

Eduardo de Almeida Isoppo

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE AZUL
DA PRÚSSIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE
TRANSMISSÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Florianópolis
2015

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

Isoppo, Eduardo de Almeida
Caracterização Estrutural de Filmes Finos de Azul da
Prússia por Microscopia Eletrônica de Transmissão /
Eduardo
de Almeida Isoppo ; orientador, André Avelino Pasa -
Florianópolis, SC, 2015.
136 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Azul da Prússia. 3. Eletrodeposição. 4.
Microscopia Eletrônica de Transmissão. 5. Difração de
Elétrons. I. Pasa, André Avelino. II. Universidade
Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física.
III.
Título.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE AZUL DA PRÚSSIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Eduardo de Almeida Isoppo

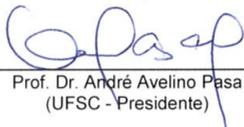
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



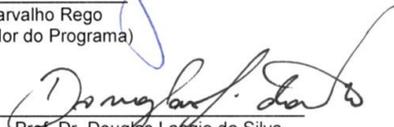
Prof. Dr. André Avelino Pasa
(UFSC - orientador)



Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



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



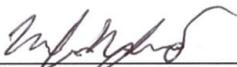
Prof. Dr. Douglas Langie da Silva
(membro titular) - UFPel/DF



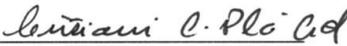
Dr. Jefferson Bettini
(membro externo) - CNPEM)



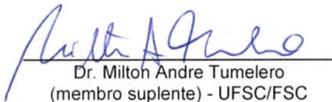
Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Maximiliano Luis Munford
(membro externo) - UFV/DF



Drª Cristiani Campos Plá Cid
(membro titular) - UFSC/FSC



Dr. Milton Andre Tumelero
(membro suplente) - UFSC/FSC



Drª. Silvia Pelegrini
(membro suplente) - UFSC/FSC

Este trabalho é dedicado a todos
aqueles que buscam e produzem
conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todos aqueles que estiveram ao meu lado, e me deram o suporte necessário para seguir sempre em frente, não só durante o período do desenvolvimento deste trabalho mas de toda a minha vida acadêmica. Em especial agradeço;

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Avelino Pasa, por quem tenho imensa admiração profissional e pessoal, por todo o seu apoio, compreensão e confiança depositada em mim.

Aos meus queridos pais, Angelina e Ézio, que sempre estiveram presentes, por todo o amor que me deram, e que me mostraram através de seus próprios exemplos e palavras, os valores de bondade, respeito e coragem que sempre carregarei comigo.

À minha amada esposa Bianca, por todo amor, carinho e cumplicidade, e por deixar minha vida mais completa e interessante.

Aos meus colegas do LCME, por todo apoio e incentivo.

Aos colegas do LFFS, pelo apoio e companheirismo.

Ao meu supervisor durante o estágio sanduíche na Universidade da Virgínia, Prof. James Howe, que compartilhou parte de seu conhecimento comigo e a meus colegas de lá, Proloy Nandi e Matt Schneider pela amizade.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal desde a época de calouro em física.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física pelo ótimo serviço prestado.

À Capes pelo suporte financeiro durante o estágio sanduíche.

RESUMO

O presente trabalho se concentra no uso de diferentes técnicas associadas a microscopia eletrônica e a difração de elétrons na caracterização morfológica e estrutural de filmes finos de Azul de Prússia (PB) eletrodepositados por voltametria cíclica sobre superfícies de ouro (Au), silício (100) e silício (111) ambos do tipo *n*. A morfologia de superfície (*plan-view*) e de seção transversal (*cross-section*) de filmes finos de PB depositados com diferentes parâmetros de eletrodeposição foram estudadas utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) e apresentaram diferentes morfologias dependendo do tipo de substrato usado. A possível presença de uma orientação cristalográfica preferencial dos depósitos (textura) *fora do plano* e *no plano* foram determinadas utilizando-se a difração de área selecionada (*SAD – selected area diffraction*) em amostras *plan-view* e utilizando a técnica da amostra inclinada. A determinação precisa da direção cristalográfica preferencial foi feita utilizando-se técnicas de campo escuro (*DF – dark field*) e de difração de elétrons de feixe nanométrico (*NBD – nanobeam diffraction*). Estudos complementares mostraram a natureza policristalina e texturizada do substrato de Au e dos depósitos de PB. Uma nova variante do método tradicional de preparação de amostras do tipo *cross-section* para microscopia eletrônica de transmissão foi desenvolvida e apresentou melhora na qualidade final da amostra. As imagens obtidas em *cross-section* no microscópio eletrônico de transmissão (*TEM – transmission electron microscope*) em baixa magnificação junto com imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM – high-resolution electron microscopy*) mostraram detalhes da estrutura interna dos grãos de PB e da relação deles com o substrato em nível atômico que permitiram o desenvolvimento de um modelo estrutural de filmes finos de PB para cada substrato utilizado.

Palavras-chave: Azul da Prússia, eletrodeposição, filmes finos, microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons.

ABSTRACT

The present work focuses on the use of different techniques associated to electron microscopy and electron diffraction in the morphological and structural characterization of Prussian Blue (PB) thin films electrodeposited by cyclic voltammetry on gold (Au), n-type Si(100) and Si(111) surfaces. The morphology in plan-view and cross-section perspectives of PB thin films at different electrodeposition parameters were studied using scanning electron microscopy (SEM) and presented different morphologies depending on the substrate used. The presence of possible *out-of-plane* and *in-plane* preferred crystallographic orientation (texture) of the deposits were determined using Selected Area Diffraction (SAD) in the plan-view perspective and using the tilted specimen technique. The determination of the precise crystallographic direction of the existing texture was done using Dark-Field (DF) imaging and Nanobeam Diffraction (NBD). More on SAD studies also showed the textured polycrystalline nature of the Au substrate and the PB deposits. A new variation of the traditional cross-section TEM specimen preparation technique was developed and improved the quality of the final TEM specimen. The conventional cross-section Transmission Electron Microscope (TEM) imaging at low magnification together with the High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) at high magnification showed the internal structure of the PB grains and the relation of the PB deposits with the substrate at atomic level allowing the development of a structural model of the PB thin films in each substrate used.

Keywords: Prussian Blue, electrodeposition, thin films, transmission electron microscopy, electron diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Célula unitária fcc do Azul da Prússia.	32
Figura 2.2. Célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada na eletrodeposição dos filmes [55] e composição química do eletrólito.	36
Figura 2.3. Voltamograma típico para a eletrodeposição do PB.	37
Figura 2.4. Estrutura cristalina do (a) PW e (b) PB.	38
Figura 3.1. Diversidade de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia e uma amostra fina [56].	40
Figura 3.2. Exemplo típico de uma imagem de HRTEM. Os pontos claros na imagem representam a estrutura cristalina do PB no eixo de zona [001].	42
Figura 3.3. Diagrama básico do TEM operando em modo imagem.	43
Figura 3.4. Diagrama de raios de um TEM operando no modo BF. Neste modo, apenas o feixe direto é selecionado. A abertura da objetiva bloqueia os demais feixes.	44
Figura 3.5 Diagrama de raios de um TEM operando no modo DF “sujo”. Neste modo, a abertura da objetiva é deslocada para selecionar apenas um dos feixes que foram espalhados pela amostra.	45
Figura 3.6. Diagrama de raios para o TEM operando no modo DF “axial”. Neste modo, o feixe de elétrons incidente é inclinado e a abertura da objetiva permanece centralizada no eixo óptico.	45
Figura 3.7. (a) Representação esquemática dos tamanhos e posições para a abertura da objetiva para formar em, (1) uma imagem de BF, (2) uma imagem de DF, (3) imagem com resolução de linha e (4) uma imagem de HRTEM. (b) Exemplo de imagem BF de nanopartículas de prata. (c) Exemplo de uma imagem de DF de nanopartículas de prata. (d) Exemplo de imagem com resolução de linha e (e) exemplo de imagem de HRTEM.	47
Figura 3.8 Imagens de BF obtidas no TEM de nanopartículas de látex suportadas por um filme de carbono mostrando em (a) o contraste de espessura e em (b) o contraste de massa após a amostra passar por um sombreamento com nanopartículas de ouro [56].	49
Figura 3.9. Imagem de BF obtida no TEM de nanopartículas de prata suportadas por filme de carbono demonstrando o contraste de difração.	49
Figura 3.10. (a) Dois feixes selecionados pela abertura da objetiva e (b) esquema mostrando as “franjas de rede” formadas utilizando-se o feixe	

direto (O) e um feixe difratado (G) para compor a imagem[56]. (c) Exemplo prático de franjas de rede para os planos (222) do PB.....	51
Figura 3.11. (a) Múltiplos feixes selecionados pela abertura da objetiva. (b) Esquema mostrando a formação de franjas de rede cruzadas [56]. (c) Exemplo prático mostrando múltipla franjas de rede formada por planos {220} do PB.....	52
Figura 3.12. Imagem de HRTEM da estrutura cristalina do PB orientado na direção [111] em duas condições focais diferentes. Em (a) a imagem é composta por pontos claros e em (b) após uma mudança mínima na condição focal, o contraste muda radicalmente para pontos escuros.	52
Figura 3.13. Diagrama de raios para o TEM operando no modo difração.	54
Figura 3.14. Padrões de difração típicos obtidos para materiais, (a) monocristalinos, (b) policristalinos e (c) amorfos.....	54
Figura 3.15. Geometria da difração de elétrons [58]. S e S_0 são vetores unitários ao longo da direção do feixe difratado e do feixe incidente, 2θ é o ângulo entre eles. Os vetores $(S - S_0)$ e $dhkl^*$ são paralelos entre si e a razão entre seus módulos é λ	55
Figura 3.16. Construção geométrica da esfera de Ewald. Os vetores k_0 e k representam o feixe incidente e o feixe difratado e são desenhados conectados pela mesma origem. Deste modo, ambos os vetores ficam situados sobre uma esfera de raio $1/\lambda$ que é representada na figura pelo círculo. A matriz de pontos denota a rede recíproca do cristal. A difração ocorre sempre que a esfera de Ewald interceptar um ponto da rede recíproca.....	57
Figura 3.17. Rede recíproca (fcc) de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc) mostrando as zonas de Laue [57].	58
Figura 3.18. Esfera de Ewald interceptando pontos da rede recíproca em uma estrutura cristalina cúbica simples. A visão lateral mostra a curvatura da esfera de Ewald interceptando vários pontos enquanto que a visão de topo mostra a aparência do padrão de difração para duas zonas de Laue ZOLZ e FOLZ [57].	58
Figura 3.19 (a) Direção da textura fora-do-plano. (b) Rede recíproca equivalente de uma amostra texturizada fora-do-plano e sua interseção com a esfera de Ewald. (c) Padrão de difração resultante é composto por anéis de difração.	60
Figura 3.20. (a) Rede recíproca de uma amostra texturizada fora-do-plano quando inclinada no TEM e (b) o padrão de difração composto por arcos como resultado da interceptação com a esfera de Ewald [56].	61

Figura 3.21. (a) Direção da textura no-plano e (b) padrão de difração resultante.	62
Figura 4.1. Lista de amostras (substratos e parâmetros de eletrodeposição) utilizadas neste trabalho. As setas indicam as amostras que foram escolhidas para a caracterização no TEM.	63
Figura 4.2. Passo-a-passo do método de preparação tradicional de amostras do tipo <i>plan-view</i> para o TEM em amostra Au/PB. Em (a) o filme é cortado em formato de disco de 3 mm de diâmetro. Em (b) o disco é mecanicamente lixado pela parte das costa até uma espessura final de 100 μm. Em (c) o disco passa pelo dimple grinder até que a região central atinja uma espessura de 20 μm. E finalmente em (d), recebe um polimento com íons de argônio, com ambos os canhões direcionados na parte de cima, até furar.	64
Figura 4.3. (a) Amostra Au/PB <i>plan-view</i> original. A seta indica a região elétron-transparente que neste caso é composta apenas por PB. (b) Após ser polida no polidor iônico com ambos os canhões direcionados na parte de baixo, a região elétron-transparente passa a ser composta apenas pelo substrato de Au conforme indica a seta.	65
Figura 4.4. Método de preparação tradicional de amostras do tipo <i>cross-section</i> para o TEM. Em (a) duas metades de um mesmo filme são coladas face-a-face. (b) Dois <i>wafers</i> de silício são acrescentados para formar uma pilha que é posteriormente cortada em fatias. (c) uma fatia é cortada em formato de disco, lixada, passa pelo <i>dimpler</i> e pelo polimento iônico de ambos os lados.	66
Figura 4.5. Nova variação do método tradicional de preparação de amostras do tipo <i>cross-section</i> para o TEM. (a) um <i>wafer</i> de silício é colado em cima do filme resultando em (b) uma pré-pilha. (c) utilizando uma ferramenta em forma de cunha (uma lâmina de estilete por exemplo) o silício de suporte original da amostra é removido. (d) o sistema resultante contém as camadas de PB e Au intactas. (e) Outro <i>wafer</i> de silício é adicionado, substituindo o original. (f) As camadas de Au e PB permanecem entre duas regiões de resina epóxi e entre dois <i>wafers</i> de silício dando suporte. A pré-pilha final segue então para os passos da preparação <i>cross-section</i> tradicionais conforme descritas na Figura 4.4 (b) e (c).	67
Figura 4.6. Técnica da réplica de extração. (a) Pequenas partículas depositadas sobre um substrato compõem a amostra. (b) uma fita replicante especial, que foi amolecida em solvente adequado, é aplicada sobre a superfície da amostra formando um molde. (c) O molde após endurecido, é desgrudado do substrato removendo as partículas	

imobilizadas. (d) uma camada de carbono é evaporada na parte de baixo do molde. (e) O molde é dissolvido deixando as partículas imobilizadas na camada de carbono. (f) A réplica de extração é depositada em uma grade de cobre e está pronta para ir ao TEM.....68

Figura 5.1. Micrografias *plan-view* obtidas no SEM para amostras de Au/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 20 e (b) 80 ciclos.71

Figura 5.2. Micrografias *cross-section* obtidas no SEM para amostras Au/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 20 e (b) 80 ciclos.72

Figura 5.3. Micrografia *plan-view* feita no SEM de amostras Si(100)/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 05, (b) 10 e (c) 15 ciclos.74

Figura 5.4. Micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(100)/PB eletrodepositada a 100 mV/s e número total de 05 ciclos. O *detalhe* mostra a área retangular delimitada na figura em uma magnificação maior para enfatizar o formato das nanoestruturas cúbicas.75

Figura 5.5. Micrografias *plan-view* obtidas no SEM para amostras Si(111)/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 05 e (b) 10 ciclos.76

Figura 5.6. Micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(111)/PB eletrodepositada a 100 mV/s e número total de 05 ciclos. O detalhe mostra uma magnificação maior da área retangular delimitada na figura para enfatizar o formato aglomerados das nanoestruturas.77

Figura 5.7. Padrões indexados de SAD para as amostras estudadas (a) Au/PB, (b) Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.79

Figura 5.8. Imagens em *plan-view* feitas no TEM apresentando a região central de onde os padrões SAD foram tomados. Em (a) para a amostra Au/PB, em (b) Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.79

Figura 5.9. Resultado normalizado e indexado da integração azimutal dos anéis de difração dos padrões SAD. Em (a) para a amostra Au/PB, (b) para Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.80

Figura 5.10. Padrão SAD da amostra Au/PB tomada a (a) 0° e (b) 20°. O ângulo azimutal ϕ indicado em (b) é usado para compor um perfil de intensidade para um anel em particular e não está relacionado com o eixo de inclinação da amostra indicado nesta mesma figura.82

Figura 5.11. Perfis de intensidade azimutal em função ângulo ϕ do padrão SAD com amostra inclinada para os anéis (a) (220), (b) (422) e (c) (440).83

Figura 5.12. Padrão SAD com amostra inclinada a 20° mostrando o tamanho e posição da abertura da objetiva usados para compor uma imagem de DF.	85
Figura 5.13. Imagem de DF obtida pela seleção do arco de difração (220).	85
Figura 5.14. Imagem de DF mostrando o grão escolhido para a análise de NBD (a imagem foi tomada após a amostra voltar novamente a inclinação de 0°).	86
Figura 5.15. Padrão NBD do grão de PB escolhido.	86
Figura 5.16. Padrão NBD do grão de PB escolhido para a análise após indexação.	87
Figura 5.17. Padrão SAD tomado com a amostra a 0° de inclinação mostrando anéis de difração referentes ao substrato de Au e spots discretos referentes ao Si.	88
Figura 5.18. Padrão SAD tomado com a amostra inclinada a 20° referente ao substrato de Au.	89
Figura 5.19. Perfil de intensidade azimutal em função ângulo ϕ do padrão SAD com amostra inclinada para o anel de difração (220) do substrato de Au.	89
Figura 5.20. Padrão SAD da amostra Si(100)/PB tomada com amostra a (a) 0° e (b) 20°. A indexação em (b) foi suprimida para melhor clareza da figura.	92
Figura 5.21. Perfil de intensidade para o anel de difração (200) do padrão SAD com amostra inclinada para a amostra Si(100)/PB.	93
Figura 5.22. Perfis de intensidade para os anéis de difração principais do padrão SAD com amostra inclinada da mostra Si(100)/PB.	93
Figura 5.23. (a) Imagem de TEM de BF de um grão cúbico de PB. O círculo indica o diâmetro aproximado do feixe de elétrons para análise de NBD (b) respectivo padrão NDB indexado.	94
Figura 5.24. Padrão SAD da amostra Si(111)/PB tomada a amostra a (a) 0° e a (b) 20° de inclinação.	95
Figura 5.25. Perfis de intensidade para os anéis de difração principais do padrão SAD com amostra inclinada da mostra Si(111)/PB.	96
Figura 5.26. Imagem de <i>cross-section</i> de TEM de baixa magnificação da amostra Au/PB mostrando as diversas regiões que a compõem.	99
Figura 5.27. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> de uma região um pouco mais fina da amostra Au/PB mostrando as camadas de Si, Au e PB e também regiões danificadas da amostra.	99
Figura 5.28. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> da amostra Au/PB utilizando-se uma abertura da objetiva pequena.	100

Figura 5.29. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> dos grãos que compõe o substrato de Au.	101
Figura 5.30. Imagens de HRTEM da (a) estrutura cristalina do PB no eixo de zona [100] e (b) da interface entre dois grãos adjacentes de PB mostrando o acoplamento do plano (220) comum às duas regiões.	102
Figura 5.31. Imagem de HRTEM de um grão monocristalino de PB encontrando o substrato de Au. A região do PB tem suas direções indexadas e a direção [111] é praticamente normal a linha de interface.	102
Figura 5.32. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> da amostra Au/PB obtida em uma amostra de TEM preparada usando-se a variação do método tradicional.	104
Figura 5.33. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB.	104
Figura 5.34. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB mostrando alguns ângulos medidos.	105
Figura 5.35. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB com as direções cristalográficas indexadas em preto para o PB e em branco para o Au.	105
Figura 5.36. Imagem de TEM em <i>plan-view</i> da amostra Au/PB.	106
Figura 5.37. Imagem de HRTEM em <i>plan-view</i> de um grão de PB delimitado pelas linhas e mostrando a projeção de uma célula unitária na direção [111].	107
Figura 5.38. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> da amostra Si(100)/PB. As setas indicam a direção $\langle 100 \rangle$ dos grãos cúbicos de PB.	108
Figura 5.39. Imagem de TEM em <i>cross-section</i> mostrando o gap existente entre o PB e Si.	109
Figura 5.40. Imagem de HRTEM da interface entre PB e Si. As setas indicam a indexação das direções cristalográficas do PB e Si.	110
Figura 5.41. Imagem de HRTEM da interface entre PB e Si de uma amostra Si(100)/PB diferente.	110
Figura 6.1. Ângulos e direções para três projeções de uma interface entre PB e Au em uma direção comum [111] fora-do-plano.	118
Figura 6.2 Geometria para os grãos cúbicos de PB em três diferentes projeções.	119
Figura 6.3. Superposição da geometria e estrutura cristalina do grão de PB e da interface com um grão de Au mostrando algumas direções, planos e ângulos relevantes.	120
Figura 6.4. Modelo estrutural completo no qual os grãos cúbicos inclinados de PB crescem na direção [111] fora-do-plano a partir do substrato de Au composto majoritariamente por grãos também texturizados na direção [111] fora-do-plano.	120

Figura 6.5. Modelo original refutado para amostras de Au/PB.	121
Figura 6.6. Comparação do modelo estrutural final com uma imagem de SEM em <i>cross-section</i>	121
Figura 6.7. Composição do modelo estrutural final com algumas imagens de TEM que deram origem a ele.	122
Figura 6.8. Modelo estrutural da amostra Si(100)/PB no qual parte dos grãos cúbicos de PB que estão alinhados a superfície do substrato são responsáveis pela fraca textura [100] fora-do-plano apresentada por esta amostra.	123
Figura 6.9. Modelo estrutural da amostra Si(111)/PB no qual as estruturas aglomeradas que formam o depósito de PB não apresentam direção preferencial de crescimento e nem posição preferencial de assentamento.	125
Figura 0.1. Demonstração do efeito de borda. Em (A), a quantidade de elétrons emitidos é menor do que na situação (B), em que o feixe primário incide obliquamente na amostra.	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Au	Ouro
Au/PB	Azul da Prússia Sobre Ouro
bcc	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
BF	Campo Claro
BG	Verde de Berlim
DF	Campo Escuro
EM	Microscopia Eletrônica
fcc	Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada
FOLZ	Zona de Laue de Primeira Ordem
HOLZ	Zona de Laue de Ordem Superior
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Alta Resolução
NBD	Difração de Elétrons de Feixe Nanométrico
PB	Azul da Prússia
PW	Branco da Prússia
PY	Amarelo da Prússia
SAD	Difração de Área Seleccionada
sc	Estrutura Cristalina Cúbica Simples
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
SE	Elétrons Secundários
SEM	Microscópio/Microscopia Eletrônica de Varredura
Si	Silício
Si(100)/PB	Azul da Prússia Sobre Silício(100)
Si(111)/PB	Azul da Prússia sobre Silício(111)
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
VLM	Microscopia de Luz Visível
ZOLZ	Zona de Laue de Ordem Zero

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de Rede
δ	Crítério de Resolução de Rayleigh para Luz Visível
μ	Índice de refração do meio
C_s	Coefficiente de Aberração Esférica
d	Distância Interplanar
E	Energia do Elétron
eV	Elétron-Volt
β	Semiângulo de Convergência
λ	Comprimento de Onda Associada ao Elétron
ϕ	Ângulo Azimutal no Padrão de Difração
ν	Taxa de Varredura de Potencial
Z	Número Atômico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 O AZUL DA PRÚSSIA: SUA ESTRUTURA E ELETRODEPOSIÇÃO.....	31
2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS	31
2.2 ESTADOS DE OXIDAÇÃO	33
2.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	34
2.4 ELETRODEPOSIÇÃO DO AZUL DA PRÚSSIA.....	35
3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS	39
3.1 O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO E SUA ÓPTICA	39
3.2 FORMAÇÃO DE IMAGENS	43
3.3 MECANISMOS DE CONTRASTE.....	47
3.4 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.....	53
3.5 ANÁLISE DE TEXTURA UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS	59
5.5.1 Textura <i>fora-do-plano</i> (Caso perpendicular).....	59
3.5.2 Textura <i>no-plano</i>	61
4 METODOLOGIA	63
5 RESULTADOS.....	69
5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	69
5.1.1 Au/PB.....	70
5.1.2 Si(100)/PB.....	73
5.1.3 Si(111)/PB.....	75
5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	77
5.2.1 Difração de Área Seleccionada (SAD).....	78
5.2.2 Identificação da Textura Fora-do-Plano.....	80
5.2.3 HRTEM	97
6 DISCUSSÕES	111
6.1 MORFOLOGIA	111
6.1.1 Au/PB.....	111
6.1.2 Si(100)/PB.....	111
6.1.3 Si(111)/PB.....	112
6.2 ESTRUTURAL.....	113
6.2.1 Au/PB.....	113
6.2.2 Si(100)/PB.....	122
6.2.3 Si(111)/PB.....	124
7 CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE A - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	135

1. INTRODUÇÃO

Azul da Prússia (PB – do inglês *Prussian Blue*), $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$, é o nome popular dado ao composto hexacianoferrato (II) de Ferro (III) e é considerado o protótipo modelo de uma série de cianetos poliméricos chamados de “análogos de Azul da Prússia”. O PB tem a tendência de cristalizar-se formando uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com parâmetro de rede igual a 10,13 Å [1]. Este é um composto ancestral conhecido desde 1704 e utilizado originalmente como um pigmento azul na fabricação de tintas. Após seu redescobrimto na década de 1970 como um material eletroativo, tanto o PB quanto seus análogos passaram a ser considerados compostos inorgânicos promissores em várias aplicações, com destaque para suas propriedades magneto-moleculares [2,3,4], iônico-sensitivas [5,6], eletrocatalíticas [7], fotosensitivas [8,9] e eletrocromicas [10].

