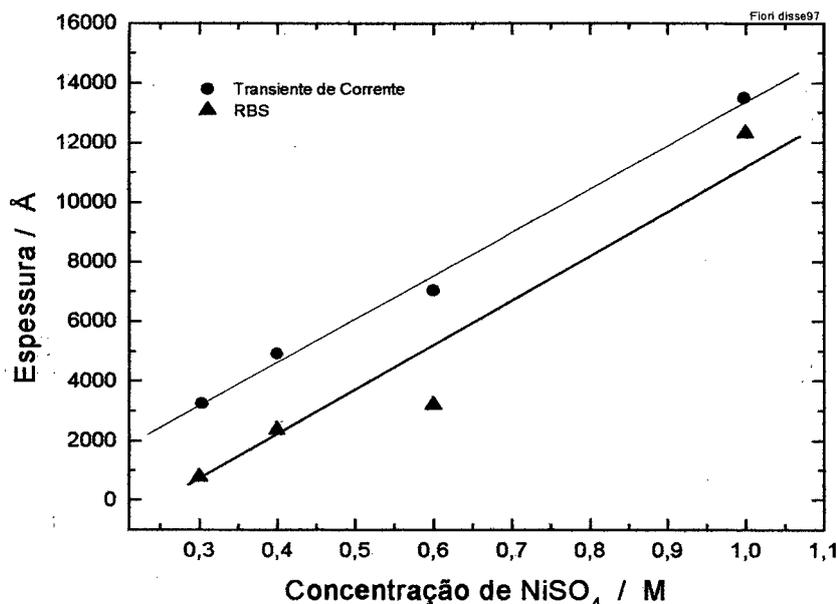
Figura V.4.1 – (a) Espessuras do depósito de Ni determinadas via RBS e transientes e (b) eficiência de 96 % ao longo do processo de deposição. Solução: 1,0M NiSO<sub>4</sub> + 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e E = -1000 mV.

#### V.4.1 - Influência da Concentração de Espécies Ni<sup>+2</sup> na eficiência do processo de eletrodeposição

Como já comentado na seção anterior, a reação de redução das espécies de hidrogênio presentes na solução ocorrem simultaneamente às reações das espécies de níquel. Por este motivo, é importante um estudo mais detalhado a respeito da influência desta reação nas reações que envolvem Ni.

Os resultados obtidos para a espessura via transiente e RBS, apresentados no capítulo IV (seção IV.2 e IV.3.4), permite que seja feito um estudo a respeito do comportamento da reação de hidrogênio com o aumento da concentração das espécies de Ni.

Para facilitar a discussão, é apresentado na Figura V.4.1.1 o gráfico que relaciona os resultados obtidos para a espessura, determinada via transiente e RBS, em função da concentração das espécies de Ni na solução.



**Figura V.4.1.1 – Valores de espessuras, determinadas via transientes e RBS, em função da concentração das espécies de Ni<sup>+2</sup> em soluções contendo 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e potencial de deposição de -1000 mV para diferentes concentrações de NiSO<sub>4</sub>.**

Constata-se na figura que a espessura é diretamente proporcional à concentração de sulfato de níquel. Este comportamento pode ser interpretado inicialmente admitindo-se que ambas as reações de redução, das espécies de níquel e de hidrogênio, são independentes. Sob tais condições, a dependência linear conduz a duas possibilidades: i) ambas as reações dependerem linearmente da concentração das espécies de Ni e ii) apenas a reação com as espécies de Ni ser linear, enquanto que a reação de redução de hidrogênio não é afetada pela concentração de NiSO<sub>4</sub>, mantendo-se constante.

Através da comparação entre os resultados de RBS e transiente é possível separar a contribuição da reação de hidrogênio em função da concentração de sulfato de níquel no eletrólito.

O comportamento apresentado na Figura V.4.1.1 permite estabelecer um tratamento relativamente simples utilizando funções lineares. Ou seja, a espessura “ $h_{trans}$ ” dos depósitos de Ni obtida por transientes pode ser expressa por:

$$h_{Trans} = a_{Trans} + b_{Trans} C_{NiSO_4}, \quad (V.4.1.1)$$

onde  $C_{NiSO_4}$  é a concentração do composto  $NiSO_4$  na solução e  $a_{trans}$  e  $b_{trans}$  são os parâmetros linear e angular, respectivamente, da função.

