

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Bruna Fernanda Baggio

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR
VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa
Co-orientador: Dr. Vinícius C. Zoldan

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Baggio, Bruna Fernanda

Síntese Eletroquímica de Azul da Prússia por Varredura
Cíclica de Potencial / Bruna Fernanda Baggio ; orientador,
André Avelino Pasa ; coorientador, Vinícius Claudio Zoldan.
- Florianópolis, SC, 2014.
90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Azul da
Prússia. 3. Filmes Finos. 4. Síntese Eletroquímica. 5.
Propriedades Óticas. I. Pasa, André Avelino. II. Zoldan,
Vinícius Claudio. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. IV. Título.

Síntese Eletroquímica de Azul da Prússia por Varredura Cíclica de Potencial

Bruna Fernanda Baggio

Dedico este trabalho à minha família que, apesar da distância, sempre esteve presente, por todo amor de sempre e pela confiança depositada em mim.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que tornaram possível a realização desse trabalho. Em especial:

Ao meu orientador e amigo André por confiar a mim um trabalho pelo qual ele tem imenso apreço e principalmente por se importar com seus alunos e não somente com o trabalho que realizamos.

Aos meus pais Admir e Janete e ao meu irmão Admir Júnior pelo apoio e amor incondicional desde sempre. Aos avós Baggio e Maioli por torcerem pelas minhas conquistas, especialmente à vó (madinha) Syla que me acompanha desde pequena.

Ao Luiz, que não poderia ser um namorado melhor, por todo o carinho e incentivo e pelos ótimos momentos que passamos juntos.

Ao pessoal do LFFS pelo companheirismo. Às meninas Paloma, Silvia e Luana pela ajuda não só relacionada ao mestrado, mas também pelo apoio emocional, tão necessário nas horas difíceis.

Ao Milton e Iuri pela imensa contribuição no desenvolvimento do trabalho e ao Lindiomar pela ajuda com as medidas ópticas.

Ao meu co-orientador Vinícius (Borda) que sempre me auxiliou desde a iniciação científica e à Marília que foi quem me apresentou ao laboratório e ao Azul da Prússia.

Ao LCME e ao LDRX pela infra-estrutura disponibilizada.

Ao PGMat e à UFSC pela oportunidade de continuar minha formação.

À Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA POR VARREDURA CÍCLICA DE POTENCIAL

Bruna Fernanda Baggio

Outubro/2014

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Co-orientador: Dr. Vinícius Claudio Zoldan

Palavras-chave: Azul da Prússia, Filmes Finos, Eletrodeposição, Gap Ótico.

O presente trabalho se concentra na preparação de filmes finos de Azul da Prússia (PB) sobre substratos de ouro através da síntese eletroquímica por varredura cíclica de potencial. A variação dos parâmetros de deposição bem como das superfícies utilizadas como substrato permitiu o estudo das propriedades do material. Com o objetivo de determinar as reações de formação dos filmes de PB, a massa eletrodepositada no substrato foi monitorada com o auxílio de uma microbalança de cristal de quartzo e foi observado um aumento linear da massa em função do tempo. As propriedades estruturais e morfológicas dos depósitos foram investigadas utilizando Difratomia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente; procedimentos que permitiram constatar que, quando modificado o substrato, os depósitos apresentam mudança na direção de crescimento. A caracterização ótica das amostras foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia Ótica através de medidas de reflectância no intervalo de radiação do ultravioleta ao infravermelho próximo. A partir dessas medidas foi calculado o coeficiente de absorção do material (α) e utilizando o método de Tauc foram determinadas as energias correspondentes às transições óticas que ocorrem no PB. Essas transições se devem à transferência de carga entre orbitais Fe^{III} e Fe^{II} e entre Fe^{III} e $Fe^{III}(CN)$. Os valores de energia em que acontecem essas transições estão em concordância com resultados teóricos obtidos por cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PRUSSIAN BLUE BY POTENTIODYNAMIC TECHNIQUES

Keywords: Prussian Blue, Thin Films, Electrodeposition, Optical Properties.

The present work focuses on the preparation of Prussian Blue (PB) thin films on gold surfaces by electrochemical synthesis by cyclic potential sweep. The different deposition parameters and surfaces used as substrates enabled study the properties of the material. In order to determine electrochemical reactions for PB films formation, the reduction and oxidation charges were taken into account together with the electroplated mass on the substrate that was monitored with a quartz crystal microbalance and showed a linear increase as a function of time. The structural and morphological properties of deposits were investigated using X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively; these procedures allowed to observe that deposits exhibited changes in direction of growth when the substrate is modified. The optical characterization of the samples were performed by Optical Spectroscopy through reflectance measurements of radiation in the range from ultraviolet (UV) to near infrared (NIR). From these measurements the material absorption coefficient (α) was calculated and using Tauc's method were determined the energies corresponding to PB optical transitions due to molecular orbital charge transfer from Fe^{III} to Fe^{II} and from Fe^{III} to $Fe^{III}(CN)$. The transition energy values are in agreement with results obtained by Density Functional Theory (DFT).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da célula unitária do Azul da Prússia [10]..	20
Figura 2.2 Voltametria cíclica típica do Azul da Prússia. (Karyakin Electroanalysis, 2001).....	21
Figura 2.3 Representação da estrutura do Branco da Prússia.	23
Figura 2.4 Ilustração de uma célula eletroquímica de dois terminais. .	25
Figura 2.5 Ilustração do mecanismo de formação de depósitos.....	26
Figura 2.6. a) Ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para deposição, acoplada a um computador para aquisição de dados e controle do experimento. b) Exemplo de voltamograma.	27
Figura 2.7 Representação da interação da radiação com um filme fino depositado sobre um substrato espesso com esquemas dos raios refletidos e refratados nas interfaces.....	32
Figura 2.8 a) Absorção de fótons em um semicondutor de gap direto. O fóton de mínima energia que é absorvido tem frequência $\omega_g = E_g/h$. b) Absorção de fótons em um semicondutor de gap indireto. A transição eletrônica do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução requer a participação de um fônon com vetor de onda k_0	34
Figura 3.1 a) Esquema da microbalança de quartzo acoplada à técnica de deposição eletroquímica. b) Frente (em cima) e costas (em baixo) do o eletrodo de trabalho utilizado (adaptada de Stanford Research Systems, 2009).....	39
Figura 3.2 Padrão de difração de raios-X do PB (Fonte: ICSD).....	42
Figura 3.3 Esquematisação de um espectrofotômetro. Devido à posição da amostra, medidas na configuração de reflectância podem ser realizadas.	43
Figura 4.1. Curvas de corrente versus potencial obtidas durante a eletrodeposição de PB em substrato de Au/Si para os ciclos de número 5, 10, 20, 30.....	45
Figura 4.2 Curvas de corrente versus tempo obtidas durante a deposição de amostras de PB em diferentes substratos. a) PB/Au/Quartzo; b) PB/Au/ITO.....	46
Figura 4.3 Morfologia piramidal dos depósitos de PB sobre substrato de Au. a) morfologia do filme e b) secção transversal.	47

Figura 4.4 a) DRX de um filme de PB, do substrato utilizado Au/Si e seus respectivos padrões (fonte: ICSC). b) Ilustração da estrutura do PB na direção de crescimento [111].....	48
Figura 4.5 Imagem de MEV para filme de PB depositado sobre substrato de Au/Quartzo. a) Recobrimento completo do substrato pelo filme de PB e em b) com o substrato aparente.....	49
Figura 4.6 Difrátograma para depósitos de PB sobre o substrato Au/Quartzo para amostras de 20 e 30 ciclos depositadas à velocidade de varredura de 100mV/s.....	49
Figura 4.7 Corrente em função do tempo para a amostra de 30 ciclos depositada em Au/Si.....	50
Figura 4.8 Carga depositada durante o processo de crescimento do filme para amostra de 30 ciclos e velocidade de varredura de 100 mV/s.....	51
Figura 4.9 Cargas de redução ΔQ_{red} e de oxidação ΔQ_{oxi} por ciclo e carga total ($\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$) para cada ciclo na amostra de 30 ciclos.....	51
Figura 4.10 Cargas de redução ΔQ_{red} , de oxidação ΔQ_{oxi} e carga total ($\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$) por ciclo. a) Amostra de 10 ciclos. b) Amostra de 80 ciclos.....	52
Figura 4.11 Comportamento das cargas de redução, oxidação e carga total (em módulo) ao longo do processo de eletrodeposição.....	53
Figura 4.12 Cargas de redução e de oxidação em função do número de ciclos. a) Amostra de 30 ciclos sobre substrato de Au/Quartzo. b) Amostra de 80 ciclos sobre substrato de Au/Si.....	53
Figura 4.13 Carga total eletrodepositada por unidade de área em função do número de ciclos para amostras depositadas à 100mV/s.....	54
Figura 4.14 Razão entre as cargas de redução e de oxidação em cada ciclo para diferentes amostras de PB depositadas em Au/Si.....	55
Figura 4.15 Comportamento da massa depositada em função do tempo durante a voltametria medida com a balança de quartzo.....	56
Figura 4.16 a) Variação da massa depositada por ciclo no eletrodo de trabalho durante os processos de redução e oxidação. b) Razão entre variação de massa Δm_{red} e Δm_{oxi}	57
Figura 4.17 Espessuras dos depósitos medidas por perfilometria. Pontos na cor preta representam amostras de PB sobre o substrato Au/Si. Pontos em azul representam amostras de PB sobre o substrato da balança de quartzo.....	58

Figura 4.18 Imagem da secção transversal de uma amostra de PB depositada sobre o substrato Au/Si. A espessura do depósito é 124nm.....	58
Figura 4.19 a) Espessuras calculadas utilizando a Eq. XVII e dados de massa obtidos com a microbalança de cristal de quartzo para amostras de 20 e 30 ciclos, juntamente com resultados de perfilometria.....	59
Figura 4.20 Espessura nominal calculada através da carga eletrodepositada para uma amostra de 80 ciclos depositada em substrato de Au/Si.	60
Figura 4.21 Curva de corrente versus tempo do 30º ciclo de deposição de PB em Au/Quartzo. Em preto é representada a curva completa enquanto que em vermelho é a parte da curva correspondente aos picos.....	61
Figura 4.22 Curva de corrente vs tempo para o 30º ciclo de deposição de PB sobre Au/Quartzo, ilustrando a carga referente aos processos de oxirredução reversível (área hachurada) e à deposição de PW no eletrodo de trabalho (área cor de rosa).....	63
Figura 4.23 No eixo da esquerda: Fitting dos dados experimentais das cargas de oxidação de redução e a total por ciclo. Eixo da direita: Razão entre as cargas ΔQ_{red} e ΔQ_{oxi}	65
Figura 4.24 Análise de EDS de uma amostra de PB sobre Au/Si produzida com 30 ciclos e 100mV/s, com a identificação dos picos das energias referentes aos elementos C, N, Fe e K.	67
Tabela 4-4 Comparação da quantidade de K presente nas amostras depositadas.....	68
Figura 4.25. EDS do filme de PB realizado no TEM. A presença de átomos de Fe está representada na cor azul e a de K na cor vermelha..	69
Figura 4.26 Medidas de refletância para substrato Au/Si e para filme de PB depositados sobre substrato.....	71
Figura 4.27 Espectros de α para amostras em substratos Au/Si calculados através da equação XXVI.....	72
Figura 4.28 Plot de τ_{auc} para a amostra de PB sobre Au/Si de 30 ciclos.....	73
Figura 4.30 Diagrama de bandas e de densidade de estados para o PB obtidos com cálculos de DFT.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 Comparação dos valores de espessura obtidos por diferentes técnicas.....	60
Tabela 4-2 Comparação das espessuras nominais obtidas através de cálculos utilizando as cargas totais depositadas ou as cargas correspondentes aos picos das curvas voltamétricas.	62
Tabela 4-3 Quantificação dos átomos de K e Fe presente nos depósitos de PB.....	67
Tabela 4-4 Comparação da quantidade de K presente nas amostras depositadas.....	68

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

BG	Verde de Berlim
DFT	Teria do Funcional de Densidade
DRX	Difracao de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Dispersao em Energia
E_g	Energia de gap
ES	Elétrons Secundários
HF	cido Fluorídrico
ITO	xido de ndio e Estanho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIR	Infravermelho Próximo
PB	Azul da Prússia
PW	Branco da Prússia
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
TEM	Microscopia de Transmissão
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVO	16
1.1.1. Objetivo Geral	16
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1. AZUL DA PRÚSSIA	19
2.2. ELETROQUÍMICA	24
2.2.1. Voltametria Cíclica	27
2.2.2. Cargas Eletrodepositadas	28
2.3. PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES FINOS	31
2.3.1. Gap Ótico de Energia de Semicondutores	34
3. METODOLOGIA	37
3.1. PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS DE PB	37
3.1.1. Eletrodeposição de Azul da Prússia	37
3.1.2. Preparação do Eletrodo de Trabalho	38
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
3.2.1. Microbalança de Cristal de Quartzo	38
3.2.2. Perfilometria	40
3.2.3. Microscopia Eletrônica	40
3.2.4. Espectroscopia por Dispersão em Energia	41
3.2.5. Difração de Raios-X	41
3.2.6. Espectroscopia Ótica	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. SÍNTESE DOS FILMES DE PB	45
4.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	47
4.3. ELETROQUÍMICA	50
4.3.1. Cargas Eletrodepositadas	50
4.3.2. Microbalança de Cristal de Quartzo	55
4.3.3. Espessura dos Depósitos	57
4.3.4. Discussão sobre as Reações Eletroquímicas	62

4.4. ANÁLISE COMPOSICIONAL	67
4.5. CARACTERIZAÇÃO ÓTICA.....	70
5. CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

Hexacianoferrato de ferro (III), comumente conhecido como Azul da Prússia (PB), é o mais antigo composto de coordenação mencionado na literatura, foi citado pela primeira vez em 1704 e era utilizado apenas como pigmento naquela época. Atualmente, o PB e seus análogos (compostos formados através da substituição dos sítios de ferro por outros metais de transição) têm despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa que, em sua maioria, visam o aproveitamento das suas propriedades às aplicações tecnológicas.

O estudo do PB tem sido relevante devido a este complexo molecular apresentar variações nas propriedades físico-químicas em função dos diferentes estados de oxidação apresentados. O PB é um material em potencial para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, dispositivos moleculares eletrônicos e magnéticos. Uma vasta variedade de funcionalidades magnéticas dos análogos de PB vem sendo bastante explorada nas pesquisas, como fotomagnetismo reversível, ferromagnetismo ferroelétrico, e acoplamento entre condução iônica e ordenamento magnético [1]; além de que suas propriedades podem ser adaptadas por condições externas pela aplicação de campos magnéticos ou por métodos eletroquímicos [2].

Devido às suas propriedades electrocrômicas, outra aplicação para o PB – nesse caso como filmes depositados sobre substratos transparentes – que tem despertado bastante interesse no meio tecnológico são as chamadas janelas electrocrômicas. Também conhecidas como janelas inteligentes, cuja principal função é o controle do fluxo de luz e calor que são transmitidos através de vidros de prédios, veículos e aeronaves [3].

Entre as inúmeras funcionalidades do PB destaca-se a aplicação na fabricação de sensores e biossensores. A capacidade catalítica desse material em reações de redução ou oxidação de dióxido de carbono, oxigênio molecular e de peróxido de hidrogênio vem sendo evidenciada; especialmente esse último, já que uma quantificação precisa e confiável de H_2O_2 tem se mostrado essencial em análises farmacêuticas, de meio ambiente e no processamento de alimentos. Além disso, o peróxido de hidrogênio é um subproduto de várias reações enzimáticas, sendo que a concentração desta substância é usada como indicador do progresso da reação. Apesar de um grande número de sensores baseados na eletrocatalise de enzimas imobilizadas terem sido produzidos, existem problemas nesses dispositivos como a instabilidade e curta vida

operacional. Sendo assim, é ainda necessário o desenvolvimento de um sensor não enzimático para determinação de H_2O_2 e o PB é um excelente substituto para as enzimas peroxidases.