Várias funcionalidades magnéticas singulares envolvendo fotomagnetismo reversível e magnetismo sensível à umidade têm sido encontradas nestes materiais e sumarizadas em publicações recentes [11,12,13,14]. Do ponto de vista de aplicações, o PB é bastante atrativo devido a facilidade com que é sintetizado, tanto na forma de nanopartículas quanto na forma de filmes finos. Esta última forma é particularmente interessante pois além de favorecer suas aplicações, é possível determinar as propriedades dependentes da orientação cristalina e estrutural destes materiais em relação ao substrato. Incorporando também o silício como substrato, é possível o desenvolvimento de dispositivos híbridos que integram e utilizam toda a infraestrutura tecnológica já existente de dispositivos semicondutores à base de silício. A fim de explorar dispositivos eletrônicos à base de PB, a produção de filmes finos com estrutura e espessura controladas é essencial.

Localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), o Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) é dedicado ao preparo e caracterização de diversos tipos de filmes finos. Uma de suas linhas de pesquisa é a produção e caracterização de materiais semicondutores usando a técnica de eletrodeposição. Alguns filmes finos de materiais semicondutores, como o óxido de cobre (Cu₂O) por exemplo, tem sido utilizados como emissor em transistores de base metálica [15,16]. No caso do PB, o grupo do LFFS tem eletrodepositado filmes finos deste material por voltametria cíclica em vários tipos de substratos, e utilizado técnicas de caracterização como difração de raios-X (XRD – do inglês *X-ray*

diffraction), microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia óptica. A eletrodeposição de filmes finos de PB é apresentada em detalhes através do trabalho de B. F. Baggio [17] que demonstrou, dentre outros resultados, a boa reprodutibilidade na preparação dos filmes finos e a possibilidade de crescimento de nanocristais. O grupo também estudou a rugosidade de filmes finos de PB eletrodepositados em substrato de ouro que levou a uma publicação no qual uma parte de microscopia eletrônica de transmissão foi incluída e que gerou a ideia do desenvolvimento deste trabalho dedicado exclusivamente a caracterização estrutural utilizando o TEM [18]. Para tanto, além do desenvolvimento do trabalho e seus objetivos, também foi necessária a formação de um especialista nesta área.

Embora muitos esforços tenham sido feitos na produção de filmes de PB, a caracterização estrutural é basicamente limitada ao uso de XRD na literatura. O uso da microscopia eletrônica de transmissão para caracterização estrutural é pouco empregada, principalmente pela complexidade da técnica e da dificuldade na preparação de amostras pra TEM. A literatura reporta alguns resultados utilizando a microscopia eletrônica de transmissão em sistemas de PB compostos por nanopartículas e nanoestruturas auto-suportadas [21,22,23], mas não há estudos sistemáticos envolvendo esta técnica na caracterização estrutural de filmes finos de PB. Isto gera uma lacuna na literatura e, conseqüentemente, no conhecimento sobre a estrutura de filmes finos de PB. Esta lacuna acontece de várias formas. Uma delas refere-se à não homogeneidade em escala micrométrica que este tipo de filme fino possa ter. Enquanto outras técnicas de caracterização estrutural trazem apenas informações coletivas acerca da amostra estudada, o TEM pode trazer informações estruturais localizadas e pontuais de regiões muito pequenas da amostra, mesmo em escala atômica. Outra forma gerada de lacuna de conhecimento consiste no volume de interação propriamente dito. Mesmo quando informações coletivas acerca da amostra são desejadas, o filme em questão pode ser muito fino ou os depósitos podem estar muito dispersos sobre o substrato, e pode não haver volume de material suficiente para gerar um bom nível de sinal/ruído. A falta de volume de material a ser estudado é geralmente superada com o uso do TEM. A forte interação do elétron com a matéria e a precisão no controle do feixe de elétrons pelas lentes eletromagnéticas fazem com que mesmo pequenos volumes de material gerem um bom nível de sinal/ruído para análises estruturais ou analíticas.

Este trabalho tem como objetivo geral a caracterização estrutural de filmes finos de PB depositados eletroquimicamente sobre três tipos de

substrato (Ouro policristalino (Au), Silício(100) e Silício(111) ambos do tipo *n*). As técnicas usadas foram: difração de área selecionada (SAD), campo-claro (BF), campo-escuro (DF), difração de elétrons de feixe nanométrico (NBD) e microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). A microscopia eletrônica de varredura (SEM) também foi utilizada para a caracterização morfológica das amostras.

Para que fosse possível atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a morfologia dos depósitos de PB em substratos de Au policristalino, Si(100) e Si(111).
- Determinar a direção cristalográfica preferencial (textura) dos depósitos de PB em cada substrato.
- Determinar a estrutura e a orientação cristalográfica individual dos grãos de PB em escala microscópica.
- Propor um modelo estrutural para os filmes de PB em cada substrato.
- Aprimorar técnicas de preparação de amostras de TEM para estes tipos de filmes finos.

Este trabalho foi motivado pela importância do PB em muitas aplicações em potencial e da forte influência da estrutura e orientação cristalográfica em suas propriedades. Estudos mostram, por exemplo, que o PB é um excelente material para uso na fabricação de biossensores de glicose devido a sua atoxicidade, alta atividade eletrocatalítica e baixo potencial de detecção [24,25,34]. Durante a detecção da glicose, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é formado via oxidação enzimática da glicose. Subsequentemente, o PB reduz o H_2O_2 transferindo os elétrons para gerar a corrente de resposta na superfície do eletrodo. Assim, o PB atua como um mediador na transferência de elétrons no processo de detecção, fazendo do PB um componente chave na eficiência do biossensor. A aplicação de materiais nanoestruturados tem sido comprovada recentemente como forma de aumentar o desempenho de tais dispositivos [26,28]. Eletrodos de PB têm sido testados e demonstraram aumento da sensibilidade na detecção de glicose quando estruturados com alguma forma regular. Entretanto, para atingir eficácia e sensibilidade ainda maiores, a utilização de filmes de PB com estrutura orientada e nanoestruturada se faz necessário[27]. Este trabalho também é motivado pela lacuna existente na literatura no uso do TEM como técnica de caracterização de filmes finos de PB. As caracterizações existentes envolvendo o TEM limitam-se a caracterizar o PB, preparado por sínteses químicas, e antes de ser funcionalizado sobre a superfície de eletrodos. O

método de eletrodeposição utilizado nas amostras deste trabalho já prepara o PB diretamente sobre superfícies de eletrodos de forma nanoestruturada, o que favorece suas aplicações e também possibilita controlar a estrutura dos filmes e suas propriedades físicas por meio dos parâmetros de eletrodeposição ou do tipo de substrato utilizado. A necessidade de aprimoramento no conhecimento acerca da estrutura microscópica do PB na forma de filmes finos eletrodepositados justificam a utilização do TEM como técnica de caracterização.

Os trabalhos relacionados que podem ser citados como referência e onde uma análise comparativa pode ser feita é limitada. Alguns poucos trabalhos no qual um sistema similar foi estudado é usado aqui para este fim. Em 2003, Switzer *et al.* [19] demonstraram o crescimento epitaxial de filmes finos de PB eletrodepositados em substrato monocristalino de Au. Este substrato difere do substrato de Au utilizado aqui, que é policristalino, e a principal técnica de caracterização naquele caso foi XRD. Em 2006, Zhao *et al.* [20] demonstraram a eletrodeposição de PB sobre substrato de Si(111). Este é o mesmo substrato utilizado aqui em algumas das amostras, mas a caracterização estrutural naquele caso foi feita utilizando XRD e apenas para demonstrar o caráter cristalino dos depósitos de PB. Em 2009, Shen *et al.* [22,23] demonstraram a síntese química de nanocristais e nanobarras de PB. Embora o uso do TEM tenha sido relatado nesta ocasião, o sistema estudado difere do utilizado neste trabalho, que utiliza o PB na forma de filmes finos.

A Tese apresentada aqui está organizada em oito capítulos. Após este primeiro capítulo introdutório, o Capítulo 2 trata da estrutura do PB em geral, descrevendo mais detalhadamente seus aspectos estruturais, estados de oxidação, aplicações e métodos de preparo em filmes finos. O Capítulo 3 descreve as técnicas experimentais de caracterização utilizadas neste trabalho, o TEM e sua óptica, seus modos de operação, os mecanismos de contraste, a difração de elétrons e a análise de textura. O Capítulo 4 é focado na metodologia aplicada às amostras, descrevendo quais amostras foram utilizadas e como elas foram preparadas para o TEM. No Capítulo 5, os resultados experimentais são apresentados para cada análise com conclusões e comentários limitados. O Capítulo 6 promove a discussão dos resultados que levam a conclusões e hipóteses. No Capítulo 7, as conclusões são sumarizadas e são apresentadas algumas perspectivas futuras de trabalho.

O Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC) e o Departamento de Ciências dos Materiais e Engenharia da Universidade da Virgínia (MSE – U.Va.) forneceram a instrumentação de microscopia eletrônica necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

2. O AZUL DA PRÚSSIA: SUA ESTRUTURA E ELETRODEPOSIÇÃO

Azul da Prússia (PB) é o nome popular dado ao composto Hexacianoferrato(II) de ferro(III). A origem do nome remonta a primeira aplicação dada a este composto como um pigmento de cor azul intenso. Sua descoberta foi acidental e é atribuída a um fabricante de tintas alemão chamado Diesbach em 1704 [29,30]. Este é o composto de coordenação mais antigo que se tem conhecimento e é o protótipo modelo de uma série de cianetos poliméricos.

O PB é um semicondutor polimérico inorgânico e insolúvel de formulação química dada por $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ [31]. Este composto é parte de uma classe mais geral de compostos conhecidos como Hexacianometalatos de Metais de Transição, cuja formulação química é dada por $M_k^A[M^B(CN)_6]_l$, onde M^A e M^B representam quaisquer metais de transição (não necessariamente iguais) com estado de oxidação dados por A e B e atomicidades K e l . Qualquer composto que apresente esta formulação geral é chamado de um “Análogo” de Azul da Prússia.

2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS

Mesmo após séculos desde a sua descoberta, o PB foi usado como um pigmento na fabricação de tintas sem qualquer conhecimento acerca de sua estrutura. Keggin e Miles conduziram os primeiros estudos sobre a estrutura e composição química do PB em 1936 [31]. Utilizando difração de raios-X, eles encontraram uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com parâmetro de rede (a) igual a 10,2 Å. Baseados em seus dados, estes autores propuseram duas estequiometrias diferentes para este composto. As duas estruturas propostas referem-se a forma “Solúvel” e “Insolúvel” do PB. O PB solúvel, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, possui íons de potássio incorporados a estrutura para assegurar a neutralidade elétrica, enquanto que o PB insolúvel, $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$, não tem [31]. O significado dos termos solúvel e insolúvel não estão relacionados com a solubilidade química propriamente dita. Estas nomenclaturas são heranças dos antigos fabricantes de tintas que deram estes nomes para distinguir duas formas de PB no qual uma delas tinha mais facilidade de ser dispersada coloidalmente do que a outra. Na verdade, a solubilidade química de ambas as formas de PB é extremamente baixa.

A Figura 2.1 mostra o modelo de Keggin e Miles. A estrutura fcc é composta por átomos de Fe(III) e Fe(II) em posições alternadas,

conectados por grupos ciano (CN) de tal maneira que cada átomo de ferro está conectado a seis grupos ciano. Os átomos de Fe(III) estão coordenados aos átomos de nitrogênio, enquanto que os átomos de Fe(II) estão coordenados aos de carbono formando então a sequência $Fe^{III} - NC - Fe^{II}$. A Figura 2.1 mostra uma única célula unitária de PB na qual apenas um octante da célula unitária tem seus átomos de carbono e nitrogênio representados. Os demais octantes tiveram estes átomos suprimidos para melhor clareza da figura. Cada octante possui um espaço intersticial considerando grande, que mede cerca de $3,2 \text{ \AA}$ e é ocupado por íons de potássio no caso do PB solúvel, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, com probabilidades de ocupação variáveis. O modelo original de Keggin e Miles foi posteriormente aprimorado em 1980 por Ludi *et al.* [1]. Utilizando difração de nêutrons; estes autores refinaram a medida do parâmetro de rede para $10,13 \text{ \AA}$ e propuseram a existência de cerca de $1/4$ de vacâncias de $Fe^{III} - CN$ e também a existência de até 14 moléculas de água na estrutura ocupando cada vacância. Por esta razão, a fórmula $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ aparece em alguns casos na literatura para representar a existência de alguma quantidade indefinida de água na estrutura.

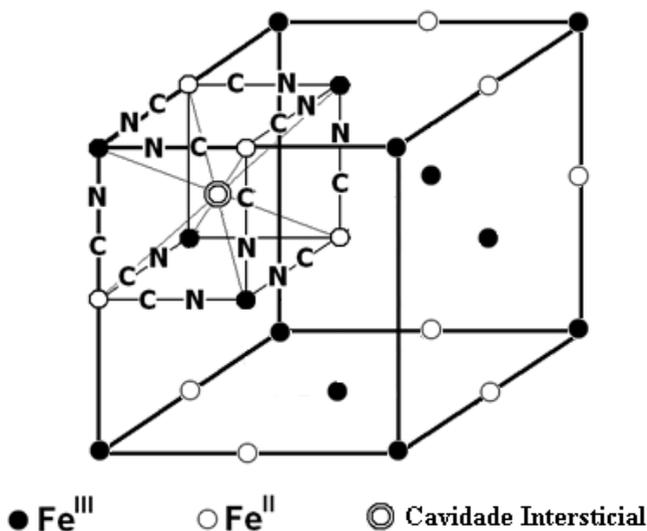


Figura 2.1. Célula unitária fcc do Azul da Prússia.

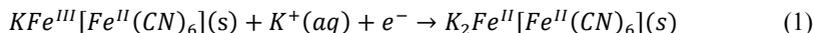
2.2 ESTADOS DE OXIDAÇÃO

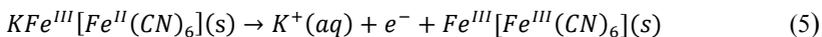
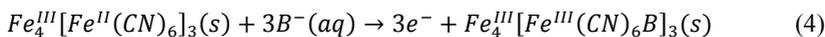
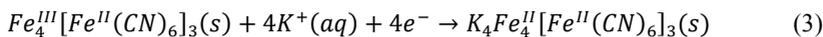
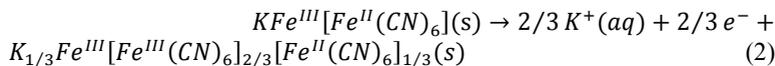
Dependendo do estado de oxidação dos átomos de ferro, o PB pode aparecer sob diferentes formas e nomes derivados. O PB propriamente dito tem seus átomos de ferro em estados de oxidação alternados entre (III) e (II) conforme a formulação original, $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$, independentemente se houver ou não a presença de íons de potássio na estrutura. A alternância entre os estados de oxidação (III) e (II) para os átomos de ferro que define o composto PB.

Sal de Everitt ou Branco da Prússia (PW – do inglês *Prussian White*), são alguns nomes dados a este composto quando os átomos de ferro na estrutura estão todos no estado de oxidação igual a (II). Neste caso a formulação química pode ser representada como $K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$. O potássio neste caso vem da solução de formação e mais uma vez sua função é o balanço de cargas.

Quando os estados de oxidação para os átomos de ferro são ambos iguais a (III), tem-se o Amarelo da Prússia (PY – do inglês *Prussian Yellow*), representado pela fórmula $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$. Existe também um estado misto entre o PB e o PY chamado Verde de Berlin (BG – do inglês *Berlin Green*) e que pode ser representado pela fórmula $K_{1/3}Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3}[Fe^{II}(CN)_6]_{1/3}$. Todos os nomes derivados destes compostos provem da aparência ótica apresentada por cada um deles. De modo que o PB tem cor azul, o PY amarelo e o BG cor verde. O PW aparenta ser branco quando em estado de pó, mas na verdade é incolor. A ampla variedade apresentada nos espectros de absorção de luz na região do visível para todos os estados de oxidação possíveis do PB tornam este material atrativo para aplicações eletrocromáticas.

Por causa da quantidade variável de íons em diferentes estados de oxidação na estrutura, todas estas formulações químicas constituem representações não estequiométricas. Dependendo da mistura de sais utilizado na síntese ou da técnica de preparação utilizada, diferentes compostos podem ser obtidos para qualquer estado de oxidação do PB. Com um potenciostato em uma célula eletroquímica, as reações entre todos estes estados de oxidação do PB são possíveis e reversíveis através da aplicação de um potencial adequado. As reações possíveis para o PB solúvel e insolúvel são [32]:





Na reação (1), o PB solúvel é convertido em PW pela redução do ferro(III) a ferro(II) e pela inserção de íons de potássio para o balanço de cargas. Neste caso a representação do PW é diferente daquela representada na reação (3) no qual o PW é obtido partindo da forma insolúvel de PB. Trata-se do mesmo PW mas com diferentes quantidades de potássio [33,34]. A reação na direção oposta é possível através da aplicação de um potencial adequado. Pela reação (2) é obtido o BG a partir do PB solúvel bem como PB a partir de BG através da reação inversa. O PY é obtido ou pela inserção de ânions partindo da forma insolúvel de PB na reação (4) ou pela remoção de íons de potássio partindo da reação (5). O símbolo *B* na reação (4) representa qualquer ânion com tamanho adequado para ser incorporado a estrutura por um processo de difusão.

2.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A primeira pessoa a relatar as propriedades eletroativas do PB foi V. D Neff em 1978 [37]. Neff estudou as propriedades elétricas do PB quando depositado na forma de finas camadas sobre a superfície de eletrodos condutores. Seus estudos chamaram a atenção de vários grupos de pesquisa para este material e o PB ganhou uma nova interpretação além daquela originalmente idealizada como um simples pigmento. Desde então, o PB e seus análogos tem sido estudados de forma a tirar proveito de suas propriedades na forma de aplicações.

Estabilidade química, facilidade de preparação e baixo custo de produção são algumas propriedades que fazem com que este composto seja interessante em muitas aplicações. A mudança ótica de cor após reações de redução ou oxidação do PB foi a primeira aplicação idealizada e foi relatada por Itaya *et al.* [36] e refinada posteriormente por Ataka *et al.* [37]. Naquele momento, a ideia era criar um dispositivo mostrador como os de cristais líquidos atuais. Tais dispositivos se mostraram estáveis por até 10^7 ciclos [39]. Naturalmente, esta aplicação não é mais

visada utilizando-se o PB. Entretanto, apesar de alguns inconvenientes que precisam ser resolvidos, a mudança de cor apresentada pelo PB ainda representa uma importante propriedade em outras aplicações como o desenvolvimento de sensores por exemplo. Um dos inconvenientes a serem resolvidos reside no fato de embora o PB seja altamente estável, suas formas oxidada (PY) e reduzida (PW) não o são. O PW retorna gradualmente a forma de PB quando em solução aquosa rica em oxigênio dissolvido por exemplo. Também, o PY e o BG têm esta tendência sob certas circunstâncias [38].

Algumas aplicações foram relatadas no passado na área de armazenamento de energia [40,41]. Aparentemente, a alta reversibilidade das reações eletrônicas e o baixo custo de produção podem suprir a desvantagem da baixa densidade de energia apresentada por estes dispositivos. Talvez a mais promissora das aplicações do PB seja na área de sensores químicos. Uma ampla gama de aplicações tem sido relatadas. Como exemplo, é possível citar aplicações em sensores para cátions monovalentes como Tálcio (Tl^+) [42], Césio (Cs^+) [43], Potássio (K^+) [44,45], Amônio (NH_4^+) [46], Rubídio (Rb^+) [47] e também alguns cátions bivalentes [48]. A lista de aplicações vai além e também é possível citar o uso de PB na detecção de peróxido de hidrogênio [49,50]. O peróxido de hidrogênio é um agente nocivo para a natureza, sendo considerado um resíduo industrial e que também é usado amplamente na desinfecção de piscinas, embalagens de comidas e de bebidas. Sendo portanto de suma importância o desenvolvimento de maneiras eficazes de detecção da concentração residual deste composto [51,52]. Outra possibilidade de aplicações para o PB e seus análogos se referem a propriedades relacionadas com fotomagnetismo reversível, magnetismo sensível a umidade e condutividade iônica [53].

Recentemente, devido a morfologia nanoestruturada apresentada pelos filmes finos de PB produzidos pelo LFFS, foi apresentada a possibilidade de aumento da eficácia luminosa de dispositivos orgânicos emissores de luz (o-leds) utilizando filmes de PB por C. V. Vicente [54].

2.4 ELETRODEPOSIÇÃO DO AZUL DA PRÚSSIA

Embora o PB possa ser preparado em solução pela mistura de hexacianoferrato e íons de ferro com diferentes estados de oxidação para os íons de ferro ($Fe^{3+} + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$) ou ($Fe^{2+} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$), a forma mais comum de obtenção deste composto é na forma de deposição

eletroquímica. A camada que se estabelece sobre a superfície dos eletrodos favorece suas aplicações práticas.

