UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ANDRÉ DE CARVALHO FRANK

**Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros
estágios da eletrodeposição de Co e Cu**

**Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
9/5/2016

ANDRÉ DE CARVALHO FRANK

**Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros
estágios da eletrodeposição de Co e Cu**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Ciências no Programa: Química*

*Orientadores: Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo (in memoriam)
Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão*

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Frank, André de Carvalho
F828s Simulações de Monte Carlo cinético dos primeiros estágios da
eletrodeposição de Co e Cu / André de Carvalho Frank -- São
Paulo, 2016.
168p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Sumodjo, Paulo Teng-An (in memoriam)
Orientador: Paixão, Thiago Regis Longo Cesar da

1. Eletroquímica 2. Eletrodeposição 3. Método de Monte
Carlo: Simulação computacional I. T. II. Sumodjo, Paulo Teng-An
III. e Paixão, Thiago Regis Longo Cesar da, orientador.

541.37 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de Co e Cu”

ANDRÉ DE CARVALHO FRANK

**Dissertação de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências no Programa Química.**

**Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão
(Orientador e Presidente)**

Aprovado (a) por:

**Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga
IQ - USP**

**Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos
UFSCar**

**Prof. Dr. Wendel Andrade Alves
UFABC**

**SÃO PAULO
29 de junho de 2016**

Ao professor Paulo Teng-An Sumodjo,
para sempre meu paradigma de *professor*.

AGRADECIMENTOS

À minha família (Rita, Mauricio, Alice, Cléa, Calucho (*in memoriam*), Benê, Eliza (*i.m.*), Tuti (*i.m.*) e Totuxa) por serem a melhor família que eu poderia desejar na minha vida. Só cheguei aqui graças à estrutura, segurança e amor que vocês me deram.

À Fernanda, por ter transformado o pior ano da minha vida no início de uma série de melhores anos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo (*i.m.*), que gostaria que tivesse sabido em vida o quanto significaram para mim todos esses anos de orientação e convivência muito próxima. Seus muitos pequenos ensinamentos diários ajudaram — e ainda ajudarão — a me moldar enquanto ser humano.

Ao Prof. Thiago Paixão, pelo carinho e pela disponibilidade em ajudar no momento mais difícil desta jornada.

Ao Prof. Dr. Walther Schwarzacher, por seu caráter, o qual pude conhecer durante um ano de convívio, e por acreditar em mim e na importância de um trabalho teórico e fundamental para a nossa área.

Ao Prof. Dr. Ezequiel Leiva e seus colaboradores da Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, por terem me ajudado nos primeiros passos desta tese.

Ao Alfredo Cyrino, cujas aulas de programação e computação me introduziram a esse mundo até então desconhecido.

Aos professores José M. Riveros Nigra, Susana I. C. de Torresi e Mauro C. C. Ribeiro pelas observações e conselhos oferecidos durante o meu exame de qualificação.

Aos amigos que passaram pelo laboratório e que, mais direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento desta tese: a Velha Guarda (Mauro, Marcos,

Fernanda e Paula), aqueles que passaram e já saíram (CK, Nadja, Rogério, Tiago, Sussumo, Luigi, Tomaz, Bassim e Davi — o único que se “arriscou” a trabalhar comigo) e aqueles da formação mais recente do grupo (Renan, Vinícius, Conan e Thiago).

Aos amigos Carlos, Renato, Maurício, Bruno, Susan, Arnaldo, Aline, Marina, Júlio, Paula, Thiago Correra, Marcos, Mauro, Fernanda, Renan, Vinícius Primo, Thiago Obana, Conan, Nédher, Vinícius Gonçalves, Tânia e Diego, pelo companheirismo e amizade inestimável durante esses anos, tornando os momentos bons muito mais numerosos que os momentos ruins.

To my friends from the Microstructures Group of the H. H. Wills Physics Laboratory — University of Bristol, United Kingdom, for helping me during those 12 months, for all the laughs we had and for teaching me how to be a citizen of the world: Ben, Noi, Doug, Vera, Nicole, Jim, Janina, David, Mike, Sarah, Jean Charles, Veronika, Nataša and Okuda.

Aos muitos amigos — funcionários, colegas e professores — que fiz no Instituto de Química da USP e que falharia em listar.

Ao CNPq pela concessão das bolsas de Doutorado Direto e Doutorado-Sanduíche.

À FAPESP pelos auxílios de pesquisa concedidos ao laboratório.

Deus não joga dados com o Universo.

Albert Einstein (1879-1955), físico alemão, em carta para Max Born, também físico alemão, em 1926.

Deus não só joga dados, como as evidências apontam para que ele seja um jogador inveterado, que joga dados em todas as ocasiões possíveis.

Stephen Hawking (1942-), físico inglês, em debate com Roger Penrose, também físico inglês, na Universidade de Cambridge, em 1994.

RESUMO

Frank, A. de C. **Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de Co e Cu.** 2016. 168 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A presente tese trata da simulação computacional dos estágios iniciais da eletrodeposição de cobalto sobre carbono e de cobre sobre ouro, utilizando o método de Monte Carlo Cinético. Os fenômenos de adsorção, dessorção, deposição e difusão superficial, entre outros, ocorrem simultânea e independentemente durante a eletrodeposição, em função de certa probabilidade. Sorteios aleatórios dos eventos de acordo com essa distribuição de probabilidades simulam o comportamento real complexo de um sistema durante a eletrodeposição. No caso do cobalto, foi utilizada uma descrição teórica detalhada das interações entre os átomos no sistema, que permitiu que fossem observadas as formações dos primeiros núcleos, a predileção pela eletrodeposição nos defeitos superficiais e os distintos mecanismos dependentes do sobrepotencial elétrico aplicado. No caso do cobre, foi utilizada uma descrição empírica mais simples da interação entre os átomos, o que permitiu que a quantidade de espécies simuladas fosse maior e aspectos relacionados ao crescimento do filme metálico fossem obtidos, tais quais a formação de buracos durante o processo e a obtenção de parâmetros importantes, como tamanho, altura e densidade média dos núcleos. Alguns experimentos foram realizados para fundamentar e complementar o estudo teórico.

Palavras-chave: simulação computacional, método de Monte Carlo Cinético, eletrodeposição, cobalto, cobre.

ABSTRACT

Frank, A. de C. **Kinetic Monte Carlo Simulations of the Early Stages of Cu and Co electrodeposition.** 2016. 168 p. Ph.D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis reports the computer simulation of the first stages of the electrodeposition of cobalt onto carbon and copper onto gold, using the Kinetic Monte Carlo method. Adsorption, desorption, deposition and surface diffusion, among other events, occur simultaneously and independently during the electrodeposition, according to a given probability. Random choices of events as a result of a probability distribution can simulate the real evolution of a complex system during the electrodeposition. Regarding the cobalt system, a detailed theoretical interatomic description was used, which allowed the observance of the formation of the first nuclei, the preference of the electrodeposition on the surface defects and the deposition mechanisms differences depending on the applied overpotential. Regarding copper, a much simpler, empiric-based interatomic description was used, allowing the simulation of a bigger number of particles. Some features regarding the copper film growth (like the formation of voids during the process) and some important deposition parameters (like the average size, height and density of the nuclei) were obtained. Some experiments were held in order to base and complement the theoretical study.

Keywords: computer simulation, Kinetic Monte Carlo, electrodeposition, cobalt, copper.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Um algoritmo genérico do método de KMC.....	45
Tabela 2. Composição das soluções testadas.	58
Tabela 3. Equações características dos modelos de nucleação instantânea e progressiva.	63
Tabela 4. Produto $j_{pico}^2 t_{pico}$, coeficiente de difusão e número de átomos formadores do núcleo crítico para os sistemas testados, de acordo com o modelo de nucleação instantânea e crescimento tridimensional dos núcleos.....	66
Tabela 5. Parâmetros da função de energia potencial para interações metal-metal. Retirado e adaptado de [106].....	80
Tabela 6. Energias de ingresso de um átomo de Co em diferentes configurações constituídas de outros átomos de Co ou de átomos de C, em eV.	85
Tabela 7. Número de ocupação e descrição do sítio ativo correspondente.....	96
Tabela 8. Parâmetros fixos utilizados nas simulações KMC. A maioria deles é baseada considerando-se uma superfície de Au.	122

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Alguns dos tipos de eventos individuais que podem ocorrer na região do eletrodo durante um processo de eletrodeposição (não são mostrados os eventos que ocorrem em solução). 24
- Figura 2. Diagrama de energia de uma reação química, em que o sistema evolui do estado inicial i com energia E_i para o final f com energia E_f , passando pelo complexo ativado de energia E^* . A energia de ativação do processo é denotada por $E_{i \rightarrow f}^{barreira}$ 37
- Figura 3. Representação pictórica da maneira com que um processo é selecionado em uma simulação com o método de KMC em que apenas três processos podem ocorrer, cada qual com uma probabilidade de ocorrência proporcional à sua velocidade v_i em um vetor unitário normalizado. A seleção de um número aleatório η nesse caso caiu no segmento correspondente a v_3 41
- Figura 4. Transientes de corrente para o sistema C1 ($[\text{Co}^{2+}]/[\text{citrato}]$ 1:1 e pH 4.8 para vários potenciais aplicados, $V_{ap} = -1,00$ V a $-1,30$ V. O potencial de início da deposição, extraído do voltamograma cíclico desse sistema, é $-0,93$ V. 59
- Figura 5. Modelos de nucleação instantânea e progressiva e curva experimental, para (a) sistema C1 e $V_{ap} = -1,05$ V; (b) sistema C1 e $V_{ap} = -1,35$ V; (c) sistema C2 e $V_{ap} = -1,50$ V. 62
- Figura 6. Número total de núcleos na superfície para o caso da nucleação instantânea em função do potencial aplicado. 67
- Figura 7. Dez mil pares de números aleatórios (x,y) gerados consecutivamente com a função *ran2*. 72
- Figura 8. Esquema da representação de uma superfície por um retículo de sítios de adsorção, em que cada sítio de adsorção na superfície é substituído por um ponto preto na sua posição média, sendo que o sítio em que há adsorbato é marcado com um X. 74
- Figura 9. Representação das possíveis configurações dos sítios de adsorção em uma superfície de grafite hcp. O X vermelho representa um sítio ativo imediatamente acima

de um átomo de carbono, havendo apenas uma ligação metal-carbono; o X marrom, um sítio ativo entre dois átomos de carbono; o X azul, um sítio ativo com interação com três; e o X verde, um sítio ativo com quatro, sendo um deles pertencente à monocamada inferior do substrato. 75

Figura 10. (a) Os três tipos de sítios ativos da superfície de grafite simulada: (1) terraços planos, (2) degraus e (3) cantos; (b) deposição metálica nos cantos, energeticamente mais favorável; (c) deposição nos degraus; (d) deposição nos terraços, teoricamente a etapa energeticamente menos favorável. 76

Figura 11. (a) Potenciais de interação metal-metal Co_n , sendo que os pontos representam as energias de ligação obtidas por cálculos de DFT e as curvas representam as funções analíticas ajustadas de acordo com o número de átomos de Co ligados entre si nos aglomerados; (b) Potenciais de interação metal-carbono CoC_n , de acordo com o número de átomos de carbono ligados ao metal nos aglomerados. Retirado e adaptado de [106]. 80

Figura 12. Sítios ativos vizinhos ao sítio central considerados para o cálculo da energia de adsorção de um átomo de Co em uma superfície de grafite. Os sítios vizinhos mais próximos ao sítio central (cor vinho) estão marcados com cor vermelha; os segundos vizinhos, com cor-de-rosa, em tom escuro; e os terceiros vizinhos, com cor-de-rosa, em tom claro. 83

Figura 13. Algumas das possibilidades de configuração associadas ao ingresso de um átomo de Co (cor-de-rosa) em diferentes vizinhanças compostas por átomos de C (preto) ou por outros átomos de Co. 84

Figura 14. Exemplo do vetor normalizado na utilização do método de KMC simplificado. 92

Figura 15. Massa de Co depositada em função do número máximo de iterações do programa. A linha pontilhada representa o valor teórico previsto pela lei de Faraday ($2,1833 \times 10^{-19}$ g). 94

Figura 16. Tempo total da simulação em função do número máximo de iterações do programa do Co. 95

Figura 17. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 após aplicação de diversos valores de overpot por 5 s.....	97
Figura 18. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,05.....	99
Figura 19. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,10.....	99
Figura 20. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,15.....	100
Figura 21. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 após aplicação de overpot 1,05 durante 5 s, sob diferentes valores das constantes k_{ads} e k_{des}	103
Figura 22. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,05. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.	105
Figura 23. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,10. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.	105
Figura 24. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,15. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.	106
Figura 25. Fotografias consecutivas mostrando a nucleação e o crescimento do filme de Co após aplicação de overpot 1,05, decorridos: (a) 0 s; (b) 0,5 s; (c) 1 s; (d) 1,5 s; (e) 3 s; (f) 5 s; (g) 7 s e (h) 10 s desde o pulso inicial.	109
Figura 26. Fotografias consecutivas mostrando a nucleação e o crescimento do filme de Co após aplicação de overpot 1,15, decorridos: (a) 0 s; (b) 0,25 s; (c) 0,5 s; (d) 1 s; (e) 2 s; (f) 3 s; (g) 4 s e (h) 5 s desde o pulso inicial.	110
Figura 27. Variação da quantidade de sítios ativos livres na superfície em função do tempo: dados das simulações (pontos) e previsão teórica (curva). A curva teórica é	

obtida a partir de uma equação de primeira ordem e os dados das simulações representam a média de cinco simulações..... 117

Figura 28. Massa de Cu depositada em função do número máximo de iterações do programa. A linha pontilhada representa o valor teórico previsto pela lei de Faraday ($6,9865 \times 10^{-15}$ g). 118

Figura 29. Tempo total da simulação em função do número máximo de iterações do programa do Cu. 119

Figura 30. Sítios ativos vizinhos ao sítio central considerados para o cálculo da energia de adsorção de um átomo de Cu em um retículo *fcc*. Somente os primeiros vizinhos, numerados de 1 a 6, são considerados nos cálculos de energia das configurações, independentemente de serem átomos de Cu ou Au. 124

Figura 31. Densidade de núcleos em função das barreiras de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e Cu em Au (E_{Cu-Au}), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au (k_{Cu-Au}) = $0,102 \text{ m s}^{-1}$, após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu. 127

Figura 32. Superfície do eletrodo após a deposição de 0,5 ML de Cu em várias regiões com diferentes densidades de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato de Au (E_{Cu-Au}) e sobre Cu (E_{Cu-Cu}). 128

Figura 33. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função das barreiras de energia para difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e de Cu em Au (E_{Cu-Au}), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au ($k_{Cu-subs}$) = $0,102 \text{ m s}^{-1}$ após deposição de 0,5 ML de Cu..... 130

Figura 34. Densidade de núcleos em função das barreiras de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e Cu em Au (E_{Cu-Au}), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au (k_{Cu-Au}) = (a) $0,102 \text{ m s}^{-1}$; (b) $0,143 \text{ m s}^{-1}$; e (c) $0,184 \text{ m s}^{-1}$ após deposição de 0,5 ML de Cu..... 131

Figura 35. Densidade de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato ($E_{Cu-subs}$) e da constante de velocidade de deposição

de Cu sobre o substrato ($k_{Cu-subst}$) após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu. 134

Figura 36. Superfície do eletrodo após a deposição de 0,5 ML de Cu em várias regiões com diferentes densidades de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato ($E_{Cu-subst}$) e da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o substrato ($k_{Cu-subst}$). 135

Figura 37. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato ($E_{Cu-subst}$) e da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o substrato ($k_{Cu-subst}$) após deposição de 0,5 ML de Cu. 136

Figura 38. Densidade de núcleos em função da razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial e da razão entre as constantes de velocidade de deposição, após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu. 139

Figura 39. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função da razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial e da razão entre as constantes de velocidade de deposição, após deposição de 0,5 ML de Cu. 141

Figura 40. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu após aplicação de -0,13 V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 25 s; (d) 35 s; (e) 45 s; e (f) 55 s desde o pulso inicial, sem inclusão da barreira de Schwoebel e temperatura de 300 K. 144

Figura 41. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu após aplicação de -0,13 V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 25 s; (d) 35 s; (e) 45 s; e (f) 55 s desde o pulso inicial, com inclusão da barreira de Schwoebel e temperatura de 300 K. 145

Figura 42. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu após aplicação de -0,13 V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 30 s; e (d) 45 s desde o pulso inicial e temperatura de 350 K. 146

LISTA DE SÍMBOLOS

(por ordem de aparecimento no texto)

i = índice que corresponde a um estado, evento, átomo etc.

p_i = probabilidade de ocorrência do estado i

η = variável aleatória

U = energia interna

E_i = energia de cada microestado i

$\mathbf{r}_i$ = coordenadas espaciais do átomo i

k_b = constante de Boltzmann

T = temperatura

$E(\mathbf{r}_i)$ = energia correspondente ao estado $\mathbf{r}_i$ do átomo i

Q = função de partição

N = número de partículas

V = volume

P = pressão

μ = potencial químico

$E_{eletrodo}$ = potencial elétrico do eletrodo

E_c = energia de ligação no estado sólido (energia de coesão)

z = valência dos íons, equivalente ao número de elétrons transferidos

$E_{i \rightarrow f}^{barreira}$ = barreira de energia entre os estados i e f

t = tempo

N_e = número total de eventos

$W_{l,m}$ = derivada temporal da probabilidade de transição do sistema do estado m para o l

k_i = constante de velocidade do processo i

A = fator pré-exponencial

E_a = energia de ativação de Arrhenius

v_i = velocidade do processo i

$f(t)$ = densidade de probabilidade temporal entre dois eventos consecutivos

j = densidade de corrente

j_{pico} = densidade de corrente de pico

t_{pico} = tempo correspondente à formação do pico

F = constante de Faraday

c = concentração molar dos íons metálicos no seio da solução

M = massa molecular do material depositado

ρ = densidade do material depositado

V_{ap} = potencial aplicado

D = coeficiente de difusão

N_t = número total de núcleos formados nos sítios ativos, no mecanismo de nucleação instantânea

AN_{∞} = taxa constante de formação de núcleos sobre um número limite de sítios ativos, no mecanismo de nucleação progressiva

η_{pot} = sobrepotencial

N_{crit} = número de átomos do núcleo crítico

R = constante universal dos gases

V_R = termo repulsivo do tipo Morse

V_A = termo atrativo do tipo Morse

D_e = profundidade do poço de potencial

R_e = comprimento da ligação no equilíbrio

r = distância entre um átomo de metal e um de carbono ou entre dois átomos de metal

S , β , b e δ = parâmetros ajustáveis que determinam a forma das funções de potencial

B^* = termo relacionado ao número de coordenação do átomo de metal em função do número de átomos de carbono

N^C = número de átomos de carbono

N^{Co} = número de átomos de cobalto

E_{ads} = energia de ingresso de um átomo no sítio de adsorção central do mapa de vizinhos

Q_e = carga elétrica

k_{A-B} = constante de velocidade de deposição de A sobre B

$C_{Cu^{2+}|z=0|}$ = concentração de íons Cu^{2+} na interface eletrodo-solução

θ = grau de cobertura da superfície

α_{A-B} = coeficiente de transferência de carga para a deposição de espécies A sobre espécies B

$V_{eq,A-B}$ = potencial de equilíbrio para a deposição de espécies A sobre espécies B

ν_{A-B} = frequência de salto (difusão) das espécies A sobre as espécies B

E_{A-B} = barreira de energia para a quebra da ligação A-B (difusão superficial de A em B)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO CIRCUNSTANCIADA.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	30
2.1. O método de Monte Carlo.....	30
2.2. O método de Monte Carlo Cinético.....	36
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Modelos analíticos e ensaios experimentais da deposição de Co em C.....	56
4.2. Considerações gerais sobre os modelos mesoscópicos	69
4.3. Cobalto em carbono.....	73
4.3.1. Superfície de carbono	73
4.3.2. Potenciais interatômicos metal-metal e metal-substrato.....	77
4.3.3. Tabelas de energias	82
4.3.4. Método de Monte Carlo Cinético	87
4.3.4.1. Estrutura e funcionamento do programa de KMC	88
4.3.4.2. Velocidades e KMC	92
4.3.4.3. Validação do modelo.....	93
4.3.4.4. Resultados e discussão	95
4.3.4.4.1. Número de ocupação	96
4.3.4.4.2. Efeito do sobrepotencial	96
4.3.4.4.3. Efeito do tempo	98
4.3.4.4.4. Efeito das constantes de velocidade	102
4.3.4.4.5. Efeito do número-limite de passos	103
4.3.4.4.6. Análises mecanísticas	107
4.4. Cobre em ouro.....	112
4.4.1. O novo modelo baseado no método de KMC	113

4.4.2.	Implementação do algoritmo.....	115
4.4.3.	Validação do modelo	116
4.4.4.	Resultados e discussão	119
4.4.4.1.	Parâmetros das simulações	119
4.4.4.2.	Nucleação de Cu em Au	125
4.4.4.3.	Eletrodeposição de Cu sobre substratos genéricos	132
4.4.4.4.	Análises mecánísticas.....	141
5.	CONCLUSÕES	147
6.	SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS ETAPAS	150
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
8.	ANEXOS	162
8.1.	Código da versão simplificada do programa de KMC	162
8.2.	Constantes e variáveis da versão simplificada do programa de KMC	167

1. INTRODUÇÃO CIRCUNSTANCIADA

O avanço do conhecimento científico está atrelado ao progresso conjunto da ciência básica e das aplicações tecnológicas. Enquanto estas têm por meta a solução de um problema prático, na maioria das vezes de interesse industrial, aquela é principalmente norteadada pela curiosidade do cientista em entender um dado sistema. Ao se buscar esse avanço, é importante que as duas vertentes trabalhem colaborativamente e estejam presentes nos laboratórios de pesquisa de indústrias e universidades.

Uma das áreas em que essa sinergia vem ocorrendo com maior velocidade é a nanotecnologia. Aplicações de dispositivos em escala nanométrica hoje são realidade — ou serão em breve. Elas são causa ou consequência da realização de pesquisa básica, envolvendo estudos teóricos e experimentais. Como exemplo, há aplicações de nanomateriais em diversas áreas do conhecimento, como a biológica [1], militar [2], ambiental [3], médica [4], da construção civil [5], eletrônica [6] etc.

Em virtude dos recentes desenvolvimentos das mais variadas técnicas de análise e controle de processos químicos e de materiais, houve a possibilidade de se observar e manipular as nanopartículas [7] e, portanto, inferir sobre os fatores que levam à formação das mesmas. Hoje, dispõe-se de conhecimento e condições para controlar a síntese de materiais nanoestruturados e, por conseguinte, suas propriedades [8,9]. Para o controle preciso destas, é necessário entender, em escala molecular, os processos envolvidos.

Vários métodos podem ser utilizados para a produção de nanomateriais. Um dos métodos de síntese se dá a partir da formação de um material sólido, em especial metais, sobre uma superfície, a chamada deposição. Recobrir substratos com uma camada

metálica propicia novas aplicações do material resultante, antes inviáveis pela termodinâmica ou pelos altos custos, devido às diferentes propriedades adquiridas [10].

Para depositar um filme fino ou mesmo partículas metálicas sobre um substrato externo, podem ser utilizadas muitas técnicas, como a deposição química a vácuo e o *sputtering*. Entretanto, esses métodos apresentam desvantagens, como o difícil controle do ambiente de reação e a necessidade de altas temperaturas (em torno de 600 °C). Outros componentes que podem ser incorporados às nanopartículas, tais como polímeros ou biomoléculas, não resistem a essas temperaturas. Diante disso, métodos alternativos têm de ser utilizados.

Assim, a deposição por via eletroquímica, ou eletrodeposição, surge como uma boa opção para várias aplicações. Ela envolve a redução de íons metálicos, presentes em uma solução, para a sua forma elementar na superfície do eletrodo, o que se dá por meio da aplicação de corrente elétrica adequada ou de diferença de potencial suficiente. A eletrodeposição é considerada uma técnica simples e de baixo custo, que permite o controle estrutural de uma superfície metálica em níveis micro e nanoscópico [11,12]. Por sua versatilidade [13,14], novas aplicações continuam surgindo e materiais melhores são constantemente produzidos em diversos setores, como conversão e armazenamento de energia [15,16], síntese de novos eletrodos [17], catálise [18,19], sensores eletrônicos [18], proteção e acabamento de superfícies [20], tratamentos ambientais [21], entre outros [22]. Entre os materiais de interesse que podem ser produzidos através da eletrodeposição estão as nanopartículas de metais magnéticos (ferro, níquel e cobalto) ou de suas ligas, que encontram aplicações em várias áreas, como as ciências biomédicas e a eletrônica, principalmente em dispositivos de gravação e leitura magnética [23,24].

Hoje, a maior aplicação da técnica de eletrodeposição está na micro e na nanoeletrônica, especialmente na produção de estruturas de cobre para interconexões elétricas de chips [25,26]. Cabe ressaltar que muitos avanços nessa aplicação, como a produção das interconexões de cobre nas geometrias complexas e diminutas dos chips, podem ser creditados em grande parte aos estudos fundamentais do processo de eletrodeposição [11]. Isso só ressalta a importância que os estudos básicos, sejam experimentais ou teóricos, devem ter em futuras aplicações da técnica de deposição eletroquímica.

Sendo assim, pode-se questionar o porquê de haver, há mais de um século, muitos estudos fundamentais sobre um processo aparentemente simples de transferência de elétrons para íons em solução [27]. De acordo com Dini [28], a eletrodeposição é uma das operações unitárias mais complicadas de se entender plenamente, em razão do alto número de etapas elementares críticas para o controle global do processo. Entre elas, há fenômenos superficiais envolvidos, processos ocorrendo no estado sólido, outros no estado líquido, reações químicas heterogêneas etc. Assim, não é trivial compreender a eletrodeposição; conseqüentemente, considerável esforço tem sido feito para entender todos esses fenômenos e processos em nível fundamental [27].

Algumas das etapas que compõem as reações de eletrodeposição são: difusão de espécies eletroativas até o eletrodo; adsorção/dessorção; difusão superficial; e transferência de elétrons (Figura 1). Cada uma delas ocorre em escalas de tempo e distância diferentes, e são fortemente afetadas por diversos parâmetros, como potencial aplicado, constituição e rugosidade da superfície eletródica, composição do banho, agitação da solução, temperatura e pH. Isso torna tais processos difíceis de serem modelados em uma perspectiva teórica, em especial se todos esses fatores forem considerados simultaneamente.

Figura 1. Alguns dos tipos de eventos individuais que podem ocorrer na região do eletrodo durante um processo de eletrodeposição (não são mostrados os eventos que ocorrem em solução).

Conforme as dimensões dos dispositivos metálicos diminuem gradativamente até a escala nanométrica, os estágios iniciais do seu processo de fabricação se tornam cada vez mais importantes para a definição do material final. No caso da eletrodeposição, esses estágios são comumente constituídos de dois passos: a formação dos núcleos (nucleação) e o crescimento do cristal [29,30]. Por um lado, a competição cinética entre a nucleação e o crescimento determinará a granularidade do depósito — quanto maior a velocidade de nucleação, mais finos os grãos do material. Por outro lado, a forma de crescimento dos cristais determinará a aparência e a estrutura do depósito — quanto maior a velocidade de crescimento perpendicular dos grãos do cristal em relação à superfície, mais fibrosa será a estrutura; quanto maior a velocidade de

crescimento paralelo ao substrato, mais nivelado será o produto final e um efeito de brilho pode ser conseguido.

A importância da nucleação e do crescimento pode ser vista na prática, por exemplo, na indústria eletrônica, em que o cobre de uma junta de solda microeletrônica deve ser o menos policristalino possível, isto é, o número de microestruturas diferentes deve ser minimizado. Quando há arranjos sólidos distintos, ocorre perda de informação nas juntas entre as facetas, devido à tensão característica das fases cristalográficas diferentes. Para atingir minimizar essas tensões na solda, deve existir um número muito pequeno de grãos metálicos e de suas orientações cristalinas, o que só pode ser alcançado ao se controlar adequadamente a nucleação e o crescimento do cobre [31,32,33], sendo que a primeira deve ser mais lenta que o segundo. Dessa forma, poucos núcleos são criados, e o crescimento uniforme dos mesmos acontece rapidamente, gerando poucas microestruturas distintas. Outro exemplo, nessa mesma área, é a escolha de aditivos presentes nas soluções eletrolíticas, que influenciam diretamente o mecanismo de deposição [25], o qual é responsável pelas propriedades finais do filme. Vários fatores afetam essas etapas em nível molecular, representando um grande desafio para a descrição teórica, bem como para a modelagem computacional da eletrodeposição.

Há muitas maneiras de modelar computacionalmente a nucleação e o crescimento [34]. Os modelos podem ser classificados, de acordo com suas escalas de tamanho, em microscópicos, mesoscópicos e macroscópicos. Em geral, três aspectos devem ser concomitantemente obedecidos para um método ser considerado adequado quando se deseja modelar um dado processo: descrição precisa do sistema (interações entre átomos e/ou moléculas), tempo de simulação não proibitivo e tamanho de sistema adequado ao problema proposto.

O maior nível de detalhamento das interações entre as espécies simuladas é encontrado nos métodos microscópicos, que se utilizam da Mecânica Quântica e consideram explicitamente os elétrons. No entanto, apesar do recente avanço na capacidade de processamento e armazenamento de dados, os métodos microscópicos de modelagem apresentam limitações que impedem sua aplicação para simular a fase de crescimento de um cristal metálico a partir de uma solução. Tais limitações se dão porque a grande maioria dos processos relevantes de eletrodeposição ocorre em segundos, minutos ou até horas, muito mais do que nano ou microsegundos — o limite máximo de domínio dos métodos quânticos. Contudo, novos modelos vão sendo criados e já existem trabalhos que estudam o crescimento de sólidos mais simples, como cristais orgânicos, a partir de soluções [35]. Quanto à limitação de tamanho, tais métodos se restringem a interfaces pequenas ou muito simples, e a uma fase de solução com periodicidade artificialmente elevada, o que provoca distorções nos resultados finais.

No outro extremo da lista, o menor detalhamento na descrição do sistema é encontrado nos métodos macroscópicos, que se baseiam em equações analíticas para descrever a nucleação e o crescimento. Naturalmente, tais métodos foram os primeiros a surgir para tentar explicar resultados experimentais. Em 1983, Scharifker e Hills propuseram um modelo [36] baseado em equações contínuas para analisar transientes de corrente potencioestáticos obtidos em laboratório. Esse modelo, muito usado até hoje, serviu de base para o desenvolvimento de muitos outros, e também para simular e calcular os parâmetros cinéticos de nucleação e crescimento da eletrodeposição em processos limitados por transporte de massa. Por exemplo, pode-se verificar se a nucleação ocorre apenas imediatamente após a aplicação de potencial ou se novos núcleos são criados ao longo do processo. Em qualquer um dos casos, em tempos longos, a velocidade da deposição passa a depender da difusão das espécies até o

eletrodo, segundo o modelo de Sharifker e Hills e seus derivados. No entanto, conforme o tamanho dos dispositivos diminui, há um crescente interesse nos processos com controle cinético, isto é, na formação dos primeiros grãos metálicos após aplicação de um sobrepotencial elétrico. Como se restringem, em sua maioria, apenas a sistemas controlados por difusão, o uso de modelos analíticos se torna inadequado para descrever os fenômenos em escala atômica que ocorrem perto da superfície do eletrodo. Recentemente, pesquisadores têm encontrado discordâncias entre os valores previstos por tais modelos e os determinados experimentalmente [37]. Além disso, esses modelos são baseados em suposições prévias a respeito de parâmetros do processo, tais como taxa de nucleação (no caso de nucleação progressiva), densidade de núcleos e sua distribuição, tornando-os, por vezes, demasiadamente genéricos.