Muitas técnicas vêm sendo empregadas na detecção de peróxido de hidrogênio, como espectrofotometria e quimioluminescência. Entretanto, recentemente foi dada atenção especial às técnicas eletroquímicas, devido à alta sensibilidade, além da simplicidade e baixo custo [4].

Vários métodos de deposição do PB ainda são amplamente estudados nos dias de hoje, por existirem controvérsias no processo de crescimento do filme em substratos sólidos. Um método bastante eficaz para o crescimento dos filmes de PB e seus análogos em substratos sólidos é a eletrodeposição, devido à grande facilidade no controle dos parâmetros utilizados e a potencialidade para produção em larga escala.

Contudo, para que o PB possa ser utilizado com aproveitamento satisfatório em aplicações tecnológicas, primeiramente se faz necessário o pleno conhecimento de suas propriedades fundamentais. Suas propriedades semicondutoras, como os valores de gap ou mesmo a condutividade elétrica e térmica, ainda não estão estabelecidas na literatura. A formação eletroquímica do PB e seus diferentes estados de oxidação também não é completamente explicada. Sendo assim, a determinação das reações eletroquímicas de oxirredução torna-se indispensável e é o primeiro passo para o pleno entendimento sobre o crescimento dos depósitos.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é descrever o crescimento do PB em detalhes, comprovando as reações eletroquímicas de redução e oxidação. Ao mesmo tempo, será determinada a orientação preferencial de crescimento das camadas nos diferentes substratos utilizados e descritas as propriedades óticas dos filmes finos de PB.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para que seja possível atingir o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir amostras de PB eletrodepositadas sobre substratos de ouro;
- Entender os processos eletroquímicos relacionados à formação dos filmes de PB e determinar a estequiometria das reações de oxidação e redução;
- Analisar a morfologia dos filmes utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar a estrutura cristalina dos depósitos fazendo uso da técnica de Difração de Raios-X (XRD);
- Determinar a energia de gap do PB com o auxílio da Espectroscopia Ótica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. AZUL DA PRÚSSIA

Os compostos de valência mista, em linhas gerais, são aqueles que possuem em uma mesma unidade molecular cátions em mais de um estado de oxidação. O caráter de valência mista de uma variedade de minerais há muito é conhecido e a coloração desses minerais se deve a esse caráter, sendo que o controle dos estados de oxidação do ferro foi utilizado na pintura de vasos desde a Grécia antiga [5].

Uma classe de compostos de valência mista que tem sido bastante estudada nos últimos anos são os complexos contendo pontes do tipo ciano (CN), devido principalmente às suas propriedades estruturais particulares. Os compostos do tipo hexacianometalato de metais são uma importante classe de compostos de valência mista e possuem fórmula genérica $M_k^A[M^B(CN)_6]$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes valores de oxidação. O composto mais conhecido e estudado desta classe é o hexacianoferrato de ferro (III), conhecido como Azul da Prússia (PB) [6].

O complexo de valência mista Azul da Prússia pode ser produzido por síntese química a partir de uma solução contendo íons ferrosos e íons de hexacianoferrato com diferentes estados de oxidação. Utilizando uma mistura de Fe^{3+} e $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ou de Fe^{2+} e $Fe^{III}[(CN)_6]^{3-}$, há a formação de uma substância coloidal com intensa cor azul. Normalmente, o PB é depositado em superfícies condutoras de maneira espontânea em um circuito aberto ou através de redução eletroquímica [7].

Em 1936 a estrutura do PB foi proposta pela primeira vez por Keggin e Miles [8] através da difração de raios-X pelo método do pó. Eles distinguiram duas formas diferentes, chamadas de “insolúvel” – $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ e “solúvel” – $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. Em termos de solubilidade propriamente dita, as duas formas são altamente insolúveis e esses nomes foram adotados apenas por razões históricas, já que se tornaram populares no comércio de tintas, não possuindo nenhuma conotação de solubilidade. No ano de 1980, a estrutura do PB foi mais precisamente determinada por Ludi e colaboradores, através de difração de elétrons e nêutrons, utilizando monocristais [9].

É bem estabelecido que o PB apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, na qual os íons de Fe (III) estão ligados aos átomos de nitrogênios, enquanto que os íons de Fe (II) estão ligados aos átomos de

carbono; a célula unitária tem parâmetro de rede igual a 10,2 Å. A estrutura do PB é ilustrada na Figura 2.1.

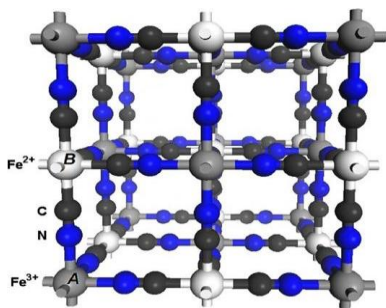


Figura 2.1 Representação da célula unitária do Azul da Prússia [10]

Estudos desenvolvidos por Neff em 1978 [11], despertaram grande interesse na investigação das propriedades fundamentais do Azul da Prússia. Pela primeira vez foi afirmado que, depois da deposição química ou eletroquímica do PB na superfície de um eletrodo, formavam-se camadas eletroativas. As investigações sobre os processos de redução e de oxidação do PB também tiveram início. Neff observou que dependendo do potencial a que era submetido, o eletrodo de platina modificado com PB mudava de cor. Aplicando o método de voltametria cíclica, os eletrodos apresentavam uma intensa coloração azul na parte anódica da varredura, enquanto que na parte catódica da voltametria o eletrodo não tinha cor. A observação do PB como um material electrocromico daria início a inúmeros trabalhos nos anos posteriores.

Em 1982 Itaya e colaboradores, através da redução eletroquímica de uma solução de ferrocianeto de ferro, apresentaram a preparação de depósitos de PB em alguns substratos, como platina e dióxido de estanho [12]. Foi demonstrada excelente estabilidade dos filmes depositados, não apresentando degradação das camadas mesmo após serem feitas 10^5 varreduras cíclicas sucessivas nos eletrodos modificados com PB. Nesse trabalho também é apresentada a curva de absorção para o PB em função do comprimento de onda, concluindo que a intensa coloração azul é causada pela absorção em 690 nm. Coloração essa quase que totalmente perdida, quando o eletrodo é submetido a potenciais menos positivos que 0,1 V (vs SCE) [13]. Essa banda de absorção observada em 690 nm é atribuída à transição óptica da

configuração eletrônica $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ para a configuração $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ [14].

Na Figura 2.2 é apresentada uma voltametria cíclica típica para o PB. Pode ser observado o comportamento da corrente elétrica em função dos potenciais aplicados no eletrodo modificado com PB, em uma solução de 0,5 M KCl. A varredura em potenciais negativos causa redução do ferrocianeto de ferro, o que faz com que perca seu caráter de valência mista – passando de Fe (III/II) para Fe (II/II). Essa forma reduzida do PB é conhecida como Branco da Prússia (PW) – estado incolor mencionado anteriormente – também conhecida como Sal de Everitt. Por outro lado, a oxidação do PB em potenciais positivos durante a voltametria cíclica, corresponde à parcial ou até total oxidação dos sítios de ferrocianeto, formando o composto conhecido como Verde de Berlim (BG) [15].

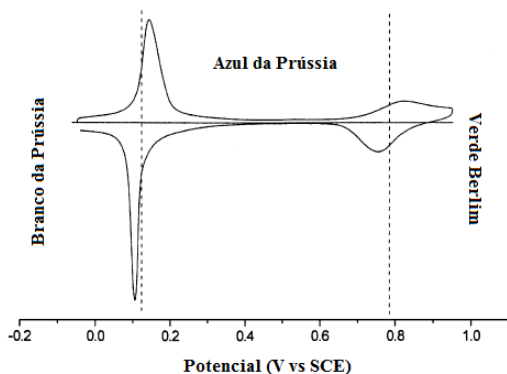
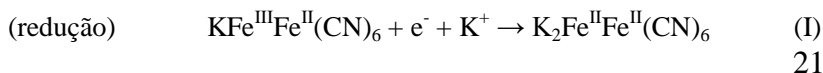
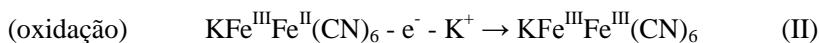


Figura 2.2 Voltametria cíclica típica do Azul da Prússia. (Karyakin Electroanalysis, 2001)

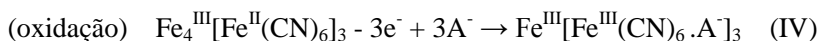
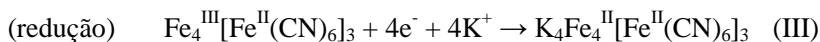
As reações eletroquímicas que permitem a interconversão entre esses diferentes compostos são motivo de um grande número de trabalhos sobre PB encontrados na literatura. Métodos para deposição do PB são muito estudados nos dias atuais por ainda existirem controvérsias no processo de crescimento do filme em substratos sólidos.

Muitas são as reações propostas para descrever a transformação do PB em suas formas reduzida e oxidada. Por exemplo, as reações eletroquímicas sugeridas em 1982 por Itaya para o “PB solúvel” são:





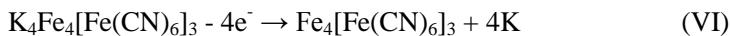
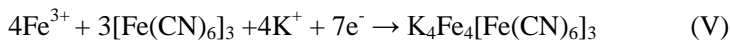
Já para o “PB insolúvel” Itaya sugere as seguintes equações:



A⁻ representa o ânion do eletrólito de suporte. As reações I e III descrevem a formação do PW a partir do PB, enquanto que as reações II e IV descrevem a transformação do PB para BG.

Com o intuito de elucidar as dúvidas quanto ao processo de crescimento de filmes de PB, a comunidade científica tem explorado várias técnicas, bem como: Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia de Transmissão (TEM), entre outras. Por outro lado, a respeito das reações eletroquímicas que propiciam a formação do PB pouco é encontrado na literatura, que se restringe apenas às reações de interconversão entre o PB e PW ou BG.

Em 2011, foi proposto pelo grupo de pesquisa do LFFS que a eletrodeposição do PB ocorre através das reações eletroquímicas a seguir [16]:



Em um primeiro momento, na reação eletroquímica de redução (V) com varredura de potencial na faixa de 0,7 a -0,25 V vs. SCE, o PW é formado, sendo necessários sete elétrons para garantir o balanço de cargas e considerando que átomos de potássio sejam incorporados ao filme. O PW apresenta estrutura molecular muito próxima à do PB, conforme ilustra a Figura 2.3, com átomos de K incorporados nos interstícios.

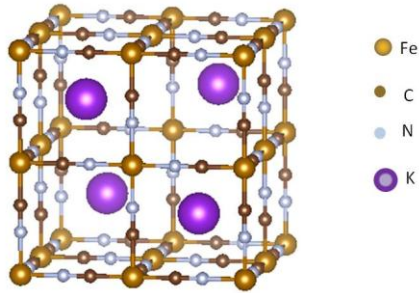


Figura 2.3 Representação da estrutura do Branco da Prússia.

Sequencialmente para varreduras de potencial positivas na faixa de -0,25 a 0,7 V vs SCE ocorre a reação de oxidação (VI), na qual íons Fe^{2+} ligados aos átomos de Nitrogênio são oxidados para Fe^{3+} e ocorre a saída dos íons de potássio dos interstícios da estrutura cristalina, os quais são liberados de volta para a solução. Assim, o filme torna-se o PB.

2.2. ELETROQUÍMICA

A produção de depósitos sólidos em materiais condutores pode ser realizada por meio de uma síntese eletroquímica. A síntese eletroquímica pode ocorrer pelo controle do potencial de deposição (modo potenciostático), pelo controle da corrente de deposição (modo galvanostático) ou por varredura do potencial (modo potenciodinâmico). Na prática, o processo industrial mais conhecido de recobrimento de superfícies emprega o controle da corrente elétrica (galvanoplastia). Em laboratórios, utiliza-se o modo potenciostático no estudo dos mecanismos de crescimento de materiais em superfícies. O modo de varredura de potencial, potenciodinâmico, é mais empregado em estudos de corrosão em superfícies. De qualquer forma, a síntese eletroquímica é também conhecida por eletrodeposição por permitir a produção de filmes finos de diversos materiais em substratos condutores e semicondutores.

A formação dos depósitos em substratos condutores e semicondutores é resultante da passagem de corrente elétrica por eletrodos imersos em uma solução eletrolítica em uma célula eletroquímica. São necessários pelo menos dois eletrodos para que a eletrodeposição ocorra; o eletrodo de trabalho – onde será depositado o filme – serve como cátodo, enquanto que o contra-eletrodo funciona como ânodo e é necessário para fechar o circuito elétrico. Esses dois terminais são conectados por uma bateria ou fonte de tensão/voltagem e ficam imersos no eletrólito de interesse. O eletrólito é uma solução aquosa constituída por íons positivos e negativos, preparados na maioria das vezes pela dissolução de sais de metais.

Na Figura 2.4 abaixo está representada uma célula eletroquímica de dois eletrodos. Uma bateria conecta o eletrodo de trabalho – no caso dessa ilustração, uma chave – e o contra-eletrodo, constituído de um material inerte (comumente utilizada uma folha de platina) imersos em uma solução eletrolítica – sais metálicos de sulfato de níquel (NiSO_4) dissolvidos em água.

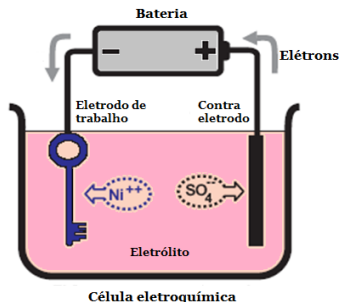


Figura 2.4 Ilustração de uma célula eletroquímica de dois terminais.

O objetivo ao utilizar esse aparato é recobrir a chave com níquel. Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os terminais uma corrente elétrica flui entre os dois eletrodos, devido ao movimento das espécies carregadas presentes na solução eletrolítica por meio de difusão e de migração. Como o eletrodo de trabalho é conectado no terminal negativo da bateria, as espécies positivas de Ni^{2+} se movem em sua direção, enquanto que os íons negativos SO_4^{2-} se movem em direção ao contra eletrodo, que está conectado ao terminal positivo da bateria.

Nas reações eletroquímicas a troca de cargas é feita entre as espécies químicas e os eletrodos e não somente entre as espécies, como em uma reação química. A reação que permite que o depósito seja formado é a reação de redução, onde íons positivos se acumulam na superfície do eletrodo de trabalho e recebem elétrons desse eletrodo. Para o caso do exemplo, a reação eletroquímica que descreve o processo é: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$.

A Figura 2.5 apresenta uma ilustração do mecanismo de formação do depósito em uma superfície pelo processo de eletrodeposição. Os íons metálicos presentes na solução estão cercados por moléculas de água (íons solvatados) e distribuídos por todo o volume do eletrólito. Esses íons solvatados se deslocam até a superfície do eletrodo de trabalho, onde recebem elétrons perdendo as moléculas de água, sendo então adsorvidos na superfície do substrato. No processo de adsorção formam-se os chamados adátomos – estado intermediário entre um íon em solução e o estado metálico depositado. A difusão desses adátomos pela superfície do substrato leva à formação de aglomerados atômicos que formam os núcleos a partir dos quais os depósitos crescem [17].

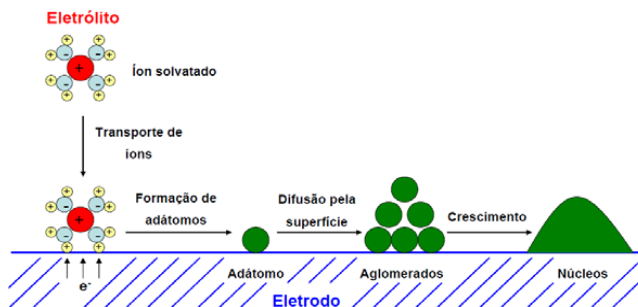


Figura 2.5 Ilustração do mecanismo de formação de depósitos.

No caso do substrato ser do mesmo material que o depósito que se deseja formar, a camada cresce a partir da superfície, não sendo necessária a etapa de formação de núcleos de crescimento. Entretanto, na maioria dos casos o material do substrato e da espécie iônica são constituídos de elementos diferentes. Assim, a formação do depósito se dá em duas etapas: em um primeiro momento é necessária a formação de núcleos; e o posterior crescimento desses núcleos origina o depósito.