A eletrodeposição de filmes finos de PB como a que é apresentada neste trabalho é obtida em uma célula eletroquímica convencional com o substrato (ouro ou silício) como eletrodo de trabalho, folha de platina como contra eletrodo, e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência. O eletrólito, mantido em *pH* 2,3, consiste de 0,25 mM de $K_3Fe(CN)_6$, 0,25 mM de $FeCl_3$, 1,0 M de KCl , e 5 mM de HCl . A formação das camadas de PB é promovida pela varredura cíclica de potencial, com uma taxa de varredura (ν) fixa e igual a 100 mV/s entre os potenciais $-0,25 V$ a $0,7 V$ para substratos de Au e entre $0,2 V$ a $-1,0 V$ para substratos de Si. A Figura 2.2 mostra um esquema da célula eletroquímica utilizada e uma tabela com a composição química do eletrólito.

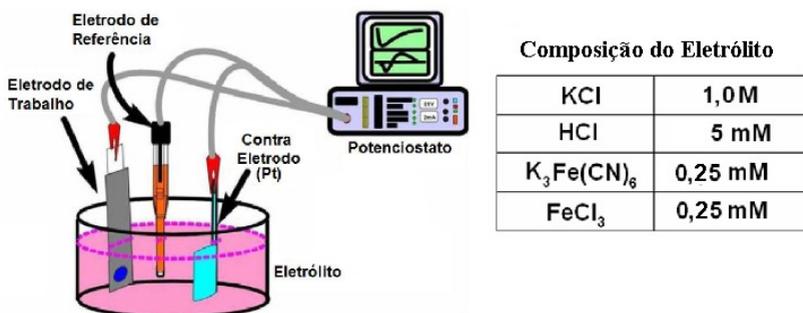


Figura 2.2. Célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada na eletrodeposição dos filmes [55] e composição química do eletrólito.

O voltamograma (gráfico da corrente versus potencial) para este sistema no intervalo de potencial utilizado para eletrodeposição de PB em substrato de Au é mostrado na Figura 2.3 e consiste de dois picos de intensidade identificados como pico catódico e anódico. Na primeira parte de um ciclo da varredura, o eletrólito é reduzido no eletrodo de trabalho para formar o PW que tem sua estrutura mostrada na Figura 2.4 (a), enquanto que na segunda parte do ciclo o PW é oxidado a PB, com sua estrutura mostrada na Figura 2.4 (b), completando assim um ciclo da varredura. O crescimento total do filme se dá pelos sucessivos ciclos de redução do eletrólito a PW e oxidação do PW em PB. As respectivas reações eletroquímicas são [18]:

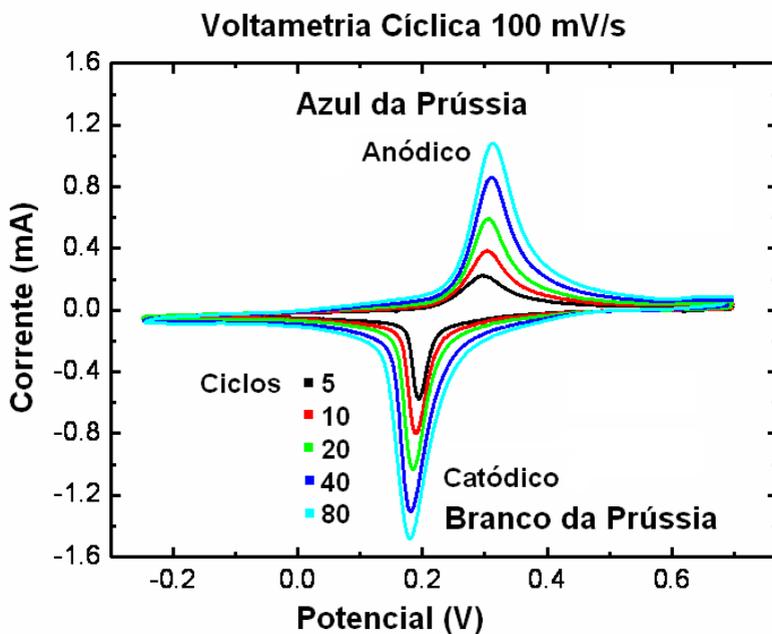
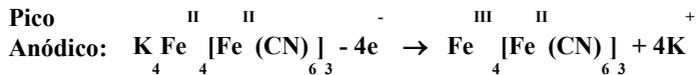
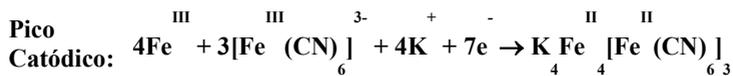


Figura 2.3. Voltamograma típico para a eletrodeposição do PB.

3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Historicamente, o microscópio eletrônico de transmissão (TEM – do inglês *transmission electron microscope*) foi desenvolvido para superar a resolução dos microscópios de luz visível (VLM – do inglês *visible light microscope*), no qual tem resolução limitada pelo comprimento de onda da luz utilizada. Somente após o desenvolvimento efetivo dos microscópios eletrônicos, que se perceberam muitas outras razões e vantagens para a utilização de um feixe de elétrons como fonte irradiadora. Muitas destas vantagens estão presentes em um TEM moderno hoje em dia.

A microscopia eletrônica de transmissão compreende um amplo e vasto campo de conhecimento no qual é repleto de abordagens teóricas de física e matemática. Felizmente, a literatura também está repleta de bons livros texto apropriados para leitores de qualquer nível. Uma vez que o intuito desta seção não é reproduzir os livros textos e nem as abordagens teóricas, uma atenção especial é dada a apresentar conceitos chave utilizados no desenvolvimento deste trabalho e uma seleção de livros texto usados aqui como suporte é deixada como referência [56,57,58,59,60].

3.1 O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO E SUA ÓPTICA

Para investigar os aspectos estruturais dos filmes finos de PB, são considerados neste trabalho, estudos com microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons. Esta técnica de caracterização consiste em utilizar um feixe de elétrons de alta energia tipicamente entre 100 e 300 keV para irradiar uma amostra fina, da ordem de 5 a 100 nm de espessura, e analisar os diversos sinais gerados.

Elétrons de alta energia constituem uma radiação ionizante, e uma das vantagens em usar este tipo de radiação é a variedade de sinais primários e secundários gerados como resultado da interação entre esta forma de radiação e a matéria. Todos estes sinais podem ser utilizados de alguma forma para estudar a amostra em questão. A Figura 3.1 ilustra os diversos sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia e uma fina amostra. Neste trabalho serão utilizados principalmente o feixe direto e elétrons elasticamente espalhados.

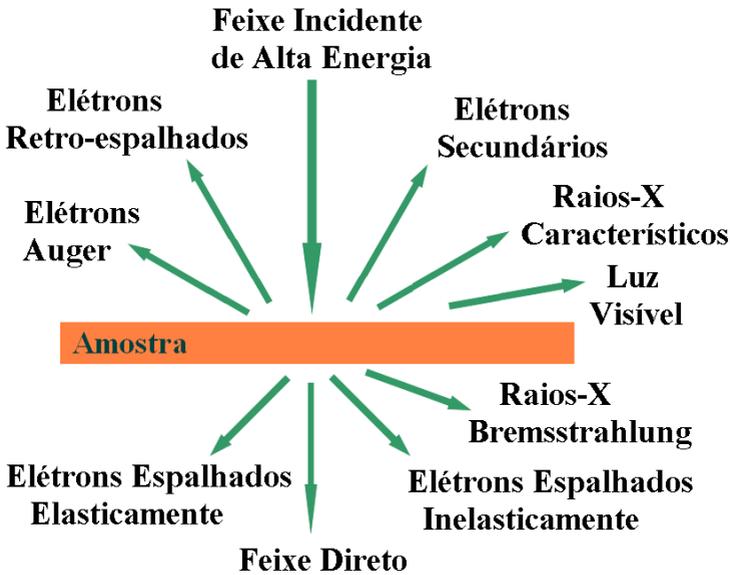


Figura 3.1. Diversidade de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia e uma amostra fina [56].

A resolução de um TEM possui diferentes significados para diferentes funcionalidades do instrumento. Se pensarmos na resolução de um TEM em termos clássicos usando o critério de Rayleigh para a microscopia de luz visível, temos:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \text{sen}\beta}, \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, μ é o índice de refração do meio e β o semiângulo de convergência. Por questões de simplicidade, se aproximarmos $\mu \text{sen}\beta = 1$ e tomarmos por exemplo $\lambda = 550 \text{ nm}$, então a resolução de um bom VLM será algo em torno de 300 nm . Tomando este mesmo raciocínio para o TEM, partindo da equação de L. de Broglie que relaciona o comprimento de onda associado aos elétrons com sua energia e sem considerar efeitos relativísticos temos:

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}}, \quad (2)$$

onde “ E ” é a energia dos elétrons em unidades de eV e λ é o comprimento de onda resultante expresso em nm . Para elétrons com energia de $100 keV$, então teremos $\lambda = 3,7 pm$ ($0,0037 nm$) que quando aplicados na equação (1) nos dá um valor de resolução bem abaixo do raio atômico. Entretanto, a resolução de um TEM não chega a este ponto. A razão pela qual esta resolução não é atingida se dá pela impossibilidade de fabricação de lentes eletromagnéticas perfeitas. As lentes eletromagnéticas que colimam e focalizam o feixe de elétrons no TEM são as responsáveis pela limitação da resolução e por causa das fortes aberrações nelas contidas, muitos autores e microscopistas costumam compará-las ao que seria um fundo de garrafa para a luz visível. Deste modo, a expressão que melhor se aplica para definir a resolução prática de um TEM é dada por:

$$\delta \approx 0,91(C_s\lambda^3)^{1/4}, \quad (3)$$

onde C_s é o valor da aberração esférica em unidade de mm . Tipicamente, para elétrons com energia de $100 keV$ e para $C_s = 3 mm$, a resolução prática utilizando a equação (3) fica em torno de $\delta \approx 2,5 \text{ \AA}$. Um TEM de alta resolução possui geralmente algo em torno de $\delta \approx 1,5 \text{ \AA}$.

Mesmo com lentes eletromagnéticas contendo muitas aberrações, já existem disponíveis no mercado desde a década de 1970, TEMs capazes de resolver colunas individuais de átomos em um material cristalino, dando origem assim à técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – do inglês *high-resolution electron microscopy*). Recentes progressos feitos em corretores de aberração esférica e monocromadores fizeram com que a barreira do Ångström fosse quebrada e hoje já é possível adquirir um TEM com resolução sub-Ångström. Uma imagem típica associada a técnica de HRTEM é mostrada na Figura 3.2.

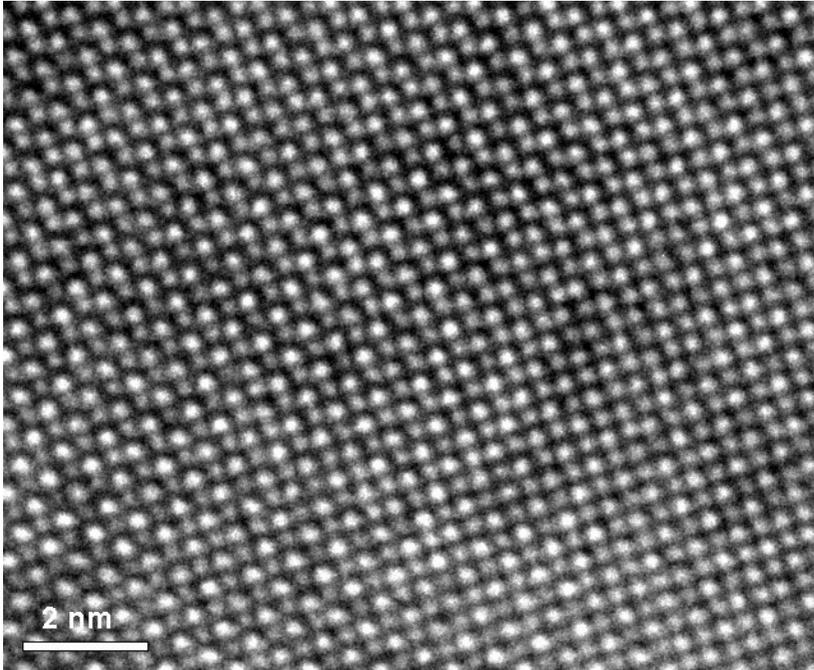


Figura 3.2. Exemplo típico de uma imagem de HRTEM. Os pontos claros na imagem representam a estrutura cristalina do PB no eixo de zona $[001]$.

A Figura 3.3 mostra um diagrama básico para um TEM operando no modo imagem. O canhão é responsável por gerar e acelerar o feixe de elétrons, enquanto que as lentes condensadoras colimam e convergem o feixe que irá irradiar a amostra. A lente objetiva é a lente mais crítica do TEM. Ela é localizada muito próxima da amostra e é a lente responsável pela formação da imagem que será posteriormente magnificada pelas lentes intermediárias e projetoras. A imagem final é projetada em um anteparo fosforescente ou adquirida digitalmente em uma câmera CCD. O uso de negativos para gravar as imagens foi amplamente utilizado no passado mas praticamente já caiu em desuso.

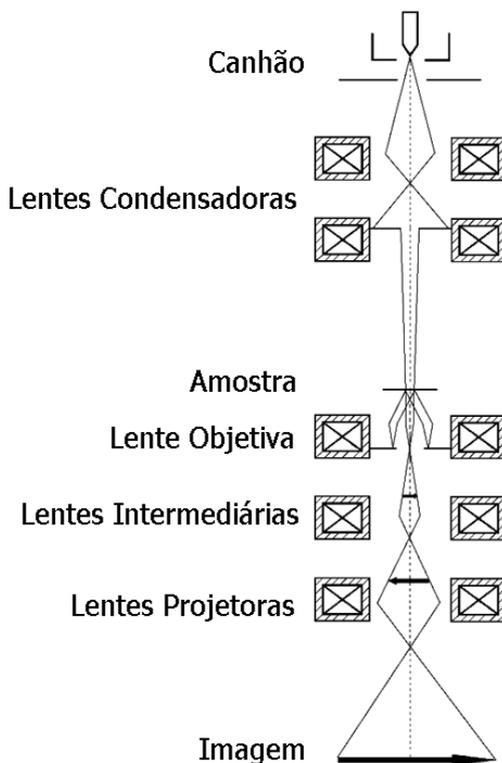


Figura 3.3. Diagrama básico do TEM operando em modo imagem.

3.2 FORMAÇÃO DE IMAGENS

Para a formação de imagens no TEM, existem dois modos básicos de operação. Observando novamente a Figura 3.1 é possível ver dois tipos de sinais em particular que emergem da parte posterior da amostra. O feixe direto, que é composto basicamente por elétrons que não sofreram alteração em sua direção em relação ao feixe primário, e os elétrons espalhados elasticamente. Por meio da inserção de uma abertura circular localizada no plano focal posterior da lente objetiva, a chamada abertura da objetiva, é possível selecionar quais tipos de elétrons formarão a imagem. Se o feixe direto for selecionado, temos uma imagem de campo claro (BF – do inglês *bright-field*). A Figura 3.4 mostra o diagrama de raios para o TEM operando neste modo. A abertura da objetiva bloqueia todos os demais feixes espalhados.

Se um ao invés do feixe direto, qualquer outro feixe espalhado for selecionado, então teremos uma imagem de campo escuro (DF – do inglês *dark-field*). A Figura 3.5 mostra o diagrama de raios para o TEM operando nesta condição, na qual a abertura da objetiva é deslocada em relação ao eixo óptico do microscópio. Esta não é a condição ideal de formação de imagens de DF e por isso é chamada de DF “suja”. A resolução do microscópio nesta condição é reduzida porque o feixe que irá compor a imagem trafega fora do eixo óptico, ou seja, trafega nas regiões periféricas das lentes eletromagnéticas. Estas regiões são conhecidas por apresentarem aberrações ainda maiores.

É possível obter imagens de DF mantendo a abertura da objetiva centralizada e inclinar o feixe de elétrons ao invés de deslocar a abertura. A imagem resultante será basicamente a mesma mas com resolução muito melhor. A Figura 3.6 mostra o diagrama de raios para o TEM operando neste modo que é chamado de DF “axial”.

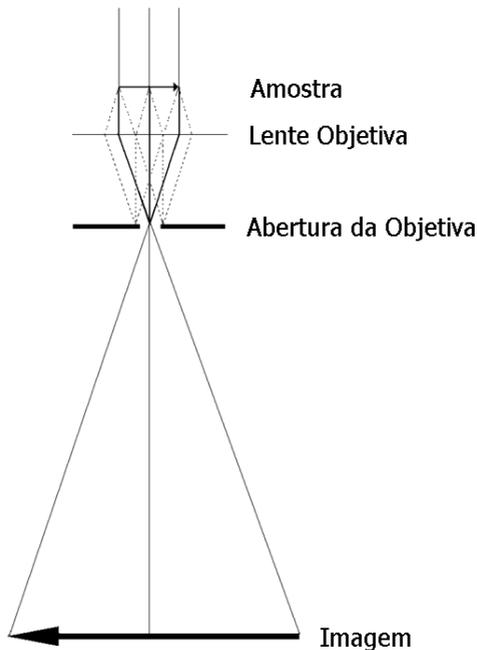


Figura 3.4. Diagrama de raios de um TEM operando no modo BF. Neste modo, apenas o feixe direto é selecionado. A abertura da objetiva bloqueia os demais feixes.

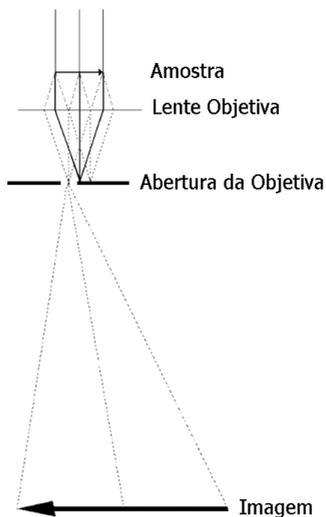


Figura 3.5 Diagrama de raios de um TEM operando no modo DF “sujo”. Neste modo, a abertura da objetiva é deslocada para selecionar apenas um dos feixes que foram espalhados pela amostra.

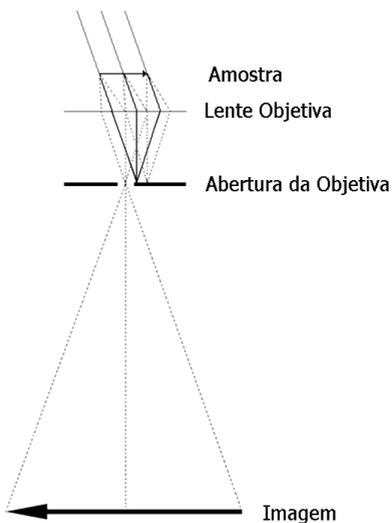


Figura 3.6. Diagrama de raios para o TEM operando no modo DF “axial”. Neste modo, o feixe de elétrons incidente é inclinado e a abertura da objetiva permanece centralizada no eixo óptico.

A abertura da objetiva é localizada no plano focal posterior da lente objetiva. O plano focal posterior da lente objetiva é justamente o plano no qual o padrão de difração é formado. É esta localização estratégica da abertura da objetiva que permite a seleção de quaisquer feixes desejados para compor uma imagem. A inserção da abertura da objetiva sempre é feita observando-se o padrão de difração na tela fluorescente. Neste contexto, podem haver várias configurações diferentes e modos práticos de operação possíveis para compor uma imagem no TEM apenas jogando com o tamanho e posição da abertura da objetiva. Esta abertura pode ser usada então de várias formas. Como regra geral, se a abertura da objetiva for posicionada de tal forma que inclua apenas o feixe direto, então uma imagem BF é formada. Se a abertura da objetiva for posicionada de tal forma que inclua somente feixes espalhados, então uma imagem de DF é formada. Entretanto, se mais de um feixe for selecionado para compor a imagem incluindo o feixe direto, esta não será nem BF e nem DF. Neste caso a imagem apresentará contraste de fase e várias situações podem ocorrer. A Figura 3.7 (a) mostra um padrão de difração sobreposto a uma representação esquemática onde cada círculo numerado representa o tamanho e posição da abertura da objetiva para a formação de imagens no TEM em diferentes situações. Em (1) para formar uma imagem de BF, em (2) uma imagem de DF, em (3) uma imagem com resolução de linha e em (4) uma imagem de HRTEM (4). Para exemplificar cada caso, a Figura 3.7 (b) mostra uma imagem de BF de nanopartículas de prata obtida utilizando-se a abertura com tamanho e posição similares ao indicado por (1). A Figura 3.7 (c) mostra um exemplo de imagem de DF das mesmas nanopartículas de prata obtida utilizando-se a abertura com posição e tamanho similares ao indicado em (2). Figura 3.7 (d) mostra uma imagem com resolução de linha dos planos (200) do PB obtida utilizando-se a abertura com tamanho e posição similares ao indicado por (3) e a Figura 3.7 (e) mostra uma imagem de HRTEM de silício orientando na direção [110] obtida utilizando-se a abertura com tamanho e posição similares ao indicado por (4).

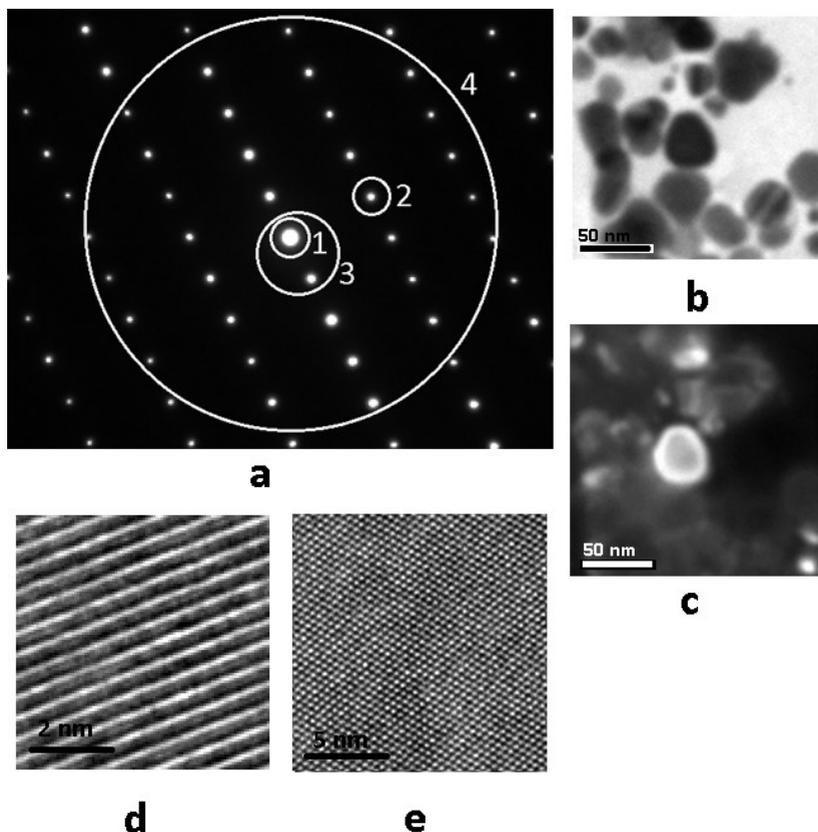


Figura 3.7. (a) Representação esquemática dos tamanhos e posições para a abertura da objetiva para formar em, (1) uma imagem de BF, (2) uma imagem de DF, (3) imagem com resolução de linha e (4) uma imagem de HRTEM. (b) Exemplo de imagem BF de nanopartículas de prata. (c) Exemplo de uma imagem de DF de nanopartículas de prata. (d) Exemplo de imagem com resolução de linha e (e) exemplo de imagem de HRTEM.

