

Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de Cobre e de Cobalto

André de C. Frank¹ (PG), Vinícius P. Graciano^{*,1} (PG), Walther Schwarzacher² (PQ), Paulo T. A. Sumodjo¹ (PQ)

**primo@iq.usp.br*

¹Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

²H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Bristol, Inglaterra

Palavras Chave: *eletrodeposição, Método de Monte Carlo Cinético, simulação computacional, cobalto, cobre*

Introdução

O método de Monte Carlo cinético (KMC)¹ é um método de simulação computacional que se utiliza das velocidades de reação para descrever a evolução temporal de um fenômeno. A eletrodeposição é uma boa candidata para este tipo de simulação, pois os diversos fenômenos moleculares nela envolvidos são essencialmente estocásticos e, por vezes demorados, inviabilizando métodos de simulação determinísticos, como Dinâmica Molecular. Neste trabalho, aplica-se o método KMC para simular a eletrodeposição de dois metais: cobalto e cobre. A evolução temporal da eletrodeposição pode ser acompanhada e parâmetros podem ser extraídos das simulações, tais como densidade, tamanho e altura de grãos, e grau de cobertura do eletrodo. A aparência do filme também pode ser observada diretamente.

Resultados e Discussão

O método KMC trabalha com velocidades de reação, que são proporcionais às probabilidades de ocorrência das mesmas. Cada reação tem uma energia de ativação e aquelas com maior energia de ativação ocorrem com menor velocidade (Equação de Arrhenius), portanto com menor probabilidade. O sistema vai se atualizando conforme as novas configurações vão sendo obtidas, simulando sua evolução temporal. Os tipos de eventos simulados foram: adsorção, difusão superficial e dessorção. Os dois sistemas estudados foram a deposição de Co em carbono e a deposição de Cu em um substrato genérico, com propriedades ajustáveis.

No caso do Co, o modelo se restringe aos estágios em que o processo é controlado cineticamente, e até uma monocamada de metal ser depositada. Os potenciais interatômicos Co-Co e Co-C foram calculados por teoria do funcional da densidade. Defeitos na superfície de carbono também foram considerados. No caso do Cu, um modelo mais robusto e menos exato foi construído, capaz de simular diversas monocamadas metálicas ao custo de um potencial de interação mais simplificado. Os

potenciais interatômicos foram substituídos por parâmetros bem conhecidos na literatura para uma superfície de Au, e os parâmetros não conhecidos foram variados para verificar seu impacto nos resultados finais, simulando substratos diferentes.

No modelo referente ao Co, obteve-se a preferência da eletrodeposição no entorno dos defeitos da superfície, que é compatível com o que se é esperado experimentalmente. Além disso, para baixo sobrepotencial, os núcleos de Co são bem definidos ao redor de adátomos posicionados em defeitos na superfície, ao passo que para alto sobrepotencial a energia cedida para o sistema é tão grande que não há preferência destacada por algum sítio de adsorção, fazendo com que a deposição ocorra mais rapidamente, mas de forma mais desordenada. No modelo referente ao Cu, quando um substrato com o qual o Cu possui uma alta interação é simulado, a densidade de grãos é alta (pois nessas condições os átomos de Cu não podem difundir para sítios de mais baixa energia e se incorporar a grãos já existentes), o tamanho médio do grão é pequeno (pois os grãos são maiores quando os átomos de Cu podem difundir rapidamente na superfície) e a altura média dos grãos também é baixa (os átomos de Cu podem difundir mais rapidamente para cima num degrau do grão quando puderem difundir mais livremente no substrato).

Conclusões

Desenvolveram-se dois modelos baseados no método KMC para simular a eletrodeposição de Co e de Cu. O modelo referente ao Co é mais exato, mas mais custoso computacionalmente, limitando-se apenas a uma monocamada. Pode-se observar mudanças drásticas no mecanismo de deposição de Co dependendo do sobrepotencial aplicado. No modelo referente ao Cu, mais simples e que possibilita a simulação de grãos tridimensionais, pode-se obter informações a respeito da aparência do filme depositado em função de alguns parâmetros não conhecidos, que dependem do substrato utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP.

¹ Fichtorn, K. A., Weinberg, W. H., *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
37^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química