A técnica descrita acima, na qual é possível a formação de depósitos utilizando uma célula com dois eletrodos, é a mais simples dentre as técnicas eletroquímicas. A bateria mantém a voltagem constante entre os dois eletrodos durante todo o processo. No entanto, para o controle do potencial no eletrodo de trabalho, para varreduras de potencial ou para deposições em potencial constante, costuma-se utilizar uma célula eletroquímica com três eletrodos (de trabalho, de referência e contra-eletrodo). O potencial do eletrodo de trabalho é controlado por um potenciostato que mede o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência (normalmente posicionado próximo do eletrodo de trabalho) à medida que aplica uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Para o modo potenciostático, o potenciostato aplica uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo que mantenha constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Contudo, devido às particularidades do PB já mencionadas no início desse texto, no presente trabalho, a técnica utilizada para produzir as amostras será a varredura cíclica de potencial. Essa técnica eletroquímica será analisada em mais detalhes na próxima seção.

2.2.1. Voltametria Cíclica

A introdução do terceiro eletrodo na cuba eletrolítica permite a aplicação de diferentes técnicas eletroquímicas. Uma delas é a voltametria cíclica que permite, através da varredura do potencial no eletrodo de trabalho, medir o potencial em que as reações eletroquímicas ocorrem. Para isto, foram desenvolvidos eletrodos de referência padrão. Foi definido que o eletrodo de hidrogênio seria o padrão definido como o valor do zero na escala de conversão. Em termos práticos, todos os outros eletrodos mais estáveis e fáceis de serem fabricados são comparados o eletrodo de hidrogênio. Os eletrodos de referência mais usuais são o de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

A Figura 2.6.a ilustra uma célula convencional de três eletrodos – de trabalho, de referência e o contra-eletrodo – conectados por meio de um potenciostato. Em 2.6.b, um exemplo de voltametria cíclica, para uma reação genérica de oxirredução.

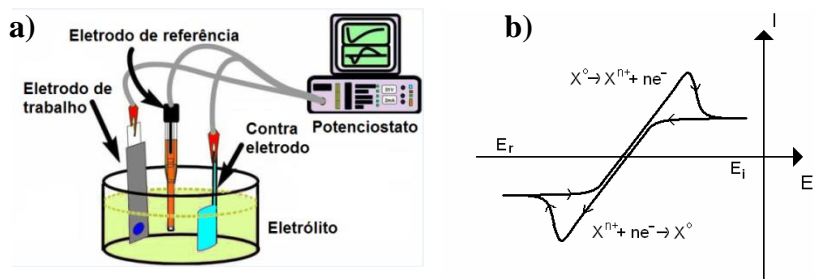


Figura 2.6. a) Ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para deposição, acoplada a um computador para aquisição de dados e controle do experimento. b) Exemplo de voltamograma.

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de uma rampa de potencial elétrico entre dois valores específicos de tensão E_i e E_r ; partindo de E_i (potencial de início) até o potencial de reversão E_r e retornando ao potencial E_i , de modo a formar um ciclo. A varredura do potencial é feita à taxa constante no tempo.

A análise dos voltamogramas permite obter informações sobre a transferência de elétrons na interface eletrodo de trabalho-eletrólito. Assim, possibilitando conhecer em quais valores de potencial ocorrem

as reações de oxirredução do material, devido aos picos presentes. Para sistemas reversíveis a voltametria apresenta dois picos de corrente, um para corrente catódica – pico de redução ($X^{n+} + ne^- \rightarrow X^0$) – e um para corrente anódica – pico de oxidação ($X^0 \rightarrow X^{n+} + ne^-$), conforme ilustrado na Figura 2.6.b.

2.2.2. Cargas Eletrodepositadas

Considerando que toda a corrente que passa através do eletrodo de trabalho seja proveniente de reações eletroquímicas que ocorreram com os íons do material a ser depositado, pela integração da corrente no tempo teremos a carga elétrica depositada. Ou seja, estamos assumindo que o processo eletroquímico é 100 % eficiente. Usando como exemplo a reação de redução arbitrária representada pela fórmula genérica:



isto é, o íon positivo X^{n+} é reduzido ao átomo X^0 ao receber um número ‘n’ de elétrons. Sendo assim, a carga depositada é uma função do número de átomos N envolvidos e da quantidade de elétrons n necessária para reduzir cada íon X^{n+} ; ou seja,

$$Q = Nne^-, \quad (\text{Eq. II})$$

onde e^- é a carga elementar do elétron: $-1,6 \times 10^{-19}$ C. Experimentalmente, o valor da carga Q é obtido a partir da área de curvas voltamétricas ou de curvas denominadas de transientes de corrente (curvas de corrente contra o tempo) de processos de eletrodeposição.

Com curvas voltamétricas (corrente versus potencial) e conhecendo-se a taxa de varredura (tensão/tempo), calcula-se a carga Q pela expressão:

$$Q = \int i(t) dt. \quad (\text{Eq. III})$$

Conhecendo os valores de carga eletrodepositada, pode-se estimar a espessura de cada amostra. Para que seja possível monitorar o crescimento dos depósitos é necessária a análise das espessuras dos

filmes. Portanto, sabendo que a densidade de um material é função de sua massa e volume, $\rho = \frac{m}{V}$, e que o volume é dependente da área e altura ($V = h.A$), a equação de densidade pode ser reescrita como: $\rho = \frac{m}{hA}$. Então, se a massa depositada no eletrodo for conhecida, a espessura pode ser calculada. Assim, em termos de espessura:

$$h = \frac{m}{\rho A}, \quad (\text{Eq. IV})$$

no caso de a massa de material depositado não ser conhecida, ela pode ser substituída por

$$m = \frac{NM}{N_a}, \quad (\text{Eq. V})$$

sendo N a quantidade de átomos depositados, M a massa molar e N_a é o número de Avogadro. Assim, a massa do material pode ser reescrita em função da carga eletrodepositada:

$$m = \frac{Q}{ne^-} \frac{M}{N_a}. \quad (\text{Eq. VI})$$

Por fim, substituindo a massa descrita acima na equação IV, as espessuras nominais das amostras podem ser estimadas através da carga depositada

$$h = \frac{Q}{ne^-} \frac{M}{N_a \rho A}, \quad (\text{Eq. VII})$$

lembrando que N_a é o número de de Avogadro $6,023 \times 10^{23}$. Fazendo a substituição dos valores:

$$h = \frac{QM}{96,3 \times 10^3 n \rho A}. \quad (\text{Eq. VIII})$$

Ao utilizar a carga depositada para calcular a espessura dos filmes, é assumido que toda a carga envolvida nas reações que ocorrem durante o processo de eletrodeposição resulta em depósito de material desejado no eletrodo de trabalho. Essa é uma afirmação que nem sempre é verdadeira, pois no eletrólito ocorrem reações paralelas, que não contribuem para a real espessura do depósito. Sendo assim, pode-se

afirmar que a espessura real das amostras serão menores do que os valores estimados através das cargas depositada.

2.3. PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES FINOS

O estudo da interação da luz com semicondutores é primordial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Nesta seção serão estudadas as propriedades óticas de filmes finos em superfícies, tendo como referência os livros escritos por Fox [18] e por Cisneros [19].

Um filme fino é entendido normalmente como uma camada uniforme de um material sólido crescida na superfície de um substrato, apresentando espessura no intervalo entre dezenas de nanômetros até dezenas de micrometros. Muitas vezes assume-se também que o material do filme fino é homogêneo.

A radiação eletromagnética (feixe de luz) ao incidir sobre um filme fino depositado em um substrato pode sofrer reflexão na superfície (interface ar/filme) e também penetrar e se propagar no meio. Como o filme fino é finito na direção de propagação, o feixe que se propaga pode sofrer uma segunda reflexão na superfície seguinte; isto é, na interface filme/substrato, e também penetrar e se propagar para dentro do substrato. A quantidade de luz transmitida através do meio ótico (filme fino+substrato) está relacionada com a reflectância nas duas interfaces. A luz que se propaga foi refratada ao penetrar no meio sem que a intensidade fosse alterada. O ângulo de refração pode ser determinado aplicando-se a lei de Snell.

A intensidade da luz pode, no entanto, ser alterada por processos de absorção sempre que a frequência for ressonante com os átomos do meio, sendo atenuada à medida que se propaga. A luz absorvida pode ser reemitida com frequência diferente da radiação incidente e em todas as direções (processo de luminescência). O feixe que se propaga pode ser atenuado também por espalhamento. O feixe espalhado sofre alteração na direção de propagação e pode sofrer também alteração da frequência. A Figura 2.7 ilustra a interação de um feixe de luz com um meio ótico formado por um filme fino sobre um substrato.

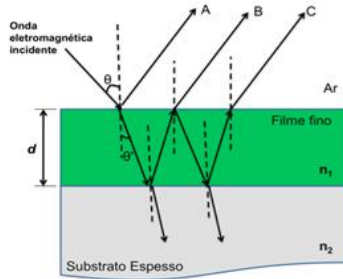


Figura 2.7 Representação da interação da radiação com um filme fino depositado sobre um substrato espesso com esquemas dos raios refletidos e refratados nas interfaces.

Do ponto de vista macroscópico, quando a luz incide em um filme fino sobre um substrato pode ser refletida, transmitida ou absorvida. A interação com o filme fino pode depender das propriedades estruturais, físicas e químicas do material, além da energia e intensidade da luz incidente. Fótons com energia no ultravioleta (UV) e no visível (Vis) interagem com elétrons das camadas externas dos átomos, promovendo transições para níveis mais energéticos ou gerando éxcitons. Fótons no espectro do infravermelho (IV) interagem com a rede atômica originando vibrações (fônons). O feixe transmitido é descrito pela transmitância T , razão entre a potência transmitida e a incidente, e o feixe refletido pela reflectância R , razão entre a potência refletida e a incidente. Para um meio transparente $R + T = 1$.

Do ponto de vista microscópico, a grandeza normalmente empregada na descrição de um meio óptico absorvente é o índice de refração complexo

$$\tilde{n} = n - ik, \quad (\text{Eq. IX})$$

onde n é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção. O índice de refração

$$n = c/v, \quad (\text{Eq. X})$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v no meio, depende da frequência, efeito conhecido como dispersão. A absorção da luz pelo meio é quantificada pelo coeficiente de absorção α que corresponde à

potência de luz que é absorvida por unidade de comprimento no meio. O coeficiente de absorção α está relacionado com o coeficiente de extinção k pela equação

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (\text{Eq. XI})$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação. Se a luz se propaga na direção z , normal à superfície do filme fino, a intensidade (potência por unidade de área) na posição z será $I(z)$, dada pela lei de Beer

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (\text{Eq. XII})$$

onde I_0 é a intensidade em $z = 0$ e α dependente fortemente da frequência.

Para um filme semitransparente o coeficiente α pode ser obtido a partir da equação [20, 21]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T_{corr}} \right), \quad (\text{Eq. XIII})$$

onde d é a espessura do filme e T_{corr} é a transmitância corrigida pelas perdas de reflexão, dada pela expressão

$$T_{corr} = \frac{T}{(100-R)}, \quad (\text{Eq. XIV})$$

No caso de substratos opacos é a reflectância que vai possibilitar a determinação do coeficiente de absorção. Para o sistema da Figura 2.7, a reflectância R é dada pela equação [22],

$$R = \frac{r_1^2 e^{ad} + r_2^2 e^{-ad} + 2r_1 r_2 \cos \left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \right)}{e^{ad} + r_1^2 r_2^2 e^{-ad} + 2r_1 r_2 \cos \left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \right)}. \quad (\text{Eq. XV})$$

Onde: $r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ e $r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$ sendo n_1 e n_2 índices de refração do material e do substrato, respectivamente. O termo $\cos \left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \right)$ leva R a ter um comportamento oscilatório em função de comprimento da onda incidente λ e que depende da espessura do filme d .

2.3.1. Gap Ótico de Energia de Semicondutores

O valor do gap de um semiconductor pode ser determinado através de medidas do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, sendo o valor determinado conhecido como gap ótico. Os fótons da radiação com energias iguais ou superiores a energia do gap (E_g) são absorvidos pelo material. Para energias menores que a do gap o meio se comporta como se fosse transparente.

A promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução pela absorção de um fóton com energia igual ou superior a energia do gap pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na Figura 2.8.a é ilustrado o processo direto de transição, com o topo da banda de valência coincidindo com o fundo da banda de condução para o mesmo vetor de onda. Na Figura 2.8.b, o fundo da banda de condução ocorre para um vetor de onda diferente do vetor de onda do topo da banda de valência, caracterizando um processo indireto de transição.

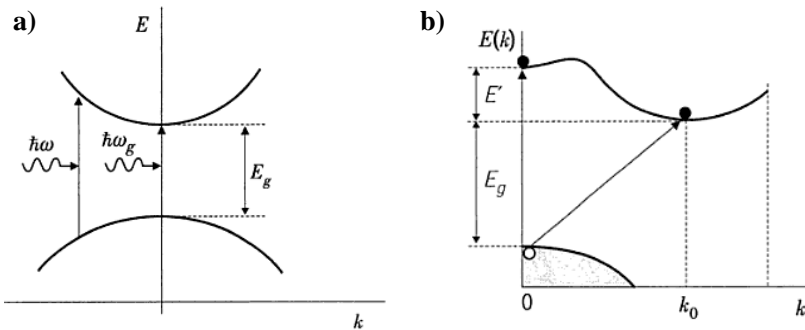


Figura 2.8 a) Absorção de fótons em um semiconductor de gap direto. O fóton de mínima energia que é absorvido tem frequência $\omega_g = E_g/h$. b) Absorção de fótons em um semiconductor de gap indireto. A transição eletrônica do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução requer a participação de um fônon com vetor de onda k_0 .

O gap ótico pode ser obtido a partir de resultados do coeficiente de absorção em função da energia da radiação incidente. No modelo de Tauc [23] o gap é determinado a partir da extrapolação da tendência linear observada na dependência espectral da quantidade $(\alpha hv)^{1/2}$ em função da energia incidente hv , h é constante de Planck e v a frequência. O valor do gap é definido pelo valor da abscissa no ponto de

interceptação da reta extrapolada. O coeficiente de absorção α próximo a borda da banda de energia segue a relação,

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n, \quad (\text{Eq. XVI})$$

onde n caracteriza se o processo de transição é direto ($n = 1/2$) ou indireto ($n = 2$).

3. METODOLOGIA

3.1. PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS DE PB

3.1.1. Eletrodeposição de Azul da Prússia

Uma técnica bastante eficaz para o crescimento dos filmes de PB e seus análogos em substratos sólidos condutores e semicondutores é a eletrodeposição. Devido ao baixo custo, facilidade no controle dos parâmetros utilizados e potencialidade para produção em larga escala é uma técnica atraente tanto para o meio científico quanto para o meio industrial.

A eletrodeposição foi utilizada no presente trabalho para a produção das amostras de Azul da Prússia. O aparato experimental consistiu de uma célula eletroquímica de três terminais (eletrodos) e um potenciostato acoplado a um computador que permitiu tanto o controle quanto a aquisição dos dados do experimento. O sistema é composto por um eletrodo de trabalho, que no caso é um substrato de Au, no qual ocorre a formação do depósito a partir das reações de oxirredução que ocorrem na superfície; um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) necessário para o controle do potencial de deposição; e uma folha de platina utilizada como contra-eletrodo.

O eletrodo de trabalho Au/Si-n é preparado pela evaporação por feixe de elétrons de uma camada de Au de 50 nm na superfície de substratos de Si (100). Uma fita adesiva com um furo de diâmetro de 0,8 mm é utilizada como máscara para recobrir os substratos, para que o depósito ocorra apenas em uma área circular centralizada de cerca de 0,5cm². Ao longo do trabalho também foram utilizados como substratos placas de ITO recobertas com Au.

A solução eletrolítica utilizada contém 0,25mM K₃Fe(CN)₆, 0,25mM FeCl₃, 1,0M KCl e 5mM HCl, sendo preparada com água filtrada e deionizada, com pH final de 2.3. O eletrólito é borbulhado com gás nitrogênio por cerca de quinze minutos para diminuir a presença de oxigênio no meio de reação.