3.3 MECANISMOS DE CONTRASTE

O contraste nas imagens do TEM surgem devido ao espalhamento do feixe incidente pela amostra. As ondas de elétrons do feixe primário consideradas ondas planas podem ter sua amplitude e sua fase alteradas durante este processo de espalhamento. Estas duas formas de alteração da onda de elétrons dão origem a dois mecanismos de contraste no TEM. Os chamados, “contraste de amplitude” e o “contraste de fase”. Na maioria

das situações ambas as formas de contraste estarão presentes nas imagens, porém é possível manipular as variáveis do TEM para favorecer um mecanismo de contraste sobre o outro.

O contraste de amplitude pode ser dividido em “contraste de massa-espessura” e “contraste de difração”. O mecanismo de contraste de massa-espessura ocorre devido ao espalhamento incoerente dos elétrons. O termo “massa” se refere ao fato da seção de choque de espalhamento elástico ser função do número atômico Z . Quanto maior o Z do material em uma determinada região da amostra, maior será o espalhamento dos elétrons e mais escura esta região aparecerá na imagem. O termo “espessura” indica que quanto mais espessa for uma determinada região da amostra, mais escura esta região aparecerá na imagem. Isto ocorre porque o livre caminho médio dos elétrons permanece constante, então quanto mais longo é o caminho a ser percorrido, mais os elétrons serão espalhados. A Figura 3.8 ilustra esta forma de contraste. Em (a) é mostrada uma imagem de BF de partículas de látex suportadas por um filme de carbono. As partículas aparecem mais escuras que o fundo demonstrando o contraste devido a sua espessura maior em relação ao filme de carbono. Em (b), uma fina camada de nanopartículas de ouro é depositada de forma oblíqua sobre a amostra. Este processo é conhecido como sombreamento e é usado para revelar a forma das partículas. Apesar das nanopartículas de ouro serem bem pequenas, devido ao seu maior número atômico, elas apresentam o mesmo contraste que as partículas de látex demonstrando assim o contraste devido a massa.

O contraste de difração é uma forma especial de contraste de amplitude no qual o espalhamento do feixe incidente ocorre de forma coerente. Este contraste ocorre em amostras cristalinas e é fortemente dependente da estrutura cristalina da amostra e sua orientação com relação ao feixe primário. A Figura 3.9 mostra uma imagem de BF obtida no TEM de nanopartículas de prata suportadas por filme de carbono. As nanopartículas tem praticamente o mesmo tamanho e são feitas do mesmo material, mas devido ao contraste de difração algumas aparecem mais escuras do que outras. E mesmo em uma mesma partícula, o contraste não é uniforme.

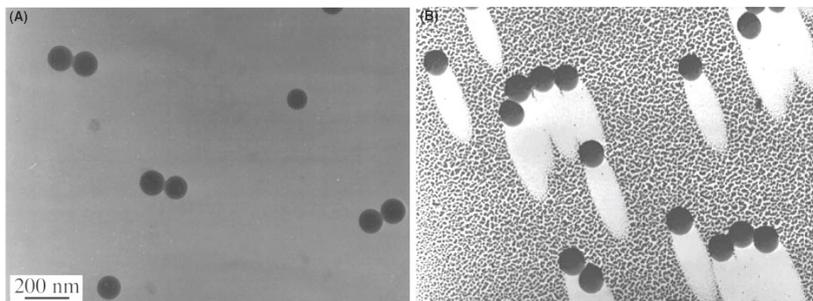


Figura 3.8 Imagens de BF obtidas no TEM de nanopartículas de látex suportadas por um filme de carbono mostrando em (a) o contraste de espessura e em (b) o contraste de massa após a amostra passar por um sombreamento com nanopartículas de ouro [56].

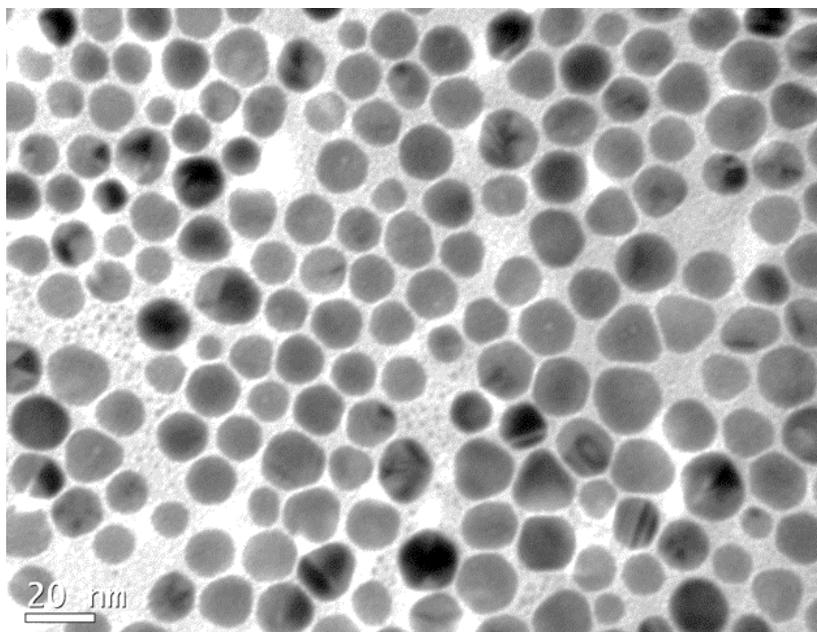


Figura 3.9. Imagem de BF obtida no TEM de nanopartículas de prata suportadas por filme de carbono demonstrando o contraste de difração.

O mecanismo de contraste de fase é usualmente atribuído a imagens de HRTEM. Sempre que mais de um feixe for usado para compor uma imagem, o contraste de fase estará presente. Ele ocorre devido a mudanças de fases das ondas de elétrons quando estas passam através de

uma amostra fina e acabam por interferirem-se mutuamente na formação da imagem. Este mecanismo de contraste é bastante sensível a uma série de fatores. Pequenas variações na espessura e na orientação da amostra e também pequenas alterações na condição focal e no astigmatismo da lente objetiva do microscópio conduzem a grandes mudanças na aparência da imagem. O contraste de fase pode ser explorado para compor imagens da estrutura atômica das amostras, mas isso também requer um TEM com resolução suficiente para detectar variações de contraste no regime de frequências espaciais correspondente aos espaçamentos interatômicos.

A distinção mais óbvia entre imagens que apresentam contraste de fase e outras formas de imagens no TEM é o número de feixes coletados pela abertura da objetiva. Uma imagem de BF ou DF requer a seleção de apenas um feixe. Uma imagem com contraste de fase requer a seleção de mais de um feixe e em geral, quanto mais feixes forem selecionados, maior será a resolução final da imagem. Entretanto, este processo depende do desempenho do sistema óptico do TEM em questão.

Se tivermos apenas dois feixes selecionados pela abertura da objetiva, vamos supor, o feixe direto (**O**) e um feixe difratado (**G**), então a imagem resultante será composta por “franjas”. A Figura 3.10 ilustra em (a) dois feixes selecionados pela abertura da objetiva, em (b) um esquema mostrando as franjas formadas utilizando-se o feixe direto (**O**) e um feixe difratado (**G**) e em (c) um exemplo prático de franjas para os planos (222) do PB. Esta configuração é equivalente àquela mostrada anteriormente na situação (3) da Figura 3.7 (a). Estas franjas são chamadas de “franjas de rede”. A intensidade varia senoidalmente e tem a mesma periodicidade (espaçamento interplanar) dos planos atômicos que deram origem a **G**. É fácil pensar nas franjas de rede como sendo imagens diretas de planos atômicos, mas não são. A localização de uma franja não necessariamente corresponde a localização de um plano atômico, este fenômeno é chamado de delocalização.

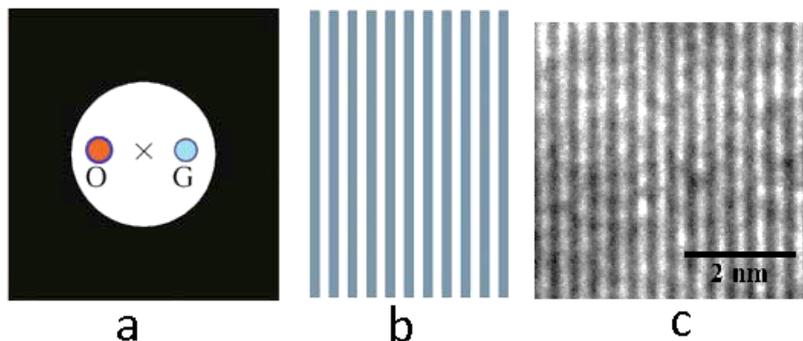


Figura 3.10. (a) Dois feixes selecionados pela abertura da objetiva e (b) esquema mostrando as “franjas de rede” formadas utilizando-se o feixe direto (O) e um feixe difratado (G) para compor a imagem[56]. (c) Exemplo prático de franjas de rede para os planos (222) do PB.

Estendendo esta construção para mais feixes difratados, equivalendo a situação (4) da Figura 3.7 (a) mostrada anteriormente, veremos muitas franjas de rede correndo em diferentes direções. Estas franjas correspondem a uma matriz de pontos de difração. Cada ponto de difração é chamado de “*spot*” em um padrão de difração de elétrons. O espaçamento entre os *spots* pode ser inversamente relacionado com os espaçamentos interplanares da estrutura cristalina da amostra. A Figura 3.11 mostra em (a) múltiplos feixes selecionados pela abertura da objetiva. Em (b), um esquema mostrando a formação de franjas de rede cruzadas e em (c) um exemplo prático mostrando múltiplas franjas de rede formada por planos $\{220\}$ do PB. As múltiplas franjas correndo em diferentes direções formam imagens compostas por uma matriz de pontos claros ou escuros. Em geral, estes pontos não têm relação direta com as posições dos átomos no material cristalino que compõe a amostra. A Figura 3.12 traz um exemplo prático da sensibilidade deste mecanismo de contraste no qual a estrutura cristalina do PB no eixo de zona $[111]$ é mostrada em duas condições focais diferentes. Em (a) a imagem é formada por uma matriz de pontos brancos mas em (b) após uma leve mudança na condição focal, ocorre uma mudança drástica no contraste da imagem. Em suma, as franjas de rede não representam imagens diretas da estrutura, mas fornecem informações sobre o tipo de estrutura, o espaçamento interplanar e a orientação.

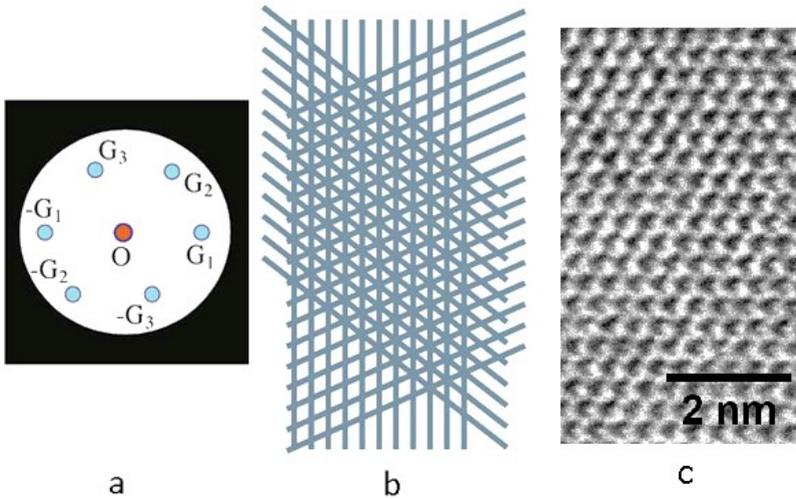


Figura 3.11. (a) Múltiplos feixes selecionados pela abertura da objetiva. (b) Esquema mostrando a formação de franjas de rede cruzadas [56]. (c) Exemplo prático mostrando múltipla franjas de rede formada por planos $\{220\}$ do PB.

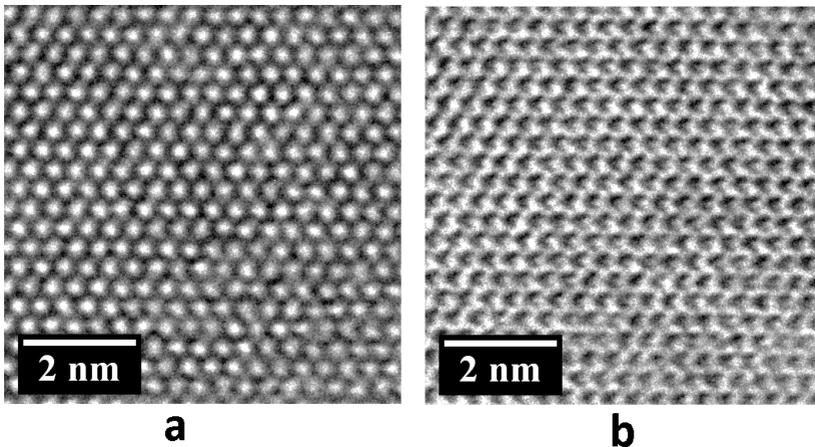


Figura 3.12. Imagem de HRTEM da estrutura cristalina do PB orientado na direção $[111]$ em duas condições focais diferentes. Em (a) a imagem é composta por pontos claros e em (b) após uma mudança mínima na condição focal, o contraste muda radicalmente para pontos escuros.

3.4 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Um dos modos de operação presente no TEM é o modo difração. A difração de elétrons é o resultado da interação entre o feixe de elétrons e uma amostra cristalina. A rede ordenada e periódica dos átomos em uma amostra cristalina pode ser representada por uma série de planos atômicos. O feixe de elétrons incidente é espalhado de forma construtiva somente em alguns ângulos característicos. Estes ângulos são chamados de ângulos de Bragg porque seguem a lei de Bragg que pode ser expressa na forma:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta, \quad (4)$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda associada ao feixe de elétrons, θ é o ângulo de espalhamento e d é a distância interplanar. A lei de Bragg é derivada considerando-se que a diferença de caminho percorrido entre feixes difratados por planos atômicos adjacentes é dado por $2d \sin \theta$ e inferindo a condição para a interferência construtiva $n\lambda$.

Por meio da configuração apropriada das lentes eletromagnéticas no TEM, é possível projetar o padrão de difração na tela fosforescente do microscópio ou em uma câmera CCD. A Figura 3.13 mostra o diagrama de raios para o TEM operando no modo difração. Através da análise do padrão de difração é possível determinar por exemplo, quais as características cristalográficas de uma amostra (parâmetro de rede, simetria, etc.), se é amorfa ou cristalina, se é poli ou mono cristalina, qual a orientação cristalográfica ou se existem diferentes fases presentes na mesma amostra. A Figura 3.14 mostra alguns exemplos de padrões de difração típicos obtidos para diferentes tipos de materiais. Em (a) para um material monocristalino, em (b) para policristalino e em (c) para um material amorfo.

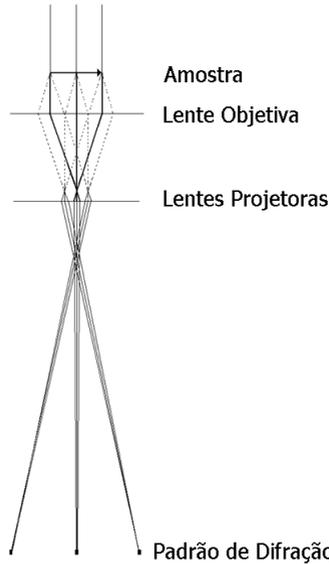


Figura 3.13. Diagrama de raios para o TEM operando no modo difração.

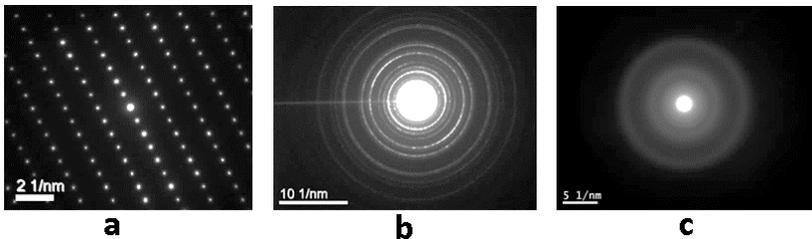


Figura 3.14. Padrões de difração típicos obtidos para materiais, (a) monocristalinos, (b) policristalinos e (c) amorfos.

A lei de Bragg como expressa na forma da equação (4) é útil principalmente porque nos proporciona uma forma de visualizar o fenômeno de difração como uma interferência construtiva, mas na verdade não corresponde a situação real que ocorre no TEM. Usando a notação de rede recíproca, a condição de Laue e o conceito de esfera de Ewald, surge uma outra forma de visualizar o fenômeno de difração que nos ajuda a melhor compreender as situações de difração ocorridas no TEM.

A Figura 3.15 ilustra uma geometria na qual o feixe incidente (representado por \vec{S}_0) é difratado pelo plano de índices (hkl). Sejam \vec{S} e

\vec{S}_0 vetores unitários ao longo da direção do feixe difratado e do feixe incidente respectivamente. Então de acordo com a figura, o vetor $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ é paralelo a \vec{d}_{hkl}^* (vetor no espaço recíproco representando o plano (hkl)). Comparando o módulo destes dois vetores $|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin \theta$ e $|\vec{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$, com a lei de Bragg expressa na equação (4), vemos que a razão entre eles é simplesmente λ . Então a lei de Bragg pode ser escrita em notação vetorial sob a forma:

$$\frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} = \vec{d}_{hkl}^* \quad (5)$$

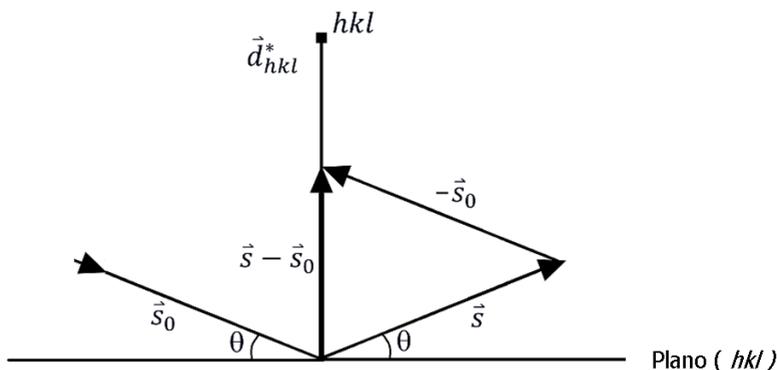


Figura 3.15. Geometria da difração de elétrons [58]. \vec{S} e \vec{S}_0 são vetores unitários ao longo da direção do feixe difratado e do feixe incidente, 2θ é o ângulo entre eles. Os vetores $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ e \vec{d}_{hkl}^* são paralelos entre si e a razão entre seus módulos é λ .

Portanto, a interferência construtiva ocorre, ou melhor dizendo, a condição de Bragg é satisfeita quando o vetor $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$ coincide com o vetor da rede recíproca \vec{d}_{hkl}^* .

Uma notação vetorial alternativa, amplamente utilizada na microscopia eletrônica, consiste em escrever $\vec{k}_0 = \vec{S}_0/\lambda$, $\vec{k} = \vec{S}/\lambda$ e adotar o símbolo \vec{g} ao invés de \vec{d}_{hkl}^* . Então a lei de Bragg na nova notação vetorial é:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}, \quad (6)$$

onde o vetor \vec{k}_0 é conhecido como o vetor de onda do elétron, possui a mesma direção do feixe incidente e está relacionado com a energia do feixe por meio de:

$$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_0|^2}{2m}, \quad (7)$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida e m é a massa do elétron. Considerando apenas espalhamentos elásticos, então $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1/\lambda$, e após reescrevermos $\vec{k} - \vec{k}_0$ como $\Delta\vec{k}$, então temos:

$$\Delta\vec{k} = \vec{g}. \quad (8)$$

A equação (8) é conhecida como condição de Laue e estabelece que a difração ocorrerá sempre que $\Delta\vec{k}$ for um vetor do espaço recíproco.

A condição de Laue para a difração, $\Delta\vec{k} = \vec{g}$, pode ser implementada em uma construção geométrica conhecida como esfera de Ewald. Para obter $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$, é normalmente invertida a direção de \vec{k}_0 e o colocá-riamos conectado ao vetor \vec{k} . Na construção de Ewald, entretanto, desenhamos \vec{k} e \vec{k}_0 com a mesma origem conforme ilustrado na Figura 3.16. O vetor $\Delta\vec{k}$ então vai da ponta de \vec{k}_0 à ponta de \vec{k} . Nesta configuração, todas as possibilidades de direção para o vetor \vec{k} formam uma esfera de raio $1/\lambda$, a então chamada esfera de Ewald. Sempre que a esfera de Ewald, representada pelo círculo na Figura 3.16, interceptar um ponto da rede recíproca, a condição de Laue ($\Delta\vec{k} = \vec{g}$) é satisfeita e a difração ocorre.

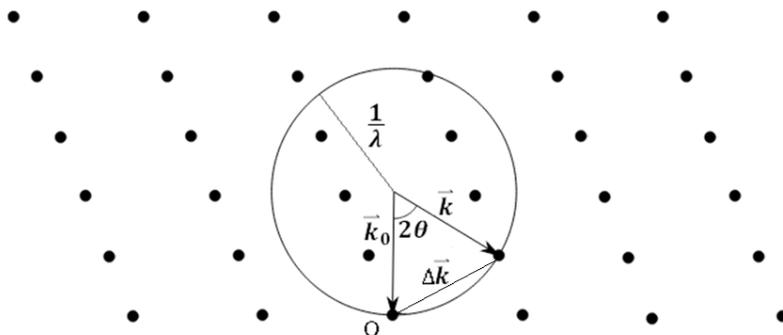


Figura 3.16. Construção geométrica da esfera de Ewald. Os vetores \vec{k}_0 e \vec{k} representam o feixe incidente e o feixe difratado e são desenhados conectados pela mesma origem. Deste modo, ambos os vetores ficam situados sobre uma esfera de raio $1/\lambda$ que é representada na figura pelo círculo. A matriz de pontos denota a rede recíproca do cristal. A difração ocorre sempre que a esfera de Ewald interceptar um ponto da rede recíproca.