Desse modo, os modelos mesoscópicos aparecem como a alternativa mais adequada para simular a eletrodeposição, exatamente por contemplarem o meio-termo entre os modelos macro e microscópicos. Para a descrição do sistema, ao invés de se considerar explicitamente os elétrons, inclui-se a média do efeito dos mesmos em potenciais clássicos de interação entre os átomos ou moléculas. Tal inclusão permite o uso de modelagem atômica/molecular segundo os princípios da Mecânica Clássica. As restrições espaciais e temporais encontradas nos modelos microscópicos podem ser eliminadas — ou pelo menos atenuadas — com o uso de modelos mesoscópicos. Estes podem, inclusive, ser adaptados para se aproximarem de uma abordagem macro ou microscópica, dependendo das características do problema a ser estudado.

Há diversos métodos de simulação que podem ser classificados como mesoscópicos: métodos de campo de fase, de Dinâmica Molecular em mesoescala, de Monte Carlo em mesoescala e de Monte Carlo Cinético. Para decidir qual método de simulação utilizar, devem ser analisadas as peculiaridades inerentes aos processos de

eletrodeposição e verificar se o tipo de modelo escolhido atende a essas peculiaridades. Além disso, devem ser considerados quais os aspectos específicos do sistema estudado se deseja analisar. Dentre os modelos mesoscópicos citados, os métodos de campo de fase já foram utilizados para estudar a interface eletrodo/eletrólito durante a eletrodeposição, de acordo com a cinética de Butler-Volmer [38]. Todavia, em geral, há poucos estudos em eletrodeposição utilizando-se desses métodos, principalmente devido à dificuldade em se modelar o campo elétrico no modelo de campo de fase. Já os métodos de Dinâmica Molecular em mesoescala, apesar de serem intuitivamente adequados para estudar a evolução temporal de um fenômeno, pois se baseiam na resolução das equações de Newton para todas as partículas do sistema, não são capazes de simular processos que acontecem em escalas de tempo compatíveis à maioria dos processos relevantes de eletrodeposição, que, como já abordado, ocorrem na ordem de segundos ou mesmo horas.

Por outro lado, seguindo na lista de métodos mesoscópicos, os métodos de Monte Carlo e, especialmente, o método de Monte Carlo Cinético, surgem como opções apropriadas para a simulação de eventos associados à eletrodeposição. Além de não apresentarem a limitação temporal proibitiva dos métodos de Dinâmica Molecular, a natureza estocástica do processo de eletrodeposição torna os métodos de Monte Carlo adequados para a simulação desses eventos. Os fenômenos de adsorção, dessorção, deposição e difusão superficial, entre outros, ocorrem simultânea e independentemente durante a eletrodeposição, cada qual com uma determinada probabilidade. Dessa forma, sorteios aleatórios dos eventos de acordo com essa distribuição de probabilidades, característicos dos métodos de Monte Carlo, são uma estratégia viável para se mimetizar o complexo comportamento real de um sistema durante a eletrodeposição.

Assim, esta tese tem o propósito de colaborar para os estudos fundamentais dos primeiros estágios do processo de eletrodeposição, a partir de uma vertente teórica, por meio da criação de modelos de simulação computacional baseados principalmente no método de Monte Carlo Cinético. Mais especificamente, os sistemas estudados foram a deposição de cobalto em carbono e de cobre em ouro. Com os programas computacionais criados, buscou-se estudar a cinética de nucleação e crescimento de tais metais sob diversas condições de eletrodeposição, determinando-se alguns dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos mais relevantes, além de se realizar análises mais rigorosas dos fenômenos que ocorrem em nível molecular, próximos à superfície do eletrodo.

A tese está dividida em sete capítulos, sendo o primeiro a presente introdução. O segundo capítulo é dedicado à apresentação dos fundamentos teóricos dos métodos de simulação utilizados, com ênfase no método de Monte Carlo Cinético. O terceiro capítulo é composto pela revisão bibliográfica. O quarto capítulo apresenta a descrição dos modelos utilizados e discute os resultados referentes à eletrodeposição de cobalto sobre uma superfície de carbono e à eletrodeposição de cobre sobre ouro. O quinto capítulo corresponde às conclusões; o sexto, a um compêndio de sugestões para próximas etapas; e o sétimo, às referências bibliográficas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. O método de Monte Carlo

As simulações computacionais são uma estratégia para tentar mimetizar um sistema real. Dependendo do problema, isso pode ser feito de uma maneira direta, tentando simular o sistema como ele ocorre na realidade, ou, então, usando uma dinâmica artificial, em que a resposta obtida corresponde à resposta do sistema real. É nesta última classificação que se encaixam os métodos de Monte Carlo. O termo Monte Carlo é frequentemente utilizado para descrever uma grande variedade de técnicas que são aplicadas para resolver problemas matemáticos por meio da simulação de variáveis aleatórias.

O conceito de uma variável aleatória, η , é simples: ela pode assumir um dado valor de um conjunto, mas não se sabe de antemão qual será esse valor. Um dos exemplos mais simples em que se pode pensar é o “cara ou coroa” — sabe-se que a moeda cairá com a face “cara” ou a face “coroa” voltada para cima, mas não se sabe antecipadamente qual das situações ocorrerá. A variável aleatória η pode assumir, nesse caso, dois valores distintos: “cara” e “coroa”. Caso o número de arremessos de uma moeda não viciada seja muito grande ($\lim_{\text{número de arremessos} \rightarrow \infty}$), sabe-se que metade das vezes o resultado será “cara” e metade “coroa”. Assim, a probabilidade p de se obter um dado lado da moeda é $\frac{1}{2}$:

$$p_{\text{cara}} = \lim_{\text{número de arremessos} \rightarrow \infty} \frac{\text{número de caras}}{\text{número de arremessos}} = \frac{1}{2} \quad (1)$$

A variável aleatória é definida em termos dos valores que ela pode assumir e de suas respectivas probabilidades. Neste caso:

$$\eta = \text{face da moeda} = \left\{ \begin{array}{cc} \text{cara} & \text{coroa} \\ p_{\text{cara}} = 1/2 & p_{\text{coroa}} = 1/2 \end{array} \right\} \quad (2)$$

Essa equação mostrada acima, composta dos valores que a variável pode assumir e de suas respectivas probabilidades, constitui a chamada distribuição da variável aleatória. Nesse exemplo, η está restrita a um conjunto discreto de valores, cuja probabilidade somada deve ser igual à unidade. Generalizando para uma função de distribuição de uma variável aleatória η qualquer:

$$\eta = \left\{ \begin{array}{cccccc} \eta_1 & \eta_2 & \eta_3 & \eta_4 & \dots & \eta_n \\ p_1 & p_2 & p_3 & p_4 & \dots & p_n \end{array} \right\} \quad (3)$$

em que $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ representam os n diferentes valores que η pode assumir, e $p_1, p_2, \dots, p_n$ são as respectivas probabilidades associadas a eles. Quando a variável aleatória η assume valores numéricos, o valor esperado dessa variável, ou valor médio, denotado por $\langle \eta \rangle$, é definido como:

$$\langle \eta \rangle = \sum_{i=1}^n \eta_i p_i \quad (4)$$

Tal valor médio é particularmente útil quando se associam resultados de uma simulação computacional a resultados reais. Um dos postulados da Mecânica Estatística [39] afirma que “A média temporal de uma propriedade macroscópica no sistema de interesse é igual ao valor médio dessa propriedade medida instantaneamente em muitos

sistemas idênticos ao de interesse (*ensembles*)". Para uma dada propriedade macroscópica, como a energia interna (U), por exemplo, tem-se:

$$U = \langle E \rangle = \sum_{i=1}^n E_i p_i \quad (5)$$

em que a somatória se estende sobre todos os microestados de energia E_i possíveis para o sistema. O mesmo vale para diversas outras grandezas físico-químicas de interesse no campo da eletrodeposição, como o número de átomos metálicos depositados, sua distribuição de acordo com os tipos de sítios ativos da superfície, a velocidade de crescimento dos núcleos etc. O método de Monte Carlo (MC) pode ser utilizado para a obtenção desses valores médios.

O método de MC parte do pressuposto de que os problemas matemáticos podem ser tratados por um análogo probabilístico, que pode, por sua vez, ser resolvido por amostragens aleatórias. Esses ensaios teóricos envolvem a geração de números aleatórios, seguida de operações aritméticas e lógicas, que geralmente são as mesmas para cada etapa. O método de MC consiste em gerar uma trajetória no espaço de fases (o conjunto de todos os estados possíveis do sistema), que tem por objetivo mimetizar o sistema real. As possíveis configurações do sistema são amostradas de acordo com uma função de distribuição de probabilidades previamente definida e, a partir dos estados gerados nessa trajetória, pode-se calcular as médias das distintas propriedades que caracterizam o sistema. As probabilidades de ocorrência dessas configurações (p_i) são dadas, por exemplo, por:

$$p_i = \frac{\exp[-E(r_i)/k_b T]}{\int \exp[-E(r_i)/k_b T] dr_i} \quad (6)$$

em que $\mathbf{r}_i$ se refere às coordenadas espaciais do i -ésimo átomo, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e $E(\mathbf{r}_i)$ é a energia correspondente ao estado $\mathbf{r}_i$ do sistema. A integral no denominador se estende por todas as configurações possíveis, constituindo a parte espacial da função de partição Q do sistema. Assim, o valor médio de uma dada grandeza pode ser calculado tomando-se a média de seu valor nos respectivos $\mathbf{r}_i$ das configurações geradas.

No entanto, para se determinar a probabilidade de uma dada configuração, seria necessário conhecer a chance de ocorrência de todas as outras configurações possíveis para o sistema, o que quase nunca é viável, principalmente em sistemas que contêm muitos átomos ou moléculas. No caso de variáveis contínuas, seria necessária uma integração da densidade de probabilidade sobre todo o espaço de configurações a cada iteração do programa. Para suplantar essas dificuldades computacionais do método de MC, muitas vezes proibitivas, aplica-se o algoritmo de Metropolis [40].

Esse é um dos métodos mais populares e eficientes para realizar uma simulação MC, pois se baseia no cálculo da razão entre as probabilidades de duas configurações geradas consecutivamente, tornando desnecessária a determinação das demais probabilidades naquela iteração. Por exemplo: suponha-se que se intente gerar um conjunto de pontos no espaço de fases para um dado sistema X . Os diferentes estados possíveis para esse sistema estão distribuídos de acordo com uma densidade de probabilidade $p(X)$. O algoritmo de Metropolis gera uma sequência de pontos X_0, X_1, X_2 etc., de modo aleatório, no espaço de fases. Supõe-se que a evolução do sistema possa ser descrita como um processo de Markov, ou seja, o estado sucessivo do sistema depende unicamente de seu estado predecessor e é independente de todos os anteriores — o que é verdade para vários sistemas químicos. Apesar de não haver correspondência direta entre a evolução do sistema real e a evolução da simulação computacional na

geração de configurações sucessivas, tal algoritmo permite que se obtenham os valores médios de propriedades do sistema no equilíbrio.

O algoritmo possui diversas implementações possíveis, mas, de forma geral, segue-se o mesmo conjunto de regras. Primeiro, gera-se uma configuração inicial aleatória (X_n). Para definir qual será a próxima configuração (X_{n+1}), faz-se uma comparação com uma configuração tentativa, denominada passo de prova (X_t), também gerado aleatoriamente a partir de uma pequena mudança nas coordenadas em relação ao estado anterior. Esse passo de prova (X_t) é aceito ou rejeitado de acordo com uma probabilidade p dada por:

$$p = \min \left[1, \frac{p(X_t)}{p(X_n)} \right] \quad (7)$$

em que a função p seleciona o mínimo valor dentre os termos entre vírgulas. Isso significa que, se $p(X_t) > p(X_n)$, o passo de prova é aceito, pois $p = 1$, e $X_{n+1} = X_t$. Caso contrário, $p(X_t) \leq p(X_n)$, o novo passo pode ser tanto aceito quanto rejeitado segundo outra comparação: gera-se um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1 (η), e compara-se seu valor ao de p . Se $\eta < p$, o passo também é aceito e $X_{n+1} = X_t$. Porém, se $\eta \geq p$, o passo é rejeitado e $X_{n+1} = X_n$, ou seja, o sistema não muda. Esse ciclo se repete até que algum critério de parada seja alcançado, sendo cada repetição uma iteração no programa.

Para facilitar o cálculo e diminuir ainda mais o custo computacional das simulações, pode-se utilizar um modelo reticular (*lattice model*) em detrimento de um modelo contínuo (*off lattice model*) [41]. Um modelo reticular é aquele no qual as partículas só podem ocupar posições definidas no espaço, o que é particularmente interessante quando se estudam processos que ocorrem em sólidos. Assim, as distintas

configurações são geradas por pequenos deslocamentos das partículas no espaço de fases e a energia associada a esses deslocamentos são aquelas introduzidas no algoritmo de Metropolis para o cálculo de p . Já os modelos contínuos permitem que as partículas ocupem quaisquer posições no espaço, mas têm um custo computacional elevado, o que restringe o tamanho dos sistemas simulados, inviabilizando, muitas vezes, o objetivo de se usar o método de MC para estudar sistemas mesoscópicos.

Mais uma consideração que merece menção é a respeito dos *ensembles* [39] que podem ser utilizados nas simulações. Um *ensemble* é uma coleção imaginária de um número muito elevado de sistemas em diferentes microestados de energia, mas com valores idênticos de algumas propriedades macroscópicas. Como visto, tais propriedades são as médias no tempo sobre todos os possíveis microestados do sistema (equação (5)). A escolha do *ensemble* é determinante para a estrutura geral do algoritmo de simulação. Em boa parte dos estudos realizados com o método de MC, emprega-se o *ensemble* canônico (N, V, T), sendo mantidos constantes o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T). Existem ainda o *ensemble* isotérmico-isobárico (N, P, T), em que a pressão (P) é constante, mas V pode variar, e o *ensemble* gran-canônico (μ, V, T), no qual, além de V e T , o potencial químico μ é fixo, mas N pode variar. Este último *ensemble* é particularmente útil em Eletroquímica, já que o controle da diferença de potencial elétrico envolve o controle de μ de algumas espécies presentes na interface eletroquímica. Experimentos eletroquímicos podem ser simulados a partir de mudanças apropriadas no valor de μ . O valor do potencial do eletrodo de trabalho (E_{eletrodo}) é relacionado com μ por:

$$E_{\text{eletrodo}} = (E_c - \mu)/z \quad (8)$$

em que E_c é a energia de ligação no estado sólido (ou energia de coesão) do átomo a ser depositado e z é sua valência, equivalente ao número de elétrons a serem transferidos.

2.2. O método de Monte Carlo Cinético

O principal método de simulação utilizado neste trabalho é o método de Monte Carlo Cinético (KMC, do inglês *Kinetic Monte Carlo*). O método de MC descrito anteriormente é muito útil para se calcular propriedades do sistema no equilíbrio, mas não fornece informações a respeito de sua evolução temporal. Isso ocorre porque, de acordo com o algoritmo, um passo que ocasione um abaixamento na energia total do sistema, estabilizando-o, será sempre aceito. Assim, comparando-se as energias dos estados inicial i e final f , se $E_f < E_i$, a transição será aceita. No entanto, reações químicas reais não ocorrem necessariamente apenas pelo fato de serem exergônicas. É preciso que se supere uma barreira de energia, quase sempre positiva, denominada energia de ativação, para que reagentes se transformem em produtos (Figura 2). Se essa barreira de energia não for suplantada, normalmente por ativação térmica, a reação química não ocorrerá, independentemente de ela ser endergônica ou exergônica.

Figura 2. Diagrama de energia de uma reação química, em que o sistema evolui do estado inicial i com energia E_i para o final f com energia E_f , passando pelo complexo ativado de energia E^* . A energia de ativação do processo é denotada por $E_{i \rightarrow f}^{barreira}$.

Além dessa limitação importante, outro fator complica o uso de métodos de MC para se estudar especificamente a cinética e dinâmica de um dado processo químico: o tempo (t). Se a intenção for obter uma escala física de tempo dos processos simulados, é necessário saber o tempo médio de um evento, o que, por muitas vezes, é uma aproximação ruim ou mesmo impossível, principalmente se vários eventos ocorrerem ao mesmo tempo com velocidades diferentes.

No caso de sistemas em que eventos de velocidades diferentes ocorrem simultaneamente, o uso de um tempo médio único (ou uma frequência média única) para todos os eventos é uma aproximação muito ruim. Para se contornar esse problema, pode-se adotar um Δt muito pequeno entre um evento e outro na simulação, de modo que tanto os eventos mais rápidos quanto os mais lentos possam ser considerados. Apesar de ser intuitivamente clara, essa abordagem é muito lenta e ineficiente, uma vez que todas as partículas são analisadas a cada passo da simulação e muitas iterações não levarão à ocorrência de eventos reais.

Outra solução para o problema do tempo nos métodos de MC é utilizar o algoritmo de Metropolis, contando o número de passos usados na simulação. No caso do método de MC, cada iteração corresponde a um evento, que pode ser bem ou mal sucedido, o que elimina o problema de haver muitas iterações vazias. Contudo, a escala de número de passos de MC usada nas simulações carece de significado físico e sua transformação para o tempo real não é clara.

Dessa forma, para se estudar a cinética de um sistema mesoscópico complexo, deve-se utilizar outra metodologia. Diferentemente de sistemas em equilíbrio, nos sistemas fora do equilíbrio as probabilidades de ocupação dos estados mudam com o tempo. Algumas equações foram propostas para descrever essa dependência temporal, como, por exemplo, as equações de Langevin, as equações de Fokker-Planck e as Equações-Mestras. Equações-Mestras descrevem a evolução temporal da distribuição de probabilidades de ocupação dos estados de um sistema. Para um determinado estado l , a mudança temporal de sua probabilidade de ocupação é dada por:

$$\frac{dp_l}{dt} = \sum_m (W_{l,m}p_m - W_{m,l}p_l) \quad (9)$$

em que $W_{l,m}$ é a derivada temporal da probabilidade de transição do sistema do estado m para o estado l ($W_{m,l}$ refere-se à transição inversa), enquanto p_l e p_m são as probabilidades de o sistema estar no estado l ou no m , respectivamente, no instante t . Fica claro que a Equação-Mestra é uma equação de ganho e perda para as probabilidades de ocupação dos estados do sistema ao longo do tempo. O primeiro termo, positivo, é o de ganho, representando as transições de todos os outros estados para o estado l , e o segundo termo, negativo, é o de perda, em que as transições são agora do estado l para qualquer outro estado do sistema.

Resolver a Equação-Mestra significa acompanhar a evolução temporal de um sistema fora do equilíbrio por meio das mudanças das probabilidades de transição entre seus possíveis estados. Contudo, resolvê-la não é uma tarefa trivial, até porque a solução analítica só é possível em alguns casos mais simples [42]. Especialmente no caso de muitos átomos, métodos numéricos ou computacionais são as alternativas mais recomendadas. Uma das estratégias mais populares para obter a solução da Equação-Mestra é empregar o método de Monte Carlo Cinético (KMC).

O método de KMC propõe uma resposta engenhosa para o dilema de simular muitos processos ocorrendo com velocidades ou frequências distintas. Em vez de selecionar uma partícula aleatoriamente e comparar a energia do sistema antes e depois do evento, como feito no algoritmo de Metropolis do método de MC, o método de KMC consiste em selecionar uma partícula aleatoriamente, porém, a partir de uma probabilidade proporcional à frequência do evento correspondente a ela. Isso torna a rotina eficiente, pois cada passo na simulação corresponde a um evento teórico, e o tempo real é claramente associado ao número de passos da simulação, pois esta depende de uma função de probabilidade análoga ao sistema real.

O método de KMC possibilita que o sistema simulado evolua de acordo com o sistema físico. Tal método pode ser utilizado quando a dinâmica de cada um dos eventos individuais pode ser descrita por processos termicamente ativados, como, por exemplo, a adsorção, a dessorção e a difusão superficial. Fornecendo-se energia térmica ao sistema, a barreira de energia pode ser suplantada e o evento pode ocorrer. Uma vez que tais processos são particularmente bem definidos no caso dos modelos reticulares, a aplicação do método de KMC para se estudar a cinética dos primeiros estágios da eletrodeposição de metais é particularmente viável.

Em essência, o método de KMC consiste em selecionar aleatoriamente uma partícula do sistema a partir de uma distribuição de probabilidades proporcional à velocidade do evento associado a ela. A velocidade dos processos depende da altura da barreira de energia do processo: quanto maior a barreira, menor a velocidade, e vice-versa. Isso torna a rotina do método eficiente, pois cada iteração necessariamente produz uma transição. Por aliar eficiência e escala de tempo real, esse método é muito utilizado para a simulação de processos termicamente ativados. A ideia principal é que a velocidade de cada processo pode ser descrita por uma equação de Arrhenius, do tipo:

$$k = A \exp \left[-\frac{E_a}{k_b T} \right] \quad (10)$$

em que k é a constante de velocidade experimental da reação, A é o fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação de Arrhenius, um parâmetro dessa equação que relaciona a variação de k com T .

As bases teóricas para a determinação dos parâmetros da equação (10) são dadas pela Teoria do Estado de Transição. A variação de k com T é mais complexa do que a esperada pela equação de Arrhenius, até porque A depende de T . É comum pensar em cada um dos processos considerados em termos de um sistema oscilando em torno de um mínimo na superfície de energia potencial e fazendo A tentativas de se ultrapassar a barreira de energia por unidade de tempo (frequência do evento). A probabilidade de sucesso depende de T e da altura da barreira de energia.

Uma vez que todos os eventos possíveis de ocorrer no sistema forem identificados, cada um deles será designado com uma velocidade (v_i) inversamente proporcional à sua energia de ativação e diretamente proporcional à sua constante de velocidade (k_i). A probabilidade de o processo ocorrer pode ser representada em uma

linha reta por um segmento proporcional a v_i . Se a soma de todos os segmentos é normalizada para o comprimento unitário, a ocorrência de um processo pode ser selecionada a partir da geração de um número aleatório η , uniformemente distribuído no intervalo de 0 a 1. O processo selecionado é aquele correspondente ao segmento no qual η se encontra, como é esquematizado na Figura 3. Nesse sistema, apenas três processos podem ocorrer, e o processo de índice 3 foi o escolhido naquela iteração específica. Dessa forma, fica claro que a probabilidade de selecionar o evento i é proporcional a $\frac{v_i}{\sum_i v_i}$, ou seja, quanto maior v_i , maior a chance de esse evento ser sorteado.

Figura 3. Representação pictórica da maneira com que um processo é selecionado em uma simulação com o método de KMC em que apenas três processos podem ocorrer, cada qual com uma probabilidade de ocorrência proporcional à sua velocidade v_i em um vetor unitário normalizado. A seleção de um número aleatório η nesse caso caiu no segmento correspondente a v_3 .

Há, então, a atualização do tempo. Em muitos trabalhos que fazem uso do método de MC para estudar fenômenos dependentes do tempo, os resultados são expostos em termos de uma integral de passos de MC, uma espécie de unidade virtual de contagem do tempo. Como mencionado anteriormente, nesses casos a relação entre o tempo virtual e o tempo real se dá de forma indireta e, na maioria das vezes, vaga. Já o método de KMC, de acordo com a abordagem proposta por Fichthorn e Weinberg [43],

propõe que esses tempos possam ser relacionados de forma direta, desde que as probabilidades de transição entre estados de um sistema sejam expressas em termos de velocidades, com significado físico. Além disso, outros critérios devem ser seguidos para que se possa utilizar o método de KMC, a saber: independência entre os eventos (isto é, um evento só é dependente do estado imediatamente anterior do sistema, e não de quaisquer eventos anteriores — uma cadeia de Markov); e evolução do sistema por meio de processos termicamente ativados.

Para achar essa relação entre os tempos real e virtual, inicialmente admite-se que a resolução da escala de tempo seja suficiente para que dois eventos não aconteçam simultaneamente. Em seguida, o algoritmo de KMC cria uma sequência cronológica de eventos discretos separados por certo tempo. Se analisado microscopicamente, cada evento tem um tempo diferente associado a ele. Porém, no método de KMC, essa dinâmica microscópica não é simulada, portanto os tempos associados aos eventos particulares não são exatos.

De forma a não distorcer o tempo virtual em relação ao tempo real, no método de KMC o conjunto de eventos e os tempos entre eles são construídos a partir de uma densidade de probabilidade que considera todos os possíveis eventos. Cada evento tem uma energia de ativação associada a ele e, portanto, tem sua própria constante de velocidade. Em outras palavras, se as probabilidades forem interpretadas como frequências de ocorrências de um dado evento, aquele com maior probabilidade deve ocorrer mais frequentemente.

A obtenção da fórmula que relaciona o tempo real e o tempo virtual no método de KMC advém da teoria dos processos de Poisson, os quais são processos de contagem que seguem a distribuição de Poisson. Esta distribuição discreta de probabilidades expressa a probabilidade de um número de eventos ocorrer em um dado período de

tempo, caso esses eventos ocorram com uma velocidade média conhecida e sejam independentes da história prévia do sistema. Ambos os critérios são obedecidos no caso dos fenômenos propostos para serem simulados por KMC, pois as velocidades de todos os processos são conhecidas e os eventos selecionados são aleatórios e independentes do caminho. Se os eventos simulados são processos de Poisson, a probabilidade de transição e, portanto, a frequência de uma transição, são funções uniformes do tempo [43].

Para obter a fórmula da dependência temporal da frequência de transição, considera-se um objeto com uma velocidade de transição uniforme (v). A densidade de probabilidade de transição (f) calcula a frequência para que isso ocorra em um dado tempo (t). Calculando a alteração de $f(t)$ em um pequeno intervalo de tempo dt ($df(t)$), tem-se que esta depende de v , já que o objeto pode sofrer a transição nesse período; de f , porque f dá a densidade de probabilidade de que o objeto ainda permaneça no mesmo estado no tempo t ; e de dt , obviamente:

$$df(t) = -vf(t)dt \quad (11)$$

O sinal negativo advém do fato da probabilidade dessa transição específica ser menor depois que um objeto, parte de um conjunto de objetos, sofre essa transição, diminuindo o número total de espécies que ainda podem sofrer essa transição. Integrando essa expressão, com a condição de contorno $f(0) = v$, obtém-se a densidade de probabilidade temporal entre dois eventos consecutivos, segundo a distribuição de Poisson:

$$f(t) = ve^{-vt} \quad (12)$$

Dessa fórmula, pode-se obter o valor médio de Δt :

$$\langle \Delta t \rangle = 1/v \quad (13)$$

Todavia, o incremento de tempo não é constante em todas as iterações — afinal, não se trata de uma simulação de Dinâmica Molecular —, mas, sim, selecionado por meio de uma amostragem exponencial advinda da distribuição de Poisson. Dessa forma, como descrito por Fichthorn e Weinberg [43], chega-se à equação (14):

$$\Delta t = -\frac{\ln(\eta)}{\sum_i v_i} \quad (14)$$

em que η é um número aleatório distribuído uniformemente entre 0 e 1, e a somatória se dá sobre todos os possíveis eventos N_e em uma dada iteração. Após permitir que o tempo avance em Δt , a configuração do sistema é atualizada e um novo conjunto de $\{v_i\}$ é calculado; em uma nova iteração, outro processo é escolhido e o ciclo se repete. Vale frisar que, em cada iteração, a escolha do incremento no tempo é aleatória e completamente independente da escolha, que também é aleatória, de qual processo irá ocorrer. Ou seja, dois números aleatórios distintos são gerados em cada iteração no método de KMC: um para selecionar o processo, outro para calcular o tempo gasto.

Em linhas gerais, pode-se esquematizar um algoritmo genérico (Tabela 1) para a implementação do método de KMC, em que t indica o tempo transcorrido desde o início da simulação; i , o evento que ocorrerá; N_e , o número total de eventos possíveis; v_i , a velocidade de cada evento; e Δt , o tempo transcorrido entre um evento e outro.

Tabela 1. Um algoritmo genérico do método de KMC.

<p>Etapa 0 (inicialização)</p>	<p>* $t = 0$;</p> <p>* Definir estado inicial do sistema;</p> <p>* Calcular as velocidades v_i associadas a cada um dos N_e processos possíveis;</p> <p>* Definir os tempos de amostragem:</p> <p>$t_1 < t_2 < \dots < t_{parada}$.</p>
<p>Etapa 1</p>	<p>* Gerar um número aleatório η entre 0 e 1;</p> <p>* Localizar o evento i a ser realizado, selecionando-o de acordo com a distribuição de velocidades.</p>
<p>Etapa 2</p>	<p>* Realizar o evento i;</p> <p>* Recalcular todas as v_i de todos os processos ou dos processos que possam ter se alterado por conta do evento realizado, dado o novo estado atual do sistema.</p>
<p>Etapa 3</p>	<p>* Selecionar um novo número aleatório η entre 0 e 1;</p> <p>* Atualizar o tempo por $t = t + \Delta t$, em que Δt é dado pela equação (14);</p> <p>* Se t ultrapassou um dos valores de amostragem t_i, mostrar o estado atual do sistema;</p> <p>* Se $t > t_{parada}$, ou se $p_i = 0 \forall i$, termina o cálculo. Caso contrário, voltar à etapa 1.</p>

Não há uma equação única a ser resolvida pelo método KMC, ao contrário dos métodos quânticos que buscam estratégias para resolver a equação de Schrödinger. Cada caso requer um código particular, a ser resolvido de forma computacionalmente eficiente. Nesse quesito, o algoritmo de KMC descrito acima tem uma eficiência da ordem de $O(N_e)$, uma vez que é necessário calcular a somatória $\sum_i v_i$ para todo i desde 1 até N_e . Comparada a outros métodos, essa eficiência parece razoável, mas, ao considerarmos que se deseja simular milhares de eventos, realizar N_e operações por iteração é muito custoso. Para reduzir o custo computacional do código, métodos de procura alternativos devem ser utilizados. Eventos com a mesma velocidade v_i podem ser agrupados e ordenados em uma mesma “caixa” (em inglês, *bin*). Assim, os eventos são selecionados em duas etapas: primeiro, seleciona-se a caixa (em número bem menor que o número total de eventos N_e) e, em seguida, dentro da caixa escolhida e ordenada, seleciona-se aleatoriamente um dos eventos i . Com isso, a eficiência do algoritmo melhora bastante, resultando, por exemplo, em ordem de $O(\log N_e)$ [44], no caso do uso de um método de busca binária, o que economiza muito tempo computacional.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cronologia dos estudos com o método KMC não é linear. De fato, os estudos são frutos de iniciativas independentes, com cada grupo partindo de seu sistema de interesse para a elaboração de um código de simulação que se adequasse a ele, e não o contrário, isto é, adaptando um programa de simulação para seu problema específico. Com isso, não há um código universal usado e/ou adaptado pelos diversos pesquisadores da área, mas sim diversas iniciativas isoladas, pouco derivadas umas das outras, devido à natureza distinta dos sistemas estudados em cada caso.