O filme de PB é obtido através da varredura cíclica do potencial elétrico no intervalo onde ocorrem as reações eletroquímicas de interesse, no caso desse trabalho, entre os potenciais de 0,7 e -0,25V. A velocidade de varredura, o número de ciclos e o substrato utilizado foram os parâmetros variados na produção das amostras.

3.1.2. Preparação do Eletrodo de Trabalho

Previamente à produção dos filmes de PB, é necessária a preparação dos substratos utilizados como eletrodo de trabalho. O principal substrato utilizado foi Si recoberto por 50 nm de Au evaporado. Também foram utilizados como eletrodo de trabalho placas de ITO (Óxido de Índio e Estanho) nesse caso recobertas por apenas 10nm de Au evaporado, com o intuito de preservar a transparência do substrato.

Para preparação do substrato Au/Si é utilizada uma lâmina de Si do tipo n, com orientação [100] adquirida comercialmente e cortada em pedaços de aproximadamente 1cm². Para remoção do óxido de silício que se forma na superfície, é utilizada uma solução de 5% de ácido fluorídrico (HF).

As lâminas de ITO, adquiridas comercialmente e cortadas em pedaços de 1cm², também passaram por um processo de limpeza. As amostras foram imersas em acetona para remover o acúmulo de substâncias orgânicas na superfície e depois em álcool isopropílico, ambas as imersões com duração de 15 minutos cada e em ultrassom.

Depois da limpeza, os substratos são enxaguados com água deionizada, secos com gás nitrogênio e fixados no porta amostra da evaporadora. Para pressões da ordem de 10⁻⁷ Torr é aplicada uma tensão de aproximadamente 3 kV entre o filamento de W e o cadinho com Au, para direcionar o feixe de elétrons gerado no filamento contra o alvo de Au. Para gerar o feixe de elétrons, é necessária uma corrente de filamento da ordem de 100 a 200 mA. Para monitorar a taxa de crescimento do filme fino e determinar a espessura final do depósito é utilizada uma balança de cristal de quartzo instalada na câmara de evaporação.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1. Microbalança de Cristal de Quartzo

A fim de acompanhar o crescimento das camadas de PB no eletrodo de trabalho durante o processo de eletrodeposição por varredura de potencial foi utilizada uma microbalança de quartzo. O cristal de quartzo recoberto com Au da microbalança é o próprio eletrodo de

trabalho, permitindo assim a obtenção em tempo real da quantidade de massa depositada em função dos parâmetros utilizados.

A microbalança é acoplada ao aparato experimental, de modo que é possível obter a massa eletrodepositada no eletrodo de trabalho simultaneamente à aquisição dos dados de corrente em função dos potenciais aplicados na célula eletroquímica. Segue abaixo a ilustração do aparato utilizado e a imagem do substrato utilizado na balança [24].

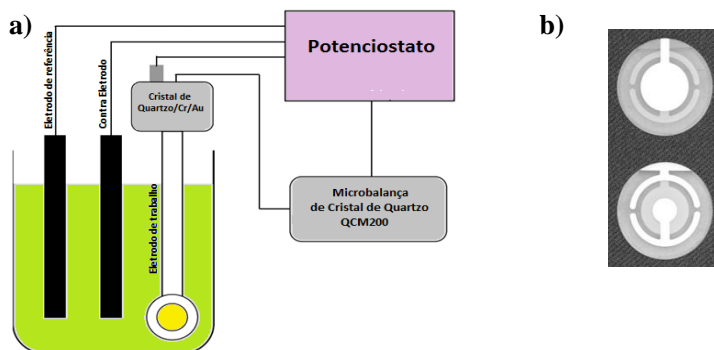


Figura 3.1 a) Esquema da microbalança de quartzo acoplada à técnica de deposição eletroquímica. **b)** Frente (em cima) e costas (em baixo) do o eletrodo de trabalho utilizado (adaptada de Stanford Research Systems, 2009).

O princípio de funcionamento da balança é baseado na variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo, devido ao acréscimo de massa com a formação da camada eletrodepositada. Assim, a detecção dessa variação na frequência permite determinar a quantidade de massa depositada em função do tempo.

A partir do valor de massa fornecido pela balança, é possível determinar a espessuras H do filme depositado através da equação [25]:

$$H = \frac{m}{\rho A}, \quad (\text{Eq. XVII})$$

onde m é a massa depositada, ρ é a densidade do material e A é área do substrato recoberta pelo depósito.

3.2.2. Perfilometria

Para a determinação direta da espessura dos filmes depositados foram realizadas medidas utilizando a técnica de perfilometria. Nesta técnica uma ponta de prova realiza uma varredura de linha medindo a altura da camada de depósito em relação à superfície do substrato, sendo de interesse a detecção da altura entre a borda do filme e o substrato. O equipamento utilizado foi o perfilômetro Dektak XT da empresa Bruker.

Pelo fato do perfilômetro fornecer medidas diretas das espessuras dos depósitos, os dados obtidos foram utilizados para confrontar com as espessuras determinadas com a microbalança de quartzo e pela carga eletroquímica envolvida no processo de síntese do PB. O objetivo dessa comparação, como será visto adiante, é determinar se o crescimento do PB segue as reações eletroquímicas propostas [16].

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é amplamente utilizada na caracterização morfológica de materiais. Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons primário (de energia tipicamente entre 1 e 30 keV) incide sobre a amostra e a formação da imagem é resultado da interação desse feixe com a superfície, o que permite observar detalhes da morfologia da amostra.

Em análises por MEV usuais, são detectados os elétrons secundários (ES) que saem da superfície da amostra. Os ES são elétrons de baixa energia (inferior a 50 eV) que são ejetados dos átomos da amostra devido às interações inelásticas com o feixe primário incidente [26]. As diferenças de intensidade do sinal captado (quantidade de elétrons detectada) em cada ponto da amostra é que dão origem ao contraste na imagem, e essa intensidade é proporcional ao ângulo de incidência do feixe primário em relação ao eixo normal da amostra.

O equipamento utilizado nesse trabalho foi um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, da marca JEOL modelo JSM-6701F.

3.2.4. Espectroscopia por Dispersão em Energia

A análise dos elementos químicos que constituem os depósitos produzidos foi realizada através da técnica de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Acoplado ao microscópio eletrônico, existe um detector de raios-X, que torna possível a análise composicional da amostra.

A região da amostra de interesse é irradiada pelo feixe de elétrons (com energia da ordem de dezenas de keV) que promove a ionização dos átomos que constituem a amostra (a profundidade e o tamanho da região excitada dependem da energia do feixe incidente). O feixe de elétrons tem energia suficiente para retirar elétrons das camadas mais internas do átomo. Quando os átomos retornam ao estado fundamental, um elétron de uma camada mais externa ocupa o lugar deixado pelo elétron retirado, com a emissão de um fóton com energia na faixa dos raios-X no espectro eletromagnético. Com a detecção dos fótons emitidos, associadas à transição eletrônica envolvida, é possível determinar a composição química das amostras.

3.2.5. Difração de Raios-X

A análise de difratogramas de Raios-X permite obter informações sobre o arranjo atômico de materiais cristalinos. O difratograma de um cristal compreende as posições angulares e as intensidades dos picos de difração, permitindo a identificação da estrutura cristalina, a determinação do parâmetro de rede e da orientação cristalográfica [27].

Esta técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas (raios-X) com a matéria e é amplamente utilizada pela praticidade e por não ser destrutiva. A Figura 3.2 exemplifica o difratograma para o padrão do pó do PB com os picos esperados para cristais aleatoriamente distribuídos na amostra.

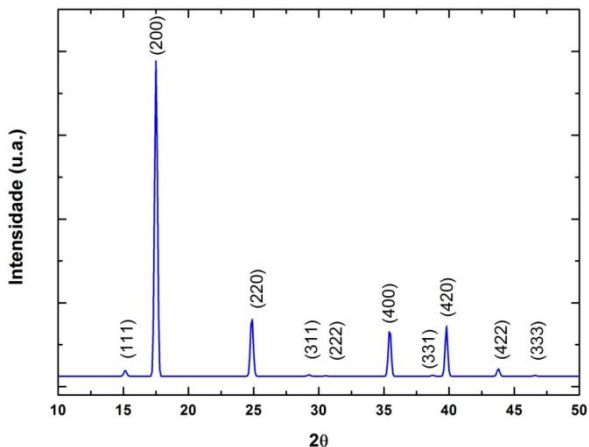


Figura 3.2 Padrão de difração de raios-X do PB (Fonte: ICSD)

Para a obtenção de raios-X, elétrons são gerados e acelerados por uma diferença de potencial de 30 keV contra um alvo metálico. A interação dos raios-X emitidos com o arranjo atômico ordenado do material a ser analisado gera o padrão de interferência conhecido como difratograma [27].

3.2.6. Espectroscopia Ótica

A espectroscopia ótica de interesse desse trabalho consiste na obtenção dos sinais de reflectância ou transmitância das amostras em função do comprimento de onda da radiação incidente. Através dessa técnica é possível determinar grandezas como índice de refração, coeficiente de absorção e gap de energia do semiconductor.

O espectrofotômetro utilizado é composto por duas lâmpadas, uma de tungstênio e outra de deutério, que permitem a variação do comprimento de onda da radiação incidente de 200 a 2500 nm, os quais compreendem a região ultravioleta (UV), espectro visível (Vis) e infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético. O comprimento de onda da luz é selecionado por um monocromador e o feixe inicial é dividido em dois. Através de uma série de espelhos, os feixes são direcionados às amostras, de forma que um deles incida sobre a amostra de referência e o outro sobre a amostra de interesse. Assim, dependendo da configuração de medida escolhida, o feixe refletido ou

transmitido pela amostra é detectado por um fotodetector. Na Figura 3.3 é apresentado o esquema do espectrofotômetro [28].

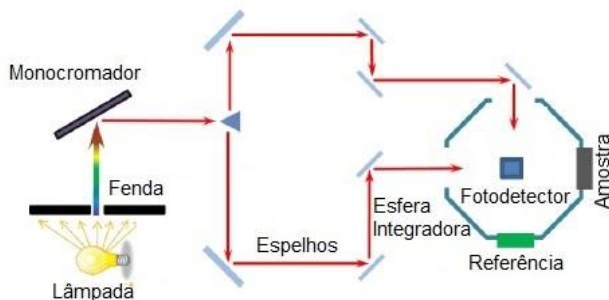


Figura 3.3 Esquemáticação de um espectrofotômetro. Devido à posição da amostra, medidas na configuração de reflectância podem ser realizadas.

O material que compõe a amostra de referência apresenta reflectância de quase 100% para os comprimentos de onda da parte de interesse do espectro eletromagnético, esse material é conhecido como spectralon. O outro feixe incidente é refletido pela amostra para dentro de uma esfera chamada de esfera integradora, a qual tem a superfície revestida com spectralon. A esfera integradora tem como função refletir a radiação difusa e a especular, para o detector posicionado em sua base. A comparação entre os sinais de reflectância da amostra de referência e da amostra de interesse, utilizando um amplificador síncrono, que tem por referência a fase e a frequência do feixe de entrada, resulta no valor da reflectância para a amostra.

Uma varredura automática de comprimento de onda dentro da faixa pré-especificada é realizada, onde a diminuição no sinal é causada pela absorção da radiação incidente pelo material e assim os espectros de reflectância ou de transmitância são obtidos [29].

O equipamento utilizado para a obtenção das medidas é um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 750, com esfera integradora. A radiação incide nas amostras com ângulo de aproximadamente 8° em relação à normal da superfície.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE DOS FILMES DE PB

Ao longo do desenvolvimento desse trabalho foram obtidos filmes de PB em substratos de Au/Si, Au/Quartzo e Au/ITO. A técnica eletroquímica utilizada na produção dos depósitos consistiu na varredura cíclica do potencial de 0,70 até -0,25 V, para diferentes velocidades de varredura e número máximo de 80 ciclos. Na Figura 4.1 são mostradas curvas típicas de corrente versus potencial para deposição de PB para os ciclos de número 5, 10, 20 e 30, nesse caso para uma amostra crescida no substrato Au/Si e para uma taxa de varredura de 100 mV/s*. Neste procedimento assume-se que o pico de corrente catódica (negativa) é devido a formação de PW (Branco da Prússia) pela reação eletroquímica $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{K}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e o pico de corrente anódica (positiva) como sendo devido a reação eletroquímica de formação do PB, $\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{K}$, conforme descrito anteriormente na seção 2.1.

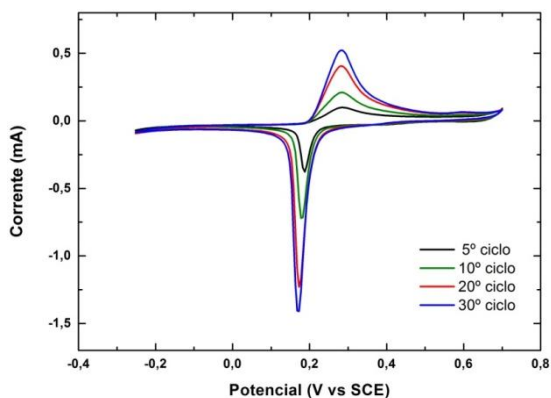


Figura 4.1. Curvas de corrente versus potencial obtidas durante a eletrodeposição de PB em substrato de Au/Si para os ciclos de número 5, 10, 20, 30.

* Quando não especificada no texto, a velocidade de varredura utilizada para produção da amostra é de 100 mV/s.

No pico de redução, em torno do potencial de 0,18 V, quatro átomos de K com valência +1 são incorporados na estrutura do PW em sítios intersticiais [30], para garantir a eletroneutralidade do composto, isto é 12 cargas positivas ($4K^{+1}$ e $4Fe^{+2}$) e 12 negativas ($3[Fe^{+2}(CN)_6^{-1}]^{-4}$). Já na parte anódica da curva, aparece o pico referente às reações de oxidação. Nesse potencial é que ocorre a formação do PB, quando os átomos de potássio deixam os interstícios da estrutura cristalina retornando à solução por difusão. É facilmente observado nas curvas voltamétricas que os picos apresentam um aumento conforme cresce o número de ciclos na eletrodeposição. Isso se deve ao aumento da área eletroativa com o crescimento das camadas, já que aumenta a rugosidade superficial dos filmes [16].

Na Figura 4.2 seguem voltamogramas referentes às amostras depositadas quando utilizados os substratos de Au/ITO e Au/Quartzo como eletrodos de trabalho, apenas para demonstrar a semelhança entre as voltametrias. As amostras foram produzidas com 30 ciclos, varridas à velocidade de 100 mV/s, semelhantemente ao caso anterior.

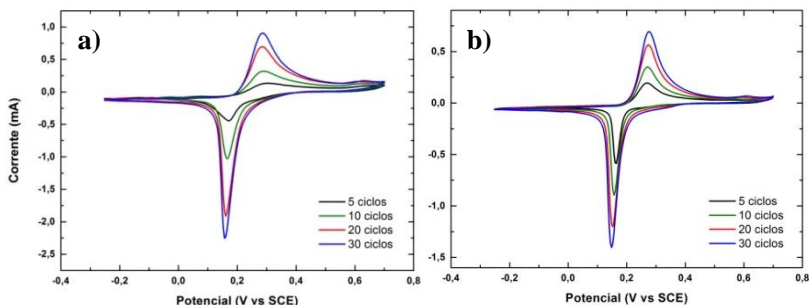


Figura 4.2 Curvas de corrente versus tempo obtidas durante a deposição de amostras de PB em diferentes substratos. **a)** PB/Au/Quartzo; **b)** PB/Au/ITO.

4.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

A caracterização morfológica dos depósitos foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através de imagens de MEV foi possível observar que os depósitos de PB em Au/Si crescem em forma de grãos piramidais de tamanhos diversos, como mostrado na Figura 4.3.a. O tamanho médio de grão cresce com a espessura conforme observado anteriormente [16]. Imagens da secção transversal das amostras, como a apresentada na Figura 4.3.b, permitiram a visualização das interfaces Si/Au e Au/PB e da base colunar dos grãos.