Da mesma forma pode-se expressar a espessura RBS como uma função linear,

$$h_{RBS} = a_{RBS} + b_{RBS} C_{NiSO_4}, \quad (V.4.1.2)$$

sendo  $a_{RBS}$  e  $b_{RBS}$  os parâmetros linear e angular, respectivamente.

Por apresentar um comportamento linear, a espessura calculada por transiente pode ser escrita como a soma de duas funções lineares da seguinte forma:

$$h_{Trans} = (a_{Ni} + b_{Ni} C_{NiSO_4}) + (a_H + b_H C_{NiSO_4}), \quad (V.4.1.3)$$

onde  $a_H$  e  $a_{Ni}$  são os parâmetros lineares e  $b_H$  e  $b_{Ni}$  parâmetro angulares das funções que descrevem o possível comportamento da espessura, via transientes, a qual é dependente da carga consumida pela reação de redução de hidrogênio e da redução das espécies de níquel, respectivamente, em função da concentração de  $NiSO_4$  na solução.

Através de um simples arranjo matemático a expressão V.4.1.3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$h_{Trans} = (a_{Ni} + a_H) + (b_{Ni} + b_{Hi}) C_{NiSO_4}, \quad (V.4.1.4)$$

A análise do parâmetro angular das expressões V.4.1.2 e V.4.1.4, juntamente com os resultados experimentais apresentados na Figura V.4.1.1, conduz às informações a respeito do comportamento da reação de redução de hidrogênio em função da concentração de  $NiSO_4$  na solução eletrolítica. Esta informação pode ser obtida facilmente através da definição de um parâmetro "n" escrito da seguinte forma:

$$n = \frac{b_{trans}}{b_{RBS}}, \quad (V.4.1.5)$$

que pode ser reescrito como,

$$n = \frac{b_{Ni} + b_H}{b_{RBS}} = 1 + \frac{b_H}{b_{Ni}} \quad (V.4.1.6)$$

já que  $b_{trans} = b_{Ni} + b_H$  e que da medida real de espessura sai que  $b_{RBS} = b_{Ni}$ .

O valor de  $n$  pode ser facilmente calculado através da expressão V.4.1.5, onde os valores de  $b_{Trans}$  e  $b_{RBS}$  podem ser determinados através das medidas experimentais apresentadas na Figura V.4.1.1.

- Sendo  $n > 1$  tem-se:  $\frac{b_H}{b_{Ni}} > 0$  e a reação de hidrogênio é uma função linear crescente com a concentração de soluto na solução.
- Sendo  $n < 1$  tem-se:  $\frac{b_H}{b_{Ni}} < 0$  e a reação de hidrogênio é uma função linear decrescente com a concentração de  $NiSO_4$  na solução.
- Sendo  $n = 1$  tem-se:  $\frac{b_H}{b_{Ni}} = 0$  e a reação de hidrogênio é uma constante, não dependendo da concentração do soluto na solução.

Os resultados obtidos para a espessura dos depósitos de Ni, Figura V.4.1.1, transiente e via RBS, são retas paralelas. O valor de  $n$  é, portanto igual a 1, concluindo-se que o aumento da concentração de sulfato de níquel não altera a reação de hidrogênio e, deste modo, viabilizando um aumento da eficiência do processo de eletrodeposição com o aumento da concentração de níquel na solução.

A razão entre as espessuras calculada via RBS e via transientes, permite também determinar a eficiência do processo de eletrodeposição em função da concentração. A expressão abaixo representa matematicamente este cálculo:

$$e = \frac{h_{RBS}}{h_{Trans}} \cdot 100(\%) \quad (V.4.1.7)$$

Aplicando-se esta expressão, V.4.1.7, nos resultados apresentados no gráfico da Figura V.4.1.1, obtém-se a eficiência do processo de eletrodeposição de níquel em função da concentração de  $\text{NiSO}_4$  na solução, mostrada na Figura V.4.1.2. Observa-se que o aumento da concentração de sulfato de níquel favorece linearmente a reação das espécies de  $\text{Ni}^{+2}$ , o que já era esperado, uma vez que foi constatado que a taxa de reação de hidrogênio permanece constante no processo.