Em aplicações não eletroquímicas, simulações com o método de KMC são largamente usadas como ferramentas de simulação para se estudar os processos de nucleação e crescimento [45]. O efeito da temperatura na nucleação durante o processo de deposição a partir de fase gasosa já foi estudado [46]. Há trabalhos que lidam com crescimento epitaxial de depósitos [47], processo complexo que envolve criticamente a reação na superfície e os fenômenos de transporte para formar arranjos monocristalinos.

Os primeiros trabalhos em Eletroquímica, utilizando o método de MC, datam de 1990, com o estudo de Arvia *et al.* [48] sobre o crescimento de ouro através de eletrorredução de camadas do óxido metálico hidratado. Com o recente e significativo avanço de técnicas experimentais e da indústria da computação, os estudos com o método de MC em eletrodeposições passaram a ser mais completos e complexos.

Em 1998, Tsakova e Milchev [49] utilizaram modelos acoplados (método de MC mais um método contínuo) para simular o comportamento randômico dos sítios de deposição durante uma nucleação progressiva. Pela primeira vez, foram incluídas as limitações ôhmica, difusional e de transferência de carga juntas. Mais recentemente, Cao e West [50], por meio de simulações similares, descobriram que o pico nos

transientes de corrente ocorre em tempos maiores à medida que a constante de velocidade da nucleação diminui.

Li e Szpunar [51,52] aplicaram o método de MC para determinar a textura do depósito durante a eletrodeposição. Admitindo que o crescimento do depósito minimize a energia livre do sistema, os autores analisaram a evolução da textura de um dado depósito considerando fatores como a anisotropia cristalográfica, relacionada a um mecanismo de energia livre mínima. Vários parâmetros envolvidos na evolução da textura foram calculados [51] e uma comparação com dados experimentais de eletrodeposição de Fe foi realizada [52].

Com o intuito de estudar a cinética dos processos eletroquímicos, alguns pesquisadores passaram a se utilizar do método de KMC em suas simulações. Timothy Pricer, em conjunto com o grupo de Richard Alkire na Universidade de Illinois, Estados Unidos, utilizou um modelo acoplado de KMC tridimensional com um método unidimensional de diferenças finitas. Enquanto o primeiro era responsável pelas simulações de nucleação e crescimento na superfície, o segundo lidava com a transferência de massa das espécies eletroativas na zona de difusão, com uma delimitação da interface de ação dos dois métodos próxima à superfície crescente do depósito. O módulo de KMC, em última instância, fornecia um valor de concentração para o módulo contínuo que, por ser bem mais rápido que um módulo de KMC isolado, fornecia ao primeiro um valor de fluxo na interface para decidir qual a ação a ser executada (deposição, adsorção, difusão superficial etc.). O modelo acoplado foi usado para simular a eletrodeposição de Cu em meio de sulfato sem aditivo [53] e também para simular o efeito de um aditivo genérico nessa eletrodeposição [54], devido ao importante papel que aditivos desempenham na eletrodeposição de Cu. As simulações foram comparadas a deposições reais, que foram analisadas por microscopia de força

atômica, havendo boa concordância entre experimento e simulação. Apesar de ser um dos modelos mais completos existentes para a simulação de nucleação e crescimento, o mesmo é muito complexo e exige vários parâmetros iniciais, sendo necessário um potente aparato computacional para realizar as simulações em um período de tempo razoável. Ademais, os efeitos do transporte por migração foram desconsiderados nesse modelo, o que colaborou para algumas discrepâncias observadas entre os experimentos e as simulações.

Com o objetivo de diminuir a demanda computacional e temporal do modelo de Pricer *et al.* , Amirmehdi Saedi [55] propôs um acoplamento ligeiramente diferente do usado por aqueles autores, aplicando-o também para o estudo da eletrodeposição e dissolução de Cu. Nele, o método de KMC, um método não contínuo, simulava apenas a fase do depósito, considerando a possibilidade de movimento apenas dos átomos da primeira monocamada do filme, enquanto o método de diferenças finitas simulava a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Posteriormente, no modelo elaborado por Saedi, o método de MC utilizava essa concentração para fornecer as atividades na superfície e as constantes de velocidade das reações redox dos átomos do eletrodo, repassando esses dados para o método de diferenças finitas e fechando o ciclo. Isso proporcionou uma grande economia de tempo para execução do código, o que torna o modelo propício para ser utilizado por pequenos usuários e máquinas de menor desempenho do que aquelas utilizadas pelos norte-americanos.

Saedi [55] foi o primeiro pesquisador a utilizar o método do átomo imerso (EAM, do inglês *embedded atom method*) para calcular as barreiras de energia dos fenômenos de difusão, redução e oxidação na superfície. Esse método teórico de cálculo dos potenciais interatômicos é muito mais preciso do que aqueles usados anteriormente, e não depende de tantos parâmetros empíricos, o que aproxima o modelo estudado por

ele da realidade de evolução de uma superfície de depósito. No entanto, algumas limitações desse modelo podem ser notadas: o número de parâmetros iniciais exigido é maior do que o de Pricer *et al.* [53,54]; os sobrepotenciais permitidos são muito baixos; e o crescimento dos grãos é simulado como sendo estritamente epitaxial no substrato cristalino, não permitindo nucleação progressiva — como os modelos analíticos mais usuais preveem e como a maioria dos sistemas se comporta na realidade.

Timothy Drews [56,57] e outros membros do grupo de Richard Alkire, por sua vez, desenvolveram um programa próprio de acoplamento, integrando os métodos de KMC e de sensibilidade de parâmetros em um modelo mais simplificado, sem exigência de tantos parâmetros iniciais. As simulações lidam, essencialmente, com os estágios iniciais da eletrodeposição, quando o controle é cinético, ou seja, a etapa mais lenta é uma das reações de superfície, e não o controle difusional, como ocorre em estágios mais avançados da eletrodeposição. O método de sensibilidade de parâmetros foi utilizado para definir quais variáveis deveriam ser otimizadas ou determinadas mais precisamente por estudos experimentais, quantificando seus respectivos efeitos na cinética do processo. Novamente, foi considerada a possibilidade de se alterar as preferências para a deposição em função do tipo de sítio ativo, como o modelo de Pricer *et al.*, e do tipo de sólido sobre o qual há a deposição, isto é, metal ou substrato, com distintas probabilidades de ocorrência.

Esse programa foi utilizado para estudar o efeito de três aditivos distintos (cloreto, polietileno glicol e ácido mercaptopropano sulfônico) na eletrodeposição de Cu. A possibilidade de lidar com vários aditivos diferentes é um grande trunfo do modelo desenvolvido por Drews *et al.*, que, contudo, tem a desvantagem de ser limitado a uma faixa restrita de sobrepotenciais, na qual a deposição do metal na superfície externa é preferível à deposição de metal sobre metal, sem controle por transporte de

massa. Ademais, outra importante limitação do modelo é sua premissa equivocada de que os aditivos bloqueiam a superfície do eletrodo e, portanto, diminuiriam a velocidade da deposição. Já foi comprovado que o fenômeno que ocorre é exatamente o oposto: os aditivos aumentam a velocidade da deposição [58]. Isso explica o fato da deposição de cobre para interconexões de chip ocorrer mais rapidamente nos buracos das trincheiras do chip (e não mais lentamente fora deles) no método damasceno [25]. Mais recentemente, Stephens e Alkire [59] reavaliaram os resultados encontrados, comparando-os aos de um novo método de simulação denominado “Dinâmica de Ilhas”. Foram encontrados valores próximos de densidade de núcleos e de grau de recobrimento em relação àqueles do método de KMC, mas a um custo computacional menor. Apesar disso, a premissa sobre os aditivos não foi revista nesse artigo, nem em qualquer outro.

Liu *et al.* [60] criaram um modelo para analisar o crescimento de um cristal de Cu a partir de uma superfície lisa e para acompanhar a evolução da microestrutura do cristal. Interessante notar que a simplicidade do sistema estudado permitiu aos autores simularem até 100 monocamadas equivalentes de Cu. Os mesmos autores [61] propuseram um modelo bidimensional, baseado no método de KMC, para estudar o crescimento policristalino de Cu. Diferentemente de modelos anteriores, nesse caso os autores se concentraram no crescimento dos grãos, evidenciando os diferentes núcleos crescendo de forma independente até coalescerem, formando o filme. No entanto, a definição de que um átomo depositado necessariamente constitui um núcleo é questionável, levando a um número elevado de núcleos que não crescem efetivamente. Além disso, a escolha de simular uma seção transversal ao invés do filme tridimensional não permite que eventos importantes sejam capturados, nem que a comparação com resultados experimentais seja exata. No entanto, mais recentemente, uma versão

melhorada desse programa foi desenvolvida [62] e os resultados foram promissores, ainda mais considerando a dificuldade em modelar as várias orientações dos núcleos crescendo simultaneamente. Os autores conseguiram capturar formatos distintos dos grãos, como triângulos, colunas e pirâmides, e também a dependência desses formatos de acordo com alguns parâmetros da deposição, como temperatura e potencial.

De modo semelhante, Huang e Pang [63] analisaram o crescimento de filmes policristalinos de Ni por meio de um modelo de KMC bidimensional. Foram analisados os efeitos da difusão superficial na microestrutura e na forma e tamanho dos grãos, pela alteração parâmetros como a temperatura do eletrólito e a velocidade de deposição. Interessante notar que a reação de evolução do hidrogênio, que ocorre concomitantemente à deposição de Ni, foi incluída nas simulações e ocasionou o aparecimento de alguns buracos durante o crescimento do filme.

Outro grupo que tem se dedicado à teoria e simulação de nucleação e crescimento é o de Ezequiel Leiva, na Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, particularmente interessado na eletrodeposição sem necessidade de sobrepotenciais. O metal estudado por Giménez *et al.* [64] é a Ag, diferentemente da maioria dos trabalhos que trata de Cu. Apesar de ser limitado a um sistema bidimensional, o trabalho de Giménez *et al.* introduz um conceito importante na modelagem de MC de sistemas eletroquímicos envolvendo deposição: o *ensemble* gran-canônico, no qual, em vez do número de moléculas se manter constante, já que parte deles se torna depósito e sai da solução, o que se mantém como variável independente é o potencial químico, a exemplo de muitas situações reais. Em sistemas eletroquímicos, o potencial aplicado no eletrodo pode ser usado para controlar o potencial químico das espécies na interface metal/solução. Além da vantagem de haver um grupo trabalhando nesse tema próximo ao Brasil, possibilitando uma troca de informações mais fácil, o modelo de Giménez *et*

al. não demanda um aparato computacional muito potente, diferentemente de muitos dos modelos citados anteriormente. Mesmo assim, a limitação para a aplicação em altos sobrepotenciais é severa, bem como há dificuldade para se adaptar o modelo à eletrodeposição de um metal em um substrato diferente dele mesmo.

Em uma direção diferente de Drews *et al.*, Giménez *et al.* e Saedi, Lian Guo [65] e membros do grupo de Peter Searson na John Hopkins University — outro grupo que tem dedicado esforços no estudo teórico dos primeiros estágios da eletrodeposição —, estudaram a nucleação em deposições que ocorrem caso um sobrepotencial seja aplicado. Nesse ponto, o modelo de Guo *et al.* aproxima-se da maioria dos sistemas reais, como os da eletrodeposição de metais magnéticos. O código elaborado por eles alia simplicidade e eficiência, já que comparações com modelos analíticos consagrados (como o de Sharifker e Hills [36]) são efetuadas com sucesso, dependendo da relação entre as probabilidades de deposição metal-metal e metal-substrato. Assim, fica latente a importância de se coletar experimentalmente os dados de número de núcleos formados, a taxa de crescimento desses núcleos e o coeficiente de difusão, a fim de compará-los aos resultados provenientes da simulação para verificar sua eficácia. Infelizmente, o artigo não especifica mais parâmetros que possam ser ajustados, impossibilitando que se conheçam as demais grandezas utilizadas para encontrar os resultados mostrados, como valores das barreiras de energias dos processos, coeficientes de transferência catódica e anódica, incremento de tempo utilizado etc. No entanto, ao capturar os fenômenos microscópicos envolvidos na nucleação e no crescimento do filme, ao mesmo tempo em que produz resultados comparáveis aos modelos analíticos de maior sucesso, os autores demonstraram que o método de KMC é, em geral, mais poderoso que os métodos analíticos de simulação.

Por sua vez, Harinipryia e Subramanian [66] mostraram que um caminho alternativo ao método de KMC pode ser vantajoso. Os autores propuseram uma análise dos vários processos envolvidos na eletrodeposição de Cu, a partir da avaliação das mudanças de energia livre envolvidas, todas simuladas por métodos de MC independentes. A deposição foi simulada para banhos de cloreto e de sulfato, sendo que bons resultados foram encontrados em ambos os casos. A exigência de conhecimento sobre a química das espécies em solução e de sua respectiva hidratação é muito maior do que nos trabalhos anteriores. Embora a vantagem de o método de KMC se adaptar a fenômenos dinâmicos também seja desperdiçada nessa nova proposição, isso é plenamente aceitável nesse caso, por se tratar apenas de um estudo termodinâmico e não cinético.

Mais recentemente, Treeratanaphitak *et al.* desenvolveram um modelo baseado no método de KMC aliado ao EAM para o cálculo das interações entre os átomos. Esse método tem a vantagem de capturar os efeitos de difusão superficial coletiva e foi testado para a deposição de monocristais de Cu em Cu primeiramente [67] e depois expandido para a deposição policristalina desse mesmo metal [68]. Neste último caso, ao contrário de Liu *et al.* [62], o modelo é tridimensional e consegue capturar não só a evolução da superfície ao longo do tempo, como também a evolução das camadas inferiores a ela, algo que não pode ser acessado por meio de experimentos. Sua grande contribuição foi aliar um método teórico de cálculo dos potenciais interatômicos (EAM) com uma aplicação bastante promissora: a eletrodeposição de policristais, certamente um dos alvos preferidos dos futuros métodos de simulação computacional nesta área.

Esta revisão bibliográfica tem a intenção de mostrar que o campo de simulações MC de eletrodeposição vem ganhando a atenção de diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo, uma vez que cada vez mais pesquisadores percebem a necessidade de

se aliar trabalho teórico e experimental para o avanço do conhecimento em seu campo fundamental e prático, respectivamente. Percebe-se, ainda, que os estudos em eletrodeposições utilizando o método de MC são, em sua maioria, sobre Cu, devido, principalmente, ao conhecido — e relativamente simples — mecanismo de deposição em duas etapas desse metal. Isso o torna atrativo para o desenvolvimento de programas de simulação. Estudos acerca de outros metais, como Ag, Co, Fe, Ni e Pt, por exemplo, são campos de pesquisa ainda pouco explorados, bem como a utilização do método de KMC para estudos de eletrodeposições de ligas metálicas. O uso de superfícies lisas, sem defeitos superficiais, também é utilizado com frequência nos modelos criados.

Nota-se, assim, que a aplicação de programas de simulação baseados no método de KMC para o estudo dos primeiros estágios da eletrodeposição de metais é viável e recomendável para uma compreensão plena dos mecanismos envolvidos nos processos. Dependendo do grau de detalhamento na descrição das interações interatômicas, um número bastante elevado de átomos pode ser simulado e o crescimento do filme metálico pode ser mostrado. Porém, especial cuidado tem de ser tomado na escolha dos valores das constantes de velocidade dos eventos individuais, a fim de se realizar uma simulação realista e aplicável das eletrodeposições dos filmes metálicos.

Dessa forma, esta tese tem o objetivo de colaborar para o estado da arte dos estudos teóricos de simulações computacionais dos primeiros estágios da eletrodeposição de Co e de Cu, em função de diversas condições inerentes ao processo de eletrodeposição. Pretende-se determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos mais relevantes em cada caso e propiciar análises mais rigorosas dos fenômenos que ocorrem em nível molecular, próximos à superfície do eletrodo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Modelos analíticos e ensaios experimentais da deposição de Co em C

Antes de realizar as simulações com os modelos mesoscópicos, buscou-se obter um conhecimento mais aprofundado dos sistemas por meio de experimentação eletroquímica aliada a simulações analíticas, de caráter macroscópico. Alguns parâmetros da nucleação e crescimento podem ser obtidos, ou pelo menos estimados, a partir de resultados empíricos. Apesar da limitação dos modelos analíticos para descrever os processos em nível molecular, especialmente considerando os muitos parâmetros envolvidos na eletrodeposição, eles apresentam a vantagem de ser de utilização relativamente simples, apresentando resultados de forma rápida.

Foi escolhido o sistema da eletrodeposição de Co em carbono vítreo, uma vez que a deposição de Co ainda não é plenamente conhecida, diferentemente da deposição de outros metais, como Cu em Au, cujo mecanismo e a maioria dos parâmetros de deposição podem ser encontrados na literatura [69,70]. Ademais, o Co é um metal magnético, que possui propriedades atrativas para aplicação em diversos setores da indústria, especialmente a eletrônica. Para possibilitar a comparação com dados disponíveis na literatura em meios livres de aditivo, neste trabalho adicionou-se um aditivo ao banho, o citrato de sódio. Aditivos são presença comum em banhos eletrolíticos, pois melhoram a aparência e as propriedades dos filmes, em muitos casos. No entanto, apesar de haver um grau elevado de verificação empírica de seu efeito, há pouca compreensão no seu papel nos mecanismos das reações envolvidas.

Os dados foram obtidos pela técnica eletroquímica da cronoamperometria, que gera transientes de corrente, que, por sua vez, permitem a comparação com modelos analíticos de simulação de nucleação e crescimento, e o cálculo de parâmetros inerentes

à deposição, tais como número de núcleos formados instantaneamente, taxa de crescimento de núcleos formados progressivamente e coeficiente de difusão.

A técnica da cronoamperometria tem sido bastante utilizada no estudo da cinética e do mecanismo dos primeiros estágios dos processos de eletrodeposição, consistindo no monitoramento da corrente resultante da aplicação de um potencial constante ao eletrodo de trabalho. O resultado, um gráfico de corrente elétrica em função do tempo de aplicação do potencial, pode ser comparado a um modelo analítico que descreve o formato da curva de acordo com o mecanismo de nucleação e crescimento correspondente. Há muitos modelos analíticos contínuos propostos na literatura para diversos mecanismos de nucleação e crescimento. Boa parte deles baseia-se nos modelos de Scharifker e Hills [36] para os casos-limite de nucleação instantânea e nucleação progressiva. A partir do ajuste dos dados experimentais às curvas teóricas derivadas dos modelos apropriados, é possível não apenas atribuir um mecanismo ao processo estudado, mas também estimar os parâmetros cinéticos envolvidos. O método tem sido empregado no estudo da deposição de metais puros e ligas metálicas [71,72,73].

Com o objetivo de se estudar a cinética da deposição do Co por meio de simulações analíticas, foram preparadas quatro soluções contendo Co^{2+} em concentração de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de cloreto. Foi adicionado um aditivo químico, o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com os objetivos de estabilizar o banho em pHs mais elevados e de verificar se sua presença altera o mecanismo de deposição de Co quando comparado a um meio sem aditivo químico. Duas proporções molares entre metal:aditivo foram estudadas, 1:1 e 1:2, e dois pHs foram utilizados: 4,8 e 7,0, resultando em quatro soluções distintas (Tabela 2). O pH foi ajustado com soluções

concentradas de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ou $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e a força iônica foi mantida constante em $2,2 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de NaCl .

Tabela 2. Composição das soluções testadas.

Sistema	pH	$[\text{Co}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{Citrato}] / \text{mol L}^{-1}$
C1	4,8	0,15	0,15
C2	4,8	0,15	0,30
C3	7,0	0,15	0,15
C4	7,0	0,15	0,30

Um eletrodo de carbono vítreo de área $0,0924 \text{ cm}^2$ foi usado como substrato para os estudos, sendo lixado mecânica e sistematicamente com lixas d'água de granulometrias 120, 280, 400 e 1500 e com suspensão de alumina $1 \mu\text{m}$, antes de cada série de experimentos. Utilizou-se um fio de Pt como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência, e todos os potenciais serão referidos a este eletrodo. Os experimentos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da Princeton Applied Research. Efetuou-se o borbulhamento de nitrogênio ultrapuro nas soluções antes de cada série de experimentos. Todos eles foram realizados à temperatura ambiente.

Estudos de voltametria cíclica, de cronopotenciometria e de distribuição de espécies complexas nas soluções foram realizados inicialmente para a seleção dos potenciais visando à realização das cronoamperometrias e para embasar as explicações provenientes das análises mecanísticas com base nas estruturas dos complexos presentes na solução. Tais estudos não são mostrados aqui por não serem o foco desta tese, mas estão disponíveis em [74] para os sistemas descritos e em [75] para uma comparação

entre a diferença no ajuste do pH com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ou $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ para uma deposição *electroless* — sem necessidade de aplicação de corrente ou potencial elétrico.

Cada solução possui uma distribuição diferente dos complexos químicos predominantes, e a espécie complexa majoritária influencia diretamente no mecanismo de deposição do Co sobre carbono vítreo. Ao se aplicar uma série de potenciais fixos (V_{apl}) e acompanhar a evolução da densidade de corrente (j) com o tempo, tipicamente obtêm-se curvas como as mostradas na Figura 4. A presença de um pico no transiente de corrente, fato que ocorre em todos os sistemas estudados, indica que a reação de transferência de carga deve controlar a cinética nos primeiros instantes após aplicação do potencial [76]. Caso contrário, se apenas o transporte de massa fosse a etapa determinante da velocidade, seria vista apenas uma queda no módulo da corrente até um valor constante, sem a formação de pico. Portanto, deve haver uma etapa de nucleação precedendo o crescimento do depósito.

Figura 4. Transientes de corrente para o sistema C1 ($[\text{Co}^{2+}]/[\text{citrato}]$ 1:1 e pH 4.8 para vários potenciais aplicados, $V_{\text{ap}} = -1,00 \text{ V}$ a $-1,30 \text{ V}$. O potencial de início da deposição, extraído do voltamograma cíclico desse sistema, é $-0,93 \text{ V}$.

O perfil de um transiente de corrente típico obtido nesses experimentos pode ser descrito da seguinte forma: imediatamente após a aplicação de um potencial, há a relaxação da dupla camada elétrica (trecho inicial das cronoamperometrias da Figura 4); em seguida, dependendo do sistema, instantânea ou progressivamente ocorre a formação dos núcleos, seguida de crescimento tridimensional dos mesmos. Como a área superficial aumenta, a corrente associada à reação de redução também aumenta, sendo acompanhada pelo crescimento do número de núcleos no caso de nucleação progressiva. Após um período de tempo, devido ao limite espacial da superfície do eletrodo, os núcleos crescentes se juntam formando grãos. Quando as bordas desses núcleos se unem, a área eletroativa diminui e a corrente também cai, formando o pico de nucleação (coalescência dos núcleos, formando uma camada de depósito sobre o carbono vítreo). Em tempos mais longos, o transporte dos íons para perto do eletrodo passa a desempenhar um papel vital no crescimento do depósito. Quando a cinética do processo passa a ser totalmente controlada pela difusão dos complexos metálicos em solução à superfície do eletrodo, a corrente tende a um valor constante [36].

Na sequência do tratamento matemático dos transientes, a curva experimental é normalizada em função da densidade de corrente e do tempo do pico (j_{pico} e t_{pico} , respectivamente), podendo, então, ser comparada aos modelos teóricos que descrevem a cinética de nucleação e crescimento por meio de um ajuste não linear. De acordo com o modelo de Sharifker e Hills [36], a cinética de nucleação tem duas formas limitantes: nucleação instantânea, quando todos os núcleos são formados imediatamente após aplicação do sobrepotencial; e nucleação progressiva, com novos núcleos surgindo de forma contínua durante o crescimento, de acordo com uma cinética de primeira ordem. Assim, a nucleação instantânea corresponde à ativação imediata de um certo número de sítios ativos, onde os núcleos crescerão lentamente, enquanto a nucleação progressiva

corresponde à ativação gradual, durante o transcorrer do processo de redução do metal, de uma quantidade adicional de sítios ativos, onde os novos núcleos crescerão rapidamente. Os núcleos podem crescer bi ou tridimensionalmente, de forma planar no primeiro caso ou como cones ou calotas esféricas, por exemplo, no segundo. Em geral, para depositar um filme liso e homogêneo, é desejável que o processo ocorra por meio de um mecanismo de nucleação instantânea, para que os poucos núcleos formados imediatamente após aplicação de potencial cresçam de forma lenta nas suas posições de origem no substrato e tenham aproximadamente o mesmo tamanho. Em outros casos, normalmente o filme depositado por nucleação progressiva é rugoso, pois, assim que os primeiros núcleos se depositam e crescem, outros aparecem, e os núcleos acabam ficando tamanhos distintos entre si.

A Figura 5 mostra os gráficos adimensionais relativos aos transientes de corrente dos sistemas estudados, junto das curvas teóricas correspondentes aos dois modelos matemáticos testados: nucleação instantânea e nucleação progressiva, ambos com crescimento tridimensional dos núcleos e com controle por difusão em tempos longos. As equações correspondentes se encontram na primeira linha da Tabela 3, e o objetivo é avaliar qual das curvas teóricas melhor se ajusta à experimental. Outras equações associadas a esses modelos também são mostradas na tabela.

Figura 5. Modelos de nucleação instantânea e progressiva e curva experimental, para (a) sistema C1 e $V_{ap} = -1,05$ V; (b) sistema C1 e $V_{ap} = -1,35$ V; (c) sistema C2 e $V_{ap} = -1,50$ V.

Tabela 3. Equações características dos modelos de nucleação instantânea e progressiva [36].

Nucleação Instantânea	Nucleação Progressiva
$\frac{j^2}{j_{pico}^2} = 1,9542 \{1 - \exp[-1,2564 (t/t_{pico})]\}^2$	$\frac{j^2}{j_{pico}^2} = 1,2254 \{1 - \exp[-2,3367 (t/t_{pico})]\}^2$
$j_{pico}^2 t_{pico} = 0,1629 (zFc)^2 D$	$j_{pico}^2 t_{pico} = 0,2598 (zFc)^2 D$
$j_{pico} = 0,6382 zFDc((8\pi cM/\rho)^{1/2} N_t)^{1/2}$	$j_{pico} = 0,4615 zFD^{3/4} c(4/3(8\pi cM/\rho)^{1/2} AN_\infty)^{1/4}$
$d\ln N/d\eta_{pot} \approx d\ln A/d\eta_{pot} = zFN_{crit}/RT$	

Esses modelos analíticos são um modo simples e rápido de classificar os transientes experimentais em dois casos-limite. Baseando-se na distribuição de espécies complexas presentes no banho, poder-se-ia esperar uma variação do mecanismo de deposição com o pH ou o potencial aplicado (V_{ap}). No entanto, isso não ocorre para os sistemas testados. Em todos os sistemas contendo citrato, inclusive os não mostrados na Figura 5, o modelo que prevê nucleação instantânea e crescimento tridimensional dos centros metálicos de Co se ajusta muito bem ao transiente de corrente experimental em todos os potenciais aplicados, em todas as proporções molares entre Co^{2+} e citrato, e em todos os pHs analisados, desde que o sinal da corrente proveniente da reação paralela de formação de $H_{2(g)}$ não seja muito pronunciado (o que ocorre com frequência maior em pH 7,0 nos sistemas C3 e C4 do que em pH 4,8).

Deve-se ressaltar que o mecanismo de nucleação instantânea encontrado aqui é bastante diferente daquele encontrado por outros autores em meios sem citrato: a deposição de Co em carbono vítreo sem aditivos em solução segue o mecanismo de nucleação progressiva [77], a menos que a concentração de Co^{2+} seja muito alta ou haja

$\text{NH}_{3(\text{aq})}$ presente [71,78]. Assim, é possível alterar e controlar o mecanismo da nucleação, passando de instantânea para progressiva, ou vice-versa, simplesmente pela adição ou ausência de citrato no banho eletrolítico. Com isso, pode-se controlar as propriedades desejadas para o filme final simplesmente trocando o aditivo utilizado.

Uma explicação única para os efeitos observados na deposição de Co sobre carbono vítreo é difícil. A superfície desse eletrodo é muito complexa, sujeita a variações locais na microestrutura e a impurezas. Apesar disso, o mecanismo de nucleação instantânea se mostrou predominante nas condições estudadas, ao contrário do mecanismo de nucleação progressiva da deposição de Co sem aditivo, ou seja, a presença de moléculas de citrato deve afetar de alguma maneira as reações químicas que ocorrem na superfície. Os complexos formados entre o cátion Co^{2+} e os ânions de citrato são grandes (estruturas disponíveis em [74]), o que dificulta a difusão superficial desses complexos em direção a sítios ativos mais favoráveis na superfície do eletrodo antes da liberação das moléculas de citrato complexadas ao adsorbato. Da mesma forma, como descrito anteriormente [58], alguns aditivos tendem a acelerar a reação química na superfície. Isso faz com que a nucleação ocorra imediatamente após a aplicação de potencial. Depois da nucleação inicial em um número limitado de sítios, todos ativados aproximadamente ao mesmo tempo, há o crescimento lento dos núcleos de Co até que eles coalesçam, formando o filme metálico. Ao contrário, quando não há aditivos em solução de cloreto, a deposição de Co ocorre com rápido crescimento dos núcleos em diversos sítios ativos, e há a formação de vários núcleos durante a deposição, pois a difusão superficial é mais facilitada. Como a deposição em meio contendo citrato ocorre via nucleação instantânea, a velocidade específica de crescimento é mais lenta e a deposição se torna mais uniforme, gerando um filme mais homogêneo [79]. Essa é uma das principais funções dos aditivos em banhos

eletrolíticos, mas, na maioria dos casos reportados na literatura, há interesse muito maior apenas em aplicações e produções de novos materiais [80,81,82,83,84,85,86] do que nas explicações dos fenômenos químicos e eletroquímicos por detrás dos resultados [71,78,87,88]. Outros aditivos, como glicina, polietileno glicol, cisteína etc., abordados nesses e em outros estudos na literatura, modificam, à sua maneira, os complexos presentes em solução e, potencialmente, alteram o mecanismo de deposição dos metais de interesse.

Além do ajuste das curvas, outros critérios diagnósticos podem ser aplicados para confirmar o poder descritivo dos modelos apresentados na Tabela 3. Essas equações foram derivadas por Gunawardena, Hills, Montenegro e Scharifker [76] e constituem os métodos de simulação analíticos mais utilizados para se estudar a cinética de deposição. As equações da primeira linha da Tabela 3 correspondem às curvas teóricas mostradas na Figura 5 e dependem somente dos parâmetros do pico de corrente obtidos experimentalmente nos transientes de corrente. Em contrapartida, o produto $j_{pico}^2 t_{pico}$ mostrado na segunda linha da tabela não envolve grandezas características dos modelos e, portanto, deve ser independente do V_{ap} . Dessa forma, o produto $j_{pico}^2 t_{pico}$ é adequado para se avaliar se um dado modelo descreve adequadamente os dados experimentais. A Tabela 4 mostra o resultado desse produto para o modelo de nucleação instantânea, juntamente com os valores do coeficiente de difusão médio (D) de cada sistema, que pode ser calculado a partir das equações da segunda linha da Tabela 3 e do valor da concentração de Co^{2+} na solução. Esse é um parâmetro importante para a caracterização dos sistemas, relacionado diretamente à média dos coeficientes de difusão de todas as espécies presentes, proporcionalmente à sua concentração em solução.