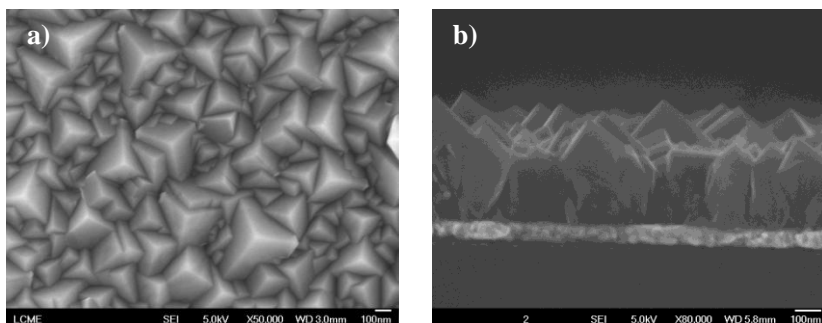


Figura 4.3 Morfologia piramidal dos depósitos de PB sobre substrato de Au. **a)** morfologia do filme e **b)** secção transversal.

Utilizando medidas de difração de raios-X foi observado o crescimento epitaxial dos grãos, seguindo a orientação [111] do filme de Au. Na Figura 4.4.a são apresentados os difratogramas de PB (para uma amostra de 80 ciclos) e do substrato utilizado (Au/Si), juntamente com os padrões de Au e PB para identificação dos picos. O crescimento epitaxial é o comportamento observado para todos os filmes depositados sobre substratos de Au evaporado em Si-n. As faces expostas do PB correspondem ao plano (100), visto que para a estrutura fcc a face cristalográfica (100) apresenta a menor energia de superfície [31, 32]. Na Figura 4.4.b é ilustrada a estrutura do PB e o plano cristalográfico (111), para mostrar a concordância das medidas de DRX com a morfologia piramidal observada nas imagens de MEV. Através dessa ilustração, nota-se que a inclinação das faces do cristal em relação ao plano é a mesma para as três faces. No difratograma do PB aparece também o pico referente ao plano (311), que indicaria o crescimento de

grãos piramidais inclinados (arestas de tamanhos diferentes e uma das faces com pequeno grau de inclinação), também observado nas imagens de MEV.

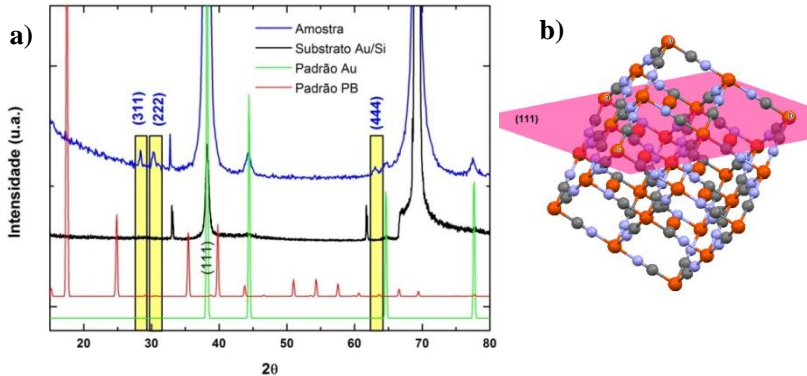


Figura 4.4 a) DRX de um filme de PB, do substrato utilizado Au/Si e seus respectivos padrões (fonte: ICSC). **b)** Ilustração da estrutura do PB na direção de crescimento [111].

Observa-se no padrão de difração da amostra na Figura 4.4.a que os picos apresentam certo deslocamento em relação às posições da ficha padrão do PB. Deslocamento esse considerado pequeno – 0,7% para as direções [111] e 0,9% para o pico (311). Isso sugere um bom acoplamento do filme de PB com a superfície de Au, resultando em um filme pouco tensionado que gera uma mudança pouco significativa no parâmetro de rede.

Por outro lado, quando o substrato utilizado é a superfície de Au/Quartzo, a morfologia das amostras é alterada e os grãos crescem com orientação diferente, como mostrado na Figura 4.5. Neste caso são observados cubos que indicariam um crescimento preferencial na direção [100].

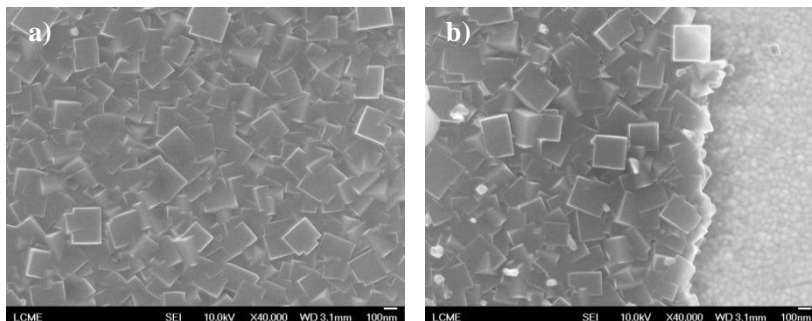


Figura 4.5 Imagem de MEV para filme de PB depositado sobre substrato de Au/Quartzo. **a)** Recobrimento completo do substrato pelo filme de PB e em **b)** com o substrato aparente.

Os difratogramas para amostras de 20 e 30 ciclos crescidas em Au/Quartzo são apresentados na Figura 4.6. Observam-se os picos referentes aos planos (200) e (400) do PB, indicando o crescimento preferencial na direção [100], em concordância com os cubos observados nas imagens de MEV. O aumento da intensidade do pico da amostra de 30 ciclos em relação à de 20, comprova a dependência da espessura com o número de ciclos.

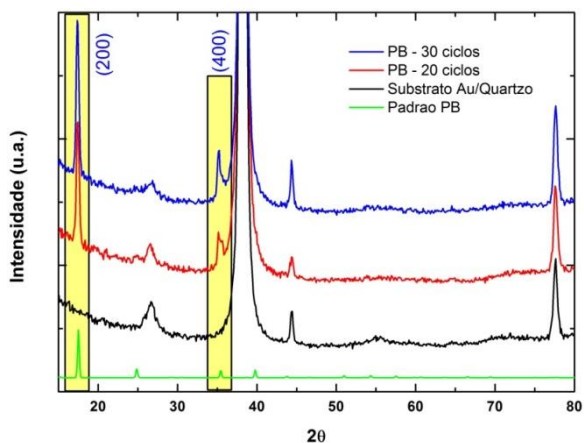


Figura 4.6 Difratograma para depósitos de PB sobre o substrato Au/Quartzo para amostras de 20 e 30 ciclos depositadas à velocidade de varredura de 100mV/s.

4.3. ELETROQUÍMICA

4.3.1. Cargas Electrodepositadas

A fim de estimar a espessura dos filmes de PB depositados nas diferentes superfícies de Au, foram analisadas as cargas depositadas a partir da integração da corrente que passa através da célula eletroquímica em função do tempo de ciclagem. Na Figura 4.7 é mostrada a evolução da corrente com o tempo durante a eletrodeposição da amostra referente ao voltamograma da Figura 4.1, obtida a partir do fato de que a taxa de varredura (V/s) é conhecida, o que permite converter o eixo horizontal em uma escala de tempo.

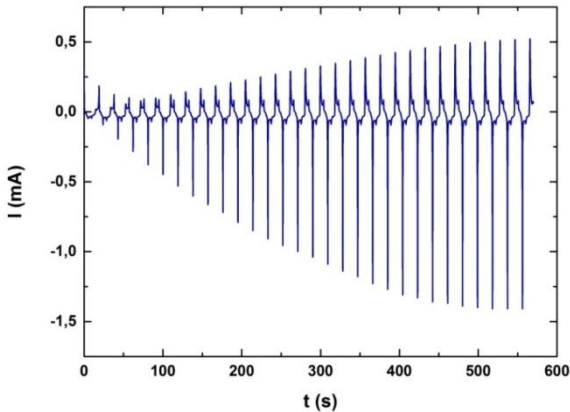


Figura 4.7 Corrente em função do tempo para a amostra de 30 ciclos depositada em Au/Si.

Na Figura 4.8 segue o gráfico representando a carga depositada em função do tempo para a amostra de 30 ciclos sobre Au/Si obtida por meio da integração da curva ($Q = \int Idt$) da Figura 4.7. Na curva, cada oscilação completa representa um ciclo. Como pode ser observado para cada ciclo, em um primeiro momento ocorre um aumento (em módulo) na carga, correspondente ao processo de redução e, posteriormente, os valores de carga diminuem, correspondendo ao processo de oxidação.

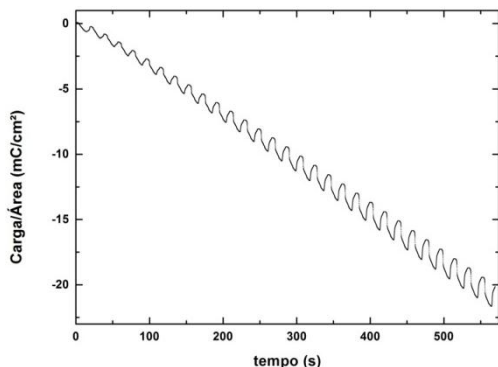


Figura 4.8 Carga depositada durante o processo de crescimento do filme para amostra de 30 ciclos e velocidade de varredura de 100 mV/s.

Para analisar quantitativamente que no processo de formação do PW os valores de carga envolvidos são maiores do que no processo de conversão do PW para o PB, em conformidade com as cargas envolvidas nestas reações (V e VI na seção 2.1), são apresentadas na Figura 4.9 as cargas de redução ΔQ_{red} , de oxidação ΔQ_{oxi} e a carga total ($\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$) em cada ciclo em função do número de ciclos. Como é possível observar no gráfico, os valores de ΔQ_{red} são maiores em módulo que ΔQ_{oxi} e a soma de ambos é praticamente constante e igual a -0,3 mC para os ciclos no intervalo de 2 a 30. Observa-se também que a carga oxidada por ciclo é relativamente pequena nos ciclos iniciais, fato que poderia indicar que o processo de oxidação estaria ocorrendo mais lentamente que o de redução.

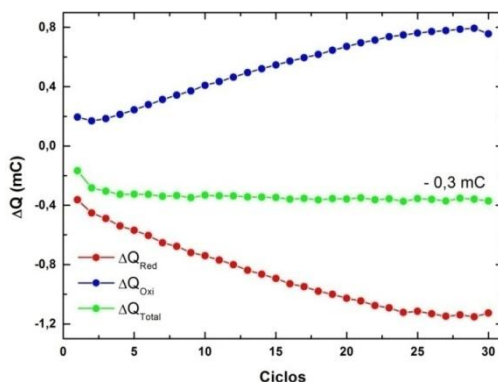


Figura 4.9 Cargas de redução ΔQ_{red} e de oxidação ΔQ_{oxi} por ciclo e carga total ($\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$) para cada ciclo na amostra de 30 ciclos.

A tendência ao valor constante de aproximadamente $-0,3 \text{ mC}$ para a diferença entre as cargas de redução e oxidação em cada ciclo é o comportamento observado para todas as outras amostras crescidas com taxa de varredura de 100 mV/s , como exemplificado na Figura 4.10 para os casos de 10 ciclos e 80 ciclos.

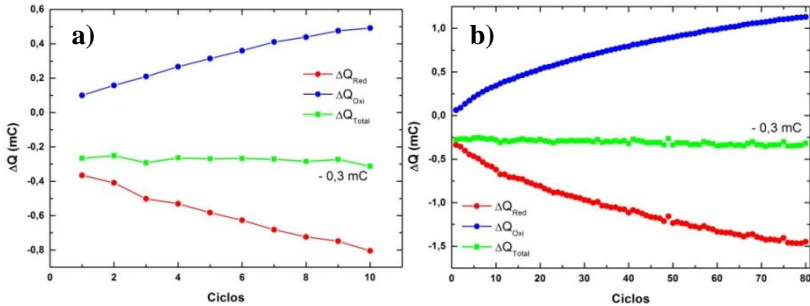


Figura 4.10 Cargas de redução ΔQ_{red} , de oxidação ΔQ_{oxi} e carga total ($\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$) por ciclo. **a)** Amostra de 10 ciclos. **b)** Amostra de 80 ciclos.

Como mencionado anteriormente, as cargas foram analisadas para cada ciclo individualmente. Contudo, a fim de utilizar a carga para determinar a espessura do filme (seção 2.2.2) é necessário conhecer a carga total envolvida no processo do crescimento do filme. Portanto, na Figura 4.11 são apresentadas as cargas integradas ao longo do processo de deposição em função do número de ciclos. A carga total envolvida no processo eletroquímico de deposição é a diferença dos módulos das cargas de redução e de oxidação. As cargas de redução e de oxidação são obtidas somando-se as cargas ΔQ_{red} e ΔQ_{oxi} ciclo após ciclo, respectivamente. Como pode ser observado no gráfico, as cargas de redução e de oxidação aumentam mais rapidamente do que a carga total que apresenta um comportamento linear com o número de ciclos (cargas em módulo).

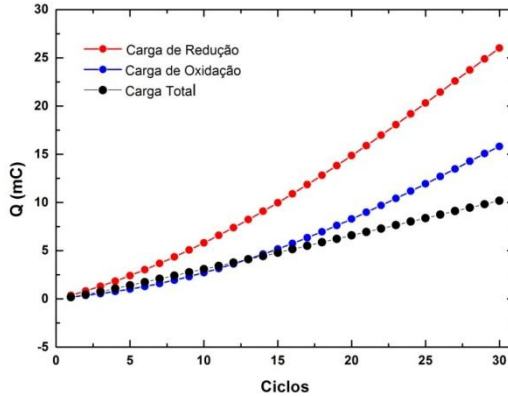


Figura 4.11 Comportamento das cargas de redução, oxidação e carga total (em módulo) ao longo do processo de eletrodeposição.

O comportamento das cargas de oxidação e de redução na Figura 4.11 pode ser ajustado por uma função do tipo lei de potência ($y = a + bx^c$). Os valores para o expoente “c” foram obtidos pelo ajuste dos dados das amostras de PB depositadas, como os representados na Figura 4.11 e na Figura 4.12 (para amostras de 30 ciclos em substrato de Au/Quartzo e 80 ciclos em Au/Si). O valor médio do expoente c para diferentes amostras obtido no caso da carga de redução foi de $1,41 \pm 0,02$ e para a carga de oxidação foi $1,61 \pm 0,02$. Esse valor de expoente para a carga reduzida é condizente com a referência [16] cujo valor apresentado foi $c = 1,35$.

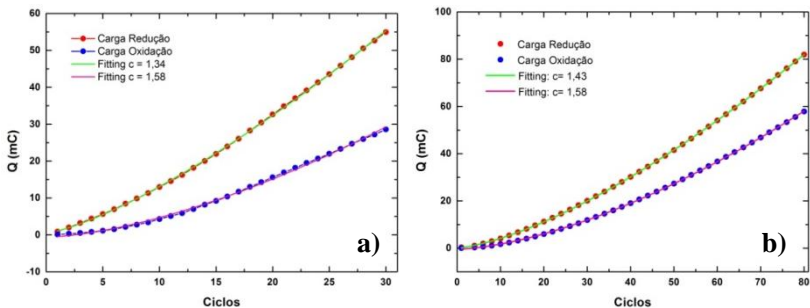


Figura 4.12 Cargas de redução e de oxidação em função do número de ciclos. **a)** Amostra de 30 ciclos sobre substrato de Au/Quartzo. **b)** Amostra de 80 ciclos sobre substrato de Au/Si.

Na Figura 4.13 são apresentados dados da carga total por unidade de área para diferentes amostras de PB sobre substratos de Au/Si, Au/Quartzo e Au/ITO. O comportamento linear em função do número de ciclos é igualmente observado.