A esfera de Ewald conforme desenhada na Figura 3.16 tem um raio pequeno, de modo que $\Delta\vec{k}$ é comparável a \vec{k} . Esta proporção foi usada aqui para fins de ilustração e é mais adequada para representar a difração que ocorre com raios-X. Para elétrons de alta energia entretanto, \vec{k}_0 é muito maior que os espaçamentos da rede recíproca (elétrons com 100 keV tem comprimento de onda de $0,037 \text{ \AA}$, enquanto que os espaçamentos interatômicos em um cristal são da ordem de $\sim 2 \text{ \AA}$). Para a difração de elétrons de alta energia, a esfera de Ewald tem raio tão grande que sua superfície muitas vezes pode ser aproximada por um plano. Consequentemente, $\Delta\vec{k}$ pode ser considerado praticamente perpendicular a \vec{k}_0 . Mesmo assim, a curvatura da esfera de Ewald sobre muitos pontos da rede recíproca dá origem a difração em “zonas de Laue de ordem superior” (HOLZ – do inglês *high-order Laue zones*). As zonas de Laue são mostradas na Figura 3.17 para a rede recíproca (fcc) de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc) com orientação vertical ao longo da direção [001]. A maior parte dos *spots* de difração virão do plano rotulado pelo número “0” na figura e no qual inclui a origem da rede recíproca. Difrações provenientes deste plano compreendem a zona de Laue de ordem zero (ZOLZ – do inglês *zeroth-order Laue zone*). Entretanto, devido a sua curvatura, a esfera de Ewald pode interceptar pontos localizado na HOLZ. A Figura 3.18 mostra a formação do padrão de difração na ZOLZ e também na “zona de Laue de primeira ordem”

A construção da esfera de Ewald é portanto uma construção gráfica da condição de Laue e é equivalente à lei de Bragg. Muitos problemas envolvendo a geometria da difração de elétrons podem ser resolvidos utilizando o conceito de esfera de Ewald e da rede recíproca da estrutura estudada. Qualquer cristal pode ser pensado como tendo duas redes, uma real e outra recíproca. Nas redes recíprocas, o conjunto de planos (hkl) é representado por um ponto que dista $1/d_{hkl}$ a partir da origem. A esfera de Ewald e a rede recíproca estão conectadas por esta origem que é fixa no cristal. Inclinando a amostra no TEM é o mesmo que inclinar a rede recíproca pelo mesmo ângulo e na mesma direção. Para estruturas cristalinas cúbicas, direções no espaço recíproco são sempre normais aos planos reais de mesmo índice. A notação (hkl) é usada para denotar um plano cristalino em particular, enquanto que a notação $\{hkl\}$ denota planos equivalentes de uma mesma família. Com relação a direções, a notação $[UVW]$ é usada para indicar uma direção em particular no cristal, enquanto que $\langle UVW \rangle$ denota uma direção genérica. A direção do feixe de elétrons incidente (\vec{k}_0) é sempre dada em termos da direção $[UVW]$ da rede cristalina. Este vetor é chamado de eixo de zona.

3.5 ANÁLISE DE TEXTURA UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Quando existe uma direção cristalográfica comum a quase todos os grãos que compõem uma amostra policristalina, esta amostra é dita texturizada. A textura também define a direção preferencial de crescimento dos grãos em filmes finos, e a difração de elétrons de área selecionada (SAD – do inglês *selected area diffraction*) na perspectiva planar ou simplesmente “*plan-view*” (perspectiva na qual o feixe de elétrons incide perpendicularmente ao plano formado pela superfície da amostra) pode ser usada para determinar a existência e direção da textura. A forma com que a esfera de Ewald intercepta a rede recíproca resultante do sistema policristalino define o padrão de difração. Em se tratando de textura, basicamente duas situações podem ocorrer: textura *no-plano* e *fora-do-plano*.

3.5.1 Textura *fora-do-plano* (Caso perpendicular)

A textura *fora-do-plano* ocorre quando a direção cristalográfica preferencial dos grãos que compõem a amostra policristalina aponta para

uma direção perpendicular ao plano formado pela superfície da amostra. A Figura 3.19 (a) mostra um esquema deste tipo de textura. O cubo representa um grão da amostra sobre um substrato. A seta circular indica que este (e qualquer outro) grão não tem posição azimutal preferencial e pode estar rotacionado em qualquer direção no plano desde que a face do cubo esteja voltada para cima. A seta reta apontando para cima indica a direção da textura e esta seria então uma direção comum a quaisquer outros grãos da amostra. Se a amostra for composta por muitos grãos nesta mesma configuração, os pontos da rede recíproca resultante formariam uma série de círculos concêntricos. A Figura 3.19 (b) mostra como ficaria a rede recíproca neste caso. Os círculos ficariam agrupados de acordo com a zona de Laue (indicados pela letra “N” na figura) e os que estiverem no mesmo plano da origem pertencem a ZOLZ para uma dada textura *fora-do-plano* na direção $[UVW]$. O padrão de difração, resultado da intercepção da esfera de Ewald com esta rede recíproca, é mostrado na Figura 3.19 (c), sendo composto por uma série de círculos chamados de anéis de difração, ficando assim muito parecido com o padrão de uma amostra policristalina não texturizada.

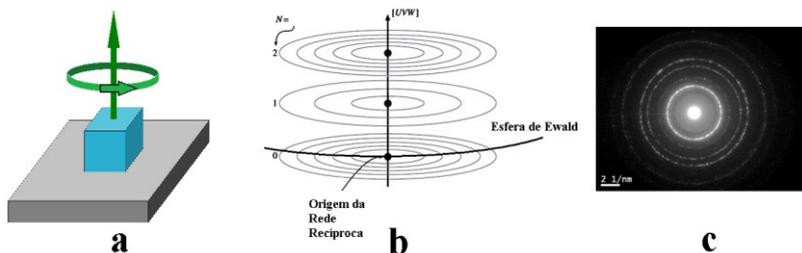


Figura 3.19 (a) Direção da textura *fora-do-plano*. (b) Rede recíproca equivalente de uma amostra texturizada *fora-do-plano* e sua interseção com a esfera de Ewald. (c) Padrão de difração resultante é composto por anéis de difração.

Apesar da similaridade entre o padrão de difração produzido por uma amostra não texturizada de uma amostra texturizada *fora-do-plano*, é possível distingui-las. Esta distinção entre as duas é feita inclinando-se a amostra no TEM. Se uma amostra texturizada *fora-do-plano* for inclinada, sua rede recíproca também o será. Neste caso, os círculos da rede recíproca formarão um ângulo com a (praticamente plana) esfera de Ewald conforme mostra a Figura 3.20 (a) e o padrão de difração como resultado da intercepção dos dois será composto por uma série de arcos de difração ao invés de anéis conforme mostrado na Figura 3.20 (b).

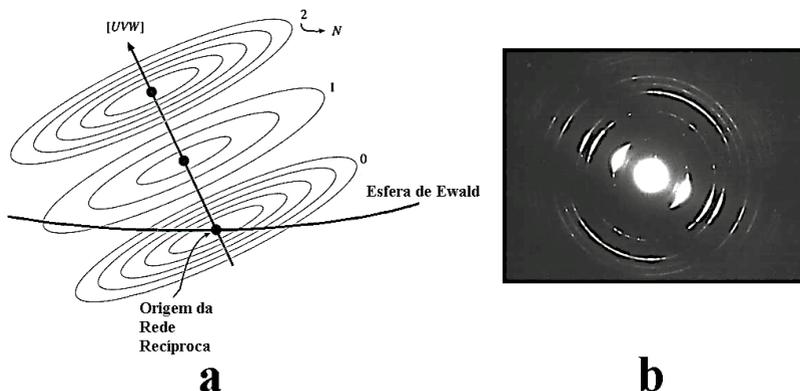


Figura 3.20. (a) Rede recíproca de uma amostra texturizada fora-do-plano quando inclinada no TEM e (b) o padrão de difração composto por arcos como resultado da intercepção com a esfera de Ewald [56].

3.5.2 Textura *no-plano*

Na textura *no-plano*, a direção cristalográfica preferencial dos grãos que compõem a amostra aponta em uma direção paralela à superfície da amostra. A Figura 3.21 (a) mostra um cubo representando um grão da amostra sobre um substrato. A seta reta indica a direção da textura e esta é comum a outros grãos da amostra. A seta circular indica que este, ou qualquer outro grão, não tem direção preferencial em outras direções e pode estar em qualquer posição desde que a face do cubo esteja voltada na direção da seta reta. A rede recíproca neste caso também será composta por uma série de círculos, mas neste caso o feixe de elétrons incidirá paralelamente ao plano formado por eles. Isto equivaleria a fazer o ângulo de inclinação igual a 90° na Figura 3.20 (a). A identificação da textura então é direta, sem precisar inclinar a amostra e o padrão será composto naturalmente por uma série de arcos conforme mostra a Figura 3.21 (b) [58].

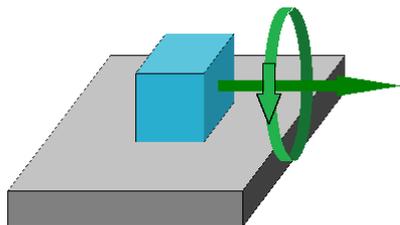
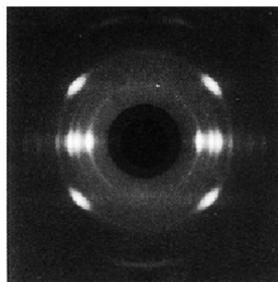
**a****b**

Figura 3.21. (a) Direção da textura no-plano e (b) padrão de difração resultante.

4. METODOLOGIA

Para compor este trabalho, partiu-se de uma sequência pré-determinada de amostras e foram realizados estudos sistemáticos da seguinte forma. A caracterização morfológica, foi feita no SEM (JEOL JSM-6701F) no modo SE (do inglês – *secondary electrons*), sem que fosse necessária nenhuma preparação especial das amostras para microscopia. Para amostras Au/PB (PB em substrato de Au), dois filmes eletrodepositados a 100 mV/s e número total de 20 e 80 ciclos foram estudados. Para amostras Si(100)/PB, (PB em substrato de Si(100)), três filmes eletrodepositados a 100 mV/s e número total de 05, 10 e 15 ciclos foram estudados. Para amostras Si(111)/PB, (PB em substrato de Si(111)), dois filmes eletrodepositados a 100 mV/s e número total de 05 e 10 ciclos foram estudados.

Para a caracterização estrutural no TEM (JEOL JEM-1011, JEOL JEM-2100 e FEI Titan), um filme de cada substrato foi escolhido, e diferentes técnicas de preparação de amostra para TEM foram empregadas dependendo do tipo de análise realizada ou das características físicas de cada filme. A Figura 4.1 resume a lista de amostras utilizadas na caracterização morfológica no SEM e estrutural no TEM, respectivamente.

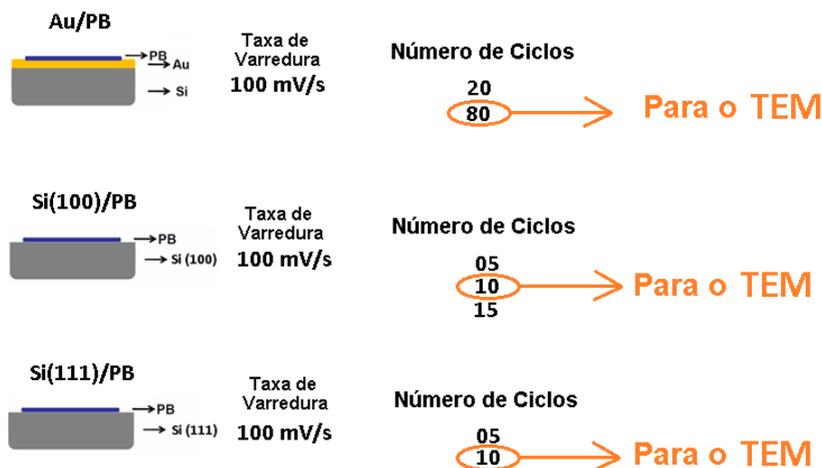


Figura 4.1. Lista de amostras (substratos e parâmetros de eletrodeposição) utilizadas neste trabalho. As setas indicam as amostras que foram escolhidas para a caracterização no TEM.

A amostra Au/PB com 80 ciclos foi escolhida para a caracterização no TEM. A preparação de amostra para TEM do tipo “*plan-view*” seguiu o método tradicional. A Figura 4.2 ilustra este processo passo-a-passo. Neste método a amostra é cortada em um disco de 3 mm de diâmetro, lixada até a espessura 100 μm , passa pelo “*dimpler*” e recebe o polimento iônico. Todo este processo é feito pela parte posterior do filme de modo que a região elétron-transparente final é composta exclusivamente pelo filme de PB. Já para a caracterização complementar apenas do substrato de Au, esta mesma amostra *plan-view* voltou ao polidor iônico e recebeu polimento pela parte da frente de forma a ter o filme de PB gentilmente removido. A região elétron-transparente neste caso fica sendo composta apenas pelo substrato de Au. A Figura 4.3 mostra este processo de modificação da amostra *plan-view* original.

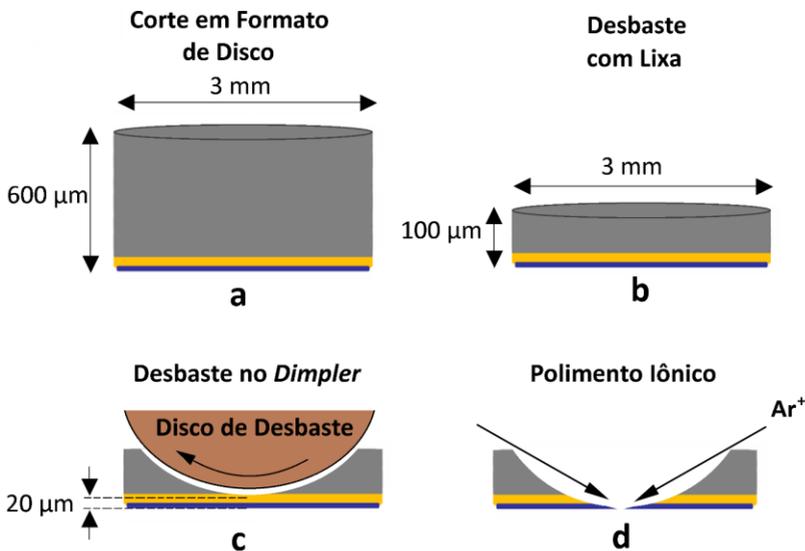


Figura 4.2. Passo-a-passo do método de preparação tradicional de amostras do tipo *plan-view* para o TEM em amostra Au/PB. Em (a) o filme é cortado em formato de disco de **3 mm** de diâmetro. Em (b) o disco é mecanicamente lixado pela parte das costas até uma espessura final de **100 μm** . Em (c) o disco passa pelo dimple grinder até que a região central atinja uma espessura de **20 μm** . E finalmente em (d), recebe um polimento com íons de argônio, com ambos os canhões direcionados na parte de cima, até furar.

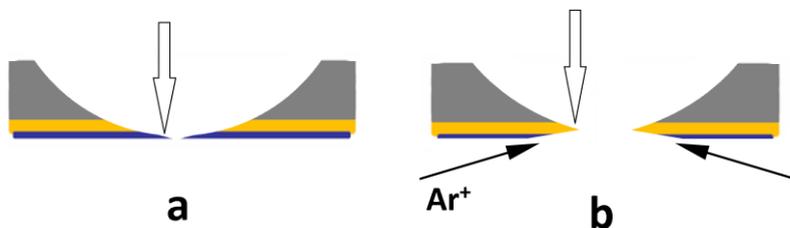


Figura 4.3. (a) Amostra Au/PB *plan-view* original. A seta indica a região elétron-transparente que neste caso é composta apenas por PB. (b) Após ser polida no polidor iônico com ambos os canhões direcionados na parte de baixo, a região elétron-transparente passa a ser composta apenas pelo substrato de Au conforme indica a seta.

Para a preparação de amostras de TEM do tipo *cross-section* para a amostra Au/PB, o método tradicional foi aplicado e posteriormente uma nova variação deste método foi testada. A Figura 4.4 ilustra o método tradicional. Este método consiste de vários passos. O primeiro passo consiste em cortar uma amostra Au/PB pela metade e colar os dois pedaços face-a-face utilizando resina epóxi especial. Em seguida, dois *wafers* de silício são adicionados para dar volume, formando uma pilha. Após cortar a pilha em fatias de aproximadamente $300\ \mu\text{m}$ em uma serra de diamante, as fatias são cortadas em formato de disco de $3\ \text{mm}$ de diâmetro. A amostra é então lixada, passa pelo dimpler e pelo polidor iônico com os canhões direcionados um na parte de cima e outro em baixo.

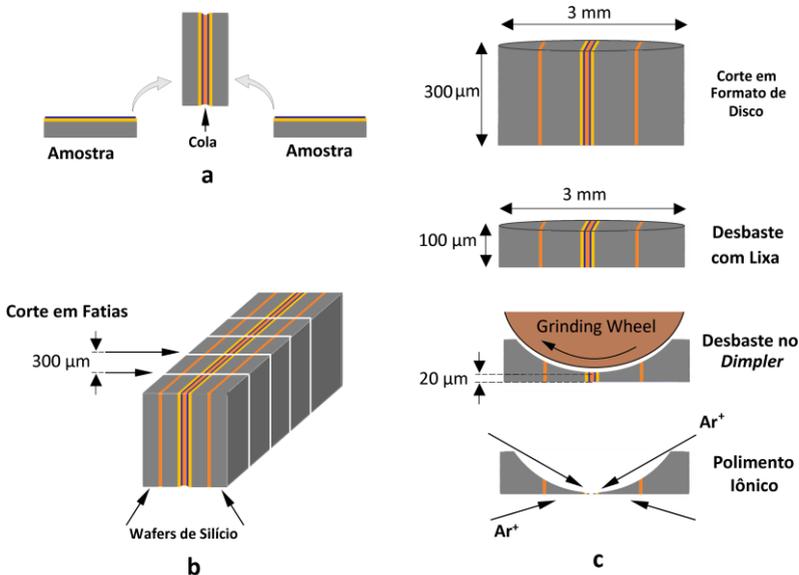


Figura 4.4. Método de preparação tradicional de amostras do tipo *cross-section* para o TEM. Em (a) duas metades de um mesmo filme são coladas face-a-face. (b) Dois *wafers* de silício são acrescentados para formar uma pilha que é posteriormente cortada em fatias. (c) uma fatia é cortada em formato de disco, lixada, passa pelo *dimpler* e pelo polimento iônico de ambos os lados.

A nova variação do método tradicional de preparação de amostras do tipo *cross-section* para o TEM consiste em adicionar alguns passos antes da preparação tradicional. A Figura 4.5 sumariza e ilustra este processo. Um *wafers* de silício é colado em cima de uma amostra Au/PB. Então, pela aplicação direta de força tipo alavanca entre as camadas de Au e do silício original de suporte utilizando uma ferramenta afiada e em forma de cunha (uma lâmina de estilete por exemplo), as camadas de Au e PB são extraídas do silício de suporte original. Isto acontece porque a adesão da cola epóxi sobre o filme de PB é maior que a adesão da camada de Au sobre o silício de suporte. O sistema resultante é então colado novamente, porém em outro *wafers* de silício. O resultado final é obtido com as camadas de Au e PB intactas posicionadas entre duas camadas de cola epóxi e suportadas por dois *wafers* silício, que seguem para os passos do método tradicional de preparação de amostra do tipo *cross-section* para o TEM.

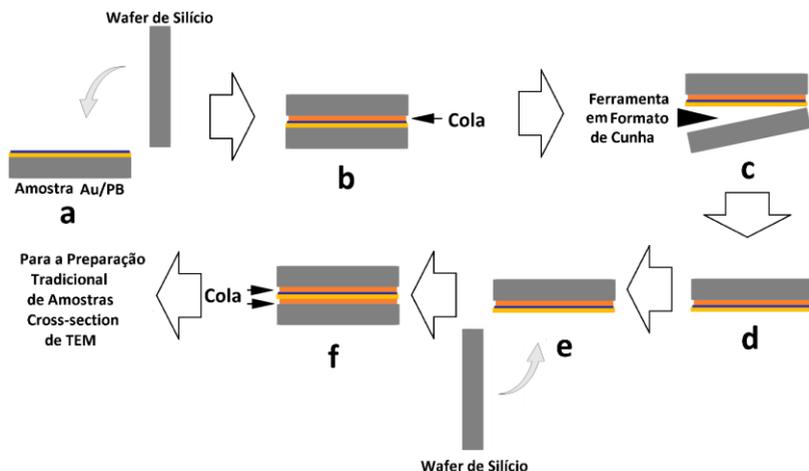


Figura 4.5. Nova variação do método tradicional de preparação de amostras do tipo *cross-section* para o TEM. (a) um *wafer* de silício é colado em cima do filme resultando em (b) uma pré-pilha. (c) utilizando uma ferramenta em forma de cunha (uma lâmina de estilete por exemplo) o silício de suporte original da amostra é removido. (d) o sistema resultante contém as camadas de PB e Au intactas. (e) Outro *wafer* de silício é adicionado, substituindo o original. (f) As camadas de Au e PB permanecem entre duas regiões de resina epóxi e entre dois *wafers* de silício dando suporte. A pré-pilha final segue então para os passos da preparação *cross-section* tradicionais conforme descritas na Figura 4.4 (b) e (c).

As amostra Si(100)/PB e Si(111)/PB, ambas eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de 10 ciclos foram selecionadas para a caracterização estrutural no TEM. O método de preparação de amostras do tipo *plan-view* para o TEM seguiu o método da “réplica de extração”. Esta técnica difere bastante do método de preparação do tipo *plan-view* tradicional e tem a principal característica de, apesar de extrair os depósitos do substrato original, manter a orientação cristalográfica original dos mesmos. A Figura 4.6 ilustra o processo da réplica de extração que consistem em utilizar uma fita replicante solúvel (em acetona neste caso) para aprisionar e extrair os depósitos do substrato. A fita, após extrair os depósitos, recebe uma camada de carbono com espessura entre 5 e 15 nm que é depositada em ultra alto vácuo. Posteriormente, a fita é completamente dissolvida em acetona, liberando a camada de carbono para repousar sobre uma grade de cobre. Os depósitos ficam então imobilizados pela camada de carbono amorfo.

A preparação de amostras do tipo *cross-section* para o TEM da amostra Si(100)/PB seguiu o método tradicional e a amostra Si(111)/PB não foi preparada para análise de *cross-section* no TEM.