Tabela 4. Produto $j_{pico}^2 t_{pico}$, coeficiente de difusão e número de átomos formadores do núcleo crítico para os sistemas testados, de acordo com o modelo de nucleação instantânea e crescimento tridimensional dos núcleos.

Sistema	Nucleação Instantânea		
	$10^3 j_{pico}^2 t_{pico} /$	$10^5 D /$	$N_{crit} /$
	$A^2 s cm^{-4}$	$cm^2 s^{-1}$	átomos
C1	6 ± 1	$2,0 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,01$
C2	$2,2 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,3$	$0,16 \pm 0,01$

A partir dos dados da Tabela 4, pode-se inferir que os valores dos produtos $j_{pico}^2 t_{pico}$ tendem a ser constantes em uma ampla faixa de V_{ap} (mais de 40 mV), como pode ser constatado pelo valor relativamente baixo do desvio padrão. Deve-se destacar que os valores de $j_{pico}^2 t_{pico}$ e D não precisam ser os mesmos para sistemas diferentes, afinal as soluções contêm espécies diferentes, cada qual com seu próprio D , gerando um valor médio distinto em cada caso. Os valores de D nos dois sistemas mostrados são superiores, mas da mesma ordem de grandeza, a $1,1 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$, correspondente ao valor dessa grandeza para o íon metálico em uma solução de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ $0,15 mol L^{-1}$ a 298 K [89]. Mas o fato dos valores de D serem da mesma ordem de magnitude indica que os ânions de citrato não afetam o transporte de massa em solução de forma significativa, apesar de alterarem o mecanismo de deposição do cobalto comparado a sistemas sem o aditivo, possivelmente por dificultarem a difusão superficial e por acelerarem a reação química na superfície.

Após a seleção do modelo matemático que melhor se ajusta aos dados experimentais, alguns parâmetros adicionais associados aos modelos podem ser extraídos. Por meio das equações da terceira linha da Tabela 3, pode-se obter o número total de núcleos formados imediatamente na superfície (N_t) para o caso da nucleação

instantânea. Os resultados mostrados na Figura 6 reforçam que, nas condições dos sistemas C1 e C2 e em toda a faixa de potenciais aplicados, o melhor modelo analítico que descreve a cinética de deposição de Co sobre carbono vítreo é, de fato, a nucleação instantânea. Pode-se observar que o valor de N_t cresce à medida que o V_{ap} é mais negativo, e que há linearidade entre os valores do logaritmo de N_t e V_{ap} , como previsto pelo modelo, já que, quanto maior o potencial aplicado, mais energia é fornecida ao sistema e mais núcleos são ativados de forma instantânea.

Figura 6. Número total de núcleos na superfície para o caso da nucleação instantânea em função do potencial aplicado.

Por fim, a partir do coeficiente angular do logaritmo natural de N_t em função do sobrepotencial (η_{pot} , que pode ser calculado a partir da diferença entre V_{ap} e o potencial de início da deposição (-0,93 V), extraído por meio das voltametrias cíclicas em velocidade de varredura baixa), pode-se usar a equação da quarta linha da Tabela 3 para

estimar o número de átomos necessário para compor o núcleo crítico (N_{crit}), entidade que é energeticamente estável o suficiente para crescer, eventualmente formando um grão e um filme, no caso da deposição metálica. Os resultados mostrados na Tabela 4 evidenciam que, para os sistemas estudados aqui, N_{crit} fica entre 0,1 e 0,2 átomos, indicando que um adátomo pode representar um núcleo estável, que pode crescer espontaneamente. Valores de N_{crit} próximos a 0 foram obtidos por outros autores, particularmente nos casos em que V_{ap} é mais negativo, pois assim haverá uma supersaturação elevada que pode causar a transição de fase para formar o núcleo. Entre esses estudos, há alguns que envolvem deposição em superfícies de material diferente daquele que está sendo depositado (nucleação heterogênea), onde há interação forte entre os dois materiais [90,91,92].

Em alguns casos, como o reportado nesta seção, os modelos de simulação analíticos podem ser úteis para descrever a cinética de um processo de eletrodeposição e para propiciar a obtenção de alguns parâmetros característicos do mesmo. No entanto, sua aplicabilidade fica limitada em casos mais complexos. Por exemplo, nos sistemas C3 e C4, a magnitude da reação de formação de $H_{2(g)}$ não permite uma modelagem analítica acurada. Ademais, muitos metais têm mecanismos de deposição muito mais complexos, como o Ni, por exemplo, em que esses modelos-limite não servem para descrever o processo. Por fim, mesmo que um modelo analítico funcione bem para descrever um determinado sistema, informações em nível atômico não podem ser acessadas. Dessa forma, deu-se sequência ao processo de estudo da eletrodeposição de Co em carbono vítreo, mas, agora, a partir de um modelo puramente teórico de simulação, baseado no método de KMC.

4.2. Considerações gerais sobre os modelos mesoscópicos

Foram testados dois sistemas distintos: primeiro, a deposição de Co em carbono vítreo, que será tratada a seguir; posteriormente, será abordada a deposição de Cu em Au. É bem estabelecido na literatura que o mecanismo pelo qual íons Cu^{2+} se reduzem a Cu segue duas etapas [93,94], cada qual correspondendo à transferência de um elétron, o que simplifica bastante a modelagem. De acordo com a teoria de Marcus de transferência eletrônica, é altamente improvável que haja a transferência simultânea de mais de um elétron, pois a energia de reorganização do solvente depende do quadrado da carga a ser transferida [95]. É muito mais provável que haja duas etapas consecutivas, cada qual com a transferência de apenas um elétron, especialmente se o sobrepotencial for muito pequeno. Apesar de isso ser sabido apenas para o Cu [96,97,98], embora a transferência direta possa ser preferencial com o uso de certos aditivos no banho [99], isso foi seguido nos dois modelos criados, tanto para o Co como para o Cu, sendo a primeira transferência eletrônica correspondente à adsorção em superfície de uma espécie que pode difundir superficialmente ou até se dessorver, e a segunda correspondendo à deposição propriamente dita, ou seja, à fixação do átomo na superfície do eletrodo, de acordo com as reações a seguir (M^{2+} equivale a Co^{2+} ou Cu^{2+} , dependendo do caso):

4.2.1. Hardware e software

As simulações apresentadas na presente tese foram realizadas, em sua maioria, na Universidade de São Paulo em uma Estação de Trabalho Intel Xeon Quad-Core X5450 3.0/12MB/1333/45nm, Memória RAM de 16 GB e Disco Rígido de 1TB SATA, em sistema operacional Linux (distribuição Ubuntu 10.04). Outras máquinas também foram utilizadas, incluindo uma de configuração semelhante (mas com 8 GB de Memória RAM) na Universidade de Bristol, Inglaterra. O código não foi paralelizado, em virtude da dificuldade em se calcular com precisão os erros associados a simulações de KMC quando há paralelização.

A maioria dos programas foi escrita em linguagem FORTRAN 90. Alguns programas auxiliares e protótipos foram escritos em linguagem FORTRAN 77, C e M (Matlab). As bibliotecas FORTRAN da Intel (lfio, lf90math, lf77math, entre outras) foram utilizadas e adicionadas nas mesmas pastas dos programas. Para compilar os códigos, foi utilizado o compilador GFortran no ambiente Scite (da Scintilla); este, apesar de não ser essencial, foi utilizado devido a seu esquema de cores, que auxilia na verificação de erros no código. Um manual do usuário, em inglês, foi escrito para auxiliar na utilização do programa, que também possui comentários nas suas linhas de comando. Apesar de ser constantemente alterado, devido a ajustes/melhoramentos do código, o código principal do programa do Cu (no fim de 2015) contava com 3.027 linhas de comando, além dos programas auxiliares de processamento de dados, análise dos parâmetros, geração dos números aleatórios etc., que totalizaram mais de 10.000 linhas de comando.

4.2.2. Geração de números aleatórios

O primeiro problema enfrentado na elaboração dos códigos dos programas foi como se gerar números aleatórios de forma adequada para o uso nas simulações. É sabido que uma má qualidade na geração de números aleatórios pode ocasionar erros sistemáticos em simulações de MC. Porém, pode parecer um paradoxo exigir que um programa de computador, uma máquina essencialmente determinística, gere uma sequência de números randômicos. Na verdade, é uma impossibilidade conceitual, já que todo programa, por definição, dependendo da entrada de dados irá produzir uma saída completamente previsível, portanto, não aleatória. Todavia, alguns programas são ditos “geradores de números aleatórios”, por passarem por uma série de critérios que definem se a sequência gerada por eles é ou não randômica. São eles:

- a) *ser estatisticamente válido*: um bom gerador de números aleatórios deve passar por uma série de testes estatísticos, como o da uniformidade (distribuição uniforme no intervalo $[0,1]$, da correlação e dos momentos (relacionados à média dos números gerados));
- b) *ser eficiente*: o algoritmo deve ser eficiente para gerar uma grande quantidade de números aleatórios sem demasiado gasto de tempo computacional;
- c) *apresentar um período grande*: a sequência de números não deve se repetir durante uma grande quantidade de números gerados;
- d) *ser reprodutível*: a sequência de números gerada deve ser a mesma para os mesmos valores dos parâmetros de entrada da função aleatória (“semente”, ou em inglês *seed*).

Entre as funções aleatórias testadas, aquela que se mostrou mais confiável para a geração de números aleatórios, segundo as características citadas acima, foi a *ran2*,

encontrada na referência [100]. Tal função é apresentada, dentre várias outras, como uma boa função geradora de números aleatórios porque corresponde a todos os critérios supracitados. De fato, a função *ran2* se mostrou rápida e eficiente para os propósitos deste trabalho. Tal função gerou um mesmo resultado quando utilizada nos programas principais a partir de diferentes valores de entrada, o que comprova que a sequência gerada é, de fato, aleatória. A Figura 7 mostra a distribuição de 10.000 pares de números aleatórios gerados com essa função. Nenhum padrão (linhas contínuas, quadrados etc.) pode ser observado na figura, o que corrobora a afirmação de que se trata de uma boa função para gerar números randômicos. A presença de alguns buracos na figura (por exemplo, quando a abscissa vale 0,85 e a ordenada 0,70) também é um bom indicativo de que esses números, de fato, não seguem um padrão pré-definido que possa viciar os resultados encontrados.

Figura 7. Dez mil pares de números aleatórios (x,y) gerados consecutivamente com a função *ran2*.

4.3. Cobalto em carbono

4.3.1. Superfície de carbono

Um dos eletrodos mais utilizados em Eletroquímica é o de carbono vítreo, a exemplo do que foi mostrado na seção anterior; portanto, a intenção inicial era simular esse tipo de superfície. Ainda hoje, a estrutura do carbono vítreo é amplamente discutida na literatura, e não se chegou a um consenso devido à complexidade do arranjo espacial dos átomos de carbono. Como é inevitável para a modelagem em um programa computacional, algumas simplificações devem ser feitas. Neste trabalho, a superfície de carbono foi considerada como uma rede (*hcp*), com arranjo espacial dos átomos de carbono na forma de hexágonos, como na estrutura da grafite. Esse é o mesmo arranjo cristalográfico do Co, o que facilita a simulação computacional, pois esse é um dos critérios para que se possa utilizar um modelo reticular [101].

Além do arranjo cristalino ser igual, a anisotropia cristalográfica entre Co e C é suficientemente baixa, isto é, os parâmetros reticulares dos cristais dos átomos são próximos. Usando-se o critério proposto por Rojas [102], se a anisotropia reticular for inferior a 8,35, pode-se considerar que o sólido adquire estrutura pseudomórfica, ou seja, a forma e a estrutura cristalográfica são mantidas independentemente da troca de um elemento por outro. Nessas situações, é recomendável o uso de modelo reticular, em que os átomos ocupam posições fixas no espaço simulado, uma vez que não há perda significativa de informação e o ganho de eficiência computacional é elevado. No caso do Co e do C, as constantes reticulares são 0,2507 nm [103,104] e 0,2462 nm [104], respectivamente, resultando em uma anisotropia reticular de 1,83, inferior ao critério supracitado, portanto, permitindo o uso do modelo reticular e o ganho de eficiência associado a ele.

A partir do momento em que a superfície é definida, deve-se relacionar o arranjo espacial dos átomos de carbono na superfície com os sítios ativos disponíveis para o metal se depositar. Segundo o modelo reticular, os átomos do sistema ocupam posições bem definidas no espaço. Sabe-se, também, que a adsorção é uma etapa importante no processo de eletrodeposição, sendo a primeira etapa no mecanismo proposto aqui. Para simular em um programa de computador a adsorção de um átomo em uma superfície qualquer, os sítios de adsorção podem ser representados por pontos em um retículo bidimensional, podendo estar desocupados ou ocupados. A Figura 8 ilustra essa situação.

Figura 8. Esquema da representação de uma superfície por um retículo de sítios de adsorção, em que cada sítio de adsorção na superfície é substituído por um ponto preto na sua posição média, sendo que o sítio em que há adsorbato é marcado com um X.

A superfície *hcp* de grafite simulada contém quatro sítios distintos para deposição, mostrados na Figura 9. Cada sítio corresponde à ligação de um átomo de metal com certo número de átomos de carbono da superfície, variando de 1 a 4, dependendo da situação. Cada configuração tem uma energia diferente associada a ela,

que deve ser calculada anteriormente e computada por meio de uma função a ser incorporada no programa para simular a cinética de deposição metálica. Condições periódicas de contorno são usadas nas direções x e y .

Figura 9. Representação das possíveis configurações dos sítios de adsorção em uma superfície de grafite *hcp*. O X vermelho representa um sítio ativo imediatamente acima de um átomo de carbono, havendo apenas uma ligação metal-carbono; o X marrom, um sítio ativo entre dois átomos de carbono; o X azul, um sítio ativo com interação com três; e o X verde, um sítio ativo com quatro, sendo um deles pertencente à monocamada inferior do substrato.

Como se sabe, em um sistema real não existem apenas monocamadas perfeitas de substrato, mas, sim, uma superfície defeituosa, com cantos e degraus. Assim, os sítios ativos da superfície podem ter energias distintas entre si, como ocorre em uma superfície de um eletrodo real devido à sua rugosidade. Um átomo de adsorbato pode, portanto, adsorver preferencialmente em um sítio em detrimento de outro. Para incorporar essa variável no programa, modelou-se a superfície com três tipos distintos de defeitos, mostrados na Figura 10. As fases 0-D são associadas ao ingresso de átomos individuais, em geral associados a defeitos pontuais na superfície, como vacâncias ou cantos. Em termos de energia livre, essa deve ser a etapa mais favorável da deposição.

Por outro lado, fases unidimensionais são associadas ao depósito de átomos ao longo de degraus. As fases bidimensionais correspondem ao crescimento do depósito ao longo dos terraços, único caso esperado caso a superfície não apresentasse defeitos.

Os defeitos foram simulados aumentando-se a temperatura do substrato para valores bem elevados (acima de 800 K), o que permite grande agitação dos átomos das primeiras duas camadas, que são livres para difundir. A partir do brusco resfriamento do sistema, os átomos de carbono têm suas posições fixadas e os defeitos são criados. A quantidade de defeitos, bem como a distribuição de seus tipos, pode ser controlada modificando-se a velocidade de resfriamento [105].

Figura 10. (a) Os três tipos de sítios ativos da superfície de grafite simulada: (1) terraços planos, (2) degraus e (3) cantos; (b) deposição metálica nos cantos, energeticamente mais favorável; (c) deposição nos degraus; (d) deposição nos terraços, teoricamente a etapa energeticamente menos favorável.

Porém, a energia relativa dos sítios ativos depende não somente dos tipos de defeitos presentes, mas também da existência ou não de átomos do adsorbato depositados nas vizinhanças, que podem criar ambientes mais ou menos favoráveis

energeticamente para a deposição. De maneira geral, os defeitos da superfície do eletrodo foram considerados de acordo com uma hierarquia de facilidade para a adsorção ou difusão superficial das espécies: canto > degrau > terraço. Além de intuitiva — pois um átomo mais coordenado tende a ser mais estável —, essa ordem é justificada pelos potenciais de interação utilizados.

4.3.2. Potenciais interatômicos metal-metal e metal-substrato

Para simular a eletrodeposição de Co em um substrato de grafite, as energias de interação de átomos de metal com átomos de carbono e de átomos de metal entre si devem ser computadas para garantir que o comportamento real do sistema seja, de fato, modelado. Uma das possibilidades de se alcançar isso é fazer com que a superfície de energia potencial contemple a variação dos potenciais interatômicos em função da distância entre os átomos, na forma de uma equação analítica.

Um fator muito importante que deve ser considerado é a qualidade dos potenciais interatômicos utilizados. O estudo de um sistema que abarca um grande número de átomos requer um modelo que seja preciso e computacionalmente simples. Neste trabalho, o potencial interatômico foi descrito de forma detalhada, aproximando o presente modelo mesoscópico da escala microscópica, mas limitando o número de partículas de Co a serem simuladas ao equivalente apenas a uma monocamada metálica. Na literatura, há poucos grupos que utilizam a modelagem KMC aliada a um método de descrição de potenciais interatômicos tão detalhado [55,67,68]. Nesses casos, os autores utilizaram o método semiempírico EAM, que consegue capturar de forma adequada os efeitos desejados. Na maioria dos outros trabalhos na literatura, os potenciais interatômicos são baseados, quase na totalidade, em dados experimentais.

Nas simulações computacionais utilizadas nesta parte do trabalho, os potenciais utilizados foram baseados nos cálculos de teoria de densidade funcional (DFT) de Shibuta e Maruyama [106]. Um potencial clássico de vários corpos foi desenvolvido na forma de uma função analítica de energia potencial dependente do número de ligações metal-metal ou metal-carbono. Curvas de energia potencial em função da distância entre os átomos foram criadas. Os parâmetros da função foram calculados caso a caso a partir do melhor ajuste das curvas com os pontos dos cálculos de DFT.

Nos cálculos de DFT, as energias de ligação foram obtidas pelos autores a partir da diferença entre as energias dos *clusters* CoC_n e Co_n ($n = 1-4$) e as energias de um átomo de C e um átomo de Co isolados. As energias potenciais obtidas por cálculos de DFT foram ajustadas de acordo com a seguinte função analítica:

$$E = V_R - V_A \quad (15)$$

$$V_R = \frac{D_e}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r - R_e)] \quad (16)$$

$$V_A = B^* \frac{D_e S}{S-1} \exp\left[-\beta\sqrt{2/S}(r - R_e)\right] \quad (17)$$

$$B^* = [1 + b(N^C - 1)]^\delta \quad (18)$$

em que V_R e V_A são os termos repulsivo e atrativo do tipo Morse; D_e é a profundidade do poço de potencial com respeito à dissociação (energia da ligação); R_e é o comprimento da ligação no equilíbrio; r é a distância entre um átomo de Co e um de C ou entre dois átomos de metal; e S , β , b e δ são parâmetros ajustáveis que determinam as formas das funções de potencial. Para a inclusão do efeito de muitos corpos no caso Co-C, B^* é um termo relacionado ao número de coordenação do metal com respeito ao número de átomos de C, N^C . Para o caso Co-Co, em vez do termo B^* , calcula-se D_e e R_e como funções diretas do número de coordenação do metal com respeito a outros átomos de

Co, N^{Co} . Ressalta-se que N^C e N^{Co} variam dependendo do número de átomos ligados nos *clusters* CoC_n e Co_n e das distâncias de ligação.

Com os cálculos de DFT e a função clássica disponível, verificou-se a eficácia desta última a partir do ajuste dos parâmetros D_e , R_e , S , β , b e δ de modo a minimizar o erro quadrático total por meio de seguidas iterações *ab initio* a partir de valores iniciais.

A Figura 11a mostra os ajustes das funções para o caso do potencial de interação metal-metal, Co_n ($n = 2-4$). Pode-se observar que o ajuste das curvas é muito bom ($R^2 > 0,99$), provando que a função analítica das equações (15-18) é adequada para descrever o potencial de interação entre átomos de Co. Os valores finais dos parâmetros encontrados estão sumarizados na Tabela 5 para o caso mais simples de $N^{Co} = 2$; tais parâmetros podem ser utilizados nas simulações já com seus valores numéricos definidos. Por sua vez, a Figura 11b mostra os pontos obtidos por DFT e as funções analíticas ajustadas para o caso do potencial de interação metal-carbono, CoC_n ($n = 1-4$). Assim como no caso metal-metal, pode-se observar que o ajuste das curvas é bom ($R^2 > 0,98$), embora pior que no caso anterior, provavelmente pelos efeitos de dispersão mais pronunciados. Dessa forma, a função clássica também se mostra adequada para descrever o potencial de interação entre átomos de Co e de C. No caso da deposição de um átomo de Co sobre uma superfície de C, inclui-se a dependência com N^C . Os valores finais dos parâmetros encontrados estão na Tabela 5 para o caso de $N^C = 1$.

Figura 11. (a) Potenciais de interação metal-metal Co_n , sendo que os pontos representam as energias de ligação obtidas por cálculos de DFT e as curvas representam as funções analíticas ajustadas de acordo com o número de átomos de Co ligados entre si nos aglomerados; (b) Potenciais de interação metal-carbono CoC_n , de acordo com o número de átomos de carbono ligados ao metal nos aglomerados. Adaptado, com permissão e licença da editora, de [106].

Tabela 5. Parâmetros da função de energia potencial para interações metal-metal. Adaptado, com permissão e licença da editora, de [106].

Ligação	S	β (1 / Å)	D_e (eV)	R_e (Å)	b	δ
Co-Co	1,3	1,5552	1,5704	2,2590	-	-
Co-C	1,3	1,3513	3,7507	1,6978	0,089	-0,626

Como pode ser observado na Figura 11b, as configurações de menor energia — isto é, com poço de potencial mais profundo — são as mais simples, com apenas um átomo de C ligando-se ao átomo de Co. Isso é o contrário do que se poderia esperar para a maior parte dos casos, afinal, teoricamente, quanto mais átomos ligados ao átomo central, mais estável ele é. Todavia, os autores simularam aglomerados CoC_2 , CoC_3 e CoC_4 em que todas as ligações têm sua distância alterada ao mesmo tempo, em aglomerados com forma bastante definida e sem um átomo central fixo como referência. Como resultado dessa configuração pré-definida, a energia do poço de potencial dos aglomerados poliatômicos se mostrou menor do que a energia da ligação simples entre

os átomos. O mesmo fenômeno pode ser observado na Figura 11a nos aglomerados Co_n . Da forma como foi calculada pelos autores, a energia dos aglomerados CoC_2 , CoC_3 e CoC_4 não necessariamente corresponde à realidade do que ocorre durante a deposição de um átomo de Co em uma superfície como a da Figura 9. Em uma deposição, a distância entre os átomos de C da superfície ou entre os átomos de Co previamente depositados não se altera; a única distância que varia é entre o átomo a ser adsorvido, tomado como referência, e os átomos da superfície.

Dessa forma, nas simulações aqui realizadas, optou-se por se adotar a função clássica (15-18) com os parâmetros da Tabela 5, referentes às ligações simples Co-Co e Co-C, desconsiderando as demais curvas. Com a função em mãos, verificou-se qual o sítio de adsorção com menor energia associada a ele, para definir as posições fixas do modelo reticular. Para a adsorção de um átomo de Co nas quatro posições de uma superfície de C, indicadas na Figura 9, ao serem variadas as distâncias de aproximação em 0,05 Å por vez, verificou-se que a configuração mais estável é a que corresponde aos sítios de adsorção marcados com o X verde na mesma figura, como previsto intuitivamente. Considerando os valores dos parâmetros reticulares e tomando como referência a adsorção de um átomo de Co exatamente sobre um átomo de C (X vermelho na Figura 9), tem-se que a adsorção é 2,8 vezes mais favorável quando ocorre em um sítio entre dois átomos de C (X marrom), 4,2 vezes quando ocorre entre três (X azul), e 5,2 vezes no caso de quatro átomos de C (X verde). Em outras palavras, o sítio ativo de menor energia para o sistema se localiza no centro dos hexágonos da face *hcp*, e esse foi escolhido como o sítio preferencial para a ocorrência dos eventos da simulação. Cabe ressaltar que a barreira de energia para a difusão superficial entre um sítio e outro não foi fixada, pois depende da coordenação do átomo no sítio de partida e

de chegada. Em uma situação sem defeitos superficiais ou metais já adsorvidos, tipicamente ela é metade do valor da energia de ligação [107].

Com o potencial interatômico configurado, passou-se para a construção das tabelas de energia. Posteriormente, as tabelas geradas serão utilizadas pelo programa KMC para simular a cinética da eletrodeposição de Co sobre uma superfície de grafite.

4.3.3. Tabelas de energias

Calcular a energia total do sistema a cada iteração seria computacionalmente muito custoso e as simulações seriam demasiado lentas. Para solucionar esse problema e aproveitar as vantagens de se empregar um modelo reticular, as energias correspondentes ao ingresso de um átomo metálico de Co em um sítio foram calculadas previamente, considerando todas as possibilidades de entorno, ou seja, de ocupação dos sítios vizinhos.

Com base nos cálculos de potencial interatômico da Figura 11, o sítio ativo marcado com um X verde na Figura 9 (correspondente a um átomo de Co ligado a quatro átomos de C) foi considerado o mais estável, especialmente quando a energia fornecida ao sistema for baixa (baixo sobrepotencial), tornando a adsorção nos outros sítios pouco provável. Os sítios vizinhos ao sítio central também foram considerados como sendo do mesmo tipo, estejam eles vazios, ocupados por átomos de C (defeitos) ou ocupados por outros átomos de Co.

Para simular a mudança de energia causada pelos defeitos, foram considerados os primeiros, segundos e terceiros vizinhos do sítio central, como mostrado na Figura 12, totalizando doze sítios próximos. Como cada sítio pode ter três ocupações distintas

(vazio, ocupado por átomo de Co ou por átomo de C), há um total de $3^{12} = 531.441$ configurações possíveis.

Cada valor de energia de ingresso de um átomo no sítio de adsorção central, E_{ads} , é calculado como a diferença entre as energias totais do sistema com e sem o átomo adsorvido no sítio central (correspondente ao número 13 na Figura 12). Os valores de E_{ads} são, então, armazenados em uma tabela de energias, contendo 531.441 linhas, a partir da qual os programas buscarão as informações durante as simulações.

Figura 12. Sítios ativos vizinhos ao sítio central considerados para o cálculo da energia de adsorção de um átomo de Co em uma superfície de grafite. Os sítios vizinhos mais próximos ao sítio central (cor vinho) estão marcados com cor vermelha; os segundos vizinhos, com cor-de-rosa, em tom escuro; e os terceiros vizinhos, com cor-de-rosa, em tom claro.

A Figura 13 mostra 25 das 531.441 configurações para o sistema Co-C. Os resultados de E_{ads} das respectivas configurações encontram-se resumidos na Tabela 6. As configurações 1-17 e 24 correspondem a uma vizinhança contendo apenas átomos de Co, ou seja, uma superfície sem defeitos. Comparando-se as E_{ads} correspondentes às

configurações 1, 2, 3, 4 e 5, pode-se observar a influência dos primeiros vizinhos, os quais favorecem a adsorção do átomo de Co central. Ademais, a diferença entre as E_{ads} das configurações 1 e 2 é maior que a associada às configurações 2 e 3, e assim por diante. Isso se deve a efeitos não lineares da energia dos *clusters* Co_n .

Figura 13. Algumas das possibilidades de configuração associadas ao ingresso de um átomo de Co (cor-de-rosa) em diferentes vizinhanças compostas por átomos de C (preto) ou por outros átomos de Co.

Tabela 6. Energias de ingresso de um átomo de Co em diferentes configurações constituídas de outros átomos de Co ou de átomos de C, em eV.

Conf.	E_{ads}	Conf.	E_{ads}	Conf.	E_{ads}	Conf.	E_{ads}	Conf.	E_{ads}
1	-2,580	6	-2,582	11	-2,842	16	-2,580	21	-3,250
2	-2,866	7	-2,585	12	-2,868	17	-2,840	22	-3,230
3	-3,126	8	-2,585	13	-2,825	18	-3,002	23	-3,211
4	-3,366	9	-2,588	14	-2,810	19	-2,917	24	-3,358
5	-3,591	10	-2,590	15	-3,076	20	-3,149	25	-3,731

As configurações 6, 7, 8, 9 e 10 mostram a influência dos segundos vizinhos na ausência dos primeiros vizinhos. Tais átomos favorecem ligeiramente o ingresso de um átomo de Co no sítio central. Todavia, a influência dos segundos vizinhos é desfavorável quando se encontram presentes, também, os primeiros vizinhos, como pode-se verificar ao se comparar as energias das configurações 11 e 13 com relação à configuração 2. Provavelmente, se não fosse considerada somente uma monocamada de adsorção na simulação, átomos de Co iriam, preferencialmente, adsorver-se uns sobre os outros e crescer de forma tridimensional — o que, de fato, é comprovado experimentalmente —, e não crescer de forma bidimensional, o que foi mostrado aqui ser teoricamente desfavorável para esse caso.

A explicação para esse aparente leve desfavorecimento dos segundos vizinhos é a seguinte: a E_{ads} é calculada a partir da diferença de energia total do sistema com e sem o átomo central. Neste último caso, a energia de todos os outros átomos do sistema é considerada. Na configuração sem um átomo central, toma-se como referência o primeiro vizinho do futuro átomo ingressante, ocupando o sítio ativo correspondente ao número 3 da Figura 12, imediatamente acima do átomo central. Quando se insere o átomo central, o ganho energético do átomo no sítio 3 é muito grande, pois parte-se de uma situação sem nenhum primeiro vizinho para uma situação contendo um primeiro

vizinho (configuração 2). Quando o átomo central é considerado e tem computado seu próprio ganho energético por ter um primeiro vizinho, resulta um valor total de E_{ads} elevado. Usando o mesmo raciocínio para a configuração 11, tem-se, na situação sem o adsorbato central, o átomo no sítio ativo 3 já ligado a um primeiro vizinho. Quando o átomo central é inserido, o ganho energético do átomo no sítio 3 é menor quando comparado ao ganho anterior, uma vez que passar a ter dois primeiros vizinhos ao invés de um é menos favorável do que passar a ter um quando não se tinha nenhum (vide configurações 1, 2 e 3). Esse ganho menor de energia do átomo no sítio 3 não é compensado pelo ganho de energia do átomo central, que passa a interagir com um primeiro e um segundo vizinho. Isso resulta numa energia total inferior da configuração 11 em relação à configuração 2. O mesmo raciocínio se aplica para a configuração 13, considerando o baixo ganho energético ao se passar de dois para três primeiros vizinhos. Esse efeito negativo tem maior peso na energia total do sistema do que a influência positiva dos segundos vizinhos para o átomo ingressante.

A influência direta dos terceiros vizinhos é quase desprezível, como se observa ao serem comparadas as E_{ads} das configurações 1 e 16. Ademais, a presença de um terceiro vizinho junto ao primeiro vizinho tende a desfavorecer o ingresso do átomo central pelas mesmas razões explicadas anteriormente (comparação das configurações 2 e 17). Interessante destacar que esse comportamento tende a dar preferência à formação de núcleos novos de Co ao invés do crescimento bidimensional de núcleos pré-existentes. Isso corrobora o mecanismo de nucleação progressiva observado experimentalmente, com constante formação de novos núcleos de Co durante a eletrodeposição [77].