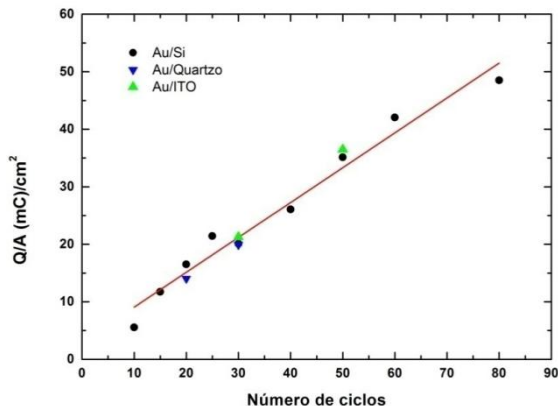


Figura 4.13 Carga total eletrodepositada por unidade de área em função do número de ciclos para amostras depositadas à 100mV/s.

No modelo de equações eletroquímicas proposto na referência [16] para explicar o crescimento dos filmes de PB na seção 2.1, considerando as reações propostas V e VI, as cargas de redução e de oxidação seriam de $-7e^-$ e $+4e^-$, respectivamente, ou seja, a relação entre elas para cada ciclo de deposição seria de 1,75. Na Figura 4.14 são apresentados valores para a razão entre ΔQ_{red} e ΔQ_{oxi} para amostras de PB depositadas em substrato Au/Si produzidas pela taxa de varredura de 100 mV/s e com diferentes números de ciclos. Observa-se que a razão entre as cargas de redução e de oxidação por ciclo fica abaixo de 1,75, tendendo para um valor próximo de 1,0. Através da figura também pode ser verificado que nos instantes iniciais de deposição a carga reduzida por ciclo é muito maior do que a oxidada, em concordância com a observação de que no início do processo a carga oxidada é relativamente pequena em relação à esperada (ver Figura 4.9 e 4.10).

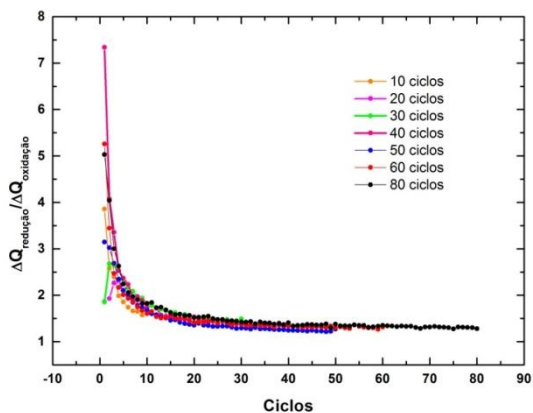


Figura 4.14 Razão entre as cargas de redução e de oxidação em cada ciclo para diferentes amostras de PB depositadas em Au/Si.

4.3.2. Microbalança de Cristal de Quartzo

Utilizando uma microbalança de cristal de quartzo foi possível monitorar a massa depositada no eletrodo de trabalho durante o processo de crescimento do filme. Na Figura 4.15 é apresentado o aumento linear para tempos superiores a 100 s da massa em função do tempo para uma amostra de 30 ciclos. A variação mais significativa ocorre durante a reação de redução, na qual a massa referente à formação do Branco da Prússia é depositada no eletrodo, correspondendo a uma massa de PW de 1015,71 g/mol. Quando a reação anódica acontece, como pode ser observado pelas oscilações na curva, uma pequena parte da massa depositada é retirada do eletrodo, referente à massa esperada para os quatro átomos de potássio de 156,4 g/mol, que difundem para a solução.

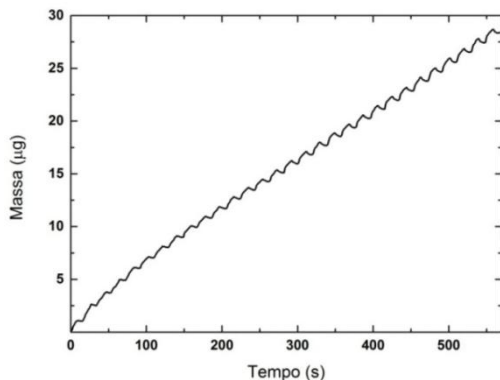


Figura 4.15 Comportamento da massa depositada em função do tempo durante a voltametria medida com a balança de quartzo.

A partir dos dados mostrados na Figura 4.15 pode-se calcular a variação da massa durante as reações de redução Δm_{red} e de oxidação Δm_{oxi} em cada ciclo de varredura. Na Figura 4.16.a é mostrada a variação de massa para as amostras de PB em Au/Quartzo depositadas por 20 e por 30 ciclos de varredura. Observa-se o aumento de Δm_{red} nos ciclos iniciais e a evolução para um valor de saturação. Para a massa Δm_{oxi} os valores iniciais são próximos de zero evoluindo para um valor de saturação.

Na Figura 4.16.b é mostrada a razão entre Δm_{red} e Δm_{oxi} , com valores iniciais muito grandes, indicando mais uma vez que no início do processo a etapa de oxidação é muito lenta (ver seção 4.3.1). Por outro lado, no regime de saturação a relação entre as massas é menor do que o valor esperado 6,49 para a razão entre a massa de PW (1015,71 g/mol) e a massa de quatro átomos de K (156,40 g/mol).

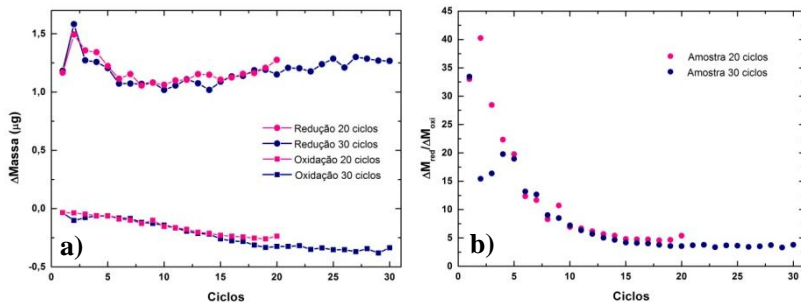


Figura 4.16 a) Variação da massa depositada por ciclo no eletrodo de trabalho durante os processos de redução e oxidação. b) Razão entre variação de massa Δm_{red} e Δm_{oxi} .

4.3.3. Espessura dos Depósitos

Na presente seção a espessura dos filmes é analisada em função do número de ciclos de varredura na produção dos mesmos. As espessuras das amostras foram obtidas através de diversos métodos: carga eletrodepositada, microbalança de quartzo, microscopia eletrônica e perfilometria.

Utilizando a técnica de perfilometria, foram comparadas as espessuras de filmes de PB depositados com diferentes parâmetros. A Figura 4.17 apresenta um gráfico da espessura dos filmes em função do número de ciclos para amostras depositadas à velocidade de varredura de 100 mV/s, onde é observado um comportamento aproximadamente linear. Ajustando os dados com uma reta, como mostrado na figura, obtém-se uma taxa de crescimento de 0,16 nm/s, o que corresponde à 3,0 nm/ciclo, aproximadamente.

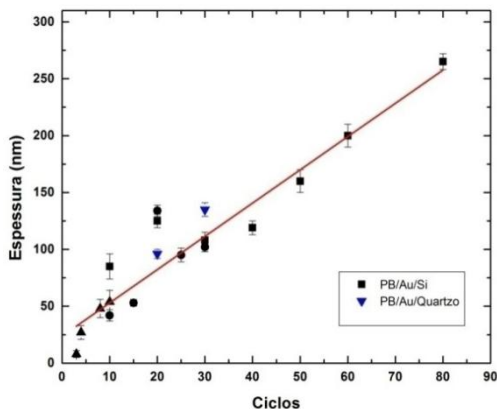


Figura 4.17 Espessuras dos depósitos medidas por perfilometria. Pontos na cor preta representam amostras de PB sobre o substrato Au/Si. Pontos em azul representam amostras de PB sobre o substrato da balança de quartzo.

Com o intuito de comprovar os resultados, algumas amostras foram quebradas e a secção transversal analisada por MEV para a medida de espessura. A Figura 4.18 apresenta uma imagem de MEV que permite medir diretamente a espessura e confrontar com os resultados de perfilometria. Para o filme de PB de 20 ciclos obtém-se uma espessura média de 124 nanômetros, como está identificado na figura, resultado que está de acordo com a medida de perfilometria.

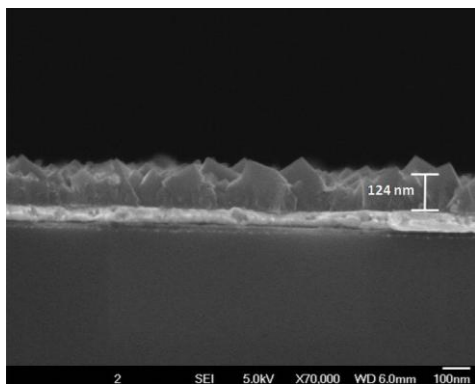


Figura 4.18 Imagem da secção transversal de uma amostra de PB depositada sobre o substrato Au/Si. A espessura do depósito é 124 nm.

No caso da microbalança de cristal de quartzo, através dos dados obtidos, foram determinadas as espessuras das amostras em função da massa depositada segundo a equação (XVII). Na Figura 4.19 seguem as espessuras em função do número de ciclos para o caso de duas amostras crescidas em substratos de Au/Quartzo, uma de 20 e a outra de 30 ciclos. Os valores de espessura apresentam uma dependência linear com o número de ciclos. Para facilitar a comparação, observam-se os dados da balança de quartzo juntamente com os de perfilometria e uma boa concordância entre as duas técnicas. As espessuras calculadas para as amostras de 20 e 30 ciclos são 87 e 121 nm, respectivamente. Esse resultado leva a uma taxa de crescimento de 0,19 nm/s, ou seja, aproximadamente 3,6 nm por ciclo de deposição (para o caso da velocidade de varredura igual à 100 mV/s).

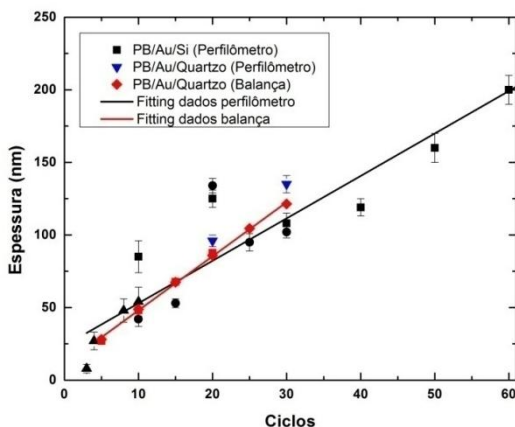


Figura 4.19 a) Espessuras calculadas utilizando a Eq. XVII e dados de massa obtidos com a microbalança de cristal de quartzo para amostras de 20 e 30 ciclos, juntamente com resultados de perfilometria.

Para o caso da espessura nominal (calculada através dos valores de carga eletrodepositada utilizando a equação VIII), na análise da evolução do crescimento do filme é necessário considerar apenas a formação do PW – já que a conversão para o PB não altera significativamente o parâmetro de rede da estrutura e apenas os átomos intersticiais são expulsos – sendo assim, são utilizados apenas os valores da carga de redução. Na Figura 4.20 é apresentada a espessura nominal

em função do número de ciclos para uma amostra de PB de 80 ciclos, quando calculada através da carga de redução Q_{Red} .

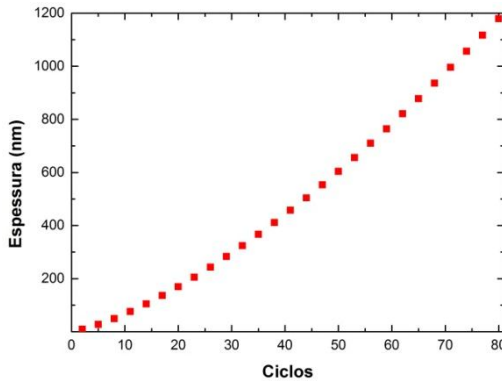


Figura 4.20 Espessura nominal calculada através da carga eletrodepositada para uma amostra de 80 ciclos depositada em substrato de Au/Si.

Como pode ser observado na Figura 4.20 o valor de espessura para a amostra de 80 ciclos é aproximadamente 1200 nm. Valor esse que difere bastante do encontrado através da técnica de perfilometria para essa amostra (~265 nm). Para facilitar a comparação, na Tabela 4-1 seguem valores de espessuras de outras amostras calculados pelos diferentes métodos utilizados nesse trabalho. A divergência dos valores encontrados cresce com o número de ciclos (caso bastante claro na amostra de 80 ciclos) e isso é facilmente verificado pelo crescimento exponencial mostrado na Figura 4.20.

Tabela 4-1 Comparação dos valores de espessura obtidos por diferentes técnicas

Amostra	H perfilômetro (nm)	H balança (nm)	H nominal (nm)
10 ciclos	53	49	39
20 ciclos	96	87	83
30 ciclos	135	121	202

A diferença entre os valores de espessura nominal encontrados e os esperados poderia ser explicada em termos da carga que está sendo utilizada para o cálculo; por exemplo, considerando agora que as reações que contribuem efetivamente para a formação dos depósitos

acontecem somente por volta dos potenciais cujos picos catódico e anódico aparecem (nesse caso considerando a carga total $Q_{\text{Red}} + Q_{\text{Oxi}}$), o restante da curva voltamétrica deveria ser descartado no cálculo. Na Figura 4.21 é apresentada a curva de corrente versus tempo correspondente ao 30º ciclo de deposição de PB em Au/Quartzo que ilustra a situação mencionada acima. Na cor preta é representada a curva completa utilizada para calcular a espessura nominal (H carga total) enquanto que em vermelho está representada a parte da curva (picos) utilizada para o cálculo da espessura (H carga dos picos).

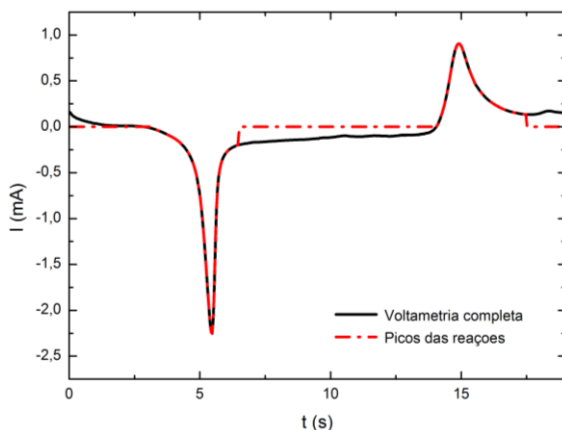


Figura 4.21 Curva de corrente versus tempo do 30º ciclo de deposição de PB em Au/Quartzo. Em preto é representada a curva completa enquanto que em vermelho é a parte da curva correspondente aos picos.

Essa alternativa de cálculo (utilizando a carga total apenas referente aos picos da curva) foi então empregada para amostras depositadas sobre substratos Au/Quartzo de 20 e 30 ciclos e sobre substratos de Au/Si de 30 e 80 ciclos. Essa consideração parece bastante coerente, pois fica claro pela diferença entre as curvas preta e vermelha que a carga descontada corresponderia à queda ôhmica que apresenta um comportamento linear com o tempo/potencial elétrico. Na Tabela 4-2 constata-se que os valores para a espessura nominal obtidos com a carga dos picos, tanto para as amostras sobre substratos de Au/Quartzo quanto para as sobre Au/Si não concordam com as espessuras medidas utilizando as outras técnicas, já que os valores de espessura ficaram bastante abaixo dos esperados. Sendo assim, o método sugerido também

não se mostrou efetivo para a determinação da espessura nominal dos depósitos.

Tabela 4-2 Comparação das espessuras nominais obtidas através de cálculos utilizando as cargas totais depositadas ou as cargas correspondentes aos picos das curvas voltamétricas.

Amostra	Substrato	H esperada	H carga total	H carga picos
20 ciclos	Au/Quartzo	~90 nm	107 nm	43 nm
30 ciclos	Au/Quartzo	~125 nm	144 nm	55 nm
30 ciclos	Au/Si	~125 nm	143 nm	38 nm
80 ciclos	Au/Si	~265 nm	350 nm	68 nm

Diante do fato de que os resultados obtidos com os cálculos da espessura nominal usando as cargas envolvidas em cada ciclo no processo de síntese não concordam com os esperados para o modelo proposto através das reações (V) e (VI) e que tanto as relações de massa quanto as de carga envolvidas nos processos de redução e de oxidação não se aproximam das esperadas, torna-se necessária uma interpretação diferente dos dados apresentados até o presente momento, conforme será descrito na próxima seção.