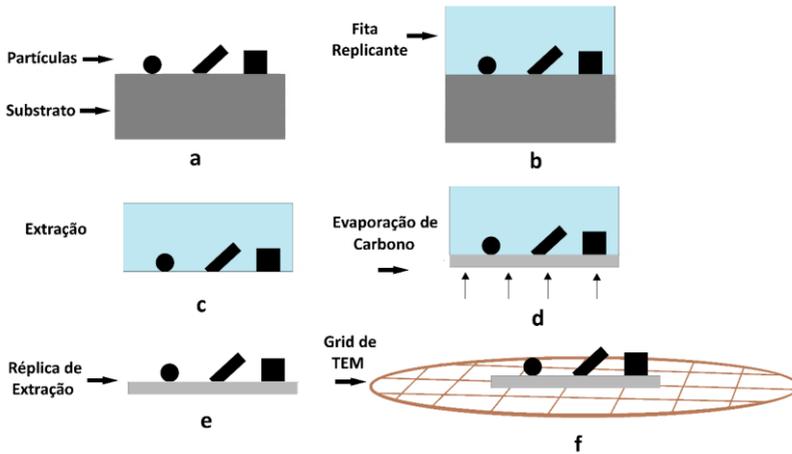


Figura 4.6. Técnica da réplica de extração. (a) Pequenas partículas depositadas sobre um substrato compõem a amostra. (b) uma fita replicante especial, que foi amolecida em solvente adequado, é aplicada sobre a superfície da amostra formando um molde. (c) O molde após endurecido, é desgrudado do substrato removendo as partículas imobilizadas. (d) uma camada de carbono é evaporada na parte de baixo do molde. (e) O molde é dissolvido deixando as partículas imobilizadas na camada de carbono. (f) A réplica de extração é depositada em uma grade de cobre e está pronta para ir ao TEM.

5. RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Geralmente ao se estudar propriedades estruturais de filmes finos, a porta de entrada costuma ser a análise morfológica prévia das amostras utilizando algum tipo de método de imagem topográfica. O PB sendo um material semiconductor bem como o silício, e o Au sendo um ótimo material condutor, fazem com a caracterização morfológica utilizando o SEM seja bastante adequada neste caso, sem que haja a necessidade de preparação específica prévia das amostras como o recobrimento por exemplo. A facilidade com que os filmes podem ser fraturados por clivagem, também faz com que a obtenção de imagens de secção transversal seja simples.

Para imagens em *plan-view*, os filmes foram fixados no porta-amostras do microscópio utilizando fita adesiva de carbono. Durante as sessões de microscopia, nenhum efeito de carregamento foi observado, demonstrando a boa condutividade do sistema como um todo, como já era esperado. O único problema maior encontrado durante as sessões foi o *drift* de amostra. O *drift* se manifesta quando a amostra não fica estacionária e se move constante e regularmente, seja pela imprecisão do estágio do microscópio, por instabilidade térmica no ambiente em que se encontra o microscópio, pela interação do feixe de elétrons com a amostra, e etc, fazendo com a que a imagem obtida fique borrada. A magnificação alta utilizada nas análises amplifica este problema, já que em altas magnificações o fenômeno se torna mais perceptível. Neste caso, a fonte do *drift* de amostra foi identificada como sendo a própria fita adesiva de carbono utilizada para fixar as amostras no porta-amostras. Devido ao aspecto flexível e de caráter esponjoso, quando pressionada contra a amostra, a fita de carbono se contrai, sendo lenta e gradualmente relaxada ao longo do tempo causando o *drift*. Este problema foi resolvido simplesmente evitando pressionar a amostra contra a fita, deixando-a apenas repousar sobre a mesma. Desde modo a amostra se manteve mais estável.

Esta seção apresenta os resultados obtidos utilizando-se o SEM operando sempre no modo SE. O objetivo deste tipo de caracterização foi confirmar a deposição do PB, verificar o tamanho dos depósitos, forma, distribuição e dispersão, sendo possível estabelecer uma comparação entre depósitos de PB nos diferentes substratos.

5.1.1 Au/PB

Utilizando-se o substrato de Au, a eletrodeposição do PB resultou em um filme uniforme sobre toda a área eletrodepositada e tendo praticamente uma relação linear da espessura final com o número total de ciclos. O filme também apresenta boa aderência.

A Figura 5.1 (a) é uma micrografia *plan-view* feita no SEM mostrando a morfologia da superfície da amostra Au/PB com 20 ciclos. A partir desta micrografia é possível observar que o depósito de PB apresenta uma série de pequenas estruturas nanofacetadas chamadas a partir de agora de grãos de PB. Os grãos de PB variam um pouco em forma e tamanho mas é possível ver que a morfologia do depósito consiste em média de uma série de grãos com formato piramidal e um tamanho médio estimado de cerca de 80 nm. A Figura 5.1 (b) mostra uma micrografia *plan-view* feita no SEM da amostra de Au/PB com 80 ciclos. A morfologia neste caso é composta completamente por grãos piramidais com tamanho médio de cerca de 200 nm.

A Figura 5.2 (a) mostra uma micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Au/PB com 20 ciclos. Nela é possível ver todas as camadas que compõem a amostra, o *wafer* de silício de suporte, a camada de Au de cerca de 50 nm de espessura, e a camada de PB com cerca de 100 nm. A não uniformidade e aparência quebradiça da borda de seção transversal da amostra é porque ela foi fraturada por clivagem, sem nenhum polimento posterior. A Figura 5.2 (b) mostra a micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Au/PB com 80 ciclos. Nela também é possível ver as três camadas que compõem a amostra, sendo uma delas a camada de PB com cerca de 250 nm de espessura.

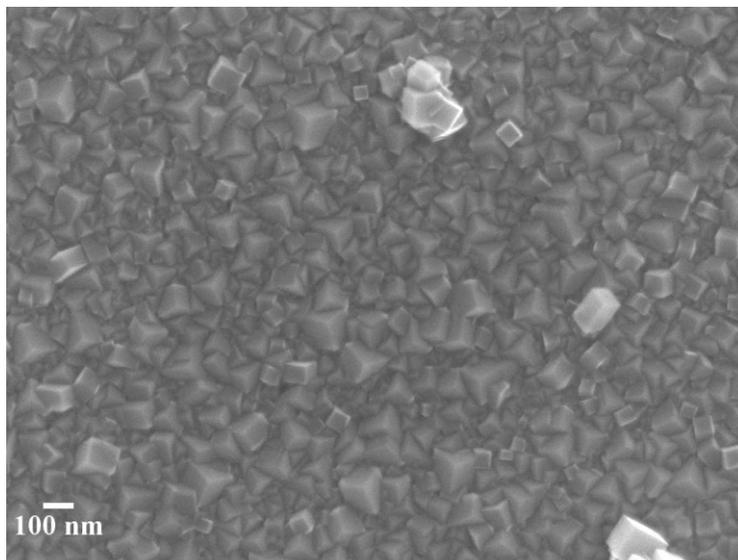
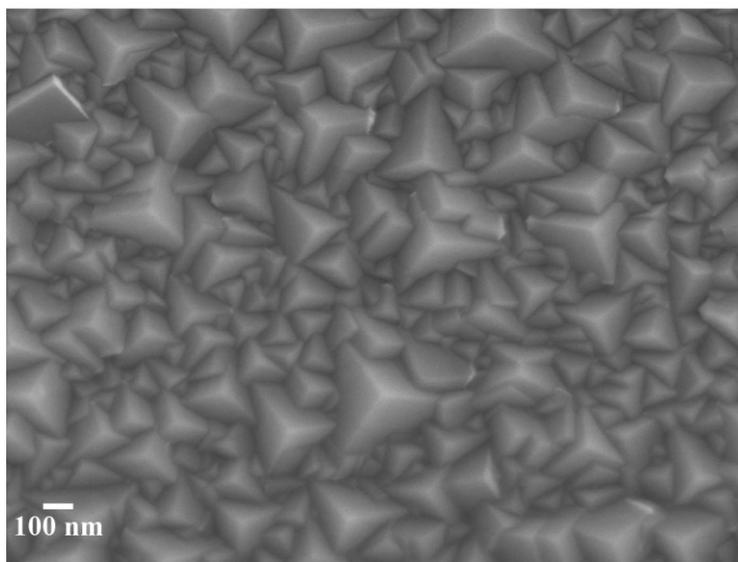
**a****b**

Figura 5.1. Micrografias *plan-view* obtidas no SEM para amostras de Au/PB eletrodepositadas a **100 mV/s** e número total de (a) 20 e (b) 80 ciclos.

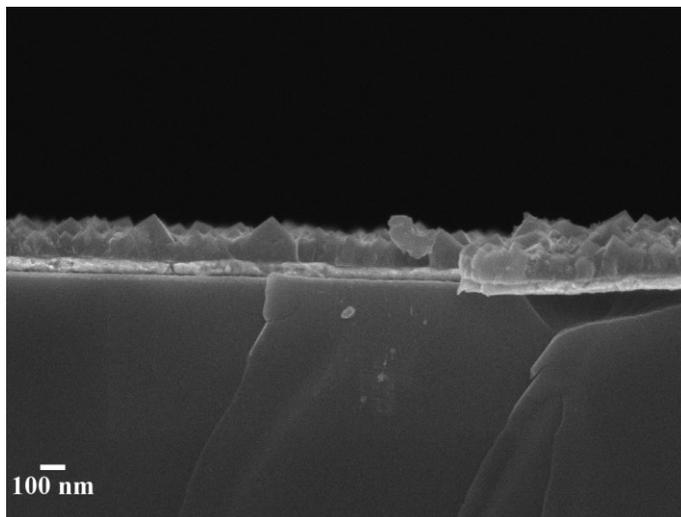
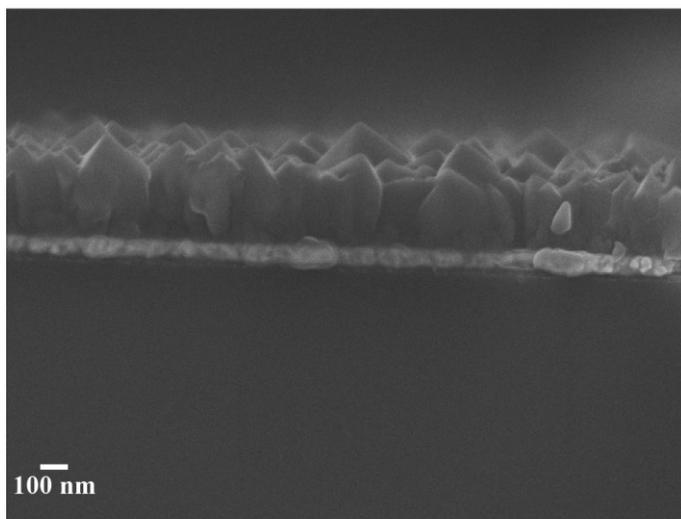
**a****b**

Figura 5.2. Micrografias *cross-section* obtidas no SEM para amostras Au/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 20 e (b) 80 ciclos.

5.1.2 Si(100)/PB

Para o substrato de Si(100), os filmes resultantes têm pouca aderência, por isso não foi possível eletrodepositar filmes com muitos ciclos e obter filmes mais espessos. O limite prático máximo para o número total de ciclos foi algo em torno de 15 ciclos. Três amostras foram preparadas neste substrato. Todas elas eletrodepositadas a 100 mV/s e com número total de 05, 10 e 15 ciclos.

A Figura 5.3 (a) é uma micrografia *plan-view* feita no SEM mostrando a morfologia da amostra Si(100)/PB com 05 ciclos. A micrografia mostra que o depósito de PB é formado por uma série de nanoestruturas espalhadas sobre o substrato, e sua forma consiste majoritariamente em grãos cúbicos de PB, bem como de formas aglomeradas de cubos. O tamanho médio das estruturas cúbicas é de cerca de 100 nm . O filme não cobriu toda a superfície do substrato. A Figura 5.3 (b) mostra a micrografia *plan-view* para a amostra Si(100)/PB com 10 ciclos. A partir dela é possível observar que a morfologia se manteve basicamente a mesma, porém com o tamanho das nanoestruturas maior. A Figura 5.3 (c) mostra a micrografia da amostra com 15 ciclos, sendo o tamanho médio das nanoestruturas o mesmo quando comparado com a amostra com 10 ciclos na micrografia anterior, porém cobrindo uma área maior sobre o substrato.

A Figura 5.4 é uma micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(100)/PB com 05 ciclos. A partir dela é possível ver os grãos de PB com cerca de 100 nm de altura, no qual é comparável ao tamanho lateral dos grãos quando comparados com a Figura 5.3 (a), conferindo assim o caráter cúbico dos grãos de PB. O *detalhe* é uma magnificação maior da área retangular delimitada na figura e serve para enfatizar a forma dos grãos de PB.

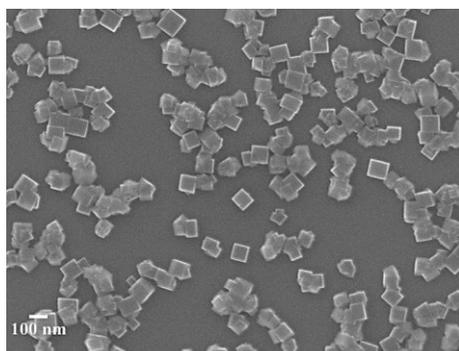
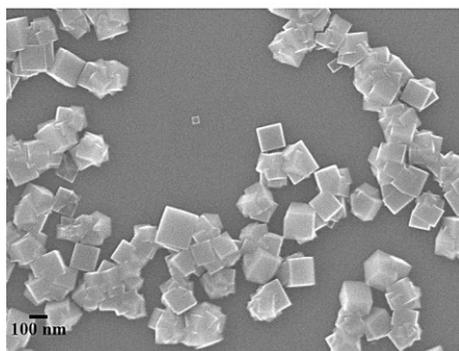
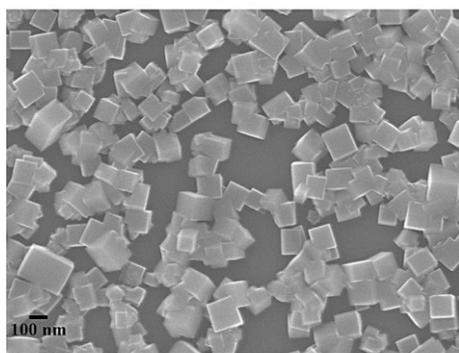
**a****b****c**

Figura 5.3. Micrografia *plan-view* feita no SEM de amostras Si(100)/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 05, (b) 10 e (c) 15 ciclos.

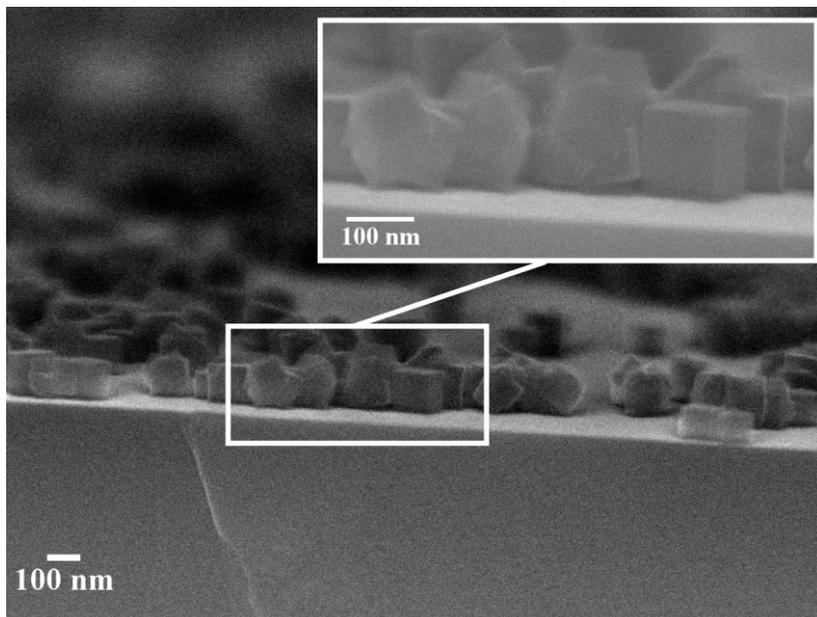


Figura 5.4. Micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(100)/PB eletrodepositada a **100 mV/s** e número total de 05 ciclos. O *detalhe* mostra a área retangular delimitada na figura em uma magnificação maior para enfatizar o formato das nanoestruturas cúbicas.

5.1.3 Si(111)/PB

A eletrodeposição de PB em substrato de Si(111) apresenta uma baixíssima aderência, e neste caso, o número máximo de ciclos que pode ser obtido foi ainda menor que para o substrato de Si(100). Neste caso, apenas duas amostras foram preparadas, com 05 e 10 ciclos.

A Figura 5.5 mostra duas micrografias *plan-view* feitas no SEM de amostras Si(111)/PB. Nelas é possível ver os depósitos de PB como nanoestruturas compostas basicamente por aglomerados de grãos cúbicos de PB. A imagem mostrada em (a) correspondente à amostra com 05 ciclos e em (b) com 10 ciclos. A morfologia de ambas as amostras é similar, mas com os aglomerados maiores em (b) do que em (a).

A Figura 5.6 mostra uma micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(111)/PB com 05 ciclos. O *detalhe* mostra a área retangular delimitada na figura em uma magnificação maior para enfatizar o formato das nanoestruturas formadas por aglomerados de grãos cúbicos de PB.

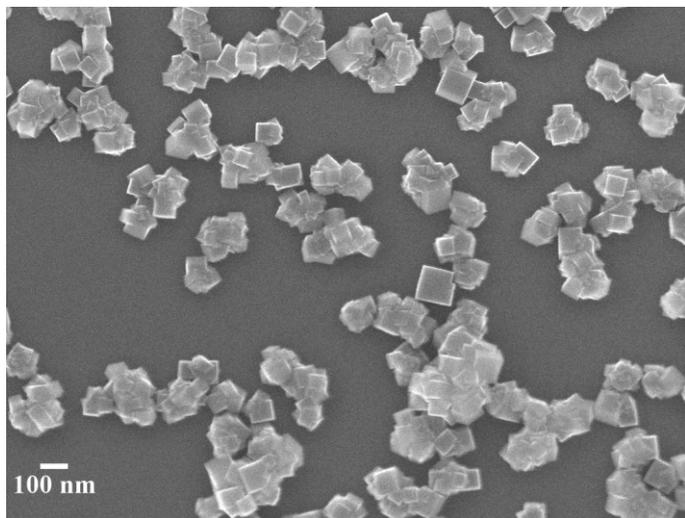
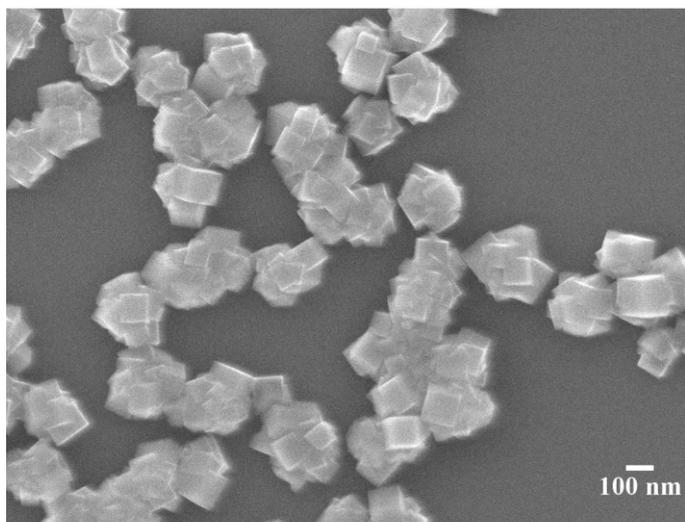
**a****b**

Figura 5.5. Micrografias *plan-view* obtidas no SEM para amostras Si(111)/PB eletrodepositadas a 100 mV/s e número total de (a) 05 e (b) 10 ciclos.

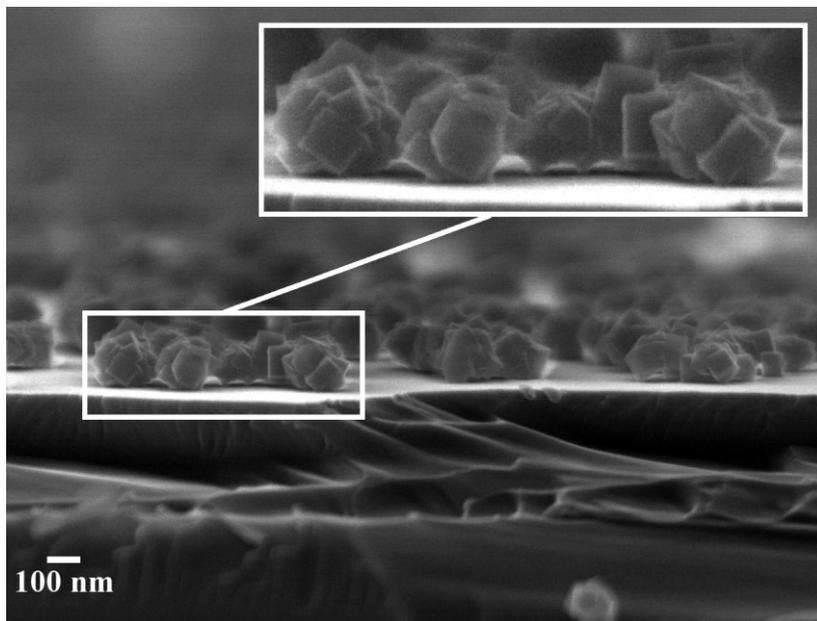


Figura 5.6. Micrografia *cross-section* feita no SEM da amostra Si(111)/PB eletrodepositada a 100 mV/s e número total de 05 ciclos. O detalhe mostra uma magnificação maior da área retangular delimitada na figura para enfatizar o formato aglomerados das nanoestruturas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para a caracterização estrutural das amostras estudadas, técnicas diferentes, porém complementares, foram utilizadas. Dentre elas, a difração de área selecionada (SAD – do inglês *selected area diffraction*) e a difração de feixe nanométrico (NDB – do inglês *nanobeam diffraction*) fizeram a conexão entre uma análise média sobre uma área grande da amostra e uma microanálise muito pontual. Da mesma foram os papéis das imagens TEM em BF e DF e imagens de HRTEM. Embora todas estas técnicas estejam disponíveis em um TEM moderno nos dias de hoje, três TEM distintos foram usados para compor este trabalho visando assim obter a máxima vantagem de cada um deles considerando-se características como resolução, facilidade na operação, rapidez e dinamismo nas análises.

Como o objetivo desta seção do trabalho é realizar a caracterização de filmes finos de PB sobre diferentes substrato, as amostras têm

parâmetros de eletrodeposição fixos. A amostra Au/PB tem sempre 80 ciclos e as amostras Si(100)/PB e Si(111)/PB têm sempre 10 ciclos. Todas elas eletrodepositadas a 100 mV/s.

5.2.1 Difração de Área Seleccionada (SAD)

A fim de identificar as diferenças e comparar qualquer similaridade entre filmes de PB eletrodepositados em diferentes substratos, foram obtidos padrões SAD na perspectiva *plan-view* para amostras nos três tipos de substratos utilizados neste trabalho (Au, Si(100) e Si(111)). Os padrões SAD obtidos são mostrados na Figura 5.7. A Figura 5.7 (a) apresenta o padrão SAD para o PB eletrodepositado sobre substrato de Au e mostra um padrão de difração composto por anéis circulares concêntricos onde os anéis principais (mais intensos e relevantes) são indexados como (220), (222), (422) e (440) conforme indicado na figura. A Figura 5.7 (b) mostra o padrão SAD para a amostra Si(100)/PB, onde o padrão de difração também é composto por anéis concêntricos, mas neste caso, os anéis principais (200), (220) e (440) são indexados e indicados na figura. Para a amostra Si(111)/PB, o padrão SAD é mostrada na Figura 5.7 (c) e nela, muitos anéis de difração podem ser vistos e estão indexados como sendo os anéis (200), (220), (222), (400), (420), (440) e (620).