A configuração 18 resulta simplesmente de uma interação de um átomo de Co com um átomo de C adsorvido na monocamada. Sua energia é mais negativa do que o

seu correspondente da configuração 2, com um átomo de Co no lugar de um átomo de C. Esse valor reforça o fato de que a adsorção do metal é altamente favorecida na presença de defeitos superficiais. As configurações 19 e 20 são úteis para se analisar o efeito do ingresso de um átomo em sítios de degraus (Figura 10). A configuração 20 é mais favorável que a 19, o que significa ser energeticamente favorável que um átomo de adsorbato se deposite ao longo de um degrau adsorvendo-se ao lado de outros átomos de mesmo tipo. As configurações 21, 22 e 23 representam três classes de sítios de canto, e observa-se que o ingresso de um átomo de Co é ligeiramente desfavorecido quanto maior a presença dos segundos e terceiros vizinhos, pela mesma razão explicada anteriormente.

Comparando-se as configurações 20 e 22, vê-se que E_{ads} da ocupação é mais negativa quando a ocupação se dá em cantos (configuração 22) do que em degraus (configuração 20). Tal fato tem uma implicação importante quando se pensa na cinética de ocupação dos sítios ativos disponíveis na superfície. Nesse caso, é de se esperar que se ocupem primeiro os sítios de canto e, logo depois, os de degrau, de tal maneira que em uma isoterma de adsorção esses processos ocorram sequencialmente.

Com as tabelas completas do sistema Co-C para todas as configurações possíveis, passa-se agora ao módulo de KMC.

4.3.4. Método de Monte Carlo Cinético

O programa de KMC fundamenta-se no modelo descrito anteriormente. O código FORTRAN do programa é bastante extenso (aproximadamente 4.000 linhas), por isso, apresenta-se em anexo uma versão simplificada do mesmo, para efeito didático, feita em linguagem Matlab, contendo uma adaptação do módulo central do

programa. A lógica por detrás dos comandos relativos aos passos do método de KMC é mostrada; porém, não constam no código os cálculos das constantes de velocidade a partir dos potenciais interatômicos, nem a diferenciação das várias configurações da superfície, por meio da tabela de energias. A concentração de Co^{2+} foi admitida constante e elevada durante todo o processo, o que ocasiona que a segunda transferência eletrônica ($\text{Co}^+_{(\text{ads})}$ para $\text{Co}_{(\text{s})}$, admitindo um mecanismo em duas etapas de transferência monoelétrônicas) seja mais afetada pelo sobrepotencial do que a primeira transferência na etapa de adsorção (Co^{2+} para $\text{Co}^+_{(\text{ads})}$), que sempre tem material suficiente para reagir, dada a grande concentração de Co^{2+} . Os comentários estão em azul e são precedidos pelo símbolo %.

4.3.4.1. Estrutura e funcionamento do programa de KMC

O programa utilizado inicia-se com um passo de definição da superfície inicial, seguido de um passo de *loop*, subdividido em quatro fases distintas: fase de adsorção (primeira transferência de elétrons), fase de fixação (segunda transferência de elétrons, ou deposição eletroquímica), fase de dessorção e fase de difusão superficial.

O passo inicial (linhas 21 a 82) é guiado pelo parâmetro **theta0** e define o recobrimento inicial da superfície de C, isto é, se há ou não defeitos superficiais. Trata-se de uma versão simplificada do processo de geração de defeitos utilizado, pois aqui não há predileção por formação de defeitos dos tipos canto e degrau, o que ocorre quando os átomos da superfície são resfriados abruptamente a partir de uma temperatura elevada em que podem difundir superficialmente [105]. Esse passo já se dá seguindo o método de MC: por exemplo, caso **lsize** = 55, os sítios são descritos por uma matriz 55x55 e cada um dos 3.025 sítios é comparado a um número aleatório entre 0 e 1. O

programa analisa sítio por sítio, alocando o número de ocupação 0 (sítio vazio) àqueles sítios cujo número aleatório sorteado é maior que o valor determinado por **theta0** e número de ocupação 3 àqueles cujo número aleatório é menor ou igual a **theta0**, criando os defeitos, que se tornam fixos e imutáveis na superfície após a inicialização.

Definida a configuração inicial da superfície, inicia-se o *loop*, o ciclo de operações repetidas que constituem as iterações do programa. O primeiro passo do *loop* (linhas 84 a 92) define as velocidades que vão guiar todos os processos a partir daquele ponto. Observa-se que todas as velocidades envolvem uma constante de velocidade e a quantidade de sítios ativos que podem sofrer uma dada transformação (**Theta(i)**, que indica o grau de recobrimento da superfície no passo **i**). É a relação entre as velocidades e os números aleatórios sorteados que vai determinar qual fase do *loop* ocorrerá em cada iteração do programa. A soma de todas as velocidades de todos os processos que podem ocorrer (**a**, definida na linha 92) pode ser entendida como um vetor unidimensional multissegmentado, sendo o tamanho dos segmentos proporcional à velocidade daquele tipo de processo. O número aleatório (η) é essencial para a seleção de um ponto desse vetor, que corresponderá ao evento que irá efetivamente ser processado. Tal seleção ocorrerá pela multiplicação do número aleatório sorteado pelo valor de **a**.

A primeira fase do *loop* (linhas 95 a 130) é a de adsorção. Caso **a. η** resulte em um produto menor que **a_ads** (definida na linha 88 como a constante de velocidade de adsorção multiplicada pela concentração relativa de sítios ativos vazios no meio), ocorre, então, a adsorção. No entanto, esse fenômeno ocorre apenas se a condição dada na linha 98 (if **counter_ads** > 0) for atendida. Se essa inequação for verdadeira, então significa que há sítios ainda livres e que podem receber o metal. Um sítio marcado com 0 é, então, selecionado ao acaso de acordo com a superfície de energia potencial do sistema e atualizado para um número de ocupação 1, indicando que agora, naquela

posição, existe um átomo de metal adsorvido. Atualizam-se os três *counters* e as vizinhanças daquele sítio e de seus vizinhos (como indicado na linha 121). O programa *getneighbour_2* é aquele em que estão armazenadas as energias de todas as possíveis configurações, como já explicado anteriormente. Esse programa é bastante extenso e, por isso, não é mostrado, preferindo-se manter o foco apenas no módulo de KMC.

As linhas 131-156 marcam a segunda fase do programa, de fixação (ou deposição eletroquímica), que pode ocorrer caso as condições para a primeira fase não tenham sido atingidas. Para que ocorra esse processo, o produto do vetor velocidade global **a** por η deve corresponder ao segmento correspondente a **a_ads2** (esta é definida na linha 91 como o produto de **a_ads** multiplicado pela exponencial do **overpot**, que representa o sobrepotencial catódico relativo aplicado ao sistema). No vetor, tal segmento de reta corresponde ao trecho entre **a_ads** e “**a_ads** + **a_ads2**”. Aqui, pode-se observar que, quanto maior for o **overpot**, maior é a janela de números associada a **a_ads2** e maior é a chance de que a fase de deposição ocorra. Isso já era de se esperar, pois o **overpot** representa um sobrepotencial catódico aplicado e, quanto maior ele for, mais deposição é observada na superfície. Ao ser executada a segunda fase, um sítio de ocupação 1, escolhido ao acaso, é marcado com um número de ocupação 2, indicando fixação do átomo de Co naquela posição. A seleção do sítio específico se dá de acordo com a distribuição de probabilidades associada à superfície de energia potencial do sistema.

De maneira análoga, a terceira fase (linhas 157 a 189) é a de dessorção e ocorre quando o produto **a**. η se encontra entre “**a_ads** + **a_ads2**” e “**a_ads** + **a_ads2** + **a_des**”. Ao ser executada, essa fase marca um sítio de ocupação 1 com 0, indicando que o sítio agora está desocupado e disponível para adsorção ou destino de uma difusão superficial.

A última fase (linhas 193 a 249), de difusão, ocorre caso o produto **a.7** não tenha se encaixado em nenhuma das condições anteriores. Ao ser executada, essa fase troca de 1 para 0 o número de ocupação do sítio em que se iniciou a difusão, e de 0 para 1 o número de ocupação do sítio final (vizinho ao inicial), indicando que o átomo adsorvido se movimentou de um local para outro.

Depois que o programa roda uma vez seu *loop*, e em todas as iterações subsequentes, deve-se atualizar o tempo decorrido durante o evento executado. Isso está descrito nas linhas 252 a 254. A fórmula de tempo apresentada na linha 252 é a Equação (14). O tempo é uma variável determinante para a continuação do *loop*, como visto na linha 87.

A linha 267 soma 1 aos passos totais, variável que também define a continuação do *loop*. Tais condições implicam que o programa deve continuar executando o *loop* enquanto o tempo decorrido for menor que o tempo máximo estipulado (**tf**), e enquanto o número de passos decorridos for menor que o de passos máximos estipulados (**maxsteps**). Caso qualquer uma dessas condições seja desobedecida, o *loop* termina e o programa entra em sua finalização (linhas 271 a 298), fase em que se determina qual era a configuração inicial (271) e quantos sítios estão ocupados com 0, 1 e 2, e qual a configuração final da superfície (275 a 286), além de salvar os parâmetros (298).

Todos os parâmetros *counter* que aparecem no programa são indicativos da possibilidade de algum evento ocorrer. Sempre que, por exemplo, o **counter_ads** for positivo, significa que há possibilidade de adsorção, ou seja, há um sítio desocupado na superfície. Esses parâmetros não devem ser confundidos com contadores do número de posições na matriz ocupadas por 0, 1 ou 2, que se encontram no fim do programa, nas linhas 276 a 286.

4.3.4.2. Velocidades e KMC

Apresentada a estrutura do programa, a mesma pode ser usada como exemplo para a explicação do funcionamento do método de KMC. Como fórmula geral, tem-se que velocidade do processo = (constante de velocidade)*(concentração de sítios que podem sofrer tal processo). A qualquer momento, processos com velocidade maior têm mais chance de acontecer. Considerando-se que as velocidades maiores possuem maior probabilidade de ocorrência — e não exclusividade —, o que o método de KMC faz é somar todas as velocidades a cada passo e, opcionalmente, normalizá-las em um vetor unitário, como exemplificado na Figura 14 para o caso do programa simplificado aqui descrito:

Figura 14. Exemplo do vetor normalizado na utilização do método de KMC simplificado.

A cada iteração, as velocidades de todos os processos são atualizadas em função da mudança do número de sítios ativos em que podem ocorrer os eventos (análogo à concentração de sítios ativos daquele tipo), representado pelas fórmulas envolvendo **Theta** nas linhas 88 a 91. Ao longo desse vetor, estão distribuídos os possíveis

processos do sistema, de forma que seu tamanho na linha está diretamente relacionado às velocidades, ou seja, velocidade maior significa um segmento maior no vetor. O programa de KMC, então, seleciona um valor aleatório entre 0 e 1 e o multiplica por **a**, que equivale à soma de todas as velocidades de todos os possíveis eventos do sistema. Se o valor estiver entre 0 e **a_ads**, ocorre a adsorção, entre **a_ads** e “**a_ads** + **a_ads2**”, deposição eletroquímica, e assim por diante. Dessa forma, com um número grande de repetições, mantém-se a proporcionalidade de ocorrência esperada entre os eventos, sem seguir uma previsão matemática viciada.

Vale comentar o fato de que a Figura 14 é meramente um exemplo, e os tamanhos dos segmentos não condizem com aqueles calculados pelo programa, até porque eles se alteram constantemente de uma iteração para a outra.

4.3.4.3. Validação do modelo

Tratando-se de um mecanismo complexo e ainda desconhecido na literatura, a deposição de Co sobre carbono vítreo ou grafite não possui consenso sobre um mecanismo definitivo ou uma equação cinética que descreva sua velocidade. A validação do modelo por comparação a um mecanismo experimentalmente comprovado se torna, portanto, inviável.

Apesar disso, foi efetuado outro tipo de análise com as simulações de Co para validar o modelo completo criado. Foram comparados os resultados das simulações em termos da massa de Co depositada aos valores de massa (*m*) previstos teoricamente pela Lei de Faraday para a eletrólise:

$$m = \frac{Q_e M}{zF} \quad (19)$$

em que Q_e é a carga elétrica. A Figura 15 mostra o resultado dessa comparação para uma deposição de 7 s com uma corrente de 5×10^{-15} A, em função de diferentes números máximos de iterações do programa. Em todos os casos, mesmo para um número pequeno de iterações, o resultado das simulações, incluído o desvio padrão, está de acordo com o previsto teoricamente. A partir de 10.000 iterações, o valor teórico da massa de Co depositada é idêntico ao valor previsto pela Lei de Faraday (diferença menor que 0,001%).

Figura 15. Massa de Co depositada em função do número máximo de iterações do programa. A linha pontilhada representa o valor teórico previsto pela lei de Faraday ($2,1833 \times 10^{-19}$ g).

Em seguida, analisou-se o tempo computacional total gasto nas simulações em função do número de iterações do programa. Os resultados são mostrados na Figura 16, para um total de 5 a 10 simulações realizadas para cada ponto mostrado. Verifica-se uma dependência aproximadamente linear entre os logaritmos do tempo de simulação e

do número de iterações. O tempo máximo das simulações foi maior que 1 dia (27 h) para 100.000 iterações.

Figura 16. Tempo total da simulação em função do número máximo de iterações do programa do Co.

4.3.4.4. Resultados e discussão

O módulo central do programa foi descrito de forma simplificada, contendo a rotina de KMC. Sua versão completa foi utilizada para observar como a mudança de algumas das variáveis afeta o processo de eletrodeposição do Co.

No programa completo estão incluídos a criação da superfície de carbono na geometria correta, o uso dos parâmetros de interação interatômica apropriados, a geração de defeitos superficiais por meio de aquecimento e resfriamento em velocidades controladas, o uso das tabelas de energias com todas as possíveis configurações

superficiais que o sistema pode adotar, e a análise posterior dos dados provenientes da simulação.

4.3.4.4.1. Número de ocupação

Os resultados finais de cada simulação mostram o número de sítios desocupados (ou, matematicamente, os elementos marcados com o número 0 na matriz representativa da superfície do eletrodo), o número de sítios ocupados por átomos adsorvidos (livres para difundir superficialmente, marcados com o 1), e o número de sítios ocupados em que houve deposição (fixação, marcados com o 2). Os sítios ativos ocupados com 3 correspondem aos defeitos superficiais criados no início do programa, sendo que eles não variam em número ao longo do mesmo. A Tabela 7 mostra a relação entre número de ocupação e estado do sítio ativo em questão.

Tabela 7. Número de ocupação e descrição do sítio ativo correspondente.

Número de ocupação	Estado do sítio
0	Sítio vazio
1	Cobalto adsorvido
2	Cobalto depositado
3	Carbono (defeito)

4.3.4.4.2. Efeito do sobrepotencial

A Figura 17 mostra o número de sítios de cada tipo (0, 1 e 2) na superfície após aplicação de crescentes sobrepotenciais elétricos durante 5 segundos reais — as

simulações dessa etapa demoraram em média de 3 a 4 horas — em uma superfície contendo uma quantidade de defeitos superficiais correspondente a 20% dos sítios de uma monocamada de carbono. Observa-se que em **overpot** 1,00, ou seja, com potencial aplicado igual ao potencial de Nernst do sistema — a escala do **overpot** é relativa, e não absoluta em Volts —, tem-se zero sítio ocupado por 2, ou seja, nenhum átomo de metal foi depositado eletroquimicamente. Isso era de se esperar tanto pela teoria quanto por meio da observação dos resultados do programa. Não se observa experimentalmente deposição de Co sobre grafite em potenciais menores que o potencial de Nernst para o par redox Co^{2+}/Co em C, ou seja, não ocorre deposição em subpotenciais. Isso foi garantido no programa ao se eliminar a possibilidade de concretização da condição para se dar a segunda fase do *loop* em caso de **overpot** = 1, significando que não ocorre a deposição.

Figura 17. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 após aplicação de diversos valores de overpot por 5 s.

Observa-se, também, na Figura 17 que há um aumento no número de sítios ativos contendo átomos de Co depositados conforme o **overpot** é maior. De maneira oposta, o número de sítios ativos marcados com 0 ao fim da simulação decresce conforme o sobrepotencial é maior. Por sua vez, o número de sítios ativos marcados com 1 permanece constante até **overpot** = 1,20, quando decresce abruptamente até um novo patamar. Quando o sobrepotencial aplicado é elevado, a tendência é que os átomos de Co adsorvidos se depositem nos próprios sítios em que se encontram, o que diminui a quantidade de átomos de Co adsorvidos e livres para difundir superficialmente. Em **overpot** maiores que 1,20, não há mais sítios ocupados com 0 ao término da simulação, ou seja, não há mais sítios vazios. A parte final do gráfico (sobrepotenciais elevados) indica uma limitação da monocamada e uma constância na quantidade de metal depositado.

4.3.4.4.3. Efeito do tempo

A Figura 18, a Figura 19 e a Figura 20 mostram a determinação da quantidade de sítios ocupados de cada tipo ao longo do tempo, após a aplicação de três valores de **overpot** diferentes. Interessante ressaltar que essa contagem só pode ser feita com o uso de uma ferramenta como a simulação computacional, pois experimentalmente não há resolução suficiente para se visualizar esse tipo de fenômeno. É uma prova de como a simulação pode ser uma ferramenta poderosa não só para prever resultados finais, mas também para se conhecer a dinâmica em nível molecular de um sistema.

Figura 18. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,05.

Figura 19. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,10.

Figura 20. Determinação do número de sítios ocupados em função do tempo em overpot 1,15.

Nas três figuras acima, observa-se o mesmo padrão encontrado na Figura 17: ao longo do tempo, há manutenção do número de sítios contendo metal adsorvido, queda no número de sítios vazios e crescimento na quantidade de sítios contendo Co depositado. Aqui, observa-se que quanto maior o sobrepotencial aplicado na simulação, maiores são as inclinações de queda de sítios marcados com 0 e de ascensão daqueles marcados com 2.

A linha que mostra a quantidade de sítios marcados com o número 1, nos três gráficos, se mantém, pois a adsorção depende apenas de uma relação do número aleatório com **a_ads** e é pouco influenciada pelo sobrepotencial (considerando que a concentração de Co^{2+} se mantém constante), exceto quando o sobrepotencial é bem elevado (acima de 1,20, de acordo com a Figura 17). Enquanto isso, a deposição e a dessorção, como visto no programa, envolvem a velocidade **a_ads2**, a qual é influenciada pelo valor de **overpot**. Esse padrão se mantém até o momento em que o número de sítios marcados com 0 chega próximo de zero (observado na Figura 20, entre

6,5 e 7 s), momento em que se observa a queda abrupta do número de sítios marcados com 1 e o crescimento semelhante daqueles marcados com 2. O fato de isso acontecer também aqui, a exemplo do que ocorreu na Figura 17 para sobrepotenciais altos, indica que esse evento não está relacionado apenas ao tempo, tampouco unicamente ao sobrepotencial aplicado, pois acontece independentemente dos valores dessas variáveis. O que o tempo e o sobrepotencial modificam, no entanto, é o momento em que essa mudança ocorre. Isso porque o tempo decorrido e o potencial aplicado ditam quando os sítios livres (0) se esgotam, marco do momento inicial da mudança de comportamento observada no sistema: sob aplicação de altos sobrepotenciais, o momento do esgotamento de sítios vazios ocorre mais cedo no tempo; no entanto, com a aplicação de sobrepotenciais mais baixos, caso seja permitido que a deposição continue por tempo o bastante, o mesmo esgotamento será observado.

Essencialmente, o que acontece aqui é o deslocamento do equilíbrio da deposição de Co no sistema. Apesar da reação de deposição do cobalto ter um mecanismo mais complexo, ainda sujeito a discussão na literatura, para este trabalho adotou-se um mecanismo simplificado de duas etapas, sendo a segunda considerada a etapa lenta:

Um sobrepotencial elevado implica um fornecimento grande de elétrons ao sistema, deslocando o equilíbrio para o produto depositado, de forma a acelerar o processo. Isso é observado na Figura 18, na Figura 19 e na Figura 20 com o aumento do sobrepotencial, pois o ponto de intercruzamento das curvas vai sendo progressivamente

deslocado para a esquerda, ou seja, os acontecimentos ocorrem mais cedo na linha do tempo. Por não terem mais para onde se difundir, as espécies $\text{Co}^+_{(\text{ads})}$ podem apenas sofrer dessorção ou fixação por meio da deposição. Caso o sobrepotencial seja suficientemente negativo, a possibilidade de dessorção torna-se quase desprezível, ou seja, a quantidade de sítios marcados com 1 cai de forma abrupta e dá lugar a sítios marcados por 2 quando há esgotamento dos sítios da monocamada superficial, como pode ser observado nos gráficos da Figura 17 e Figura 20.

4.3.4.4. Efeito das constantes de velocidade

Ao se modificar as constantes de velocidade do sistema, pode-se alterar o instante no qual há esgotamento da monocamada. Nota-se que o valor dessas constantes é fixo para um dado sistema (nesse caso, deposição de Co em grafite), mas, como não são conhecidos os valores experimentais, decidiu-se alterá-los para verificar os resultados das simulações frente a essas mudanças. A Figura 21 mostra a ocupação final dos 3.025 sítios após 5 s de simulação com aplicação de sobrepotencial constante, mas com diferentes relações entre k_{ads} e k_{des} . Nota-se que as ocupações finais dos sítios podem mudar drasticamente com a alteração das constantes de velocidade. Entretanto, as alterações afetam mais os sítios em que não há deposição, como se observa pelo gráfico, em que há pequenas alterações da linha que acompanha o número de sítios com Co depositado (2) em relação às outras. Conforme a relação $k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ se torna menor, há cada vez mais sítios vazios e cada vez menos espécies adsorvidas, e vice-versa. Destaca-se o fato de que, mesmo quando são numericamente iguais à unidade, as razões $k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ não apresentam igual distribuição do número de sítios ativos de cada tipo. Por exemplo, quando ambas valem 6.050 (valor adimensional, relativo ao

número de sítios simulados), há menos sítios vazios do que quando ambas valem 3.025, enquanto o número de sítios com depósito aumenta. Isso mostra que apenas a relação entre as constantes não é suficiente para descrever os resultados obtidos de forma generalizada, mas sim que seus valores absolutos são importantes.

Figura 21. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 após aplicação de overpot 1,05 durante 5 s, sob diferentes valores das constantes k_{ads} e k_{des} .

Na faixa de valores de k_{ads} e k_{des} testada, a quantidade de metal depositado não depende significativamente da relação entre as duas, mas depende mais do valor absoluto de k_{ads} , sendo maior quando este também é maior. As mudanças nas constantes de velocidade afetam significativamente menos a quantidade de metal depositado do que uma mudança no tempo e no sobrepotencial da deposição, como mostrado na Figura 18, na Figura 19 e na Figura 20.

4.3.4.4.5. Efeito do número-limite de passos

Outra série de testes foi realizada, considerando o número de passos (ou iterações) realizados pelo programa como o fator determinante de seu fim, sem colocação de limite temporal. Dessa forma, as simulações foram mais longas, demorando mais de um dia de tempo computacional. Os testes foram rodados quinze vezes cada um, registrando-se a ocupação dos sítios a cada mil passos. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 22, na Figura 23 e na Figura 24. A escala das figuras é feita em relação ao número de iterações. O tempo, na parte de cima dos gráficos, indica seu valor real correspondente à simulação até aquele ponto, de acordo com a Equação (14).

A Figura 22, a Figura 23 e a Figura 24 seguem a tendência geral da Figura 18, da Figura 19 e da Figura 20, porém, aquelas simulações alcançaram um tempo maior do que estas, ultrapassando a marca dos 20 s. Observa-se aqui, como determinado anteriormente, que sob maiores sobrepotenciais aplicados, o processo se dá de forma mais rápida, com as curvas aumentando ou decaindo com maior inclinação. É interessante notar o momento em que há o esgotamento da monocamada do eletrodo, com queda abrupta no número de sítios marcados com 1 e aumento nos marcados com 2. A comparação entre a Figura 23 e a Figura 24 mostra que, em um sobrepotencial aproximadamente 5% maior, todos os sítios disponíveis são ocupados em quase metade do tempo (aproximadamente 6,3 s em **overpot** 1,15 na Figura 24 e 11,2 s em **overpot** 1,10 na Figura 23). A situação de estado estacionário de ambos, que ocorre quando o decaimento da curva 1 e o crescimento da curva 2 chegam aos seus limites, é atingida em um tempo menor quanto maior for o sobrepotencial aplicado. Na Figura 22, ele nem chegou a ser atingido, por exemplo.

Figura 22. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,05. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.

Figura 23. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,10. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.

Figura 24. Número de sítios marcados com 0, 1 e 2 em função do número de passos em overpot 1,15. O tempo real correspondente à simulação aparece na parte superior do gráfico.

Vale destacar que gráficos como os apresentados na Figura 22, na Figura 23 e na Figura 24 podem ser muito úteis quando da condução de uma eletrodeposição, e podem ajudar a guiar muitos processos, principalmente pelas informações sobre tempo de deposição e potencial aplicado. A relação entre tempo e potencial está diretamente ligada ao custo do processo e do produto final. Com o uso de simulações, pode-se aperfeiçoar as condições de deposição antes que se tenha de realizar fisicamente qualquer experimento. Por exemplo, pode-se estimar por quanto tempo deve-se aplicar um dado sobrepotencial para que uma monocamada de Co se deposite sobre o eletrodo, ou definir qual o sobrepotencial a ser aplicado para a obtenção de um dado grau de recobrimento desejado para o eletrodo em um tempo pré-definido.

No entanto, gráficos como os apresentados nada informam a respeito da localização e distribuição dos vários tipos de sítios ativos ao longo da simulação. Ademais, apesar de haver a presença de defeitos superficiais, sua influência não pôde

ser analisada por meio dos resultados mostrados nesta seção, sendo necessária a análise das fotografias dos filmes simulados para verificar sua influência no processo.

4.3.4.4.6. Análises mecánísticas

Nesta fase do trabalho, iniciada após o estudo do efeito dos parâmetros de simulação, realizou-se a análise mecánística de algumas das simulações de KMC descritas anteriormente, de modo a se determinar, de forma descritiva e geral, que tipo de nucleação acontece em cada caso e de que maneira os núcleos se formam assim que o pulso de potencial é aplicado.

A influência dos defeitos superficiais também pode ser descrita por meio dessa análise mecánística. Os mesmos foram gerados a partir do aquecimento da primeira monocamada da superfície de carbono a 850 K e posterior resfriamento para a temperatura do experimento (298 K), formando defeitos dos tipos canto e degrau. O equivalente a aproximadamente 20% da superfície foi formada por átomos de C em defeitos superficiais, contados a partir da quantidade de sítios com número de ocupação 3 na matriz do programa.

Para efeito de comparação, mostram-se as fotografias dos filmes obtidos durante a aplicação de um sobrepotencial baixo e de um sobrepotencial mais alto, a fim de possibilitar a comparação das diferentes formações dos núcleos. As simulações aqui mostradas foram limitadas pelo número de passos-limite, de modo que as simulações atingiram cerca de 25 s até o seu término. Só alguns instantes de cada simulação são mostrados, nos quais as diferenças são mais evidentes. A Figura 25 mostra a deposição descrita pelo gráfico da Figura 18 (**overpot** = 1,05), enquanto a Figura 26 é associada à Figura 20 (**overpot** = 1,15).

Figura 25. Fotografias consecutivas mostrando a nucleação e o crescimento do filme de Co após aplicação de overpot 1,05, decorridos: (a) 0 s; (b) 0,5 s; (c) 1 s; (d) 1,5 s; (e) 3 s; (f) 5 s; (g) 7 s e (h) 10 s desde o pulso inicial.

Figura 26. Fotografias consecutivas mostrando a nucleação e o crescimento do filme de Co após aplicação de overpot 1,15, decorridos: (a) 0 s; (b) 0,25 s; (c) 0,5 s; (d) 1 s; (e) 2 s; (f) 3 s; (g) 4 s e (h) 5 s desde o pulso inicial.

A comparação entre a Figura 25 e a Figura 26 evidencia uma clara distinção de como ocorre a formação dos primeiros núcleos. Em ambos os casos, a superfície inicial apresenta alguns defeitos, criados conforme descrito anteriormente (Figura 25a e Figura 26a). Decorrido 0,5 s depois da aplicação do sobrepotencial, as primeiras diferenças aparecem. Na Figura 25b, o sobrepotencial é baixo e os primeiros átomos de Co se adsorvem e/ou depositam em poucas localidades próximas a defeitos. Os demais átomos de Co se difundem, adsorvem ou depositam em sítios contendo Co nas vizinhanças, formando núcleos de Co bem definidos. Já no caso da Figura 26c, o sobrepotencial é alto e, após 0,5 s, muitos átomos de Co já estão na superfície, não exclusivamente nos sítios de defeitos. A quantidade de energia, na forma de elétrons, fornecida ao sistema é

tanta que o deslocamento da situação de equilíbrio é muito intenso, não permitindo que haja dessorção, nem que haja difusão significativa para sítios com energia mais favorável. Os átomos de Co não estão próximos entre si, diferentemente do que ocorre se o sobrepotencial é baixo. Na sequência das simulações, essas tendências iniciais se intensificam. Os núcleos de Co crescem como mostrado na Figura 25c até a Figura 25h, eventualmente coalescendo a partir de 3 s (Figura 25e). Porém, mesmo depois de acabada a simulação (aproximadamente após 10 s), boa parte da superfície de carbono vítreo ainda está desocupada, conforme comprovado pela Figura 18. Já no caso dos sobrepotenciais elevados, o crescimento do filme é bastante desorganizado, e a superfície do eletrodo é praticamente tomada pelo metal após somente 5 s (Figura 26h) de iniciada a eletrodeposição. No primeiro caso, em sobrepotenciais baixos, um mecanismo de nucleação instantânea parece razoável, pois nele os núcleos se formam instantaneamente em posições fixas e o crescimento do filme é a etapa limitante. Já no segundo caso, em sobrepotenciais elevados, a nucleação progressiva pode ser evidenciada pela formação rápida de novos núcleos durante todo o processo de eletrodeposição.

Experimentalmente, alguns sistemas se comportam dessa maneira [108,109], enquanto em outros se verifica exatamente o oposto [110], isto é, que em sobrepotenciais elevados a nucleação é instantânea, e, em sobrepotenciais baixos, é progressiva. Na literatura a respeito da deposição de Co sobre C, a deposição parece seguir o mecanismo de nucleação progressiva, embora a determinação dos mecanismos seja suscetível a controvérsias. Por exemplo, Grujicic e Pesic [71] confirmaram o mecanismo de nucleação progressiva com a técnica cronoamperométrica, mas obtiveram resultados que indicam mecanismo de nucleação instantânea no caso do uso de Microscopia de Força Atômica, graças às diferentes orientações cristalográficas dos

núcleos de Co formados. Apesar dos recentes esforços de lado a lado, ainda falta bastante para que experimentos e simulações sejam diretamente comparáveis: a resolução dos experimentos, especialmente os eletroquímicos, ainda precisa chegar à escala atômica, bem como as simulações precisam caminhar na direção oposta, ampliando escalas de distância e tempo, bem como o número de partículas simuladas.