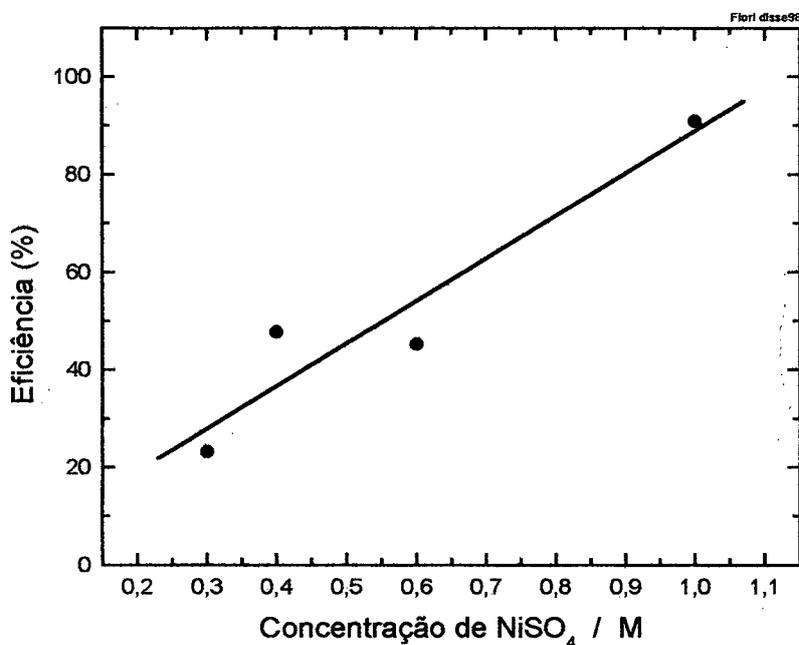


Figura V.4.1.2 – Eficiência do processo de eletrodeposição de Ni em função da concentração de  $\text{NiSO}_4$  na solução contendo 1,0M  $\text{NaSO}_4$  + 0,5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , para  $E = -1000$  mV.

## CAPÍTULO VI

### Conclusão

Os resultados obtidos com os voltamogramas mostram que a reação de redução das espécies  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$ ) ocorre significativamente para potenciais mais negativos que  $-1000\text{mV}$ , sendo acompanhada de um disparo na reação de hidrogênio para potenciais mais negativos que  $-1200\text{mV}$ . Os voltamogramas evidenciam também a formação de barreira Schottky no contato Ni/Si-n além de mostrarem uma possível incorporação de hidrogênio no filme metálico durante a eletrodeposição.

No intervalo de potenciais investigados, as soluções utilizadas para a eletrodeposição dos filmes de níquel sobre silício, contendo  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , apresentam transientes típicos com regimes estacionários dependentes do potencial de deposição. Sendo assim, os depósitos submetidos a caracterização por diferentes técnicas experimentais foram obtidos em regimes dependentes da taxa de reação, i.e., no regime cinético.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica revelam que, de modo geral, os filmes obtidos com a solução  $1.0\text{M NiSO}_4 + 1,0\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3$  apresentam boas características morfológicas, tanto do ponto de vista macroscópico quanto microscópico. Ou seja, apresentam um depósito uniforme e compacto, granulometria esférica e regular e baixa rugosidade.

A partir da análise dos difratogramas obtidos para os filmes de Ni eletrodepositados com potencial  $-1000\text{mV}$ , observa-se um depósito com estrutura cristalina fcc e parâmetro de rede de  $3,53 \text{ \AA}$ . Com o aumento da espessura, estes depósitos também apresentam uma orientação preferencial na sua texturização com a direção dos planos (220).

As medidas de RBS indicam que a superfície do substrato de Si é completamente revestida pelo filme de Ni eletrodepositado, além de evidenciarem a formação de uma interface Ni/Si bem definida. Esta técnica permitiu também determinar a taxa de deposição das espécies de Ni, sendo encontrado um valor de  $41 \text{ \AA/s}$ .

Através da técnica de eletrodeposição (transientes de corrente  $i \times t$ ) em conjunto com a técnica de RBS determinou-se que a eficiência do processo de eletrodeposição de Ni é muito alta, em torno de 0,96 (96%). Da mesma forma, a eficiência apresenta uma dependência linear com a concentração de  $\text{NiSO}_4$ , sendo a taxa de reação de hidrogênio uma constante na região de concentração investigada.