Para mostrar a morfologia das amostras de TEM no momento em que os padrões SAD foram tomados, a Figura 5.8 mostra imagens m *plan-view* feitas no TEM para a amostra Au/PB em (a), Si(100)/PB em (b) e Si(111)/PB em (c). Os padrões SAD anteriores foram tomados em uma região, a maior possível, em torno destas regiões nas imagens. Por causa da técnica de réplica de extração empregada na preparação de amostras de TEM para as amostras Si(100)/PB e Si(111)/PB, grandes áreas elétron-transparentes estavam disponíveis e o padrão SAD era limitado apenas pelo tamanho da maior abertura SAD disponível no microscópio. Neste caso, a abertura usada tem um tamanho real que representa uma abertura circular virtual no plano da amostra equivalente a 8,5 μm de diâmetro. Já para a amostra Au/PB, na qual tinha uma região elétron-transparente menor devido a técnica de preparação de amostras para TEM do tipo *plan-view* tradicional utilizada, uma abertura SAD menor foi utilizada e esta é equivalente a uma abertura circular virtual de 2,8 μm de diâmetro colocada no plano da amostra. Por esta razão, os anéis de difração no padrão SAD da amostra Au/PB tem uma aparência mais granulosa.

Para analisar as intensidades relativas entre os anéis de difração em cada padrão SAD, uma integração azimutal das intensidades dos anéis que formam o padrão de difração em função da distância ao centro se faz necessária. Para isto foi usado o PASAD [62], um *plugin* dedicado à análise de padrões de difração policristalinos que é usado em conjunto com o software Digital Micrograph™. Os resultados são apresentados na Figura 5.9 em três gráficos. Em (a) para a amostra Au/PB, em (b) para Si(100)/PB e (c) para Si(111)/PB. Cada gráfico consiste em uma série de picos com *background* subtraído e ajustados como funções de Gauss. Cada pico representa a integração azimutal da intensidade de um anel de difração em particular. O eixo y representa a intensidade em unidades arbitrárias e normalizada ao pico mais intenso. O eixo x representa o espaço recíproco, o mesmo espaço da difração, e cuja origem está localizada no centro do padrão SAD.

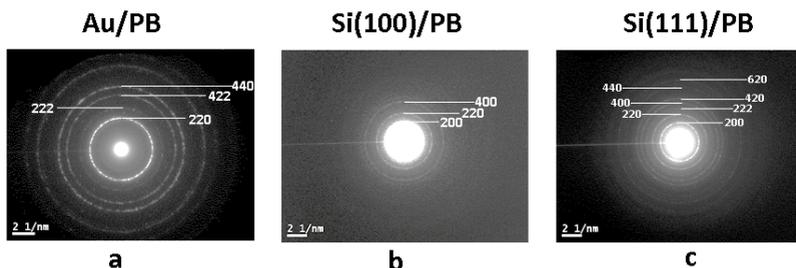


Figura 5.7. Padrões indexados de SAD para as amostras estudadas (a) Au/PB, (b) Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.

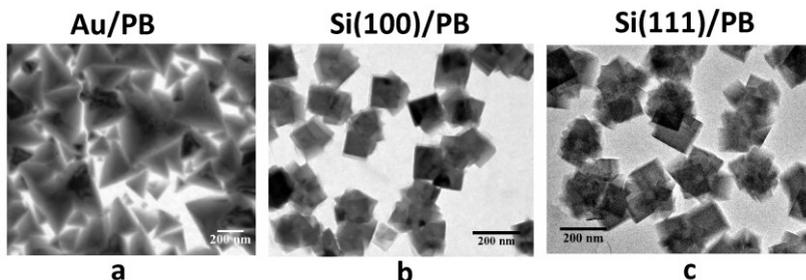


Figura 5.8. Imagens em *plan-view* feitas no TEM apresentando a região central de onde os padrões SAD foram tomados. Em (a) para a amostra Au/PB, em (b) Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.

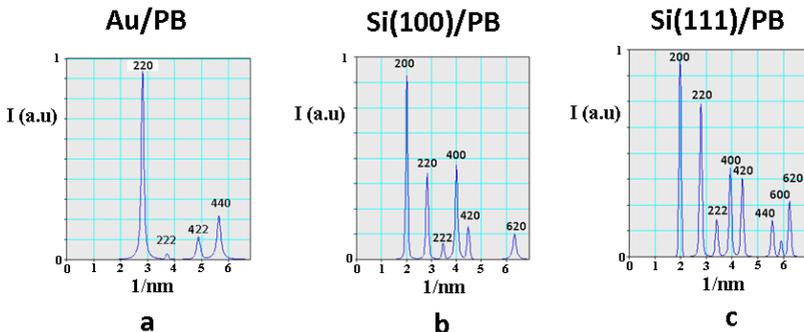


Figura 5.9. Resultado normalizado e indexado da integração azimutal dos anéis de difração dos padrões SAD. Em (a) para a amostra Au/PB, (b) para Si(100)/PB e (c) Si(111)/PB.

É possível observar que existem diferenças entre os gráficos da Figura 5.9, principalmente no que se refere a presença ou ausências de picos e nas intensidades entre picos de mesmos índices quando comparados entre as amostras. Considerando que os três gráficos são integrações dos padrões de difração SAD para o mesmo material, esta diferença pode ser relacionada a texturização fora-do-plano.

5.2.2 Identificação da Textura Fora-do-Plano

Para melhor examinar cada amostra, a técnica da SAD com amostra inclinada foi realizada. Este é um método para identificar a textura fora-do-plano e consiste em analisar os anéis de difração do padrão SAD em uma amostra inclinada conforme descrito na seção 3.5.

5.2.2.1 Au/PB

Começando com a amostra Au/PB, o padrão SAD original tomada a 0° de inclinação é mostrada na Figura 5.10 (a). Este é o mesmo padrão de difração da Figura 5.7 (a) porém mostrado aqui em aumento maior por questões de clareza. Nele é possível ver que o padrão de difração é composto por anéis circulares concêntricos de intensidade uniforme. Após inclinar a amostra em 20° , os anéis de difração viraram arcos conforme vistos na Figura 5.10 (b). Os anéis principais (220), (422) e (440) ainda estão presentes mas agora na forma de arcos que cortam o eixo de inclinação da amostra conforme indicado na figura. A seta curva, também indicada na figura, representa o ângulo azimutal ϕ no padrão de

difração e não está relacionado com o eixo de inclinação da amostra. Muitos outros arcos, além dos indicados, podem ser vistos. Estes arcos, que não cortam o eixo de inclinação da amostra, se referem a anéis pertencentes a HOLZ. A presença de todos os arcos, entretanto, está relacionada com uma amostra que é, de fato, texturizada fora-do-plano. Neste caso o filme é fortemente texturizado já que a mudança no padrão de difração após a inclinação da amostra é evidente.

O perfil de intensidade azimutal para os anéis (220), (422) e (440) no padrão SAD com amostra inclinada é mostrado na Figura 5.11. Estes perfis mostram a intensidade de um determinado anel de difração em função do ângulo ϕ , cuja origem é arbitrária. Os valores das intensidades também estão em unidades arbitrárias. A Figura 5.11 (a) mostra o perfil de intensidade para o anel de difração (220). Os dois arcos de difração observados no padrão SAD para este anel podem ser vistos aqui por meio de dois picos separados por 180° , bem distinguíveis do *background*, e é indicado na figura como texturizado. A Figura 5.11 (b) mostra o perfil de intensidade para o anel (422). Os arcos de difração também podem ser vistos como dois picos com 180° de separação, mas neste caso com menos intensidade quando comparados com o *background* e sua flutuação. Este anel também está indicado na figura como sendo texturizado. A Figura 5.11 (c) refere-se ao anel (440) que também apresenta dois picos bem distinguíveis separados por 180° e é indicado como texturizado.

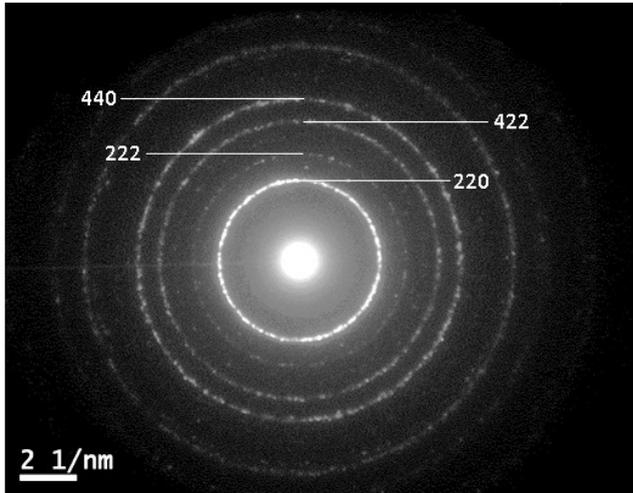
**a****b**

Figura 5.10. Padrão SAD da amostra Au/PB tomada a (a) 0° e (b) 20°. O ângulo azimutal ϕ indicado em (b) é usado para compor um perfil de intensidade para um anel em particular e não está relacionado com o eixo de inclinação da amostra indicado nesta mesma figura.

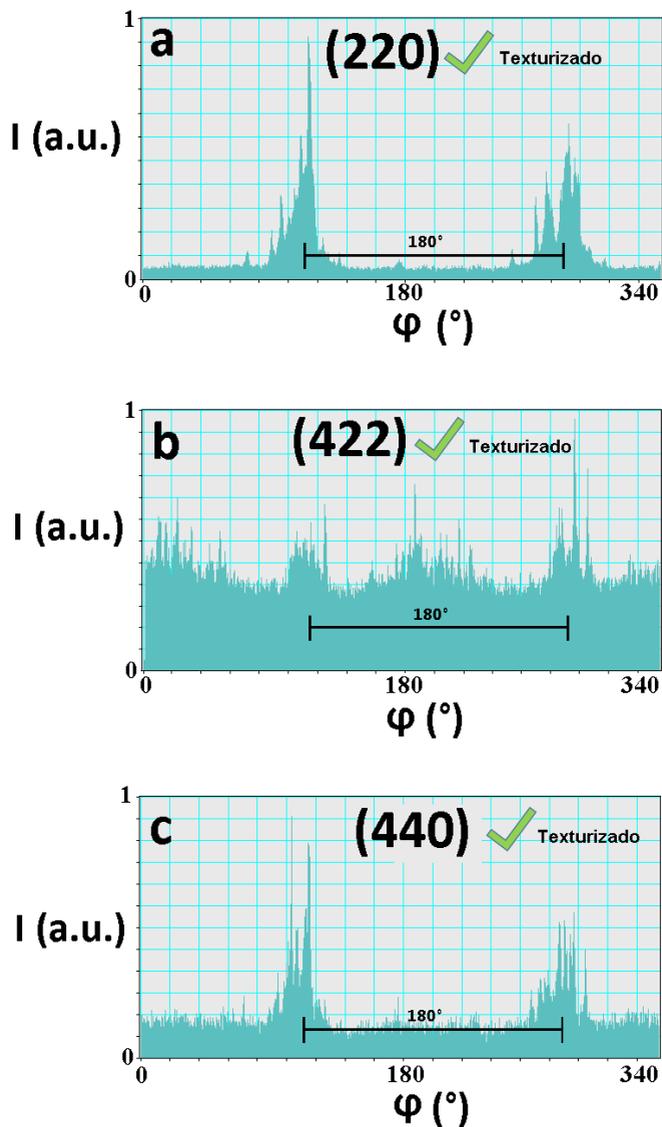


Figura 5.11. Perfis de intensidade azimutal em função ângulo ϕ do padrão SAD com amostra inclinada para os anéis (a) (220), (b) (422) e (c) (440).

É possível obter uma imagem e identificar grãos que dão origem à textura por meio da aquisição de uma imagem de DF quando, a abertura da objetiva é inserida em qualquer um dos arcos de difração. Em geral, utiliza-se o mais intenso sempre que possível. Desta forma, a localização de parte dos grãos que contribuem para a textura pode ser usada para análise de distribuição. Esta técnica foi empregada aqui com o posicionamento e tamanho da abertura da objetiva conforme indicada na Figura 5.12. O arco referente ao anel de difração (220) foi escolhido neste caso porque é o mais intenso e com posicionamento de abertura tal que não inclui outros anéis. A imagem de DF resultante é mostrada na Figura 5.13 onde cada grão de PB aparece como uma região brilhante. A imagem mostra uma série destas regiões uniformemente distribuídas. O contraste de cada região brilhante não é uniforme devido a outros mecanismos de contraste e parâmetros do feixe. Uma vez que grãos que dão origem a textura são identificados, uma difração de feixe nanométrico (NBD) em um destes grãos pode ser feita a fim de determinarmos a orientação cristalográfica deste grão e conseqüentemente da textura propriamente dita. O grão a ser selecionado deve estar ligeiramente afastado dos demais para evitar superposições no padrão de difração. Após algum tempo no microscópio, uma boa região foi encontrada e o grão escolhido foi rastreado até que a inclinação da amostra voltasse novamente a 0° para realizar o NBD. A Figura 5.14 mostra uma imagem de DF tomada após a amostra voltar a inclinação de 0° e, indicado pelo círculo, está o grão de PB que foi selecionado. O padrão de difração NBD resultante é mostrado na Figura 5.15 e que foi obtida utilizando-se um diâmetro de feixe do mesmo tamanho que o grão escolhido. O resultado é um padrão de difração bem conhecido para estruturas fcc e a Figura 5.16 mostra este mesmo padrão após a indexação e devida identificação do eixo de zona. A direção [111] é identificada portanto como sendo a orientação cristalográfica do grão escolhido e conseqüentemente da textura fora-do-plano apresentada por esta amostra.

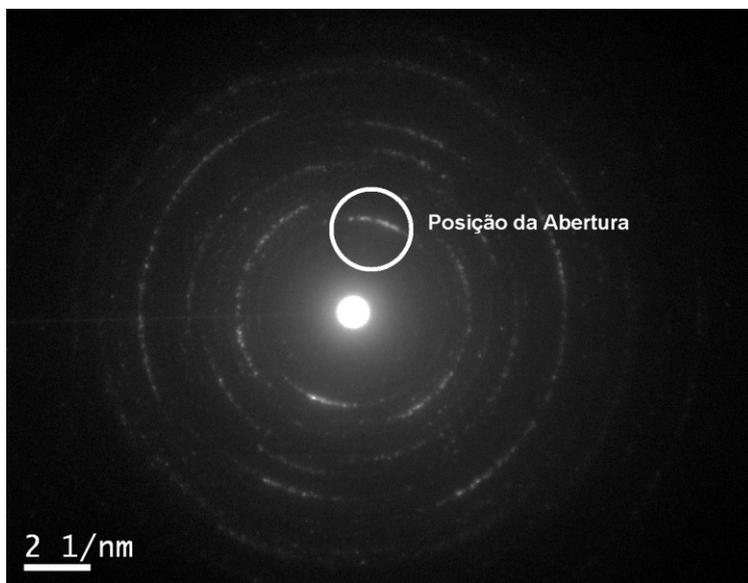


Figura 5.12. Padrão SAD com amostra inclinada a 20° mostrando o tamanho e posição da abertura da objetiva usados para compor uma imagem de DF.

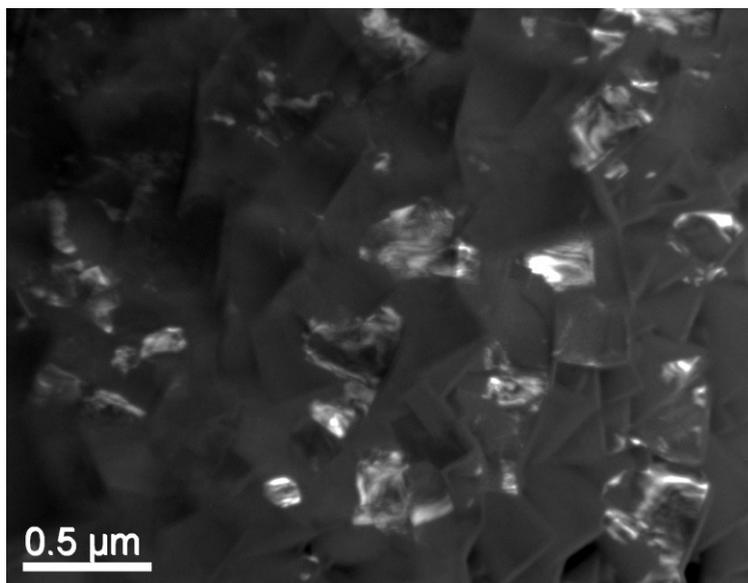


Figura 5.13. Imagem de DF obtida pela seleção do arco de difração (220).

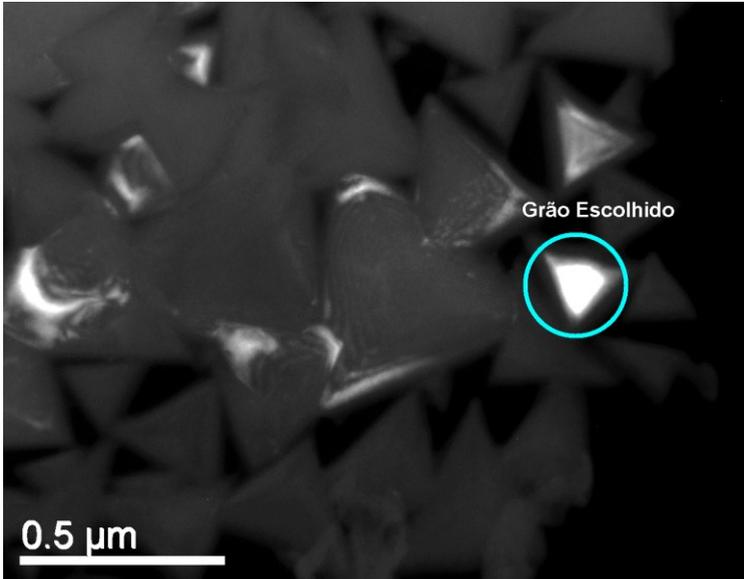


Figura 5.14. Imagem de DF mostrando o grão escolhido para a análise de NBD (a imagem foi tomada após a amostra voltar novamente a inclinação de 0°).

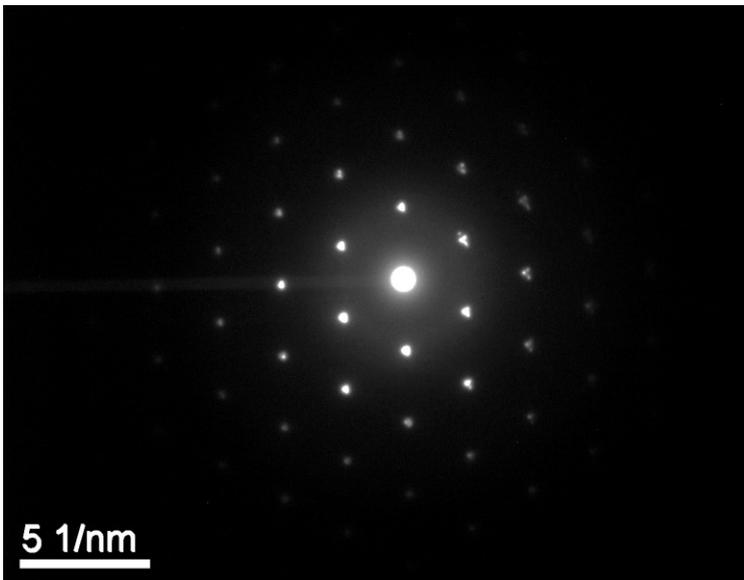


Figura 5.15. Padrão NBD do grão de PB escolhido.

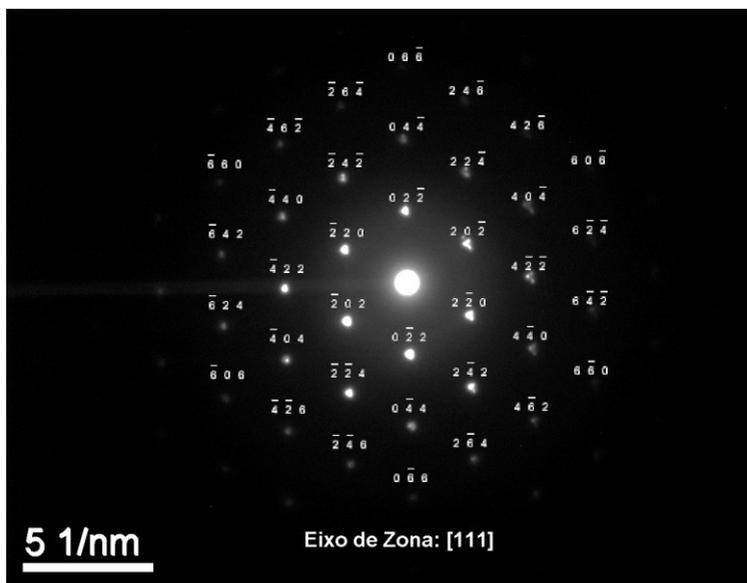


Figura 5.16. Padrão NBD do grão de PB escolhido para a análise após indexação.

O substrato de Au utilizado na amostra Au/PB consiste de 50 nm de ouro evaporado diretamente sobre uma superfície de Si(100) tipo n de cerca de 1 cm² de área. A superfície de Au preparada desta forma é conhecida por ser policristalina e apresentar textura fora-do-plano. A fim de checar este resultado e obter todo o sistema substrato/amostra caracterizados, esta amostra de TEM em *plan-view* de Au/PB foi modificada para que a região elétron-transparente fosse composta pelo substrato de Au conforme procedimento descrito na seção 4, e então analisada novamente.

A Figura 5.17 mostra ao padrão SAD tomada com a amostra a 0° como resultado desta modificação da amostra Au/PB. Por meio desta figura é possível identificar que o padrão apresenta uma mistura de anéis de difração uniformes e uma série de *spots* de difração discretos. Os anéis são referentes ao padrão policristalino do Au e estão indicados na figura como sendo os anéis (111), (200), (220) e (311). Os *spots* discretos são referentes ao padrão do Si no eixo de zona [001]. A presença destes *spots* indica que a amostra não ficou com a região elétron-transparente totalmente constituída pelo Au mas também inclui um pouco do Si de suporte, o que não inviabiliza a análise. Alguns dos *spots* da família {220} e {400} do Si são mostrados na figura como ilustração, mas não são

analisados. A parte importante a ser analisada neste padrão de difração será o anel de difração (220) do Au, o mais intenso. O padrão SAD com amostra inclinada a 20° é mostrado na Figura 5.18. A partir dele é possível ver que o anel de difração (220) correspondente do Au (indicado na figura) não está mais com intensidade uniforme e apresenta aparência de arco. A presença de arcos em si já confirma a texturização do substrato de Au e o fato do arco (220) ser o mais intenso e cruzar o eixo de inclinação da amostra indica que este pertence a ZOLZ. Assim como no caso do PB, este resultado indica a direção de texturização $[111]$ fora-do-plano como sendo a mais provável para o substrato de Au. O perfil de intensidade em função do ângulo azimutal ϕ na Figura 5.19 mostra duas regiões intensas, bem distintas e separadas por 180° e serve para enfatizar a presença do arco para o anel de difração (220).