4.4. Cobre em ouro

Esta seção descreve a teoria por detrás do desenvolvimento de um novo código computacional baseado no método de KMC. O sistema escolhido foi cobre em ouro, mais simples do que sistema cobalto em carbono. Alguns fatores foram determinantes para a mudança no sistema estudado. O modelo do Co era restrito à formação de até uma monocamada de depósito, já que, por limitações práticas de tempo e escala, não eram permitidos depósitos de Co em Co. Em termos da complexidade menor do sistema Cu/Au em relação ao Co/C, este é bem menos compreendido em termos fundamentais na literatura do que aquele, até pelo menor interesse tecnológico em se obter depósitos puros de Co comparados a depósitos puros de Cu, muito utilizados em aplicações eletrônicas. Ademais, detecta-se experimentalmente a formação de policristais de Co em vez de apenas um filme de arranjo cristalino único, mas esse fenômeno complexo não foi incluído nas simulações. Por fim, sabe-se que o Co catalisa a reação de formação de hidrogênio gasoso, uma reação paralela não considerada no modelo anterior.

Em razão desses fatores, optou-se por mudar para um sistema mais simples, no qual pudesse ser utilizada uma série de dados experimentais disponíveis na literatura. Inicialmente, alterou-se a estrutura do código de KMC usado anteriormente.

4.4.1. O novo modelo baseado no método de KMC

O modelo descrito na seção anterior usava uma abordagem baseada nas interações interatômicas de todos os átomos numa dada vizinhança. Esse código selecionava uma partícula dentro de um dado tipo de evento e, a cada iteração, realizava ou não uma ação com a partícula. As velocidades de todos os processos eram, então, calculadas novamente. Tal código sofria de limitações computacionais porque o cálculo das tabelas de energias eram muito demorados e porque as velocidades de todos os tipos de processo eram calculadas depois de cada evento. Daí a necessidade de se limitar as simulações a apenas uma monocamada de depósito, impedindo a deposição de metal em metal.

Por outro lado, quando o potencial interatômico pode ser simplificado, não há mais necessidade de se recorrer a funções mais complexas e o processo de cálculo de das velocidades de todos os possíveis eventos é mais rápido. O modelo, então, organiza todas as ações em termos de suas velocidades e seleciona apenas um sítio ativo por passo da simulação, que irá sofrer a alteração. Em seguida, ao invés de calcular todas as velocidades novamente, no novo modelo apenas as velocidades que possam ter sido alteradas pelo evento são recalculadas. Isso permite que o modelo simule um número muito maior de partículas, o que, por sua vez, permite a expansão para a direção do eixo z , simulando o crescimento tridimensional do filme metálico.

A abordagem de KMC baseada em velocidades de reação teve o seu trabalho pioneiro com Fichthorn e Weinberg [43]. Nela, as probabilidades de transição são determinadas pelas velocidades dos respectivos processos. Todas as N partículas são separadas de acordo com os possíveis eventos de transição que podem realizar. Por exemplo, uma partícula adsorvida pode se difundir superficialmente, se dessorver ou

então sofrer reação de transferência de carga e se depositar, mas não pode se adsorver novamente. Uma vez que todas as velocidades de todos os eventos são calculadas, uma lista de probabilidades de transição pode ser criada em termos das velocidades, v_i , de maneira que se estabeleça uma hierarquia dinâmica entre as velocidades. Essa hierarquia é estabelecida pelas probabilidades de transição individuais, p_i , definidas por

$$p_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad (20).$$

Um sistema suficientemente grande tem que ser utilizado para se garantir a independência dos eventos, o que pode ser verificado calculando-se a função de autocorrelação dos parâmetros de saída dos cálculos. Se tal independência for garantida, o tempo real das simulações pode ser computado em termos de v_i e N . O tempo real é atualizado toda vez que um evento é selecionado, por meio de um incremento de tempo a partir da distribuição exponencial dada pela Equação (14).

O algoritmo de KMC empregado aqui é descrito por Levi e Kotrla [111], e tem sido empregado para simulações de crescimento de cristais, com a diferença de que, neste trabalho, as probabilidades de transição foram normalizadas. Eis um resumo da estrutura geral do método de KMC executado aqui, já apresentado com mais detalhes na Tabela 1:

1. Selecionar um número aleatório η de uma distribuição uniforme entre 0 e 1;
2. Escolher um processo a partir de uma lista com todos os possíveis eventos, por meio da seleção do primeiro índice s para o qual $\sum_i^s v_i \geq \eta$;
3. Executar o evento associado a v_s ;
4. Atualizar todas as v_i que tenham se alterado em função do evento realizado;

5. Avançar o tempo na simulação por Δt ; voltar ao passo 1.

O passo número 4 é a novidade deste novo código em relação ao anterior. Apenas sítios ativos correspondentes aos primeiros vizinhos têm suas energias recalculadas, atualizando suas velocidades após a iteração. No caso da difusão, são recalculados tanto os sítios vizinhos ao sítio central da configuração inicial quanto da final. Isso faz com que a simulação seja muito mais rápida do que no código antigo e permita a simulação de crescimento tridimensional. Ademais, as velocidades são ordenadas por tipo, em um vetor unitário, para aumentar a rapidez das simulações. Por exemplo, em uma dada iteração, 100 partículas podem sofrer um processo de adsorção. Supondo que, aleatoriamente, em uma dada iteração, a adsorção seja selecionada, uma das 100 possíveis ações relacionadas a esse processo é executada. A partícula que sofrerá a ação também será sorteada por meio de um número aleatório.

4.4.2. Implementação do algoritmo

A abordagem de KMC baseada em velocidades de reação pode ser implementada de diversas maneiras diferentes. O objetivo é tentar executar o algoritmo da maneira computacionalmente mais eficiente possível, a fim de poder simular grandes domínios. A seguir são descritos os detalhes de como o algoritmo é codificado:

1. As informações sobre cada velocidade de reação são armazenadas em uma matriz. Cada sítio ativo da superfície apresenta uma localização única em um dos elementos da matriz. Condições periódicas de contorno são usadas nas direções x e y ;

2. No início da simulação, todas as velocidades para todos os possíveis movimentos são tabuladas e catalogadas. Essas velocidades são recalculadas apenas quando um movimento acontece em um dos seis vizinhos mais próximos (no caso de um retículo cúbico);
3. Todas as velocidades dos possíveis movimentos do sistema são ordenadas por tipo, em sequência, em um vetor que será usado para selecionar qual evento irá ocorrer. Quanto maior a velocidade do evento, maior o trecho do vetor associado a ele e maior a sua probabilidade de ocorrência;
4. As velocidades de cada evento são somadas e o vetor global é, então, normalizado pela soma das velocidades individuais;
5. Gera-se um número aleatório no intervalo $[0,1]$;
6. O tipo de evento associado ao número aleatório é selecionado na lista de velocidades, por meio de um método de busca binária;
7. Em seguida, um dos eventos individuais desse tipo é selecionado pelo mesmo método e a respectiva ação é executada;
8. As velocidades dos vizinhos aos sítios afetados pela ação são atualizadas;
9. O tempo é atualizado por meio da Equação (14) e o processo é repetido.

4.4.3. Validação do modelo

Diferentemente do que ocorreu com o modelo do Co, que usou uma abordagem com potenciais interatômicos calculados por meio de simulações de DFT, no caso do modelo do Cu, o conhecido mecanismo de duas etapas de sua eletrodeposição [93,94] permite que o grau de cobertura da superfície da simulação possa ser comparado com o da teoria para validar o modelo. Considerando uma reação de primeira ordem simples,

pode-se estimar o grau de cobertura em função do tempo, e comparar o resultado com aquele proveniente das simulações. Pode-se observar pela Figura 27 que os resultados das simulações reproduzem o esperado teoricamente durante todo o curso da simulação, considerando o desvio padrão dos primeiros. Dessa forma, pode-se validar o modelo criado.

Figura 27. Variação da quantidade de sítios ativos livres na superfície em função do tempo: dados das simulações (pontos) e previsão teórica (curva). A curva teórica é obtida a partir de uma equação de primeira ordem e os dados das simulações representam a média de cinco simulações.

Validações adicionais semelhantes àsquelas realizadas para o modelo do Co também foram realizadas. Comparou-se a massa de Cu depositada nas simulações com aquela esperada pela lei de Faraday da eletrólise (Figura 28), para uma deposição em 5 s com uma corrente de 10^{-10} A. Percebe-se que, a partir de 200 iterações máximas, os resultados considerando o desvio padrão começam a corresponder ao valor teórico previsto. Contudo, apenas a partir de 1.000 iterações a diferença entre o valor simulado e o real torna-se muito pequena (0,04%), especialmente a partir de 30.000 iterações

máximas, em que essa diferença é nula. Considerando a economia computacional que uma simulação com esse limite máximo de iterações apresenta (aproximadamente 13 minutos de duração) frente a simulações com limite de 100.000 iterações (quase 5 horas), sem perda de precisão de resultados significativa, optou-se pelo limite máximo de 30.000 iterações, caso o tempo máximo estipulado na simulação não seja atingido (Figura 29).

Figura 28. Massa de Cu depositada em função do número máximo de iterações do programa. A linha pontilhada representa o valor teórico previsto pela lei de Faraday ($6,9865 \times 10^{-15}$ g).

Figura 29. Tempo total da simulação em função do número máximo de iterações do programa do Cu.

Comparando-se ao modelo anterior, verifica-se que a massa de Cu depositada, representada pela quantidade de átomos simulados, é mais de 4 ordens de grandeza superior à de Co, e o tempo total das simulações de Cu é consideravelmente inferior ao das simulações de Co. Isso evidencia a maior robustez e simplicidade do modelo do Cu, que permite a simulação eficiente de grandes quantidades de átomos.

4.4.4. Resultados e discussão

4.4.4.1. Parâmetros das simulações

O mecanismo implementado nas simulações de KMC considera a ação de espécies de Cu metálico, íons Cu^+ e Cu^{2+} . Na faixa de baixo potencial aplicado, na qual todas as simulações foram executadas, supõe-se que não há uma quantidade

significativa de depleção de íons de cobre na superfície do eletrodo durante a deposição, de modo que a difusão não é importante. Foram realizadas simulações para se constatar que, nesse regime, a quantidade de íons Cu^{2+} na solução imediatamente acima da superfície do eletrodo não foi significativamente diminuída durante as simulações, o que de fato foi comprovado — houve depleção de menos de 1% do total de íons Cu^{2+} . Portanto, a concentração de íons Cu^{2+} foi admitida constante em todos os locais da superfície, durante todo o tempo, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O modelo desenvolvido para simular a deposição de Cu tem as seguintes premissas, retiradas de estudos consagrados da literatura [96,97,98]. Íons Cu^{2+} chegam à superfície do eletrodo, onde são reduzidos a íons Cu^+ . Esses íons se reduzem rapidamente a átomos de Cu metálico, tanto sobre o substrato quanto sobre o próprio metal previamente depositado. Os átomos de Cu metálico podem se difundir na superfície, mas são restritos a fazer saltos no mesmo plano para um dos sítios vizinhos mais próximos, ou para cima, ou para baixo, saltando um nível de altura a cada iteração do código de KMC. O mecanismo é o seguinte:

Muitos dos parâmetros necessários para simular o sistema estão disponíveis na literatura a partir de dados experimentais, considerando a deposição de Cu sobre uma superfície de Au (111). Os parâmetros desconhecidos foram estimados e variados nas simulações para se determinar seus efeitos sobre os resultados. Diferentemente do caso

do modelo do Co, aqui o potencial de interação foi simplificado em prol de um número maior de partículas simuladas.

As simulações de KMC podem produzir uma miríade de resultados, além das “fotografias” instantâneas da morfologia da superfície. Vários aspectos ou características dos núcleos metálicos de depósito podem ser estudados (um núcleo é definido como um grupo de dois ou mais átomos metálicos juntos): densidade de núcleos, distribuição de tamanhos de núcleo (com base no número de átomos juntos em um núcleo) e a distribuição de alturas de núcleo (definidas como sendo a altura máxima em qualquer ponto do núcleo).

Os valores dos parâmetros físico-químicos utilizados nas simulações estão listados na Tabela 8. A velocidade de deposição foi calculada baseando-se em uma equação de primeira ordem de Tafel [112]:

$$v = k_{A-B} C_{Cu^{2+}|z=0|} (1 - \theta) e^{\frac{-\alpha_{A-B} n F \Delta V}{RT}} \quad (21)$$

em que v é a velocidade de deposição ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$); k_{A-B} é a constante de velocidade de deposição da espécie A sobre a superfície B (m s^{-1} , no caso das reações de primeira ordem em superfície); $C_{Cu^{2+}|z=0|}$ é a concentração de íons Cu^{2+} na interface eletrodo-solução (constante nas simulações realizadas aqui); θ é o grau de cobertura da superfície; α_{A-B} é o coeficiente de transferência de carga para a deposição de espécies A sobre espécies B; $\Delta V = V_{apl} - V_{eq,A-B}$, em que V_{apl} é o potencial aplicado e $V_{eq,A-B}$ é o potencial de equilíbrio para a deposição de espécies A sobre espécies B; n é o número de elétrons envolvido na reação; R é a constante universal dos gases; e T , a temperatura. A velocidade de difusão superficial foi calculada pela equação:

$$v = v_{A-B} e^{\frac{-\sum E_{A-B}}{RT}} \quad (22)$$

em que v é a velocidade de difusão superficial (s^{-1}); v_{A-B} é a frequência de salto (saltos / s) das espécies em A sobre as espécies B; e $\sum E_{A-B}$ é a soma das contribuições de todos os átomos vizinhos para a barreira de energia de difusão superficial das espécies A sobre B. Quanto mais vizinhos próximos um átomo de Cu metálico adsorvido possui, mais coordenado ele está e sua difusão superficial se torna mais desfavorável energeticamente. Cabe ressaltar que esses valores de barreira de energia para difusão superficial extraídos da literatura e apresentados na Tabela 8 são menores que os valores de Co em C estimados no capítulo anterior, já que os metais nobres (principalmente na faceta (111)) apresentam notada baixa energia de difusão superficial [113].

Tabela 8. Parâmetros fixos utilizados nas simulações KMC. A maioria deles é baseada considerando-se uma superfície de Au.

Parâmetro	Valor
Constante de velocidade de deposição de Cu sobre Cu, k_{Cu-Cu}	0,204 m s ⁻¹ [70]
Potencial de equilíbrio da deposição de Cu sobre Cu, $V_{eq,Cu-Cu}$	0 V [70]
Coeficiente de transferência de carga da deposição de Cu sobre Cu, α_{Cu-Cu}	0,5
Potencial de equilíbrio da deposição de Cu sobre o substrato, $V_{eq,Cu-subst}$	-0,10 V [70]
Coeficiente de transferência de carga da deposição de Cu sobre o substrato, $\alpha_{Cu-subst}$	0,5
Frequência de saltos da difusão superficial de Cu sobre Cu, v_{Cu-Cu}	$1,50 \times 10^{13} s^{-1}$ [114]

Frequência de saltos da difusão superficial de Cu sobre o	$1,50 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
substrato, ν_{Cu-sub}	[114]
Temperatura, T	298 K
Potencial aplicado, V_{apl}	-0,13 V
Concentração de Cu^{2+} , $C_{\text{Cu}^{2+} z=0 }$	$0,10 \text{ mol L}^{-1}$
Estimativa da barreira de energia para a quebra da ligação Cu-Cu,	0,25 a 0,50 eV
E_{Cu-Cu}	[115]
Estimativa da barreira de energia para a quebra da ligação Cu-	0,25 a 0,50 eV
substrato, E_{Cu-sub}	[115]
Estimativa da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o	$0,001 \text{ a } 10 \text{ m s}^{-1}$
substrato, k_{Cu-sub}	[70]

O tamanho do substrato foi variado, considerando-se um quadrado com 50, 100, 200, 300 ou 400 átomos. Cerca de dez simulações equivalentes foram realizadas para cada caso, e verificou-se que os resultados médios de certas propriedades (como tamanho ou altura do grão) variam pouco, mas se encontram a menos de 1% de diferença no caso das superfícies de 300x300 e 400x400. Como as simulações com a superfície de 300x300 demoram cerca de três vezes menos do que as de 400x400, optou-se por fixar um substrato quadrado com 300 átomos de lado, a uma distância de 4,08 Å entre si (valor da constante reticular do Au).

Os parâmetros iniciais usados nas simulações são para Cu depositado sobre uma superfície aproximada de Au (111) — aproximada porque nem todos os parâmetros necessários para o modelo puderam ser obtidos. Os vizinhos que influenciam os cálculos de energia das configurações são apenas aqueles que tocam diretamente o átomo central. Num cristal cúbico de face centrada (*fcc*), são seis os primeiros vizinhos,

de acordo com a Figura 30. Ambos os metais, Cu e Au, possuem esse arranjo cristalográfico como preferencial. A exemplo dos outros modelos discutidos na revisão bibliográfica, usou-se aqui, também, um modelo reticular para descrever esse sistema.

Figura 30. Sítios ativos vizinhos ao sítio central considerados para o cálculo da energia de adsorção de um átomo de Cu em um retículo *fcc*. Somente os primeiros vizinhos, numerados de 1 a 6, são considerados nos cálculos de energia das configurações, independentemente de serem átomos de Cu ou Au.

Foram realizadas duas fases distintas de simulação, cada qual com uma superfície diferente. No primeiro conjunto de simulações, os parâmetros disponíveis na literatura para a superfície de Au (111), a maioria por meio de experimentos, foram congelados, e os parâmetros desconhecidos foram perturbados em uma faixa estimada de valores. Na segunda fase de simulações, equivalente à deposição de Cu em uma superfície genérica, alguns parâmetros foram variados em faixas mais amplas de valores. Não foram incluídos defeitos superficiais.

Uma análise de sensibilidade de parâmetros foi realizada antes de se iniciarem as simulações para definir qual a faixa de valores a ser perturbada nos parâmetros desconhecidos experimentalmente — no caso, os últimos mostrados na Tabela 8. Foi utilizada uma equação genérica de sensibilidade de parâmetros aplicável a modelos estocásticos [116], sujeitos à flutuação de variáveis, baseada no método de diferenças finitas. Com ela, verificou-se que os parâmetros poderiam ser perturbados dentro da faixa listada, sem prejuízo ou perda de informação, considerando como base os valores encontrados na literatura para esses parâmetros. Essa análise ainda eliminou a necessidade de variação dos outros parâmetros da tabela para o caso do substrato genérico, poupando tempo computacional para a análise de certas grandezas que não têm efeitos tão significativos nos resultados finais das simulações — e, provavelmente, na qualidade do produto final, no caso de planejamento experimental. Chegou-se à conclusão de que os parâmetros mais importantes são as barreiras de energia para a difusão superficial e a constante de velocidade de deposição. A frequência de saltos da difusão superficial, o potencial de equilíbrio e o coeficiente de transferência de carga, para o caso de um substrato desconhecido, dentro da faixa variada, não se mostraram tão significativos para a alteração dos resultados finais e, portanto, foram mantidos com os valores listados na supracitada tabela, equivalentes a uma superfície de Au.

4.4.4.2. Nucleação de Cu em Au

Simulações da eletrodeposição de Cu em uma superfície de Au (111) foram realizadas para até 1,0 monocamada equivalente (ML) de Cu depositado, correspondente à quantidade de átomos necessária para recobrir todos os sítios ativos da superfície do substrato, mas sendo permitidas as deposições de metal sobre metal. Três

parâmetros desconhecidos foram perturbados nas simulações: constante de velocidade de deposição de Cu em Au (k_{Cu-sub}); a barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre Au (E_{Cu-sub}); e a barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre Cu (E_{Cu-Cu}). A Figura 31 mostra gráficos da densidade de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e de Cu em Au (E_{Cu-sub}) para várias quantidades (monocamadas equivalentes) de Cu depositado. Nessas simulações, o valor da constante de velocidade de deposição (k_{Cu-sub}) foi fixado em $0,102 \text{ m s}^{-1}$, metade do valor para a deposição de Cu em Cu. Na Figura 31a-c, a densidade de núcleos não varia significativamente em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}). Depois de 0,4 ML ter sido depositada, a densidade de núcleos se torna ligeiramente maior para baixos valores de E_{Cu-Cu} , como mostrado na Figura 31d-e. Para baixos valores de E_{Cu-Cu} , os átomos de Cu que se depositarem sobre Cu podem se difundir mais facilmente, incluindo para fora do núcleo de Cu, para chegar ao substrato descoberto, onde os átomos de Cu podem se difundir para longe e formar novos núcleos, aumentando a densidade de núcleos de depósito.

Durante os estágios iniciais da eletrodeposição (Figura 31a), a densidade de núcleos é maior para baixos valores de barreira de energia para a difusão superficial de Cu em Au (E_{Cu-sub}). Para altos valores de E_{Cu-sub} , os átomos de Cu pouco se difundem após a deposição na superfície de Au, o que leva muitos átomos de Cu a ficarem isolados na superfície de Au. Como os átomos isolados de Cu não são contados como núcleos, a densidade de núcleos é menor para altos valores de E_{Cu-sub} durante os primeiros estágios da deposição. Na fase posterior de eletrodeposição (Figura 31b-e), a densidade de núcleos é maior para valores elevados de E_{Cu-sub} . Sob essas condições, os átomos de Cu não podem se difundir facilmente para locais de mais baixa energia sobre a superfície do Au, tais como sítios ativos em cantos, para se incorporarem a núcleos já

existentes. O valor da densidade de núcleos é máximo após a deposição de 0,3 ML de Cu. Depois de 0,3 ML, o filme começa a coalescer e o número de núcleos distintos na superfície cai.

Figura 31. Densidade de núcleos em função das barreiras de energia para a difusão superficial de Cu em Cu ($E_{\text{Cu-Cu}}$) e Cu em Au ($E_{\text{Cu-Au}}$), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au ($k_{\text{Cu-Au}} = 0,102 \text{ m s}^{-1}$), após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu.

Fotografias instantâneas da superfície após a deposição de 0,5 ML de Cu são mostradas na Figura 32. As simulações mostram que, em regiões onde a densidade de núcleos é baixa, o filme de Cu tem aparência menos dispersa, como pode ser observado na Figura 32c e, com menos intensidade, na Figura 32b. Já na Figura 32a e na Figura 32d, a densidade de núcleos é maior e o filme é visivelmente mais disperso, obtendo-se, assim, um grau de recobrimento mais elevado. Há menos superfície (coloração verde) visível nestas duas figuras, ao passo que há muito mais metal depositado (coloração preta). Por meio dessa análise de densidade de núcleos, nada se pode afirmar a respeito de outros aspectos da nucleação, como tamanho e altura dos núcleos.

Figura 32. Superfície do eletrodo após a deposição de 0,5 ML de Cu em várias regiões com diferentes densidades de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato de Au (E_{Cu-Au}) e sobre Cu (E_{Cu-Cu}).

Na Figura 33a-d, são mostradas a densidade, o tamanho médio, a altura média e a razão de aspecto (relação altura média / largura média) dos núcleos, em função das barreiras de energia para difusão superficial (E_{Cu-Cu} e E_{Cu-sub}). Nessas simulações, o valor da constante de velocidade de deposição (k_{Cu-sub}) foi fixado em $0,102 \text{ m s}^{-1}$ e os resultados mostrados foram obtidos após a deposição de 0,5 ML de Cu. O tamanho médio dos núcleos (Figura 33b) é máximo para baixos valores de E_{Cu-sub} e altos valores de E_{Cu-Cu} , o que significa que os núcleos maiores se formam quando os átomos de Cu podem facilmente se difundir sobre o substrato, mas não sobre o Cu depositado. Quanto mais rápida a difusão do Cu sobre Au, mais ele tende a se difundir até achar um núcleo mais estável de Cu e se agregar a ele. Ao mesmo tempo, quanto mais lenta a difusão de Cu sobre Cu, menor será a tendência de um átomo escapar do núcleo crescente e diminuir o seu tamanho. Por sua vez, a altura média dos núcleos (Figura 33c) é máxima quando E_{Cu-sub} é baixa, mas é relativamente pouco afetada pela variação na E_{Cu-Cu} . Isso ocorre porque, com uma baixa E_{Cu-sub} , os átomos de Cu podem se difundir mais facilmente até encontrarem um núcleo de Cu já formado, agregando-se a ele e, eventualmente, difundindo-se para cima em um degrau, resultando em uma altura maior do núcleo. Na Figura 33d, pode-se observar que a razão de aspecto dos núcleos atinge um patamar máximo para altos valores de E_{Cu-sub} e é pouco afetada pela variação na E_{Cu-Cu} . A razão de aspecto dá uma ideia sobre a forma dos núcleos e, nesse caso, é máxima quando E_{Cu-sub} é elevada, indicando que os núcleos são pequenos e baixos. Quando E_{Cu-sub} é elevada, os núcleos são um pouco maiores em altura (Figura 33c), mas não o suficiente para compensar o número muito maior de átomos por núcleo (Figura 33b), o que resulta em uma razão de aspecto média menor.

Figura 33. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função das barreiras de energia para difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e de Cu em Au (E_{Cu-Au}), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au ($k_{Cu-subst}$) = 0,102 m s⁻¹ após deposição de 0,5 ML de Cu.

Além das barreiras de energia para a difusão superficial, outro parâmetro desconhecido é a constante de velocidade de deposição de Cu em Au ($k_{Cu-subst}$), que foi variada entre 0,102 e 0,184 m s⁻¹ para medir seu impacto nos resultados finais. Esses resultados se mostraram relativamente insensíveis à mudança em $k_{Cu-subst}$. Alguns exemplos de resultados dessas simulações são exibidos na Figura 34, em que a densidade de núcleos é mostrada em função das barreiras de energia para a difusão superficial de Cu-Cu e Cu-Au depois de 0,5 ML de Cu ter sido depositada. É evidente que a superfície dos gráficos é praticamente a mesma para todos os valores de $k_{Cu-subst}$ testados nas simulações.

Figura 34. Densidade de núcleos em função das barreiras de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e Cu em Au (E_{Cu-Au}), para uma constante de velocidade de deposição de Cu em Au (k_{Cu-Au}) = (a) $0,102 \text{ m s}^{-1}$; (b) $0,143 \text{ m s}^{-1}$; e (c) $0,184 \text{ m s}^{-1}$ após deposição de $0,5 \text{ ML}$ de Cu.

Para resumir o que foi obtido nessa primeira fase de estudos da eletrodeposição de Cu sobre um substrato aproximado de Au (111), mostrou-se que os resultados da simulação foram bastante sensíveis a alterações na barreira de energia para a difusão superficial de metal sobre o substrato de Au (E_{Cu-Au}), menos sensíveis a mudanças na barreira de energia para a difusão superficial de metal sobre o metal, e insensíveis a alterações na constante da velocidade de deposição de metal sobre Au (k_{Cu-Au}), na faixa de valores simulada. Vale destacar que nenhum desses parâmetros é conhecido e os valores nominais foram estimados para uma superfície de Au.

4.4.4.3. Eletrodeposição de Cu sobre substratos genéricos

Na próxima etapa, a fim de se determinar em que tipo de superfícies as densidades de núcleos de depósito são mais elevadas (o que produz um material final com melhores propriedades eletrônicas [69]), os parâmetros relativos ao Au da seção anterior foram perturbados, simultaneamente, em uma ampla faixa de valores, caracterizando substratos mais genéricos: a constante de velocidade para a deposição de Cu e a barreira para a difusão superficial do Cu sobre o substrato. A barreira de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) foi fixada em 0,31 eV ($5,0 \times 10^{-20}$ J). Todos os outros parâmetros foram fixados nos valores listados na Tabela 8. A barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato genérico ($E_{Cu-subs}$) foi perturbada entre 0,25 eV ($4,0 \times 10^{-20}$ J) e 0,375 eV ($6,0 \times 10^{-20}$ J), região na qual as simulações anteriores mostraram variação mais significativa. Já a constante da velocidade de deposição de Cu no substrato genérico ($k_{Cu-subs}$) foi perturbada entre 10^{-3} e 10 m s⁻¹, que é uma faixa de valores significativamente maior em relação àquela simulada anteriormente. É interessante notar que tais parâmetros também podem ser alterados experimentalmente, mudando-se o substrato ou alterando-se seu polimento, ou, ainda, introduzindo aditivos ao banho eletrolítico, por exemplo. Por isso, deu-se a classificação de substrato genérico para a superfície cujos resultados são mostrados nesta seção.

A Figura 35 mostra gráficos de densidade de núcleos em função dos parâmetros cinéticos relacionados ao par Cu-substrato, $E_{Cu-subs}$ e $k_{Cu-subs}$, para quantidades crescentes de Cu depositado (de 0,1 ML a 0,5 ML). Na Figura 35a, bem no início da deposição, a densidade de núcleos atinge um mínimo para baixos valores dos parâmetros cinéticos $E_{Cu-subs}$ e $k_{Cu-subs}$, situação na qual os átomos de Cu podem se difundir facilmente sobre a

superfície do substrato e a velocidade de deposição de novos átomos de Cu sobre a superfície é baixa. Nessas condições, há poucos núcleos metálicos sobre a superfície e os átomos de Cu têm tempo para se difundir até esses núcleos antes que mais Cu seja depositado. Já a máxima densidade de núcleos após 0,1 ML ter sido depositada é obtida para valores elevados de E_{Cu-sub} e baixos de k_{Cu-sub} . A densidade de núcleos, então, decresce e se mantém relativamente constante para valores mais altos k_{Cu-sub} . Quando ambos E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} são aumentados, núcleos menores são formados porque os átomos de Cu simultaneamente se tornam menos móveis na superfície e são depositados mais rapidamente. Nos mais altos valores de E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} , existem muitos átomos isolados na superfície, que não são contados como núcleos.

À medida que as simulações prosseguem (Figura 35b-e), a maior densidade de núcleos tende a ser obtida quando k_{Cu-sub} é elevada e E_{Cu-sub} é baixa. A exemplo do que foi obtido no primeiro conjunto de simulações apresentadas, a densidade de núcleos é máxima após 0,3 ML de Cu ter sido depositada, momento a partir do qual os núcleos individuais começam a coalescer, e o seu número é reduzido.

Figura 35. Densidade de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato ($E_{\text{Cu-subs}}$) e da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o substrato ($k_{\text{Cu-subs}}$) após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu.

A Figura 36 mostra fotografias da superfície após a deposição de 0,5 ML de Cu. Na região em que a densidade de núcleos é baixa, o filme de Cu é muito menos disperso e há vários espaços vazios na superfície. Em compensação, nota-se visualmente que

esses núcleos são bem maiores do que aqueles formados quando se adotam outros valores dos parâmetros cinéticos E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} .

Figura 36. Superfície do eletrodo após a deposição de 0,5 ML de Cu em várias regiões com diferentes densidades de núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato (E_{Cu-sub}) e da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o substrato (k_{Cu-sub}).