Os resultados obtidos com as medidas elétricas mostram que os parâmetros elétricos da junção Ni/Si-n, produzida por eletrodeposição. O valor médio encontrado para o fator de idealidade,  $\langle n \rangle = 1,32$ , indica um mecanismo de transporte para os portadores majoritários, através da junção, ocorrendo predominantemente sobre a barreira, ou seja, descrito pela teoria de emissão termiônica, independente do potencial de deposição utilizado.

O resultado obtido por magnetometria de Efeito-Kerr indica um filme de níquel eletrodepositado com comportamento ferromagnético e um campo coercivo de cerca de 79 Oe, conforme esperado.

De forma geral, conclui-se do conjunto de resultados apresentados, que através da técnica de eletrodeposição potencioestática, é possível se obter filmes de Ni sobre Si-n (100) monocristalino com alta eficiência e de excelente qualidade morfológica.

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se que seja investigado de forma mais aprofundada a influência do aditivo  $\text{H}_3\text{BO}_3$  na granulometria dos depósitos e na cinética das reações eletroquímicas, assim como, a utilização de diferentes banhos eletroquímicos na obtenção dos filmes de Ni. Poderão também ser realizados trabalhos mais detalhados a respeito da caracterização magnética dos filmes de Ni eletrodepositados, relacionando sua resposta à magnetização com o potencial de deposição utilizado e com a espessura do depósito. Certamente, estudos do processo de nucleação e crescimento deverão ser realizados envolvendo o modelo proposto pelo Prof. D' Ajello [70].

## Referências

- 01 - M. Fleischmann and A. Saraby-Reintjes, *Electrochimica Acta*, **29** 69 (1984).
- 02 - John O'M. Bockris and Amulya K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*. Plenus Press, New York 1979.
- 03 - E. Gómez, C. Müller, W. G. Proud and E. Vallés, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** 872-876 (1992).
- 04 - R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret and E. Vallés, *Journal of Applied Electrochemistry* **21** 709-715 (1991).
- 05 - Chr. Bozhkow, Chr. Tzvertkova and St. Rashkov, *J. Electroanal. Chem.*, **296** 453-462 (1990).
- 06 - E. Gómez, R. Pollina and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.*, **397** 111-118 (1995).
- 07 - C. Bergenstorf Nielsen, A. Horsewell and M. J. L. Ostergard, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** 839-845 (1997).
- 08 - J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis and Trevisan-Souteyrand, *Electrochimica Acta.*, **28**(7) 909-915 (1983).
- 09 - M. Zhou, N. Myung, X. Chen and K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **398** 5-12 (1995).
- 10 - E. Gómez, R. Pollina and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.*, **386** 45-56 (1995).
- 11 - R. D. Armstrong, M. Todd, J. W. Atkinson, and K. Scott, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** 965-969 (1997).
- 12 - J. Ji, W. C. Cooper and D. B. Dreisinger, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** 642-650 (1995).
- 13 - W. G. Proud, E. Gómez, E. Sarret, E. Vallés and C. Müller, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** 770-775 (1995).
- 14 - W.G. Proud and C. Müller, *Electrochimica Acta.*, **38**(2/3) 405-413 (1995).
- 15 - J. Matulis and R. Slizys, *Electrochimica Acta.*, **09** 1177-1188 (1964).
- 16 - A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann, *Electrochimica Acta.*, **29**(04) 557-566 (1984).
- 17 - E. Gómez, C. Müller, R. Pollina, M. Sarret and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.*, **333** 47-64 (1992).