4.3.4. Discussão sobre as Reações Eletroquímicas

Até esse ponto do trabalho foi assumido que a formação dos depósitos de PB por varredura cíclica de potencial ocorre através do conjunto de reações de oxirredução $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{K}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{K}$ para a formação do PW e na conversão para o PB, respectivamente, propostas na referência 16. Porém, foi constatado que a relação entre as cargas envolvidas nos processos de redução e de oxidação para cada ciclo não concorda com a esperada para as reações acima. Outra divergência foi o fato do valor da carga total por ciclo, isso é $\Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi}$, ser uma constante (ver Figuras 4.9 e 4.10), já que o crescimento correspondente às reações sugeridas levariam os valores de ΔQ_{Total} a um crescimento linear em função do ciclo de deposição.

No entanto, para o tratamento mais completo do processo de eletrodeposição é necessário considerar a existência de uma segunda reação no ciclo catódico, que é a redução eletroquímica do PB

(depositado nos ciclos anteriores) para o PW dada pela reação $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{K} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Desta forma a totalidade da carga que atravessa a célula eletroquímica não contribui efetivamente para o crescimento do filme, sendo que parte dessa carga atua somente em reações de oxirredução reversíveis. Isso indica que a carga de redução se divide em dois termos, um para a deposição de novas camadas de PW e outro para a redução do PB formado previamente nos ciclos anteriores. A Figura 4.22 ilustra um voltamograma indicando qualitativamente as possíveis contribuições para a carga total de cada processo, citados acima.

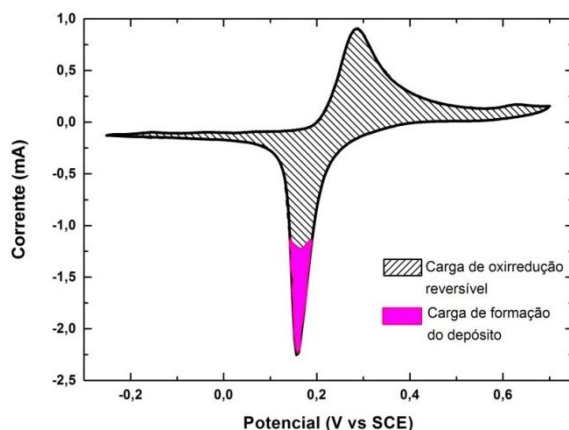


Figura 4.22 Curva de corrente vs tempo para o 30º ciclo de deposição de PB sobre Au/Quartzo, ilustrando a carga referente aos processos de oxirredução reversível (área hachurada) e à deposição de PW no eletrodo de trabalho (área cor de rosa).

A carga elétrica envolvida em cada ciclo de redução pode ser descrita pela equação abaixo

$$\Delta Q_{red} = A + B(n - 1), \quad (\text{Eq. XVIII})$$

onde A é a carga que participa da formação de novas camadas de PW, e que independe do número de ciclos, isto é, a quantidade de material depositado por ciclo é constante. B é a carga por ciclo referente às reações de oxirredução reversíveis entre PB e PW. Nesse caso n é o

número de ciclos de deposição que participa das reações reversíveis de oxirredução.

Já na parte anódica do ciclo, as camadas depositadas são oxidadas, e a carga elétrica envolvida em cada ciclo de oxidação é dada pela equação abaixo

$$\Delta Q_{oxi} = Bn. \quad (\text{Eq. XIX})$$

A razão e as somas entre as cargas de redução e de oxidação são mostradas nas equações abaixo

$$\frac{Q_{red}}{\Delta Q_{oxi}} = \frac{A + B(n - 1)}{Bn}, \quad (\text{Eq. XX})$$

e

$$\begin{aligned} \Delta Q_{total} &= \Delta Q_{red} + \Delta Q_{oxi} \\ \Delta Q_{total} &= - [A + B(n - 1)] + Bn, \end{aligned} \quad (\text{Eq. XXI})$$

o que resulta (em módulo) em

$$\Delta Q_{total} = |A| - |B|. \quad (\text{Eq. XXII})$$

É importante entender que o processo de oxirredução reversível ocorre em uma quantidade limitada de camadas de PB e PW, sendo o limite dado pela difusão dos íons de potássio na matriz do filme fino. Isto indica que nos momentos iniciais de crescimento, todas as camadas depositadas participam do processo redox, fazendo com que a carga por ciclo aumente com o número de ciclos, que ocorre pelo aumento da quantidade de camadas. A partir de certa espessura (ou número de ciclos) a quantidade de camadas que participa das reações redox reversíveis passa a ser constante (camadas iniciais não contribuem mais) e a carga elétrica por ciclo entra no regime de saturação (ver Figuras 4.9 e 4.10), de modo que a variável ‘n’ utilizada nas equações XVIII a XXII

deve descrever também a quantidade de ciclos necessários para formar a camada limite que participa das reações reversíveis.

Através das equações descritas acima e dos dados experimentais é possível fazer um modelamento da formação dos filmes de PB e encontrar os valores para os parâmetros A e B das equações apresentadas. A variável 'n' é o número de ciclos (camadas) envolvidos no processo de oxirredução reversível e é descrita por uma função de Boltzmann, como mostrada abaixo

$$n = n_0 \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{(n' - n_0)}{\Delta}}} \right), \quad (\text{Eq. XXIII})$$

onde n' é o número de ciclos de deposição utilizado e n_0 indica o número de ciclos necessários para formar a camada que satura o processo de oxirredução (regime de saturação), Δ é a largura da transição em número de ciclos ($\Delta = 6,2$). A Figura 4.23 mostra os dados experimentais já apresentados na Figura 4.9 e o ajuste com as equações acima. Os valores dos parâmetros encontrados foram $A = 0,438\text{mC}$, $B=0,0847\text{ mC}$ e $n_0 = 10$.

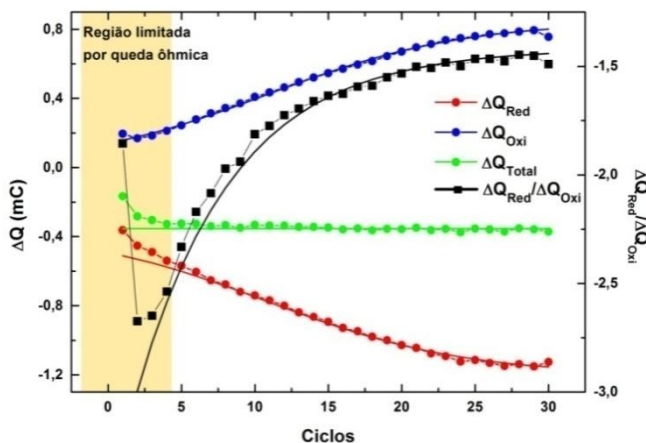


Figura 4.23 No eixo da esquerda: Ajuste dos dados experimentais das carga de oxidação de redução e a total por ciclo. Eixo da direita: Razão entre as cargas ΔQ_{red} e ΔQ_{oxi} .

Observa-se na figura uma região destacada, onde o ajuste não coincide com a curva experimental. Essa é uma região limitada por queda ôhmica, isso porque nos instantes iniciais da eletrodeposição essa carga ôhmica tem uma contribuição muito mais significativa do que no decorrer do processo, já que nos primeiros ciclos a carga depositada é muito pequena e vai aumentando em função do tempo. A contribuição da carga ôhmica já foi mencionada nesse trabalho (ver Figura 4.21) e deve ser descontada dos valores de carga obtidos e nos cálculos da espessura.

Corrigindo a queda ôhmica (encontrada pela diferença de carga entre a curva do ajuste e o valor no primeiro ciclo da carga total) no valor de A , encontra-se que a quantidade de carga elétrica envolvida na deposição de PB em cada ciclo é $0,255\text{mC}$, que equivale a uma taxa de crescimento de $3,6\text{ nm/ciclo}$, valor coerente com o encontrado nas medidas experimentais da balança de quartzo. O valor de n_0 igual a 10 indica que apenas as camadas formadas nos últimos 10 ciclos contribuem para as reações redox reversíveis, o que significa uma camada de aproximadamente 36 nm . O modelamento destes dados permite corrigir os problemas induzidos pela análise simplificada de apenas uma reação de redução para a parte catódica e ainda permite a extração de parâmetros importantes como o A e o n_0 .

4.4. ANÁLISE COMPOSICIONAL

Com o objetivo de investigar a composição dos filmes depositados foram realizadas caracterizações utilizando a técnica de EDS. Essas análises mostraram que os elementos Fe, N, C e K estão presentes nas amostras.

A presença de átomos de K nos depósitos não era esperada. Por essa razão, atenção especial foi despendida à quantificação desse elemento em relação à quantidade de átomos de Fe presente nas amostras. Na Figura 4.24 é apresentada como exemplo uma medida de EDS de um depósito de PB.

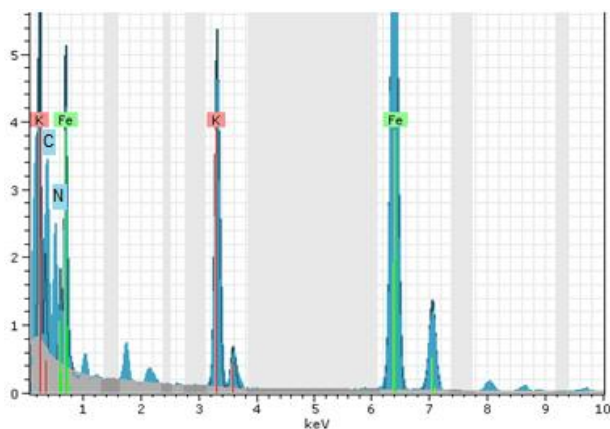


Figura 4.24 Análise de EDS de uma amostra de PB sobre Au/Si produzida com 30 ciclos e 100mV/s, com a identificação dos picos das energias referentes aos elementos C, N, Fe e K.

Os resultados da quantificação dos elementos Fe e K em porcentagem atômica para o caso de quatro amostras (uma delas referente ao gráfico acima) são apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 Quantificação dos átomos de K e Fe presente nos depósitos de PB.

Amostra	Parâmetros	Fe (% atômica)	K (% atômica)
PB (2507v02)	30 ciclos; 100 mV/s	69	31
PB (1511v01)	15 ciclos; 100 mV/s	79	21
PB (1403v05)	30 ciclos; 100 mV/s	72	28
PB (1403v04)	20 ciclos; 100 mV/s	73	27

Essas análises mostram que a relação entre átomos de Fe:K é de aproximadamente 3:1 ou mais. Uma quantidade pequena de átomos de K seria aceitável visto que a eficiência da oxidação do PW pode não ser de 100% (restariam átomos de K do depósito), ou mesmo devido à possibilidade de átomos de K se acumularem na superfície do depósito e nos contornos de grãos. Porém, devido à quantidade de K presente nas amostras ser elevada – resultado não esperado, já que acreditávamos estar depositando a forma insolúvel do PB, isto é, livre de K – decidimos investigar um pouco mais a composição dos filmes.

Algumas variações na produção das amostras foram testadas, com o intuito de observar uma possível alteração na quantidade de átomos de K presente nos depósitos. Normalmente utilizamos 100 mV/s como velocidade de varredura do ciclo; entretanto, por acreditar que o tempo para a retirada dos átomos de K da estrutura não estava sendo suficiente, diminuimos a velocidade de varredura – produzindo amostras de 10 e 15 ciclos com diferentes velocidade de varredura: 100, 75 e 50 mV/s, a fim de compará-las. Também foi utilizada como alternativa a produção do depósito com diferentes velocidades de varredura para a parte catódica da voltametria (formação do PW) e para a parte anódica (formação do PB). A parte catódica foi varrida à 5 mV/s enquanto que a parte anódica à 2 mV/s. A Tabela 4-4 apresenta de forma resumida as análises de EDS realizadas para essas amostras.

Tabela 4-4 Comparação da quantidade de K presente nas amostras depositadas.

Amostra	Parâmetros	Fe (% atômica)	K (% atômica)
PB (1511v02)	15 ciclos; 75 mV/s	75	25
PB (1511v04)	15 ciclos; 50 mV/s	76	24
PB (1411v05)	1 ciclo; 5 mV/s	75	25
PB (1411v07)	Catódico: 5 mV/s; Anódico: 2 mV/s	70	30

Como pode ser observado na Tabela 4-4, o percentual de átomos de K nas amostras não sofreu alterações significativas quando comparados com os resultados da Tabela 4-3. Uma amostra foi medida no INL (*Iberian International Nanotechnology Laboratory*) em Portugal, utilizando um TEM (200 kV – FEI Titan) possibilitou o mapeamento dos elementos Fe e K da amostra, e resultados da quantificação dos elementos semelhantes às das Tabelas 4-3 e 4-4. Para

a magnificação utilizada, os elementos estão homogeneamente distribuídos na camada de PB, conforme mostrado na Figura 4.25

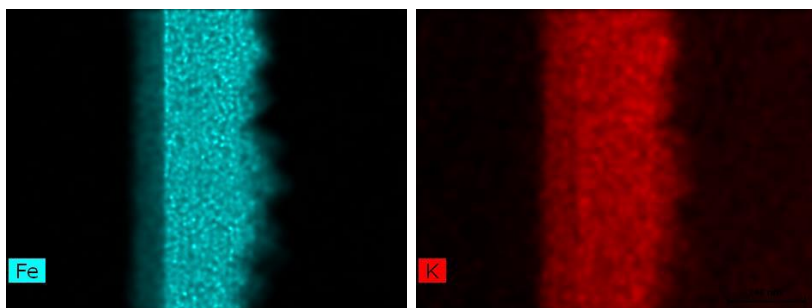


Figura 4.25. EDS do filme de PB realizado no TEM. A presença de átomos de Fe está representada na cor azul e a de K na cor vermelha.

Através das análises descritas, pode-se afirmar que a presença de átomos de K nos filmes depositados por meio de varredura cíclica de potencial é indiscutível. A presença desse percentual de K poderia ser explicada pela densidade elevada de vacâncias do grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na estrutura do PB, de modo que esses átomos ocupariam essas vacâncias [33].

4.5. CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

A investigação das transições óticas de materiais é frequentemente realizada através da determinação do coeficiente de absorção que, como já mencionado na seção 2.3, pode ser obtido através de medidas de transmitância ou de reflectância. Os espectros de absorção das amostras de PB depositadas sobre substratos de Au/Si – cuja análise não poderá ser feita em termos de transmitância por se tratar de um substrato opaco – serão obtidos por medidas de reflectância, mas primeiramente algumas considerações são necessárias. Para um filme depositado sobre um substrato infinito, a reflectância (R) é expressa por:

$$R = \frac{r_1^2 e^{ad} + r_2^2 e^{-ad} + 2r_1 r_2 \cos\left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda}\right)}{e^{ad} + r_1^2 r_2^2 e^{-ad} + 2r_1 r_2 \cos\left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda}\right)}, \quad (\text{Eq. XXIV})$$

onde $r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ e $r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$ são, respectivamente, os coeficientes de reflexão nas interfaces PB/ar e PB/Au e n_0 , n_1 e n_2 os índices de refração do ar, do material e do substrato.

Na Figura 4.26 pode-se observar a reflectância para um depósito de PB com 30 ciclos e do substrato de Au/Si. O espectro de reflectância do substrato (curva apresentada em preto) mostra uma diminuição do sinal em aproximadamente 1100 nm, que se deve à absorção da radiação pelo Silício ($E_g=1,1$ eV), mantendo-se constante até 650 nm onde ocorre uma absorção abrupta, correspondente à frequência de plasma do Au [29]. Para a amostra de PB sobre este substrato (curva apresentada em azul) a reflectância em todo o espectro analisado é menos intensa do que para o substrato sozinho. Para $\lambda < 1000$ nm começa a ocorrer absorção devido ao filme de PB, responsável pela absorção nos valores de λ em torno de 300 e 700 nm. Está descrito na literatura que esses picos de absorção em torno de 300 e 680 nm correspondem às transições eletrônicas de $\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ e de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, respectivamente [14, 34].