Na Figura 37a-d são mostrados a densidade de núcleos, o tamanho médio, a altura média e a razão de aspecto (relação altura média / largura média) dos núcleos em função dos parâmetros cinéticos do par Cu-substrato (E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub}) após a deposição de 0,5 ML de Cu. O tamanho médio dos núcleos (Figura 37b) é máximo para baixos valores de E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} , isto é, formam-se núcleos maiores quando os átomos de Cu podem se difundir facilmente na superfície, e a adição de mais átomos de Cu ao substrato é lenta. A altura média dos núcleos (Figura 37c) também é máxima para

baixos valores de E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} . Nessa situação, os átomos de Cu podem se difundir mais facilmente na superfície até a borda de um núcleo pré-existente, criando mais sítios para a adsorção de novos átomos de Cu sobre os interstícios dos átomos de Cu da camada inferior. Além disso, quando k_{Cu-sub} é baixa, a velocidade de adsorção de Cu em Cu é muito mais elevada do que a velocidade de adsorção de Cu sobre o substrato. Na Figura 37d, a razão de aspecto média dos núcleos é alta quando E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} possuem valores elevados, o que é esperado a partir da análise da Figura 37b-c.

Figura 37. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função da barreira de energia para a difusão superficial de Cu sobre o substrato (E_{Cu-sub}) e da constante de velocidade de deposição de Cu sobre o substrato (k_{Cu-sub}) após deposição de 0,5 ML de Cu.

Em todas as simulações, os núcleos são muito mais planares do que altos. Com base nesses resultados, substratos com baixas E_{Cu-sub} e k_{Cu-sub} produzirão depósitos de aspecto colunar (Figura 36b). Em contrapartida, valores dos parâmetros cinéticos que levem a uma alta densidade de núcleos e a superfícies de depósito mais uniformemente distribuídas (como mostrado na Figura 36c) seriam desejáveis para se depositar filmes mais lisos.

Para se compreender melhor como certos parâmetros afetam a nucleação durante os primeiros estágios da eletrodeposição, principalmente quando se trabalha com substratos genéricos, podem ser analisadas razões entre parâmetros físico-químicos em vez de valores absolutos. Em particular, ao se perturbar a razão entre as constantes de velocidade de deposição de Cu sobre Cu (k_{Cu-Cu}) e de Cu sobre o substrato (k_{Cu-sub}) pode-se obter informações, por exemplo, sobre como certos banhos de deposição afetam o processo de nucleação, pois o Cu^{2+} pode estar mais ou menos coordenado por ligantes, afetando a facilidade com que este pode sofrer redução. Ademais, ao se perturbar a razão entre a barreira de energia para a difusão superficial de Cu em Cu (E_{Cu-Cu}) e de Cu no substrato (E_{Cu-sub}), pode-se obter informações sobre como o substrato pode ser alterado para afetar o comportamento da nucleação e produzir um filme com determinadas características desejadas. Assim, E_{Cu-Cu} foi fixada em 0,31 eV ($5,0 \times 10^{-20}$ J) e E_{Cu-sub} foi perturbada entre 0,15 eV ($2,4 \times 10^{-20}$ J) e 0,78 eV ($1,2 \times 10^{-19}$ J), uma faixa maior que a anterior, o que gera razões entre as barreiras de energia para difusão superficial, E_{Cu-Cu} / E_{Cu-sub} , entre 0,5 e 2,5, aproximadamente. Já k_{Cu-Cu} foi fixada em $0,204 \text{ m s}^{-1}$ enquanto k_{Cu-sub} foi perturbada entre 0,10 e $0,70 \text{ m s}^{-1}$ (a região acima de 1 m s^{-1} mostrou pouca variação nas propriedades do depósito nas figuras anteriores), o que gera razões entre as constantes de velocidade de deposição, k_{Cu-Cu} / k_{Cu-sub} , entre 2,0 e 0,3, aproximadamente.

A Figura 38a-e mostra a evolução temporal da densidade de núcleos. Para baixos valores da razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial (E_{Cu-Cu} / E_{Cu-sub}), região na qual o valor do parâmetro E_{Cu-sub} é alto, existem muitos átomos isolados sobre a superfície no início das simulações, fazendo com que a densidade de núcleos seja baixa inicialmente e, depois, aumente com o tempo. Depois de 0,5 ML de Cu ter sido depositada, densidades de núcleo mais elevadas são observadas quando a razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial é baixa, o que está de acordo com a intuição física, uma vez que nessas condições é difícil para os átomos de Cu se difundirem sobre o substrato para se incorporarem a sítios ativos de mais baixa energia. Em contrapartida, a densidade de núcleos é relativamente insensível à razão entre as constantes de velocidade de deposição (k_{Cu-Cu} / k_{Cu-sub}) na faixa de valores estudada.

Figura 38. Densidade de núcleos em função da razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial e da razão entre as constantes de velocidade de deposição, após a deposição de (a) 0,1 monocamada (ML); (b) 0,2 ML; (c) 0,3 ML; (d) 0,4 ML; e (e) 0,5 ML de Cu.

Na Figura 39a-d, as propriedades dos núcleos formados nas simulações são mostradas após a deposição de 0,5 ML de Cu. Os maiores tamanhos médios de núcleos (Figura 39b) são obtidos quando a razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial é elevada, atingindo o valor máximo quando a razão entre as constantes de

velocidade de deposição também é alta. O mesmo ocorre para a altura média dos núcleos (Figura 39c). Tais resultados podem ser racionalizados em termos de que a formação de grandes núcleos seria esperada quando E_{Cu-sub} é baixa — o que gera valores elevados para a razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial — e os átomos de Cu podem se difundir com mais facilidade na superfície. O tamanho médio dos núcleos é grande, também, quando a razão entre as constantes de velocidade de deposição é alta, uma vez que k_{Cu-sub} é baixa, o que significa que novos átomos de Cu são adicionados mais lentamente à superfície. Nessas condições, é menos provável que átomos de Cu, ao se difundirem, encontrem outros átomos de Cu se difundindo na superfície para formar novos pequenos núcleos. Já a altura média dos núcleos é mais elevada quanto mais rapidamente Cu for depositado diretamente sobre Cu ao invés de sobre o substrato (razão entre as constantes de velocidade de deposição alta). A altura média dos núcleos também é elevada quando os átomos de Cu podem se difundir mais facilmente no substrato até a borda de um núcleo pré-existente e criar mais sítios para a adsorção de Cu sobre Cu (razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial elevada). Entre esses dois fatores, aquele que mais altera o aspecto final do núcleo (razão altura / largura) é a barreira de energia para a difusão superficial, como pode ser inferido a partir da Figura 39d.

Figura 39. (a) densidade de núcleos; (b) tamanho médio dos núcleos; (c) altura média dos núcleos; e (d) razão altura média / largura média dos núcleos em função da razão entre as barreiras de energia para a difusão superficial e da razão entre as constantes de velocidade de deposição, após deposição de 0,5 ML de Cu.

4.4.4.4. Análises mecánísticas

No que diz respeito ao mecanismo de nucleação, todas as simulações teóricas apresentadas aqui sugerem que o mecanismo de deposição de Cu em Au monocristalino seja próximo ao mecanismo de nucleação instantânea, com crescimento bidimensional dos núcleos (prevalece o crescimento lateral ao perpendicular). A densidade de núcleos máxima é encontrada quando a quantidade de monocamadas equivalente é baixa (0,3 ML), indicando mecanismo de nucleação instantânea. O fato da razão de aspecto dos núcleos ser baixa em todos os casos é um indicativo da tendência do núcleo ser mais

largo do que alto, ou seja, de crescer preferencialmente de forma bidimensional. Isso está de acordo com o mecanismo proposto na literatura a partir de ajustes por equações analíticas para a deposição de Cu em Au monocristalino [117]. Para o Au policristalino, o mecanismo é mais complexo e o sobrepotencial para deposição é cerca de 0,3 V maior.

Contudo, essa afirmação mecanística tem que ser lidada com cautela. Apesar de aparentemente não haver o aparecimento de novos núcleos sobre os núcleos já formados antes da superfície de Au ser recoberta, nada pode ser afirmado com convicção, uma vez que diferentes arranjos cristalográficos não foram permitidos no programa. Então, os novos átomos de Cu depositados sobre outros átomos de Cu, em vez de colaborarem para o crescimento do núcleo original, poderiam dar início a um novo núcleo, com arranjo cristalográfico próprio e crescimento independente do núcleo original (nucleação progressiva), caso esse fenômeno complexo fosse contemplado pelo programa.

Algumas simulações foram realizadas com intuito de analisar a etapa seguinte à nucleação: o crescimento dos núcleos e a formação do filme metálico. Para tanto, adaptou-se o algoritmo de KMC tridimensional utilizado até então para um bidimensional, que analisasse apenas a seção transversal dos filmes depositados. A não utilização do eixo *y* nas simulações propiciou que fossem simuladas quase 100 monocamadas de Cu sem custo computacional proibitivo (as simulações duraram, em média, três dias).

Um fator importante a ser considerado é o relaxamento da superfície formada. Inicialmente, nenhuma atenção especial foi dispensada a esse relaxamento, e a consequência pode ser vista na Figura 40. Pode-se observar que o crescimento dos filmes ocorre de forma oblíqua, com pontas pronunciadas e muitos buracos no interior

do filme formado. Isso porque não foi permitido aos átomos de Cu que relaxassem enquanto cresciam. A difusão superficial é influenciada nas regiões próximas aos degraus. Devido à descontinuidade característica do degrau, as ligações químicas do átomo que está se difundindo e chega à borda do terraço são alteradas diferentemente do que quando a difusão se dá longe dela. Essa barreira de canto é geralmente chamada de barreira Schwoebel. Com a presença dessa barreira, surge uma probabilidade de reflexão no degrau para o átomo que vem se difundindo ao encontro dele e, com isso, o átomo tende a permanecer sobre o terraço em que foi depositado.

Figura 40. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu (apenas um *zoom* do filme é mostrado) após aplicação de $-0,13$ V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 25 s; (d) 35 s; (e) 45 s; e (f) 55 s desde o pulso inicial, sem inclusão da barreira de Schwoebel e temperatura de 300 K.

Se a barreira Schwoebel é incluída nas simulações, o crescimento passa a ter caráter mais uniforme, como mostra a Figura 41, e o filme cresce sem tantas imperfeições, embora ainda possam ser vistos alguns buracos (Figura 41f). Se a

temperatura passa a ser aumentada, a energia fornecida para os saltos de difusão superficial, incluindo os saltos verticais em um degrau, é maior, tornando o crescimento muito mais regular (Figura 42).

Figura 41. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu (apenas um *zoom* do filme é mostrado) após aplicação de $-0,13$ V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 25 s; (d) 35 s; (e) 45 s; e (f) 55 s desde o pulso inicial, com inclusão da barreira de Schwoebel e temperatura de 300 K.

Figura 42. Fotografias consecutivas do crescimento do filme de Cu (apenas um *zoom* do filme é mostrado) após aplicação de -0,13 V de sobrepotencial, decorridos: (a) 5 s; (b) 15 s; (c) 30 s; e (d) 45 s desde o pulso inicial e temperatura de 350 K.

Na prática, sabe-se que a deposição de Cu em Au ocorre preferencialmente por um mecanismo de crescimento bidimensional dos núcleos, com formação inicial de uma monocamada [118]. Esse mecanismo, no entanto, é fortemente influenciado pela coadsorção de ânions presentes no banho eletrolítico, como sulfato e bissulfato, juntamente com os cátions de Cu^{2+} . Eles têm um efeito estabilizador que auxilia no crescimento lateral do filme e na formação das monocamadas sucessivas desse metal. Nas simulações, esse efeito dos ânions não é levado em consideração.

5. CONCLUSÕES

Entre os métodos de simulação computacional existentes, os métodos de Monte Carlo e, especialmente, o método de Monte Carlo Cinético, são escolhas adequadas para simular a eletrodeposição. A natureza estocástica dos vários processos que compõem esse fenômeno, bem como sua escala de tempo proibitiva para simulação por métodos determinísticos, tornam o método de Monte Carlo Cinético a melhor opção quando se deseja simular a eletrodeposição de um sistema.

Concisamente, a presente tese teve o propósito de agregar conhecimentos fundamentais dos primeiros estágios do processo de eletrodeposição, a partir da criação de modelos de simulação computacional baseados, em sua maioria, no método de Monte Carlo Cinético. Dois sistemas foram estudados: a eletrodeposição de Co em C grafite e a eletrodeposição de Cu em Au. A cinética de nucleação e crescimento de tais metais foi estudada alterando-se algumas variáveis do programa e determinando-se alguns dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos mais relevantes, além de se realizar análises dos fenômenos que ocorrem em nível molecular, próximos à superfície do eletrodo.

A partir de ensaios experimentais e estudos teóricos com modelos analíticos de nucleação e crescimento para a eletrodeposição de Co em carbono vítreo, verificou-se que a cinética de eletrocristalização de Co em banhos contendo citrato segue o modelo de nucleação instantânea com crescimento tridimensional dos núcleos, ao contrário de meios sem aditivo, que seguem o modelo de nucleação progressiva. Esse mecanismo não é alterado pelo potencial aplicado, nem pelo pH.

Quanto aos modelos mesoscópicos de simulação, criou-se um programa baseado no método de KMC para simulação dos estágios iniciais da eletrodeposição de Co em

grafite. Tal modelo é restrito aos primeiros estágios, quando o processo é limitado cineticamente, e a até uma monocamada de depósito. Na superfície do eletrodo, a adsorção, reação de transferência de carga, difusão superficial e dessorção das espécies foram consideradas. As interações entre Co e Co e entre Co e a superfície de C, incluindo defeitos superficiais, foram precisamente descritas por funções potenciais do tipo Morse, baseados em cálculos de DFT, com influência de primeiros, segundos e terceiros vizinhos. As influências do sobrepotencial e do tempo de deposição sobre o processo foram analisadas. A preferência pela eletrodeposição de Co nos defeitos superficiais surgiu naturalmente como um resultado do modelo. Diferenças acentuadas puderam ser vistas no mecanismo de nucleação do Co quando o sobrepotencial era alterado: observou-se um mecanismo de nucleação instantânea a baixos sobrepotenciais e um mecanismo semelhante ao de nucleação progressiva em sobrepotenciais um pouco mais elevados.

Em seguida, um novo modelo baseado no método de KMC foi criado. A complexidade do sistema Co/C e também limitações teóricas do modelo proposto motivaram a troca para um novo sistema: a deposição de Cu sobre Au ou sobre um substrato genérico. Esse sistema possui um mecanismo de eletrodeposição bem conhecido na literatura, permitindo que se extraíam alguns parâmetros experimentais para o uso na simulação, bem como uma comparação ou mesmo uma previsão de resultados experimentais com base em resultados simulados. O uso de potenciais de interação interatômica mais simples e a nova estrutura do algoritmo criado permitiram que o modelo pudesse simular o crescimento tridimensional de depósitos de Cu.

Simulações com o novo método de KMC foram usadas para investigar o processo de nucleação de Cu após aplicação de baixos sobrepotenciais, em que a velocidade da reação global é controlada pela transferência de carga dos átomos na

superfície do eletrodo. Os parâmetros não conhecidos, a saber, as barreiras de energia para a difusão superficial e as constantes de velocidade de deposição, foram perturbados para determinar seu efeito sobre a deposição. No caso de uma superfície de Au, foi observado que a densidade de núcleos foi máxima após 0,3 monocamada equivalente de Cu ter sido depositada, que é quando o filme começa a coalescer e o número de núcleos individuais no eletrodo começa a se reduzir. No caso de substratos genéricos, as maiores densidades de núcleos foram alcançadas quando a barreira de energia da difusão superficial do Cu no substrato foi ajustada para um valor baixo e a constante de velocidade de deposição do Cu no substrato foi ajustada para um valor alto. Superfícies com essas características devem produzir filmes com mais núcleos e, conseqüentemente, devem gerar um filme com uma morfologia mais rugosa.

Sistemas mais simples e bastante estudados experimentalmente, como o caso do Cu em Au, beneficiam-se de um modelo mais robusto, que sacrifica precisão no detalhamento das interações em prol de um maior número de partículas simuladas ou de maior tempo de simulação. O modelo mesoscópico criado para esse sistema está mais próximo a uma escala macroscópica e, portanto, a futuras comparações com resultados experimentais obtidos por técnicas modernas de microscopia, por exemplo. Já para sistemas mais complexos, como no caso do Co em grafite, em que são grandes as dificuldades experimentais para determinar precisamente alguns parâmetros, a tarefa de simular é mais complexa e, naturalmente, menos estudada na literatura.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS ETAPAS

Para melhorar o programa referente ao Co, uma nova abordagem utilizando-se de um modelo mais próximo ao programa de KMC desenvolvido para o Cu deve provocar uma sensível melhora. Contudo, como o sistema é complexo, a descrição da interação interatômica não pode ser muito mais simplificada. Além disso, deve-se adicionar o efeito da reação de evolução do hidrogênio no código, por meio da adição de reações paralelas que impeçam o metal de se adsorver/depositar em um dado sítio ativo devido à presença de bolhas.

Como sugestão de melhoramento para o programa do cobre, pode-se pensar em simular os efeitos da difusão. Uma vez que as escalas de comprimento dos fenômenos de superfície e dos processos de difusão são completamente diferentes, é impossível (em uma quantidade razoável de tempo) simular processos limitados por difusão utilizando exclusivamente um modelo de KMC. Portanto, para incorporar a difusão no modelo, outro código deve ser acoplado ao código principal a fim de simular a fase de solução. Códigos unidimensionais contínuos que usam as equações de Fick da difusão podem ser suficientes. Tal adendo não foi implementado, mas a conexão entre o código principal de KMC e um código contínuo foi tornada possível. O código foi alterado a fim de tornar o valor de concentração variável, podendo mudar a cada iteração. Essa mudança no valor de concentração pode ser calculada pelo código contínuo e repassada para o código principal de KMC. Uma vez que as equações de velocidade no código de KMC são funções da concentração de espécies metálicas, as velocidades se alterariam conforme a concentração mudasse. Por sua vez, o código de KMC deve repassar os resultados de fluxos de espécies ao código contínuo, possibilitando o uso das leis de Fick da difusão para calcular os novos valores de concentração pelo código contínuo. O

código de KMC irá executar sozinho certo número de iterações (digamos, 1.000) e, então, irá acessar o código contínuo para uma atualização nas concentrações, repetindo-se o ciclo a cada 1.000 iterações, por exemplo.

Outra modificação possível e já implementada por outros autores é o uso de modelos intermediários entre o método de KMC e a Dinâmica Molecular [119]. O método de KMC tradicional, como o aplicado neste trabalho, não leva em conta os movimentos coletivos de átomos, a não ser que sejam explicitamente incluídos como movimentos permitidos no código — o que é computacionalmente custoso. Utilizando a metodologia dos autores, é possível descrever a trajetória dos átomos durante toda a simulação. Porém, como todo método, há limitações; nesse caso, a impossibilidade de se haver trocas entre átomos do eletrodo e do depósito, além do fato de o modelo ser limitado a poucas monocamadas.

Uma melhoria adicional e ambiciosa seria a expansão para o estudo da eletrodeposição de sistemas policristalinos. Nesse campo, o cenário de programas computacionais é muito mais escasso [61,62,63,68]. Apesar de serem mais comuns na prática do que os sistemas monocristalinos, em termos de simulação a ordem se inverte, sendo os monocristais muito mais comuns, pois seu ordenamento os torna mais simples de serem simulados. Para representar policristais metálicos, mais de um grão precisa ser incluído no domínio da simulação. Fenômenos que ocorrem na borda dos grãos, como migração (difusão de átomos de um grão para outro) e difusão (átomos se difundem ao longo da interface entre um grão e outro), devem ser considerados juntamente com a deposição, a nucleação e a difusão superficial. A migração de átomos entre grãos é um fenômeno termicamente ativado, que obedece a uma relação do tipo de Arrhenius, com uma energia de ativação semelhante à da difusão, mas com a contribuição da energia da borda do grão. Apesar de aumentar o custo computacional, ela deve ser prevista no

código para simular com precisão a eletrodeposição de um sistema policristalino. Adicionalmente, o depósito formado terá grãos com diferentes ângulos de orientação entre si, o que deve ser incluído nas simulações, na forma de mais um parâmetro adicional característico do átomo, junto com suas coordenadas.

Por fim, um tópico importante a ser discutido no campo das simulações em Eletroquímica diz respeito às velocidades das reações químicas em escala nanométrica. Quando o eletrodo passa a ter dimensões muito pequenas, algumas considerações teóricas da Eletroquímica clássica passam a não ser mais verdadeiras [120]. Por exemplo, o nanoeletrodo não é muito maior do que a espessura da dupla camada elétrica e nem incomparavelmente maior do que os raios solvatados das espécies envolvidas nas reações de transferência de carga. Essa dimensão comparável entre entorno e eletrodo causa desvios nos resultados obtidos com nanoeletrodos quando comparados a eletrodos de dimensões maiores. Tais desvios têm motivado diversos estudos fundamentais, que devem ser incorporados em futuras versões de métodos de simulação. Em particular, a velocidade das reações eletroquímicas em nanoescala tem sido foco de trabalhos recentes, com detecção de efeitos interessantes nas correntes observadas.

Um desses efeitos é alvo de trabalhos recentes de García-Morales e Krischer [6], que se utilizaram de simulações numéricas baseadas na Equação-Mestra eletroquímica [121]. Considerando-se a discretização e a aleatoriedade dos eventos que ocorrem na interface, os autores chegaram à conclusão de que as reações eletroquímicas em nanoeletrodos são significativamente mais rápidas que as mesmas reações em eletrodos macroscópicos. Esse resultado é devido a flutuações significativas no número de espécies na interface — não se pode mais falar em concentrações nessa escala —, causando variação no potencial de acordo com a equação de Nernst, e também devido a flutuações do próprio potencial elétrico do eletrodo resistivamente acoplado ao sistema

[122]. Ademais, os autores concluem que não apenas as reações ocorrem mais rapidamente em nanoeletrodos, mas também que as reações que acontecem mais raramente têm sua velocidade aumentada mais intensamente do que as outras, pois as flutuações são mais significativas para elas [121]. Esses efeitos são fundamentais e têm de ser considerados na definição dos potenciais interatômicos das espécies em futuras simulações, sob pena de se estar negligenciando um fator importante, que pode influenciar fortemente os resultados finais e invalidar eventuais comparações da simulação com resultados experimentais ou com a teoria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NEL, A. E.; MADLER, L.; VELEGOL, D.; XIA, T.; HOEK, E. M. V.; SOMASUNDARAN, P.; KLAESSIG, F.; CASTRANOVA, V.; THOMPSON, M. **Nature Materials**, 8(7), 2009. 543-557.
- [2] KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. **Angewandte Chemie, International Edition**, 47(35), 2008. 6550-6570.
- [3] PERALTA-VIDEA, J. R.; ZHAO, L.; LOPEZ-MORENO, M. L.; DE LA ROSA, G.; HONG, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. **Journal of Hazardous Materials**, 186(1), 2011. 1-15.
- [4] RIEHEMANN, K.; SCHNEIDER, S. W.; LUGER, T. A.; GODIN, B.; FERRARI, M.; FUCHS, H. **Angewandte Chemie, International Edition**, 48(5), 2009. 872-897.
- [5] YANG, J.; LEE, J. Y.; YING, J. Y. **Chemical Society Reviews**, 40(3), 2011. 1672-1696.
- [6] WASER, R.; DITTMANN, R.; STAIKOV, G.; SZOT, K. **Advanced Materials**, 21(25-26), 2009. 2632-2663.
- [7] ZHENG, H. **Nanoscale**, 5 (10), 2013. 4070-4078.
- [8] SUN, Y.; XIA, Y. **Science**, 298, 2002. 2176-2179.
- [9] LI, X.; ZHANG, F.; ZHAO, D. **Chemical Society Reviews**, 44, 2015. 1346-1378.
- [10] BARTH, J. V. **Annual Review of Physical Chemistry**, 58, 2007. 375-407.
- [11] SCHWARZACHER, W. **Electrochemical Society Interface**, 15(1), 2006. 32-33.
- [12] BARTLETT, P. N. **Electrochemical Society Interface**, 13(4), 2004. 28-33.
- [13] KOLB, D. M.; SCHNEEWEISS, M. A. **Electrochemical Society Interface**, 8(1), 1999. 26-30.
- [14] SCHWARZACHER, W. **Electrochemical Society Interface**, 8(1), 1999. 20-24.
- [15] KARUPPUCHAMY, S.; NONOMURA, K.; YOSHIDA, T.; SUGIURA, T.; MINOURA, H. **Solid State Ionics**, 151, 2002. 19-27.
- [16] KUMAR, M. H.; YANTARA, N.; DHARANI, S.; GRAETZEL, M.; MHAISALKAR, S.; BOIX, P. P.; MATHEWS, N. **Chemical Communications**,

- 49(94), 2013. 11089-11091.
- [17] CHEREVKO, S.; CHUNG, C. H.-. **Electrochemistry Communications**, 13, 2011. 16-19.
- [18] ZHANG, J.; LI, C. M. **Chemical Society Reviews**, 41, 2012. 7016-7031.
- [19] MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. **Journal of the American Chemical Society**, 135(45), 2013. 16977-16987.
- [20] CLARK, D.; WOOD, D.; ERB, U. **Nanostructured Materials**, 9, 1997. 755-758.
- [21] WU, L.; LI, F.; XU, Y.; ZHANG, J. W.; ZHANG, D.; LI, G.; LI, H. **Applied Catalysis, B: Environmental**, 164, 2015. 217-224.
- [22] PENNER, R. M. **Journal of Electroanalytical Chemistry (Preface)**, 522(1), 2002. 1.
- [23] OSAKA, T.; T.ASASHI; J.KAWAJI; T.YOKOSHIMA. **Electrochimica Acta**, 50(23), 2005. 4576-4585.
- [24] MYUNG, N. V.; PARK, D.-Y.; YOO, B.-Y.; SUMODJO, P. T. A. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 265(2), 2003. 189-198.
- [25] ANDRICACOS, P. C. **Electrochemical Society Interface**, 8(1), 1999. 32-37.
- [26] HUTCHESON, G. D. **Scientific American**, April 2004. 76-83.
- [27] BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. **Electrochimica Acta**, 45, 2000. 2559–2574.
- [28] DINI, J. W. Comments in Electrodeposition. In: DINI, J. W. **Electrodeposition - the materials science of coatings and substrates**. 1a. ed. New Jersey (EUA): Noyes Publications, 1993. Cap. 1.
- [29] BEWICK, A.; FLEISCHMANN, M.; THIRSK, H. R. **Transactions of the Faraday Society**, 58, 1962. 2200-2216.
- [30] FLEISCHMANN, M.; THIRSK, H. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**. New York: Wiley-Interscience, v. 3, 1963.
- [31] HENDERSON, D. W. et al. **Journal of Materials Research**, 19(6), 2004. 1608-1612.
- [32] LALONDE, A.; EMELANDER, D.; JEANNETTE, J.; LARSON, C.; RIETZ, W.; SWENSON, D.; HENDERSON, D. W. **Journal of Electronic Materials**, 33(12), 2004. 1545-1549.

- [33] TELANG, A. U.; BIELER, T. R. **Scripta Materialia**, 52(10), 2005. 1027-1031.
- [34] JÓNSSON, H. **Annual Review of Physical Chemistry**, 51, 2000. 623-653.
- [35] PIANA, S.; REYHANI, M.; GALE, J. D. **Nature**, 438, 2005. 70-73.
- [36] SCHARIFKER, B.; HILLS, G. **Electrochimica Acta**, 28, 1983. 879-889.
- [37] OSKAM, G.; VEREECKEN, P.; SEARSON, P. **Journal of the Electrochemical Society**, 146, 1999. 1436-1441.
- [38] SHIBUTA, Y.; OKAJIMA, Y.; SUZUKI, T. **Science and Technology of Advanced Materials**, 8(6), 2007. 511-518.
- [39] MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. 2. ed. Califórnia: University Science Books, 2000.
- [40] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. **Journal of Chemical Physics**, 21(6), 1953. 1087-1092.
- [41] MARISCAL, M. M.; LEIVA, E. P. M. Computer Simulations of Electrochemical Low-dimensional Metal Phase Formation. In: STAIKOV, G. **Electrocrystallization in Nanotechnology**. 1a. ed. Weinheim (Alemanha): Wiley-VCH, 2006. Cap. 2.
- [42] CORRERA, T. C.; FRANK, A. C. **Química Nova**, 34(2), 2011. 346-353.
- [43] FICHTHORN, K. A.; WEINBERG, W. H. **Journal of Chemical Physics**, 95(2), 1991. 1090-1096.
- [44] MAKSYM, P. A. **Semiconductor Science Technology**, 3, 1988. 594-596.
- [45] GYURE, M. F. **Computing in Science & Engineering**, 1(5), 1999. 100-103.
- [46] KRATZER, P.; SCHEFFLER, M. 036102. **Physics Review Letters**, 88(3), 2002. 036102/1-036102/4.
- [47] PAL, S.; LANDAU, D. **Physical Review B**, 49, 1994. 10597-10606.
- [48] ALBANO, E.; MARTIN, H.; SALVAREZZA, R.; VELA, M.; ARVIA, A. . **Journal of the Electrochemical Society**, 137(1), 1990. 117-123.
- [49] TSAKOVA, V.; MILCHEV, A. . **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, 451(1-2), 1998. 211-218.
- [50] CAO, Y.; WEST, A. **Journal of the Electrochemical Society**, 149(4), 2002. C223-C228.
- [51] LI, D.; SZPUNAR, J. **Electrochimica Acta**, 42(1), 1996. 37-46.

- [52] LI, D.; SZPUNAR, J. **Electrochimica Acta**, 42(1), 1996. 47-60.
- [53] PRICER, T.; KUSHNER, M.; ALKIRE, R. **Journal of the Electrochemical Society**, 149(8), 2002. C396-C405.
- [54] PRICER, T.; KUSHNER, M.; ALKIRE, R. **Journal of the Electrochemical Society**, 149(8), 2002. C406-C412.
- [55] SAEDI, A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 588, 2006. 267-284.
- [56] DREWS, T.; BRAATZ, R.; ALKIRE, R. . **Journal of the Electrochemical Society**, 150(11), 2003. C807-C812.
- [57] DREWS, T.; RADISIC, A.; ERLEBACHER, J.; BRAATZ, R.; SEARSON, P.; ALKIRE, R. **Journal of the Electrochemical Society**, 153(6), 2006. C434-C441.
- [58] MOFFAT, T. P.; WHEELER, D.; HUBER, W. H.; JOSELL, D. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 4(4), 2001. C26-C29.
- [59] STEPHENS, R. M.; ALKIRE, R. C. **Journal of the Electrochemical Society**, 156(1), 2009. D28-D35.
- [60] LIU, J.; LIU, C.; CONWAY, P. P. **Electrochimica Acta**, 54(27), 2009. 6941-6948.
- [61] LIU, J.; LIU, C.; CONWAY, P. P. **Electrochemistry Communications**, 11(11), 2009. 2207-2211.
- [62] LIU, J.; LIU, C.; CONWAY, P. P. 9. **Electrochimica Acta**, 97, 2013. 132-142.
- [63] HUANG, Y. Y.; ZHOU, Y. C.; PAN, Y. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 41(9), 2009. 1673-1678.
- [64] GIMÉNEZ, M. C.; DEL PÓPOLO, M. G.; LEIVA, E. P. M. **Electrochimica Acta**, 45(4-5), 1999. 699-712.
- [65] GUO, L.; RADISIC, A.; SEARSON, P. C. **Journal of Physical Chemistry B**, 109(50), 2005. 24008-24015.
- [66] HARINIPRIYA, S.; SUBRAMANIAN, V. R. **Journal of Physical Chemistry B**, 112(13), 2008. 4036-4047.
- [67] TREERATANAPHITAK, T.; PRITZKER, M. D.; ABUKHDEIR, N. M. **Electrochimica Acta**, 121, 2014. 407-414.
- [68] TREERATANAPHITAK, T.; PRITZKER, M. D.; ABUKHDEIR, N. M. **Electrochemistry Communications**, 46, 2014. 140-143.