- 18 - P. Allongue and E. Souteyrand, *J. Electroanal. Chem.*, **362** 79-87 (1993).
- 19 - I. Epelboin, M. Jousselein and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, **119** 61-71 (1981).
- 20 - R. C. V. Piatti, A. J. Arvía and J. J. Podestá, *Electrochimica Acta*, **14** 541-560 (1969).
- 21 - J. Jinxing and C. Cooper, *Electrochimica Acta*, **41** 1549-1560 (1996).
- 22 - M. V. Sullivan and H. E. John, *J. Electrochemical Society*, **104** 226-230 (1957).
- 23 - E. V. K. Russian *J. Applied Chemistry*, **66** 947-949 (1993).
- 24 - L. F. O. Martins, *Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n monocristalino*, Dissertação de Mestrado, UFSC – Departamento de Física (1996).
- 25 - Maximiliano Luis Munford, *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino*, Dissertação de Mestrado, UFSC - Departamento de Física (1998).
- 26 - C. Wisniewski, I. Denicoló, and I. A. Hümmelgen; *J. Electrochem. Soc.*, **142** 3889(1995).
- 27 - L.F.O. Martins, L. Seligman, S. G. Santos Filho, P.C.T. D'Agello, C.M. Hasenack and A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.*, **144** L106-L108 (1997).
- 28 - S. Roy, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 1509-1517 (1994).
- 29 - Y. Ramona and J. Ying, *Electrochem. Soc.* **135** 2957-2964 (1988).
- 30 - T. M. Harris, G. M. Whitney and I. M. Croll, *J. Electrochem. Soc.*, **142** 1031-1034 (1995).
- 31 - M. Zhou, N. Myung, X. Chen, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **398** 5-12 (1995).
- 32 - M. Pushpavanam and Balakrishnan, *J. Applied Electrochemistry*, **26** 283-290 (1996).
- 33 - J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.* **128** 45-49 (1981).
- 34 - C. A. R. Annu, *J. Mat. Sci.*, **24** 159-188 (1994).
- 35 - K. M. Yin, J. H. Wei and J. R. Fu, *J. Applied Electrochem.*, **25** 543-555 (1995).
- 36 - J. Yahalom and O. Zadok, *J. Mat. Sci.*, **22** 499-503 (1987).
- 37 - D. S. Lashmore and M. P. Daniel, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 1218-1221 (1988).
- 38 - T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (11) 3765-3770 (1995).

- 39 - D. C. Yih-Wen and N. Rommel, J. Electrochem. Soc. **131** 1447-1451 (1984).
- 40 - N. H. Phan, M. Schwartz and K. Nobe, Electrochimica Acta., **39** 449-453 (1994).
- 41 - Y. S. Keith and B. T. Jan, J. Electrochem. Soc., **145** 981-990 (1998).
- 42 - S. Menezes and D. P. Anderson, J. Electrochem. Soc., **137** 440-444 (1990).
- 43 - A. P. O'Keeffe, O. I. Kasyutich, W. Schwarzacher, L.S. de Oliveira e A. A. Pasa, Applied Physics Letters, **73** 1-3 (1998).
- 44 - W.P. Gomes and D. Vanmaekelbergh, Electrochimica Acta **41**967-973 (1996).
- 45 - A. Heller, E. Abaron-Shalom, W. A. Bonner and B Miller, J. Am. Chem. Soc., **104** 6942-6948 (1982).
- 46 - J. P. Hoare, J. Electrochem. Soc. **133** 2491-2494 (1986).
- 47 - J. P. Hoare, J. Electrochem. Soc. **134** 3102-3103 (1987).
- 48 - J. Horkans, J. Electrochem. Soc. **126** 1861-1867 (1979).
- 49 - B. Scharifker and G. Hills, Electrochimica Acta., **28** 879-889 (1983).
- 50 - D. R. Gabe, Journal of Applied Electrochemistry, **27** 908-915 (1997).
- 51 - B.V. Tilak, A. S. Gendron and M.A. Mosoiu, Journal Applied Electrochemistry, **7** 495-500 (1977).
- 52 - E. H. Rhoderick , *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon Press – Oxford 1980.
- 53 - S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd Ed. New York: Wiley, 1981.
- 54 - Rezende, S. M. – *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife, PE Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- 55 - A.Y.C. Yu and E.H.Snow, Journal Applied Physics, **39** 3008-3016 (1968).
- 56 - C. Y. Chang and S.M. Sze, Solid-State Electronics, **13** 727-740 (1970).
- 57 - V. L. Rideout, Thin Solid Films, **48** 261-291(1978).
- 58 - R. Reineke and R. Memming, Surface Science **192** 66-80 (1987).
- 59 - J.C. Manifacier, N. Brortryb, R. Ardebili, and J.P. Charles, Journal Applied Physics, **64** 2502-1504 (1988).
- 60 - M.V. Sullivan and J.H. Eigler, J. Electrochem. Soc. **104** 226 (1957).
- 61 - A. Brenner and G. Riddell, J. Proc. Am. Electroplaters' Soc., **33**, 16(1946).