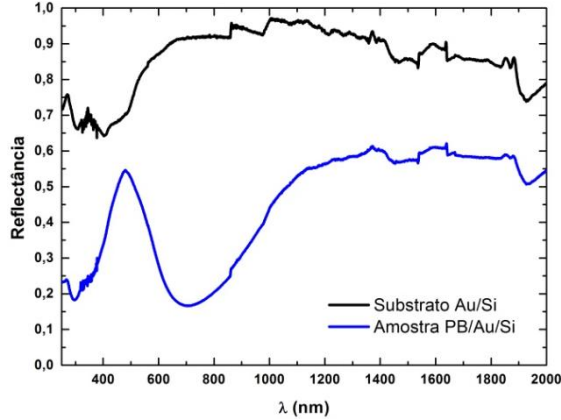


Figura 4.26 Medidas de refletância para substrato Au/Si e para filme de PB

Retornando à equação (XXIV), o termo ‘ $\cos\left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda}\right)$ ’, levaria R a ter um comportamento oscilatório em função de λ e que dependeria da espessura do filme d . Ou seja, a partir desta equação seriam esperadas oscilações nos espectros de reflectância. A ausência desse comportamento oscilatório nas medidas indica que a reflectância na interface ar/PB é muito baixa – significando que r_1 deve ter um valor próximo de zero. Levando em conta dados experimentais encontrados na literatura para o índice de refração do PB [35] e do Au [36], o valor de 0,028 foi calculado para r_1 em λ igual a 600 nm. Este valor de r_1 é aproximadamente 3 vezes menor do que o mínimo da reflectância do PB apresentada na Figura 4.26.

Considerando então que $r_1=0$ na equação (XXIV), a reflectância para os filmes de PB pode ser expressa por:

$$R = r_2^2 e^{-2\alpha d} . \quad (\text{Eq. XXV})$$

Assume-se que o coeficiente r_2 é igual ao coeficiente de reflexão da interface ar/substrato. Sendo assim, o termo ‘ r_2^2 ’ é a reflectância do próprio substrato (R_{sub}), que pode ser facilmente medida e já foi mostrada na Figura 4.26. Em termos de coeficiente de absorção, a equação (XXV) torna-se

$$\alpha = \frac{\ln R_{\text{sub}}(\lambda) - \ln R(\lambda)}{2d} . \quad (\text{Eq. XXVI})$$

Na Figura 4.27 é apresentado o espectro de α calculado a partir da equação XXVI para um filme de PB sobre Au/Si. Esse espectro de α , apresenta picos por volta dos valores de energia de 1,8 e de 4,3 eV, aproximadamente.

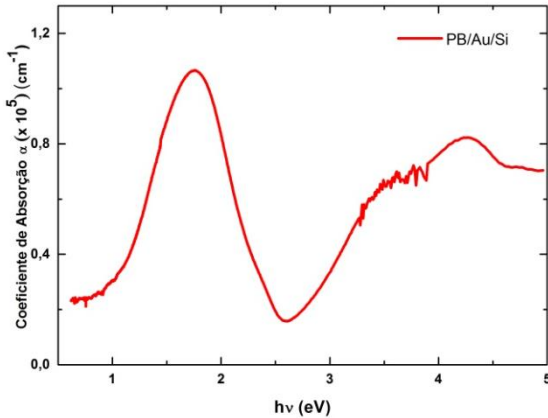


Figura 4.27 Espectros de α para amostras em substratos Au/Si calculados através da equação XXVI.

Para estimar os valores em energia ($h\nu$) das transições eletrônicas que ocorrem no PB foi empregado o método de Tauc, lembrando que a relação para o cálculo de um material de gap direto é: $\alpha h\nu = A(h\nu - E)^{1/2}$. Na Figura 4.28 é mostrado um exemplo do gráfico de Tauc para a amostra de 30 ciclos cuja medida de reflectância foi apresentada na Figura 4.26. A extrapolação das regiões lineares (como indicado pela linha preta) resulta nos valores de energia em que ocorrem as transições eletrônicas no material. No exemplo, essas transições encontram-se em 1,27 e 3,33 eV.

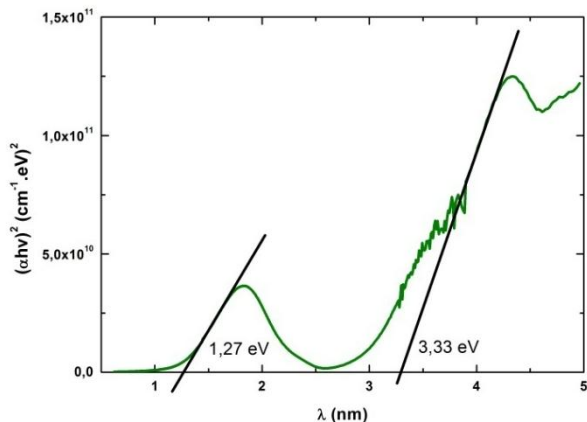


Figura 4.28 Plot de αhc para a amostra de PB sobre Au/Si de 30 ciclos.

Os valores das transições óticas para amostras depositadas com diferentes números de ciclos de varredura e em diferentes substratos são apresentados na Figura 4.29.a. Na Figura 4.29.b são apresentados esses valores para amostras de 10 e 15 ciclos depositadas com diferentes velocidades de varredura. Apesar da mudança nos parâmetros de deposição – números de ciclos e velocidade de varredura – não há diferenças significativas nos valores das energias de gap. Além disso, os valores são próximos dos encontrados por cálculos preliminares de DFT realizados pelo grupo de pesquisa do LFFS.

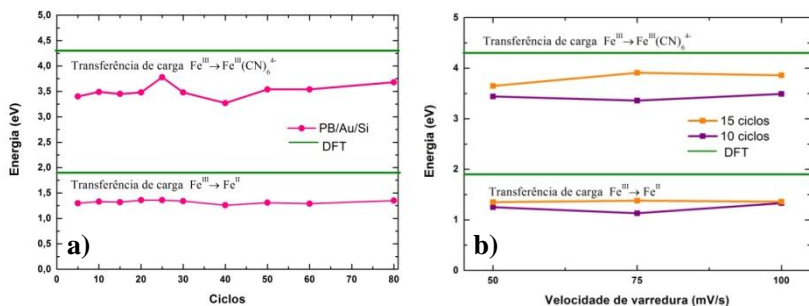


Figura 4.29 Valores de energia em eV de transições eletrônicas que ocorrem no PB em função do número de **a)** ciclos de eletrodeposição e **b)** velocidade de varredura.

Na Figura 4.30 são apresentados os resultados obtidos com cálculos de DFT realizados no LFFS para possibilitar uma melhor compreensão dos dados de medidas óticas. No quadro da esquerda está representado o diagrama de bandas e no da direita o de densidade de estados. No diagrama de bandas observa-se que no ponto Γ o máximo da banda de valência não coincide com o mínimo da banda de condução, o que indica que o PB é um semiconductor de *gap* indireto. Contudo, essa informação não compromete as estimativas realizadas através do método de Tauc direto, já que as bandas nesse composto são planas, apresentando alta massa efetiva, indicando que a diferença entre o *gap* direto e indireto é menor que 0,2 eV. No diagrama de densidade de estados são apresentados os valores de energia para as transições eletrônicas possíveis. Utilizando os dados teóricos, foram identificadas que as transições encontradas experimentalmente ocorrem entre orbitais Fe^{III} e Fe^{II} e entre Fe^{III} e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, apresentadas na Figura 4.30 com os números 2 (1,92 eV) e 5 (4,40 eV), respectivamente.

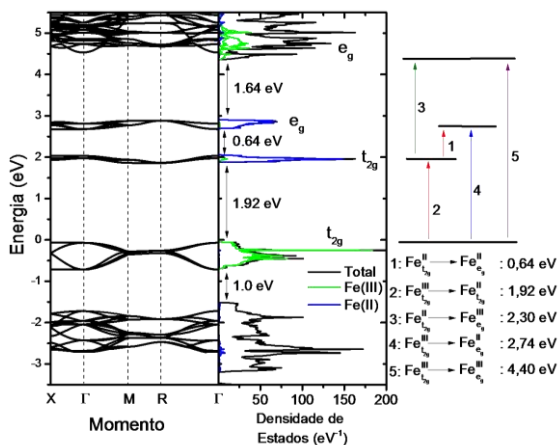


Figura 4.30 Diagrama de bandas e de densidade de estados para o PB obtidos com cálculos de DFT.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de Azul da Prússia através da técnica eletroquímica de varredura cíclica de potencial sobre substratos de Au/Si, Au/Quartzo e Au/ITO com diferentes números de ciclos e velocidade de varredura. Os depósitos apresentaram morfologia piramidal para o caso do substrato Au/Si com crescimento preferencial na direção [111]. Para os filmes depositados sobre Au/Quartzo os grãos formados foram cúbicos, com direção de crescimento [100].

As reações eletroquímicas de formação do PB foram investigadas através das cargas eletrodepositadas e com o auxílio de uma microbalança de quartzo, permitindo constatar que a formação do PB pela técnica utilizada no presente trabalho não consiste apenas em uma reação de redução para a formação do PW seguida da sua oxidação para o PB, mas sim em reações de oxirredução reversíveis que ocorrem paralelamente com a formação do filme sobre o substrato. Dessa maneira, foi feito um modelamento dos dados experimentais e obtidas as frações de carga despendidas na formação do depósito e nas reações de oxirredução reversíveis. Após essas considerações foi encontrado o valor da taxa de crescimento para o PB de 3,6 nm/ciclo produzido com velocidade de varredura de 100mV/s. Esse valor está em concordância com os demais métodos utilizados na determinação de espessura (perfilômetro e balança de quartzo).

A caracterização ótica de amostras de PB sobre substratos de Au/Si foi realizada por meio de medidas de reflectância, através das quais foi possível identificar que o PB apresenta absorções em aproximadamente 300 e 700 nm, que correspondem às energias de *gap* ótico (de Tauc) em 1,3 e 3,5 eV em média. As energias de *gap* não sofreram mudanças significativas em função dos parâmetros de deposição dos filmes, como velocidade de varredura e espessura do filme. As transições óticas do PB também foram identificadas por cálculos de DFT e estão de acordo com as observadas experimentalmente. Além disso, foi determinado pelos cálculos teóricos através do diagrama de bandas, que o PB é um semicondutor de *gap* indireto.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Tokoro and S. Ohkoshi, "Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 6825-6833, 2011.
- [2] J. Agrisuelas, P. R. Bueno, F. F. Ferreira, C. Gabrielli, J. J. Garcia-Jareno, D. Gimenez-Romero, *et al.*, "Electronic Perspective on the Electrochemistry of Prussian Blue Films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, pp. P74-P80, 2009.
- [3] K. H. Heckner and A. Kraft, "Similarities between electrochromic windows and thin film batteries," *Solid State Ionics*, vol. 152, pp. 899-905, Dec 2002.
- [4] Y. Zhang, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Hydrogen peroxide sensor based on Prussian blue electrodeposited on (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane polymer-modified gold electrode," *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 34, pp. 215-221, Feb 2011.
- [5] F. B. Borges, "Fenômenos Elétricos e Ópticos em Prussiatos," *Dissertação, Itajuba*, 2009.
- [6] R. M. Reis, "Filmes de Azul da Prússia sobre ITO: estudos de pós tratamento e estabilidade frente diferentes pHs e diferentes compostos fostatados " *Dissertação, Instituto de Química de São Carlos*, 2008.
- [7] A. A. Karyakin, "Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications," *Electroanalysis*, vol. 13, pp. 813-819, Jul 2001.
- [8] J. F. M. Keggin, F. D. , "Structure and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds," *Nature*, vol. 137, pp. 577-578, 1936.
- [9] P. F. F. Herren, A. Ludi, and W. Hälg, "Neutron Diffraction Study of Prussian Blue. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order " *Inorganic Chemistry*, vol. 19, pp. 956-959, 1980.
- [10] D. S. Middlemiss and C. C. Wilson, "Ferromagnetism and spin transitions in prussian blue: A solid-state hybrid functional study," *Physical Review B*, vol. 77, Apr 2008.
- [11] V. D. Neff, "Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin-Films of Prussian Blue," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, pp. 886-887, 1978.

- [12] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, and S. Toshima, "Prussian-Blue-Modified Electrodes - an Application for a Stable Electrochromic Display Device," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 804-805, 1982.
- [13] K. Itaya, H. Akahoshi, and S. Toshima, "Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes - an Electrochemical Preparation Method," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 1498-1500, 1982.
- [14] M. B. Robin, "Color and Electronic Configurations of Prussian Blue," *Inorganic Chemistry*, vol. 1, pp. 337-&, 1962.
- [15] C. A. Lundgren and R. W. Murray, "Observations on the Composition of Prussian Blue Films and Their Electrochemistry," *Inorganic Chemistry*, vol. 27, pp. 933-939, Mar 9 1988.
- [16] M. F. Alamini, R. C. da Silva, V. C. Zoldan, E. A. Isoppo, U. P. Rodrigues, F. D. A. A. Reis, *et al.*, "Normal versus anomalous roughening in electrodeposited Prussian Blue layers," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 1455-1458, Dec 2011.
- [17] A. A. M. Pasa, M. L. , "Electrodeposition," *Encyclopedia of Chemical Processing*, 2006.
- [18] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press Inc., 2008.
- [19] J. I. Cisneros, *Ondas Eletromagnéticas Fundamentos e Aplicações*. Campinas: Unicamp, 2001.
- [20] V. M. Garcia, M. T. S. Nair, P. K. Nair, and R. A. Zingaro, "Chemical deposition of bismuth selenide thin films using N,N-dimethylselenourea," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 12, pp. 645-653, May 1997.
- [21] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. K. Nair, "Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics," *Applied Surface Science*, vol. 150, pp. 143-151, Aug 1999.
- [22] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [23] J. Tauc, Grigorov.R, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Physica Status Solidi*, vol. 15, pp. 627-&, 1966.
- [24] "Quartz Crystal Microbalance," ed. California, USA.: Stanford Research Systems, Inc, 2004, p. 33.

- [25] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* New York: Dover Publications, Inc., 1991.
- [26] A. M. Maliska, "Microscopia eletrônica de varredura e microanálise," *Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis*.
- [27] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro John Wiley & Sons, Inc, 1978.
- [28] M. A. Tumerelo, "Bi₂Se₃: Eletrodeposição de Filmes Finos e Cálculos Ab Initio de Defeitos Pontuais", Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- [29] O. Stenzel, *The Physics of Thin Films Optical Spectra*. Berlin: Springer, 2005.
- [30] R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, "Iron Hexacyanoferrate Films - Spectroelectrochemical Distinction and Electrodeposition Sequence of Soluble (K⁺-Containing) and Insoluble (K⁺-Free) Prussian Blue, and Composition Changes in Polyelectrochromic Switching," *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp. 2059-2061, 1984.
- [31] Q. Pan, K. Huang, S. Ni, F. Yang, and D. He, "Synthesis of two-dimensional micron-size single-crystalline Prussian blue nanosheets by hydrothermal methods assisted by glucose," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 388-392, 2/4/ 2009.
- [32] J. Zhai, Y. Zhai, L. Wang, and S. Dong, "Rapid Synthesis of Polyethylenimine-Protected Prussian Blue Nanocubes through a Thermal Process," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 7071-7073, 2008/08/01 2008.
- [33] P. R. Bueno, F. F. Ferreira, D. Gimenez-Romero, G. O. Setti, R. C. Faria, C. Gabrielli, *et al.*, "Synchrotron structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates containing K(+): A revisited analysis of electrochemical redox," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 13264-13271, Aug 28 2008.
- [34] Braterma, P., "Charge Transfer Phenomena in Some Inorganic Complexes .3. Ultraviolet Spectra of Transition-Metal Derivatives of Iron Group Cyanide Complex Anions," *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical*, pp. 1471-&, 1966.

- [35] H. Arwin, D. E. Aspnes, R. Bjorklund, and I. Lundstrom, "Dielectric Function of Thin Polypyrrole and Prussian Blue Films by Spectroscopic Ellipsometry," *Synthetic Metals*, vol. 6, pp. 309-316, 1983.
- [36] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271-5283, Aug 1 1998.