- [69] GRUJICIC, D.; PESIC, B. **Electrochimica Acta**, 47(18), 2002. 2901-2912.
- [70] RADISIC, A. **Tese de Doutorado**, Johns Hopkins University, 2004.
- [71] GRUJICIC, D.; PESIC, B. **Electrochimica Acta**, 49, 2004. 4719–4732.
- [72] GÓMEZ, E.; KIPERVASER, Z. G.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 6, 2004. 1340-1344.
- [73] ABYANEH, M. Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 530, 2002. 82-88.
- [74] FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. **Electrochimica Acta**, 132, 2014. 75-82.
- [75] RIBEIRO, M. C.; FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. **Electrochimica Acta**, 147, 2014. 752-757.
- [76] GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I.; SCHARIFKER, B. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 138, 1982. 225-239.
- [77] FLOATE, S.; HYDE, M.; COMPTON, R. G. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 523, 2002. 49-63.
- [78] PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZALEZ, I.; SOTO, A. B.; ARCE, E. M. **Journal of Applied Electrochemistry**, 443, 1998. 125-136.
- [79] BERKH, O.; BURSTEIN, L.; SHACHAM-DIAMAND, Y.; GILEADI, E. **Journal of the Electrochemical Society**, 158, 2011. F85–F91.
- [80] MYUNG, N. V.; SUMODJO, P. T. A.; NOBE, K. **The Electrochemical Society Proceedings**, 19, 1996. 55-70.
- [81] BERTAZZOLI, R.; PLETCHER, D. **Electrochimica Acta**, 38, 1993. 671-676.
- [82] PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. **Journal of the Electrochemical Society**, 144, 1997. 1672-1680.
- [83] MYUNG, N. V.; PARK, D. Y.; YOO, B. Y.; SUMODJO, P. T. A. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 265, 2003. 189-198.
- [84] ESTEVES, M. C.; SUMODJO, P. T. A. **Journal of the Electrochemical Society**, 153, 2006. C540-C545.
- [85] TAKATA, F. M.; SUMODJO, P. T. A. **Electrochimica Acta**, 52, 2007. 6089-6096.
- [86] BENEDETTI, A. V.; NAKAZATO, R. Z.; SUMODJO, P. T. A.; CABOT, P.; CENTELLAS, F. A.; GARRIDO, J. A. **Electrochimica Acta**, 36(9), 1991. 1409-1421.

- [87] SOTO, A. B.; ARCE, E. M.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZÁLEZ, I. **Electrochimica Acta**, 41, 1996. 2647–2655.
- [88] PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1998.
- [89] RIBEIRO, A. C. F.; LOBO, V. M. M.; NATIVIDADE, J. J. S. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 47, 2002. 539-541.
- [90] GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. **Portugaliae Electrochimica Acta**, 19, 2001. 247-261.
- [91] MILCHEV, A. **Contemporary Physics**, 32, 1991. 321-332.
- [92] KRUMM, R.; GUEL, B.; SCHMITZ, C.; STAIKOV, G. **Electrochimica Acta**, 45, 2000. 3225-3262.
- [93] MANNE, S.; HANSMA, P. K.; MASSIE, J.; ELINGS, V. B.; GEWIRTH, A. A. **Science** **251**, 251(4990), 1991. 183-186.
- [94] MOFFAT, T. P.; BONEVICH, J. E.; HUBER, W. H.; STANISHEVSKY, A.; KELLY, D. R.; STAFFORD, G. R.; JOSSELL, D. **Journal Electrochemical Society**, 147(12), 2000. 4524-4535.
- [95] GUIDELLI, R.; COMPTON, R. G.; FELIU, J. M.; GILEADI, E.; LIPKOWSKI, J.; SCHMICKLER, W.; TRASATTI, S. **Pure and Applied Chemistry**, 86(2), 2014. 245–258.
- [96] MATTSON, E.; BOCKRIS, J. O. **Transactions of the Faraday Society**, 55, 1959. 1586-1601.
- [97] BOCKRIS, J. O.; ENYO, M. **Transactions of the Faraday Society**, 58, 1962. 1187-1202.
- [98] MOLODOV, A. I.; MARKOSYAN, G. N.; LOSEV, V. V. **Electrochimica Acta**, 17, 1972. 701-721.
- [99] PECEQUILO, C. V.; PANOSSIAN, Z. **Electrochimica Acta**, 55(12), 2010. 3870-3875.
- [100] PRESS, W. H.; VETTERLING, W. T.; TEUKOLSKY, S. A.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in FORTRAN 77**. 2^a. ed. Inglaterra: Cambridge University Press, v. 1, 1992.
- [101] FRANK, A. C.; LEIVA, E. P. M.; SUMODJO, P. T. A. **ECS Transactions**,

25(34), 2010. 53-63.

- [102] ROJAS, M. I. **Surface Science**, 569, 2004. 76-88.
- [103] ONO, F.; MAETA, H. **Journal de Physique Colloques**, 49, 1988. C8-63-C8-64.
- [104] CHIAROTTI, G. Crystal structures and bulk lattice parameters of materials quoted in the volume. In: CHIAROTTI, G. **Interaction of Charged Particles and Atoms with Surfaces**. [S.l.]: Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter, v. 24c, 1995. p. 21-26.
- [105] LUQUE, N. B.; DEL PÓPOLO, M. G.; LEIVA, E. P. M. **Surface Science**, 571, 2004. L319-L324.
- [106] SHIBUTA, Y.; MARUYAMA, S. **Computational Materials Science**, 39, 2007. 842-848.
- [107] VOLLMER, M.; TRAGER, F. **Zeitschrift für Physik D**, 3 (2), 1986. 291-297.
- [108] WANG, J.; SWAIN, G. M. **Journal of the Electrochemical Society**, 150, 2003. E24-E32.
- [109] BENNETT, J. A.; SWAIN, G. M. **Journal of the Electrochemical Society**, 157(8), 2010. F89-F95.
- [110] BARIN, C. S.; CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 11(2), 2000. 175-181.
- [111] LEVI, A. C.; KOTRLA, M. **Journal of Physics of Condensed Matter**, 9(2), 1997. 299-344.
- [112] HEBERT, K. R. **Journal of The Electrochemical Society**, 148(11), 2001. C726-C732.
- [113] WITTICH, G. **Dissertação de Mestrado**, Universität Konstanz, 2005.
- [114] GIESEN, M.; BAIER, S. **Journal of Physics Condensed Matter**, 13, 2001. 5009-5026.
- [115] VAN GASTEL, R. **Tese de Doutorado**, Leiden University, 2001.
- [116] VARMA, A.; MORBIDELLI, M.; WU, H. **Parameter Sensitivity Analysis of Chemical Systems**. Cambridge (Inglaterra): Cambridge University Press, 1999.
- [117] GARFIAS-GARCÍA, E.; ROMERO-ROMO, M.; RAMÍREZ-SILVA, M. T.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 2012. 3102-3114.

- [118] BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. **Electrochemical Phase Formation and Growth — An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition**. 1a ed. ed. Weinheim (Alemanha): VCH, 1996.
- [119] GROCHOLA, G.; SNOOK, I. K. . R. P. **Physical Review B**, 84, 2011. 1654421-1654429.
- [120] WANG, Y.; VELMURUGAN, J.; MIRKIN, M. V. **Israel Journal of Chemistry**, 50, 2010. 291-305.
- [121] GARCÍA -MORALES, V.; K., K.; J. CHEM. PHYS. **Journal of Chemical Physics**, 134, 2011. 244512/1-244512/8.
- [122] GARCÍA -MORALES, V.; K., K. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 107(10), 2010. 4528-4532.

8. ANEXOS

8.1. Código da versão simplificada do programa de KMC

```
1 function [x,Theta,T,steps] = KMCb(k_ads,k_des,gamma,theta0,lsize,tf,maxsteps,overpot)
2 % Algorithm for a model system: Adsorption-Desorption-Surface Diffusion
3 %-----
4 %% Processes Transition Probabilities
5 %% Adsorption k_ads*(1-theta)
6 %% Desorption k_des*theta
7 %% Surface diffusion 1/2*gamma*theta*(1-theta)
8 %-----
9 %
10 % k_ads is adsorption rate constant, k_des is desorption rate constant,
11 % gamma is the hopping frequency, theta0 is the initial coverage,
12 % lsize is the lattice size (lsize x lsize), tf is the final time,
13 % maxsteps is the maximum number of KMC steps.
14 %
15 % X is the surface configuration, Theta is surface coverage, and T is the
16 % time, steps is the number of KMC steps, overpot is the cathodic
17 % overpotential relative to the equilibrium potential
18
19 global x0;
20
21 %%% Initialization
22 % Generate random numbers
23 r1 = rand(1,maxsteps);
24 %r1=[0.8699 0.9342 0.2644 0.1603 0.8729 0.2379 0.6458 0.9669 0.6649
0.8704];
25 r2 = rand(1,maxsteps);
26 %r2= [0.0099 0.1370 0.8188 0.4302 0.8903 0.7349 0.6873 0.3461 0.1660
0.1556];
27
28 % Set the initial configuration
29 Theta = zeros(1,maxsteps);
30 %X = zeros(lsize,lsize,maxsteps);
31 T = zeros(1,maxsteps);
32 Theta(1) = theta0;
33 x0 = zeros(lsize,lsize);
34 r = rand(lsize,lsize);
35 % r=[0.1911 0.3902 0.274 0.5
36 % 0.8225 0.001 0.5507 0.4
37 % 0.23 0.4 0.2 0.999
38 % 0.960 0.9608 0.8122 0.3];
39 for i=1:lsize
40     for j=1:lsize
41         if r(i,j)<theta0
42             x0(i,j)=3;
43         end
44     end
45 end
46 X(:, :, 1) = x0;
47 t = 0;
48 T(1) = t;
49 continic=0;
50
51 % Map the surface to 1-D array
52 surf = zeros(2,lsize*lsize); % (x,y) ---> (y-1)*lsize+x
53
54 rxn_ads = zeros(1,lsize*lsize); % specify where adsorption can happen
55 rxn_des = zeros(1,lsize*lsize); % specify where desorption can happen
56 rxn_dif = zeros(2,4*lsize*lsize); % specify where diffusion can happen (source --->
destination)
57 counter_ads = 0;
```

```

58 counter_des = 0;
59 counter_dif = 0;
60 for j = 1:lsiz
61     for i = 1:lsiz
62         k = (j-1)*lsiz+i;
63         surf(1,k) = i;
64         surf(2,k) = j;
65         if (x0(i,j) == 1)
66             continic=continic+1
67             counter_des = counter_des + 1;
68             rxn_des(counter_des) = k;
69             [neighbour,pos] = getneighbour_2(i,j,lsiz);
70             for m = 1:4
71                 if (neighbour(m) == 0)
72                     counter_dif = counter_dif + 1;
73                     rxn_dif(1,counter_dif) = k;
74                     rxn_dif(2,counter_dif) = (pos(2,m)-1)*lsiz + pos(1,m);
75                 end
76             end
77         elseif (x0(i,j) == 0)
78             counter_ads = counter_ads + 1;
79             rxn_ads(counter_ads) = k;
80         end
81     end
82 end
83
84 %%%% start loop
85 i = 1;
86 % (t < tf && i < maxsteps)
87 while (t < tf && i < maxsteps)
88     a_ads = k_ads*(1-Theta(i));
89     a_des = k_des*Theta(i);
90     a_dif = 1/2*gamma*Theta(i)*(1-Theta(i));
91     a_ads_2=exp(overpot)*(k_ads)*(1-Theta(i));
92     a = a_ads+a_des+a_dif+a_ads_2;
93
94     %(r2(i)*a <= a_ads)
95     if (r2(i)*a <= a_ads)
96         % execute adsorption
97         %
98         if counter_ads>0
99             r3 = rand;
100             ads_index = ceil(r3*counter_ads);
101             kk = rxn_ads(ads_index);
102             ii = surf(1,kk);
103             jj = surf(2,kk);
104             x0(ii,jj) = 1;
105             % update adsorption
106             rxn_ads(ads_index:counter_ads-1) = rxn_ads(ads_index+1:counter_ads);
107             counter_ads = counter_ads - 1;
108             % update desorption
109             counter_des = counter_des + 1;
110             rxn_des(counter_des) = kk;
111             % update diffusion
112             dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
113             dif_index = find(dif_destination == kk);
114             while (length(dif_index) > 0)
115                 dif_index(1);
116                 rxn_dif(:,dif_index(1):counter_dif-1) =
rxn_dif(:,dif_index(1)+1:counter_dif);
117                 counter_dif = counter_dif - 1;
118                 dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
119                 dif_index = find(dif_destination ==kk);
120             end
121             [neighbour,pos] = getneighbour_2(ii,jj,lsiz);
122             for m = 1:4
123                 if (neighbour(m) == 0)

```

```

124                                     counter_dif = counter_dif + 1;
125                                     rxn_dif(1,counter_dif) = kk;
126                                     rxn_dif(2,counter_dif) = (pos(2,m)-1)*lsize + pos(1,m);
127                                     end
128                                     end
129                                     counter_dif;
130                                     end
131     elseif (r2(i)*a > a_ads)&& (r2(i)*a <= a_ads_2)
132         if counter_ads>0
133             r3=rand;
134             ads_index = ceil(r3*counter_ads);
135             kk_2 = rxn_ads(ads_index);
136             ii_2 = surf(1,kk_2);
137             jj_2 = surf(2,kk_2);
138             x0(ii_2,jj_2) = 2;
139             % update adsorption
140             rxn_ads(ads_index:counter_ads-1) = rxn_ads(ads_index+1:counter_ads);
141             counter_ads = counter_ads - 1;
142             % update desorption
143             %counter_des = counter_des - 1;
144             %rxn_des(ads_index:counter_des-1) = rxn_des(ads_index+1:counter_des);
145             % update diffusion
146             dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
147             dif_index = find(dif_destination == kk_2);
148             while (length(dif_index) > 0)
149                 dif_index(1);
150                 rxn_dif(:,dif_index(1):counter_dif-1) =
rxn_dif(:,dif_index(1)+1:counter_dif);
151                 counter_dif = counter_dif - 1;
152                 dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
153                 dif_index = find(dif_destination ==kk_2);
154             end
155         end
156         % (r2(i)*a > a_ads && r2(i)*a < a_ads+a_des)
157     elseif (r2(i)*a > a_ads_2 && r2(i)*a < a_ads+a_des)
158         if counter_des>0
159             % execute desorption
160             r3 = rand;
161             des_index = ceil(r3*counter_des);
162             kk = rxn_des(des_index);
163             ii = surf(1,kk);
164             jj = surf(2,kk);
165             x0(ii,jj) = 0;
166             % update desorption
167             rxn_des(des_index:counter_des-1) = rxn_des(des_index+1:counter_des);
168             counter_des = counter_des - 1;
169             % update absorption
170             counter_ads = counter_ads + 1;
171             rxn_ads(counter_ads) = kk;
172             % update diffusion
173             dif_source = rxn_dif(1,1:counter_dif);
174             dif_index = find(dif_source == kk);
175             while (length(dif_index) > 0)
176                 rxn_dif(:,dif_index(1):counter_dif-1) =
rxn_dif(:,dif_index(1)+1:counter_dif);
177                 counter_dif = counter_dif - 1;
178                 dif_source = rxn_dif(1,1:counter_dif);
179                 dif_index = find(dif_source == kk);
180             end
181             [neighbour,pos] = getneighbour_2(ii,jj,lsize);
182             for m = 1:4
183                 if (neighbour(m) == 1)
184                     counter_dif = counter_dif + 1;
185                     rxn_dif(1,counter_dif) = (pos(2,m)-1)*lsize + pos(1,m);
186                     rxn_dif(2,counter_dif) = kk;
187                 end
188             end
189         end
190     end

```

```

189         end
190
191     else
192         % execute diffusion
193         if counter_dif>0
194             r3 = rand;
195             dif_index = ceil(r3*counter_dif);
196             kk1 = rxn_dif(1,dif_index);
197             ii1 = surf(1,kk1);
198             jj1 = surf(2,kk1);
199             x0(ii1,jj1) = 0;
200             kk2 = rxn_dif(2,dif_index);
201             ii2 = surf(1,kk2);
202             jj2 = surf(2,kk2);
203             x0(ii2,jj2) = 1;
204             % update diffusion
205             dif_source = rxn_dif(1,1:counter_dif);
206             dif_index = find(dif_source == kk1);
207             while (length(dif_index) > 0)
208                 rxn_dif(:,dif_index(1):counter_dif-1) =
209 rxn_dif(:,dif_index(1)+1:counter_dif);
210                 counter_dif = counter_dif - 1;
211                 dif_source = rxn_dif(1,1:counter_dif);
212                 dif_index = find(dif_source == kk1);
213             end
214             [neighbour,pos] = getneighbour_2(ii1,jj1,lsz);
215             for m = 1:4
216                 if (neighbour(m) == 1)
217                     counter_dif = counter_dif + 1;
218                     rxn_dif(1,counter_dif) = (pos(2,m)-1)*lsz + pos(1,m);
219                     rxn_dif(2,counter_dif) = kk1;
220                 end
221             end
222             ab=ii1-ii2
223             bb=jj1-jj2
224             if abs(ab)==0 && abs(bb)==1 || abs(ab)==1 && abs(bb)==0
225                 [neighbour,pos] = getneighbour_2(ii2,jj2,lsz);
226                 for m = 1:4
227                     if (neighbour(m) == 0)
228                         counter_dif = counter_dif + 1;
229                         rxn_dif(1,counter_dif) = kk2;
230                         rxn_dif(2,counter_dif) = (pos(2,m)-1)*lsz +
231 pos(1,m);
232                     end
233                 end
234             end
235             dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
236             dif_index = find(dif_destination == kk2);
237             while(length(dif_index) > 0)
238                 rxn_dif(:,dif_index(1):counter_dif-1) =
239 rxn_dif(:,dif_index(1)+1:counter_dif);
240                 counter_dif = counter_dif - 1;
241                 dif_destination = rxn_dif(2,1:counter_dif);
242                 dif_index = find(dif_destination == kk2);
243             end
244             % update adsorption
245             ads_index = find(rxn_ads == kk2);
246             rxn_ads(ads_index) = kk1;
247             % update desorption
248             des_index = find(rxn_des == kk1);
249             rxn_des(des_index) = kk2;
250         end
251     end
252     % update X, Theta, T
253     j;
254     tau = log(1/r1(i))/a;

```

```

253     t = t + tau
254     T(i+1) = t;
255     % X(:,i+1) = x0;
256     t0=x0;
257     for pt=1:lsiz
258         for jt=1:lsiz
259             if x0(pt,jt)==2
260                 t0(pt,jt)=0;
261             end
262         end
263     end
264     x=x0;
265     Theta(i+1) = sum(sum(t0))/(lsiz*lsiz);
266     i
267     i = i + 1;
268
269
270 end
271 inicial=(X)
272 contador1 = 0;
273 contador2 = 0;
274 contador0 = 0;
275 for jj = 1:lsiz
276     for ii = 1:lsiz
277         resultado(ii,jj) = x0(ii,jj);
278         if (x0(ii,jj) == 1)
279             contador1 = contador1+1;
280         elseif (x0(ii,jj) == 0)
281             contador0 = contador0+1;
282         elseif (x0(ii,jj) == 2)
283             contador2 = contador2+1;
284         end
285     end
286 end
287 steps = i - 1
288 counter_dif;
289 counter_ads;
290 counter_des;
291 contador0
292 contador1
293 contador2
294 rxn_dif;
295 rxn_ads;
296 rxn_des;
297 display(inicial)
298 save('nomedoarquivo.mat','inicial','contador0','contador1','contador2','resultado','continic','t')

```

8.2. Constantes e variáveis da versão simplificada do programa de KMC

Para um melhor acompanhamento da explicação do programa, apresenta-se aqui um resumo das principais variáveis e constantes utilizadas ao longo dele:

k_ads: constante de velocidade de adsorção do metal na superfície;

k_des: constante de velocidade de dessorção;

gamma: frequência de difusão, função de k_ads;

a_ads: velocidade de adsorção do metal na superfície;

a_des: velocidade de dessorção;

a_dif: velocidade de difusão;

a_ads_2: velocidade de deposição eletroquímica (função do sobrepotencial);

a: soma das velocidades de todos os processos;

theta0: constante que define o recobrimento inicial (define se há ou não defeitos na superfície);

lsize: constante que dimensiona a superfície do eletrodo e a matriz correspondente;

tf: constante que determina o tempo máximo de simulação;

maxsteps: constante que determina o número máximo de passos da simulação;

overpot: sobrepotencial catódico aplicado ao sistema, relativo ao valor do potencial de Nernst; é adimensional porque representa qual o potencial adicional (em relação ao de equilíbrio) foi aplicado ao sistema;

X: matriz constante que representa a superfície inicial;

x0: número de ocupação de cada elemento da matriz, representando a superfície em cada instante;

Theta: variável que expressa o número de sítios ocupados, influenciando as velocidades de cada tipo de processo;

counter_ads: variável que determina a possibilidade de adsorção, quando positiva;

counter_des: variável que determina a possibilidade de dessorção, quando positiva;

counter_dif: variável que determina a possibilidade de difusão superficial, quando positiva;

t: variável que expressa o tempo na simulação;

i: variável que expressa os passos na simulação;

inicial: configuração inicial da superfície simulada;

resultado: matriz de saída do programa — é a configuração final após uma simulação;

contador0: expressa quantidade de número de ocupação 0 na matriz resposta; representa o número de sítios desocupados;

contador1: expressa quantidade de número de ocupação 1 na matriz resposta; representa o número de sítios ocupados por átomos adsorvidos e ainda móveis;

contador2: expressa quantidade de número de ocupação 2 na matriz resposta; representa o número de sítios ocupados por átomos depositados e fixos na superfície.

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais

Nome: André de Carvalho Frank

Local de Nascimento: São Paulo-SP, 20 de julho de 1985

Estado civil: casado

Formação acadêmica

Ensino Fundamental: E. M. P. G. Júlio Mesquita, São Paulo-SP (1992-1998) e Colégio Rio Branco - Unidade Granja Vianna, Cotia-SP (1999).

Ensino Médio: Colégio Rio Branco - Unidade Granja Vianna, Cotia-SP (2000-2002).

Bacharelado em Química: Universidade de São Paulo, São Paulo-SP (2003 a 2007).

Licenciatura em Química: Universidade de São Paulo, São Paulo-SP (2003 a 2008).

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas: Universidade de São Paulo, São Paulo-SP (2004 a 2008).

Ocupação

Bolsista de Iniciação Científica, CNPq, Instituto de Química - USP, São Paulo, 2004-2005.

Bolsista de Iniciação Científica, Fapesp, Instituto de Química - USP, São Paulo, 2005-2006.

Bolsista de Doutorado, CNPq, Instituto de Química - USP, São Paulo, 2007-2010; 2011-2012.

Bolsista de Doutorado-Sanduiche, CNPq, H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol (Reino Unido), 2010-2011.

Formação complementar

2013 - Metodologia do Ensino Superior, Faculdade de Educação - USP, São Paulo (Carga horária: 120h).

2009 - G6 - Semicondutores, Instituto de Química - UNESP, Bauru (Carga horária: 36h).

2005 - Química Forense, Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas (Carga horária: 6h).

Artigos completos

RIBEIRO, M. C.; FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. The Influence of Ammonia on the Electroless Deposition of CoB Alloys from Alkaline Citrate containing Baths. *Electrochimica Acta*, v. 147, p. 752-757, 2014.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. *Electrochimica Acta*, v. 132, p. 75-82, 2014.

CORRERA, T. C.; FRANK, A. C. A Equação-Mestra: atingindo o equilíbrio. *Química Nova* (Impresso), v. 34, p. 346-353, 2011.

Resumos completos publicados em anais de congressos

FRANK, A. C.; LEIVA, E. P. M. ; SUMODJO, P. T. A. A Monte Carlo Model for the Simulation of the Electrodeposition of CoNi Alloys onto Glassy Carbon. *ECS Transactions*, v. 25, p. 53-63, 2010.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

SUMODJO, P. T. A.; FRANK, A. C.; CRITELLI, R. A. J. Alguns aspectos de estudos fundamentais da eletrodeposição. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

FRANK, A. C.; SCHWARZACHER, W.; SUMODJO, P. T. A. Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de cobre e de cobalto. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, Bento Gonçalves. Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Estudo da cinética e mecanismo dos primeiros estágios da eletrodeposição de ligas CoNi a partir de banhos contendo citrato ou glicina. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza, Brasil. Anais do XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009.

Resumos publicados em anais de congressos

FRANK, A. C.; GRACIANO, V. P.; SCHWARZACHER, W.; SUMODJO, P. T. A. Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de Cobre e de Cobalto. In: 37a RASBQ, 2014, Natal. Anais da 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

GIORDANO, L.; FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Eletrodeposição de Filmes Finos da Liga CoNi. I. Influência da Presença de Gly em um Banho de Sulfato.. In: 36a

RASBQ, 2013, Águas de Lindoia. Anais da 36a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Kinetic Monte Carlo simulations of the electrodeposition of Co. In: Ednano, 2011, Milão. 8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, 2011.

FRANK, A. C.; LEIVA, E. P. M.; SUMODJO, P. T. A. A Monte Carlo model for the simulation of the electrodeposition of CoNi alloys onto glassy carbon. In: 216th The Electrochemical Society Meeting, 2009, Viena, Áustria. Book of Abstracts of the 216th The Electrochemical Society Meeting, 2009.

FRANK, A. C.; LEIVA, E. P. M.; SUMODJO, P. T. A. SIBEE Best Presented Paper: A Monte Carlo Model for the Simulation of the Electrodeposition of CoNi Alloys onto Glassy Carbon. In: 216th The Electrochemical Society Meeting, 2009, Viena, Áustria. Book of Abstracts of the 216th The Electrochemical Society Meeting, 2009.

FRANK, A. C.; PETRI, D. F. S. Determinação da lei de velocidade de eventos cotidianos: uma abordagem por mídia audiovisual. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, Brasil. Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Modelling the Early Stages Kinetics of the Electrodeposition of Magnetic Thin Films From a Citrate or Glycine Containing Bath. II. Deposition of CoNi Films from a Glycine Containing Bath. In: ISE 2008 Spring Meeting, 2008, Foz do Iguaçu. Book of Abstracts of ISE 2008 Spring Meeting, 2008.

FRANK, A. C.; GALGANO, P. D.; SUMODJO, P. T. A. Modelling the Early Stages Kinetics of the Electrodeposition of Magnetic Thin Films From a Citrate or Glycine Bath. I. Deposition of Co and of Ni. In: ISE 2008 Spring Meeting, 2008, Foz do Iguaçu. Book of Abstracts of ISE 2008 Spring Meeting, 2008.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Estudo cinético da eletrodeposição de ligas CoNi a partir de banhos de cloreto contendo glicina. In: 30ª Reunião Anual da SBQ, 2007, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da Sociedade Brasileira de Química (2007).

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Estudo cinético da eletrodeposição do Co: influência dos aditivos citrato e glicina e do pH. In: 29ª Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da Sociedade Brasileira de Química (2006).

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Estudo de ligas de CoNi: influência da concentração de citrato na eletrodeposição do Co. In: Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas. . Livro de Resumos da Sociedade Brasileira de Química (2005).

Outras produções bibliográficas

FRANK, A. C.; PETRI, D. F. S. Determinação da lei de velocidade em eventos do cotidiano. 2008. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Vídeo Didático).

GALGANO, P. D.; FRANK, A. C.; PETRI, D. F. S. Geologia no tubo de ensaio - uma reação de óxido-redução. 2008. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Vídeo Didático).

Participação em bancas de trabalhos de conclusão de curso de graduação

FRANK, A. C.; GONÇALES, V. R. Participação em banca de Juliana Leal Santos. Síntese e caracterização de filmes macroporosos de Azul da Prússia/poli(5-amino-1-naftol) para determinação de H_2O_2 . Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (2014).

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras

Escola de Eletroquímica, Instituto de Química - USP, São Paulo. 2013.

Informações adicionais

Revisor de periódicos: Química Nova (Impresso), Hydrometallurgy (Amsterdam) e Electrochimica Acta.

Revisor de projetos de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCYT - Argentina)

Prêmio: Melhor trabalho apresentado no XVII Sibee - Fortaleza, The Electrochemical Society (ECS) (2009).

Co-autor do Manual do Professor do 2. Ano - Química, Coleção Ser Protagonista, Edições SM (2010).

+650 horas de aulas particulares (avulsas e no *Curso Pontual*, Al. Jaú, 498, Jardins, São Paulo) (2013-2016).

Revisor Técnico e Elaborador de Questões para a editora FTD (2016).

Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE), como bolsista ou como aluno de disciplina de preparação pedagógica, da Universidade de São Paulo, como assistente de ensino estagiário das disciplinas:

- QFL2452 – Físico-Química II, sob a supervisão do Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo (2007);
- QFL2453 – Físico-Química Experimental, sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Denise Freitas Siqueira Petri (2008).
- QFL 2426 – Físico Química XVII, sob a supervisão do Prof. Dr. Yoshio Kawano (2008);

- QFL2427 – Físico-Química XVIII, sob a supervisão das Prof^{as}. Dr^{as}. Denise Freitas Siqueira Petri e Prof^a. Dr^a. Susana Inés Córdoba de Torresi (2009-2010).

Disciplinas cursadas na pós-graduação:

Código	Nome da disciplina	Créditos	Conceito
QFL5930-1/3	Noções Básicas de Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química e Bioquímica	1	A
QBQ5825-4/1	Prática de Ensino de Química e Bioquímica	3	A
Atividade do Programa	Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental I	2	A
QFL5614-2/2	Cinética Eletroquímica	8	A
QFL5620-2/3	Cinética e Dinâmica Química	12	A
Atividade do Programa	Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental II	3	A
Atividade do Programa	Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental III	2	A
QFL 5618-2/2	Química Quântica I	12	A
Atividade do Programa	Seminários Gerais de Físico-Química IV "Máquinas moleculares"	3	A
QFL5605-3/1	Mecânica Estatística	12	A
QFL5611-4/1	Técnicas Eletroquímicas: Métodos e Aplicações	8	A
QFL5942-4/3	Tópicos Avançados de Química IV	2	A
QFL5627-2/3	Filosofia da Ciência	8	A
QFL5939-5/2	Tópicos Avançados de Química I	2	A
QFL5629-1/2	Microscopia Eletrônica	8	A
QFL5817-5/1	Nanotecnologia Molecular	12	A

QFL5713-8/1	Química Eletroanalítica - Fundamentos e Aplicações Ambientais e Clínicas	6	A
QBQ5744-3/3	Noções Básicas de Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química e Bioquímica	1	A
EDM5791-5/11	Metodologia do Ensino Superior (Faculdade de Educação - Universidade de São Paulo)	8	A
QFL5940-6/1	Tópicos Avançados de Química II	2	A
FLG5053-3/2	Mapas: Transformações e Desafios (Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas - Universidade de São Paulo)	8	A
QFL5941-4/5	Tópicos Avançados de Química III	2	A