- 62 – Brenner, A. and G. Riddell, J. Proc. Am. Electroplaters' Soc., **34**, 156(1947).
- 63 - E.C. Wurst, Jr. and E.H. Borneman, J. Applied Physics, **28** 235 (1957).
- 64 - F. H. Dörbeck, Solid-State Electronics, **9** 1135 (1966).
- 65 - G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan and P.C. Searson, Appl. Phys. **31** 1927-1949 (1998).
- 66 - G. Oskam, D. V. Heerden and P.C. Searson; Applied Physics Letters, **73** 3241-3243 (1998).
- 67 - A. A. Pasa and W. Schwarzacher, *Electrodeposition of Thin Films and Multilayer on Silicon*, Phys. Stat. Solidi, (1998).
- 68 - P. O'Keeffe, O. I. Kasyutich, L.S. Oliveira, A. A. Pasa and W. Schwarzacher, *Giant Magnetoresistance in Multilayer Electrodeposited on n-Si*, Appl. Phys. Lett. **73**, (1998).
- 69 - M.L. Munford, M.A. Fiori, W. Schwarzacher and A. A. Pasa, *Electroposition of Co and Ni on Si*, Meeting Abstracts of the 193<sup>rd</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Vol. 98-1, Abstract 282, 1998.
- 70 - P.C.T. D'Ajello, M.L. Munford, *Multiple Nucleation: A Stochastic Approach*, Chem. Phys. (1998).
- 71 – P. C.T. D'Ajello, M. A. Fiori, A. A. Pasa and Z. G. Kipervaser, *Reaction-Difusion Interplay in Electrochemical Deposition Processes: A Theoretical Approach*, submetido para J. Electrochem. Soc..
- 72 - M.L. Munford, M.A. Fiori, S.G. dos Santos Filho, W. Schwarzacher and A. A. Pasa, *Practical Aspects of Electrodeposition of Co on Si*, Gordon research conference on Electrodeposition, August 9-14, 1998, New London, New Hampshire, USA.
- 73 - L.F.O Martins, S.G. dos Santos Filho, L. Seligman, P.C.T. D'Ajello, C.M. Hasenack and A. A. Pasa, J. Electrochem. Soc. **148**, L106 (1997).
- 74 - S.G. dos Santos Filho, A. A. Pasa and C.M. Hasenack, Microelectronic Engineering, **33**, 149 (1997).
- 75 - S.G. dos Santos Filho, L.F.O. Martins, P.C. D'Ajello, A. A. Pasa and C.M. Hasenack, Microelectronic Engineering, **33**, 149 (1997).
- 76 - L.F.O. Martins, C.M. Hasenack, P.C.T. D'Ajello, W. Losch, J.C. de Lima and A. A. Pasa, The Electrochemical Society Inc, Vol. 96-8, pg. 227(1996).
- 77 - Chu, Wei-Kan, *Backscattering Espectrometry*. Academic Press, INC, New York 1978.
- 78 - Silva, Marcelo Gomes, *Caracterização de Diodos Schottky de Pd/a-Si:H e Pd/a-Si:N:H*. Dissertação de Mestrado – COPPE/UFRJ (1991).

- 79 - A. C. Fisher, *Electrodo Dynamics*, Oxford University Press, 1996.
- 80 - A. Castaldini, D. Cavalcoli, and A. cavallini. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1** 21-23 (1998).
- 81 - J. Koryta, J. Dvorák and L. Kavan , *Principles of Electrochemistry*. 2nd Ed. New York, John Wiley & Sons 1993.
- 82 - Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and applications*. New York, John Wiley & Sons 1980.
- 83 - Richard G. Compton and H. W. G. Sanders, *Electrodo potentials*, Oxford University Press, 1996.
- 84 - J. L. Vossen e W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press, 1978.
- 85 - Milan Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical deposition*, The Electrochemical Society, Inc, Pennington, New Jersey.
- 86 - JCPDS – International Centro for Diffraction Data, 1995.
- 87 - J. W. Christian, "*The theory of transformations in metals and alloys*", part I, Pergamon press, Oxford (1975).
- 88 - A. A. Pasa, W. Losch and G.H. Bauer, *Phys. Stat. Solid*, **192** 527 (1995).
- 89 - D. G Leait, *Electrochimica Acta*, **34** 651– 655 (1989).
- 90 - A. P. B. Tufaile, "*O Magnetômetro a Efeito Kerr em Baixas Temperaturas e O Filme amorfo de Dy-Co*", Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, USP (1996).
- 91 - *Modern Electroplating* – Frederick A. Lowenheim, John Wiley & Sons.