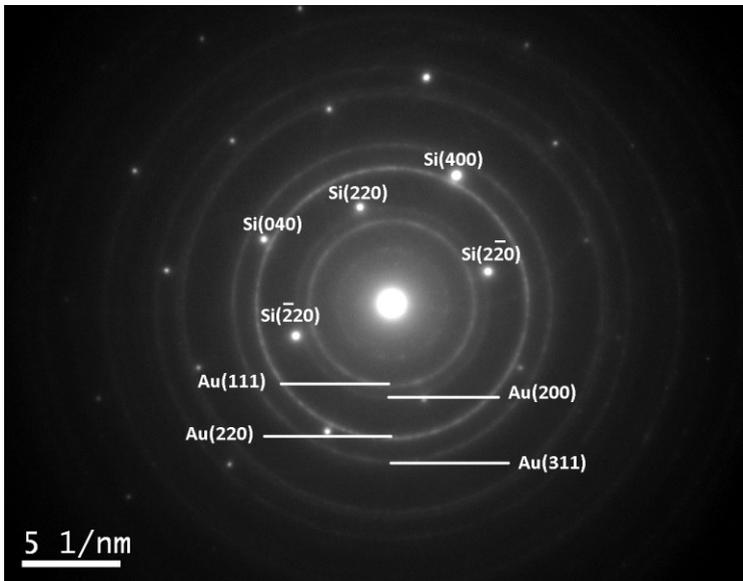


Figura 5.17. Padrão SAD tomado com a amostra a 0° de inclinação mostrando anéis de difração referentes ao substrato de Au e spots discretos referentes ao Si.

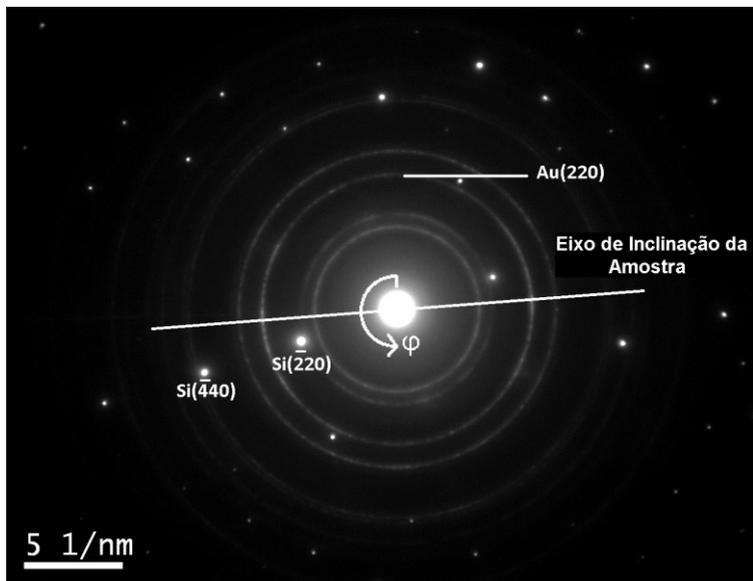


Figura 5.18. Padrão SAD tomado com a amostra inclinada a 20° referente ao substrato de Au.

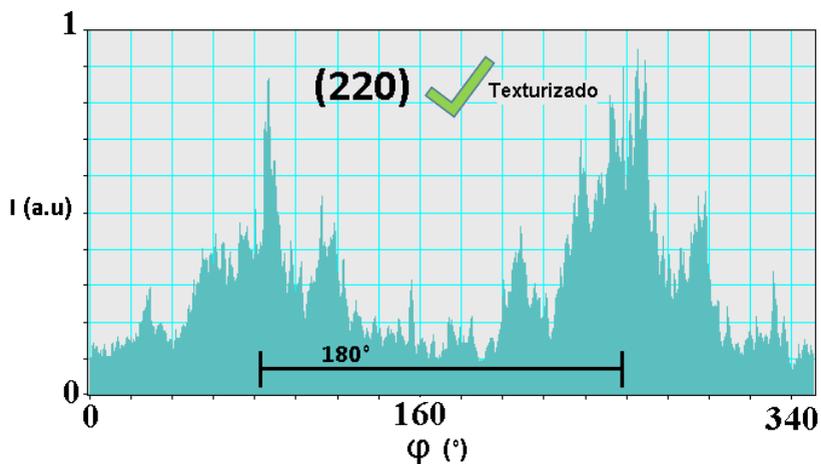


Figura 5.19. Perfil de intensidade azimutal em função ângulo ϕ do padrão SAD com amostra inclinada para o anel de difração (220) do substrato de Au.

5.2.2.2 Si(100)/PB

Para a amostra Si(100)/PB, a possível existência de textura também foi analisada com a técnica SAD com amostra inclinada. Neste caso, a preparação da amostra para TEM foi feita utilizando-se a técnica da réplica de extração que preserva a orientação original do depósito de PB conforme descrito na seção 4. O procedimento de análise de textura para esta amostra fica sendo então muito semelhante a análise realizada para a amostra anterior.

O padrão SAD obtido com a amostra a 0° de inclinação é mostrada na Figura 5.20 (a). Esta figura é o mesmo padrão de difração, porém com maior magnificação que a mostrada na Figura 5.7 (b), e é repetida aqui para melhor clareza. A partir deste padrão SAD é possível ver que o padrão é composto por uma série de anéis de difração concêntricos. Os anéis de difração (200), (220), (222) e (420) estão indexados e indicados na figura. O padrão SAD com amostra inclinada é mostrada na Figura 5.20 (b). A partir da inspeção visual quando comparado com o padrão SAD com amostra não inclinada, fica difícil de notar alguma diferença, mas um exame mais cuidadoso da Figura 5.20 (b) mostra pequenas variações nas intensidades de alguns anéis de difração, principalmente nas proximidades do eixo de inclinação da amostra. A indexação dos anéis foi suprimida para melhor clareza da figura. A fim de verificar estas mudanças nas intensidades de uma forma mais quantitativa, a análise do perfil de intensidade azimutal da difração em função de ϕ se faz necessária para cada anel de difração principal. Para o primeiro anel de difração indexado como (200), o resultado é mostrado em detalhes na Figura 5.21. Apesar da flutuação causada em partes pela composição puntiforme dos anéis, o perfil mostra dois picos separados por 180° . Este mesmo procedimento quando realizado para os outros anéis principais mostram que, não só o (200) apresenta dois picos distantes 180° , mas também os de índices (220) e (400). A Figura 5.22 mostra o perfil de intensidade azimutal para todos os anéis de difração observados. Em (a), (b) e (d) referindo-se aos anéis (200), (220) e (400) estão indicados como texturizados, enquanto que o (222) está marcado como não texturizado em (c). A Figura 5.22 (e) está marcada com um ponto de interrogação pois não foi possível concluir se este anel de difração está texturizado. A presença de arcos parciais nesta amostra indica que ela é parcialmente texturizada e os anéis de difração (200), (220) e (400) comprovam este fato.

Após os experimentos de SAD com amostra inclinada, um NBD foi realizado. Neste caso, uma imagem de DF foi evitada para identificar e localizar grãos que dão origem a textura. Neste caso, como os arcos de difração são apenas parciais e a intensidade fora do arco ao longo do anel não é nula, o arco possui forte contribuição de grãos não texturizados e não há como assegurar que a imagem de DF será composta apenas por grãos que dão origem a textura. O grão selecionado para realizar o NBD foi então escolhido de acordo com a conveniência. Já sabendo que a textura deve vir de grãos em alguma orientação comum, o grão escolhido foi um cubo orientado com a face paralela ao substrato. Esta orientação de grão pode ser vista com frequência nas imagens de SEM para esta mesma amostra e também na imagem de TEM em *plan-view* mostrada na Figura 5.8 (b). A Figura 5.23 (a) mostra uma imagem de TEM em BF de um grão cúbico de PB orientado como mencionado. Um NBD foi realizado neste grão com um diâmetro do feixe conforme indicado pelo círculo na figura. O resultado da difração NBD é mostra Figura 5.23 (b) e representa o padrão de difração do PB no eixo de zona [001] com os *spots* mais intensos indexados na figura e pertencendo as famílias {200}, {220} e {400}.

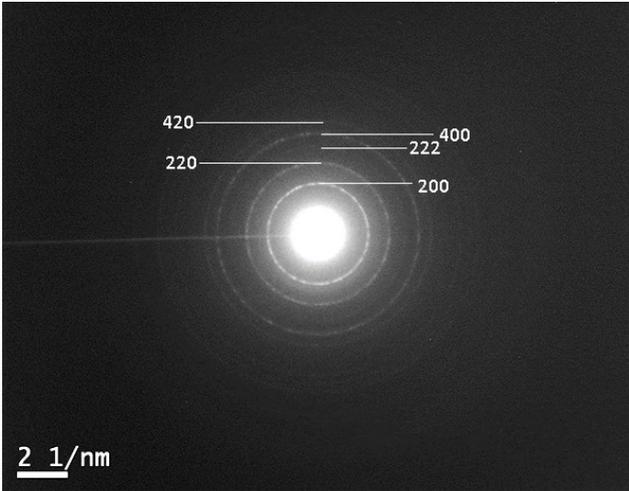
**a****b**

Figura 5.20. Padrão SAD da amostra Si(100)/PB tomada com amostra a (a) 0° e (b) 20° . A indexação em (b) foi suprimida para melhor clareza da figura.

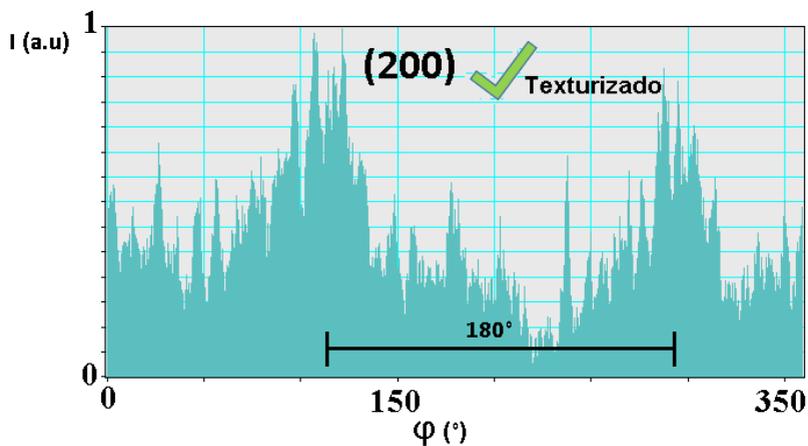


Figura 5.21. Perfil de intensidade para o anel de difração (200) do padrão SAD com amostra inclinada para a amostra Si(100)/PB.

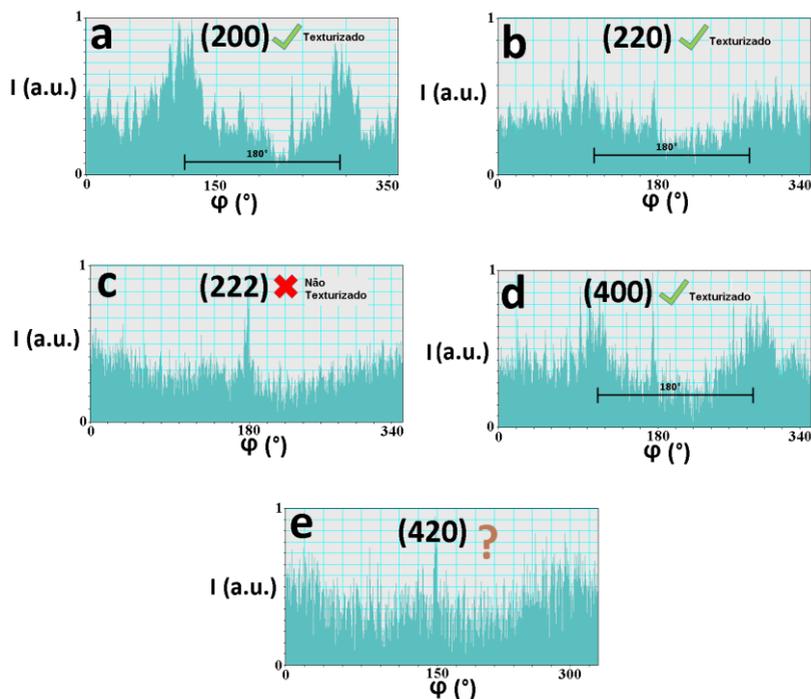


Figura 5.22. Perfis de intensidade para os anéis de difração principais do padrão SAD com amostra inclinada da mostra Si(100)/PB.

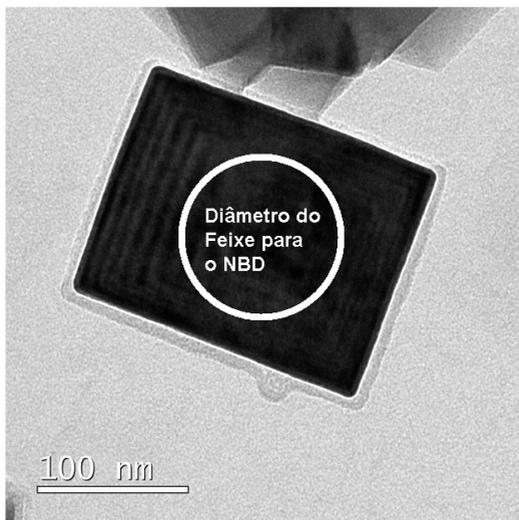
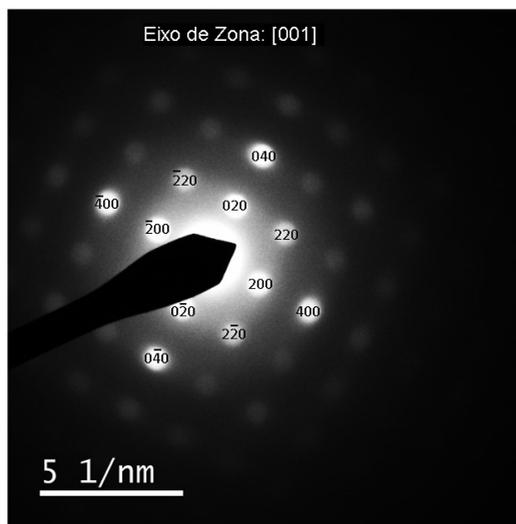
**a****b**

Figura 5.23. (a) Imagem de TEM de BF de um grão cúbico de PB. O círculo indica o diâmetro aproximado do feixe de elétrons para análise de NBD (b) respectivo padrão NDB indexado.

5.2.2.3 Si(111)/PB

O mesmo procedimento de identificação de textura utilizando a SAD com amostra inclinada foi realizado para a amostra Si(111)/PB. Esta amostra também foi preparada para TEM utilizando técnica da réplica de extração. A Figura 5.24 (a) mostra o padrão SAD tomado com a amostra a 0° de inclinação e nela é possível identificar que o padrão é composto por uma série de anéis de difração indexados na figura como sendo os de índices (200), (220), (400), (420), (440), (600) e (620). Já o resultado da SAD com a amostra inclinada a 20° é mostrada na Figura 5.24 (b). Basicamente, os mesmos anéis de difração podem ser encontrados e estão indicados na figura juntamente com o eixo de inclinação da amostra. A partir da inspeção visual, não houve mudança no padrão quando comparada com a amostra não inclinada.

Os perfis de intensidade em função de ϕ para os anéis de difração observados são mostrados na Figura 5.25. Apesar dos gráficos apresentarem alguma flutuação do *background*, picos distintos separados por 180° não são observados e todos os perfis estão indicados como não texturizados. Esta amostra não apresentou portanto textura fora-do-plano.

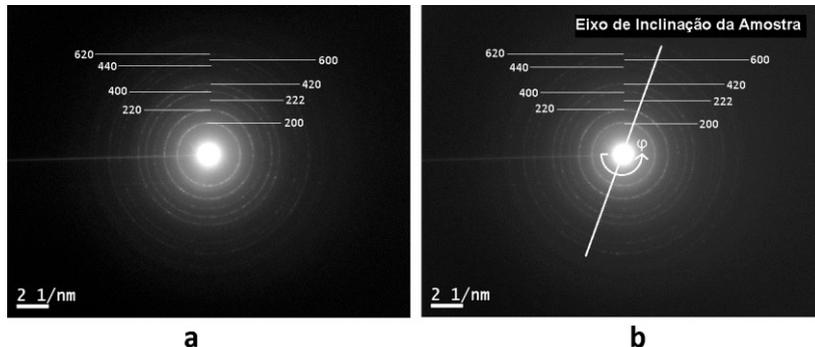


Figura 5.24. Padrão SAD da amostra Si(111)/PB tomada a amostra a (a) 0° e a (b) 20° de inclinação.

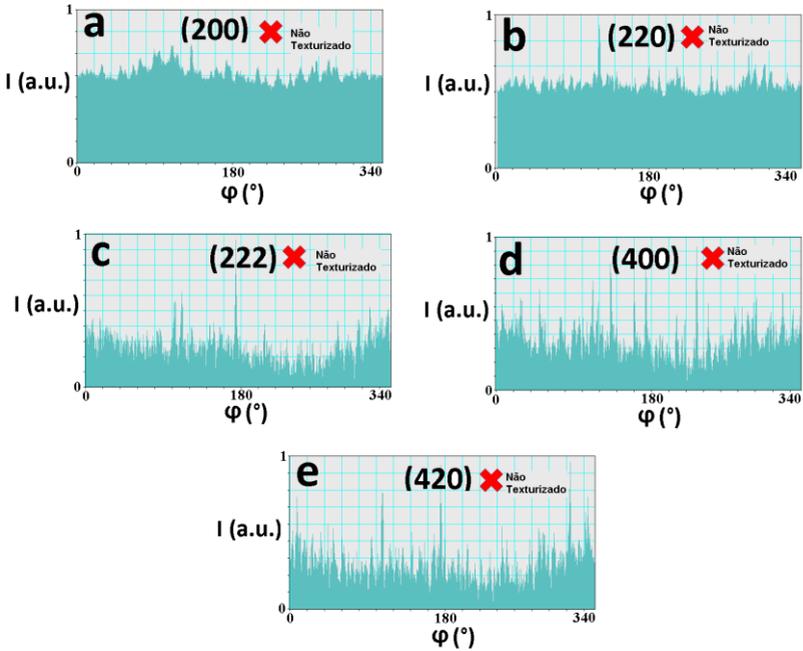


Figura 5.25. Perfis de intensidade para os anéis de difração principais do padrão SAD com amostra inclinada da mostra Si(111)/PB.

5.2.3 HRTEM

Um TEM operando em modo imagem pode revelar detalhes da amostra que não são possíveis de serem obtidos utilizando qualquer outra técnica de microscopia. Isto é verdade não somente por causa do poder de resolução do TEM. De fato, nos dias de hoje, várias outras técnicas de microscopia também atingem resoluções muito altas. Muitas delas atingindo resolução nanométrica ou mesmo resolução da ordem de sub-Ångström. O TEM, entretanto, possui vantagem singular de várias outras formas. Os mecanismos de contraste por exemplo. A formação da imagem no TEM envolve muitos mecanismos de contraste no qual o microscopista ou a pessoa que opera o microscópio pode escolher entre favorecer um mecanismo de contraste sobre o outro, ou mesmo combiná-las. Outra vantagem singular é o formato da amostra e o fato dos elétrons do feixe serem transmitidos através dela. Diferentemente do SEM operando no modo SE em que uma imagem topográfica é gerada por exemplo, o TEM pode ir além e trazer informação de dentro da amostra. O resultado é uma imagem em duas dimensões, mas que contém informação em três dimensões que podem ser interpretadas ou mesmo deconvoluídas. Obter informações sobre a estrutura dos filmes de PB em uma visão geral que vai desde a base do filme na interface com o substrato até o topo do depósito na espessura final é o objetivo desta seção. Muitas amostras de TEM em *cross-section* foram preparadas, e analisadas ao longo deste trabalho e uma atenção especial foi dada para a possibilidade de obter imagens de HRTEM.

5.2.3.1 Au/PB

Para a amostra Au/PB, dois métodos de preparação de amostra para TEM do tipo *cross-section* foram usadas. Os dois métodos estão descritos no Capítulo 4. O primeiro método testado foi o método tradicional. Embora alguns resultados puderam ser obtidos usando esta técnica de preparação, alguns problemas ocorreram. A baixa aderência da camada de Au evaporado sobre o *wafer* de Si de suporte e a presença de regiões chamadas aqui de *air gaps* arruinaram as chances de se obter boas imagens da interface entre Au e PB. Então um segundo método de preparação pode ser usado. A chamada nova variação do método tradicional de preparação de amostras do tipo *cross-section* para o TEM, foi desenvolvida neste trabalho como resultado da busca de alternativas para resolver os problemas encontrados utilizando-se o método

tradicional. Uma amostra mais adequada para análises de HRTEM foi obtida com esta técnica. A nova variação do método tradicional não é aplicável a todos os tipos de filmes finos, mas pode ser uma alternativa para filmes que utilizam um substrato de baixa aderência sobre um outro tipo de suporte. Para completar os resultados de HRTEM, a amostra *plan-view* preparada para estudos com SAD também foi analisada aqui contribuindo para a seção de HRTEM.

A Figura 5.26 foi obtida usando o método tradicional de preparação de amostras *cross-section* de TEM e mostra dois filmes de PB face-a-face separados por uma camada de cola *epoxy*. Mesmo que esta imagem tenha sido feita em uma região espessa da amostra de TEM, no qual não é adequada para imagens de HRTEM, algumas características podem ser observadas. As regiões referentes ao PB, Au e Si podem ser facilmente identificadas. Também aparecem na imagem algumas regiões em que o filme de PB parece se desprender do Au e estão identificadas na figura como *air gaps*. Estas regiões são artefatos da preparação de amostra para TEM e apareceram de forma constante em amostras preparadas utilizando-se o método tradicional.

Em uma região um pouco mais fina desta amostra de TEM, e usando uma abertura da objetiva, mais detalhes desta amostra puderam ser observados. A Figura 5.27 mostra uma imagem na qual um grão individual de PB pode ser observado. Esta imagem é particularmente interessante pois o filme de PB mesmo tendo uma espessura considerável, tem um único grão monocristalino de PB que cresce no substrato e segue até o topo do filme. A imagem também mostra regiões danificadas na interface do PB com Au e também na camada de Au. Estas regiões se apresentam danificadas provavelmente por causa do processo de preparação de amostra de TEM empregado.

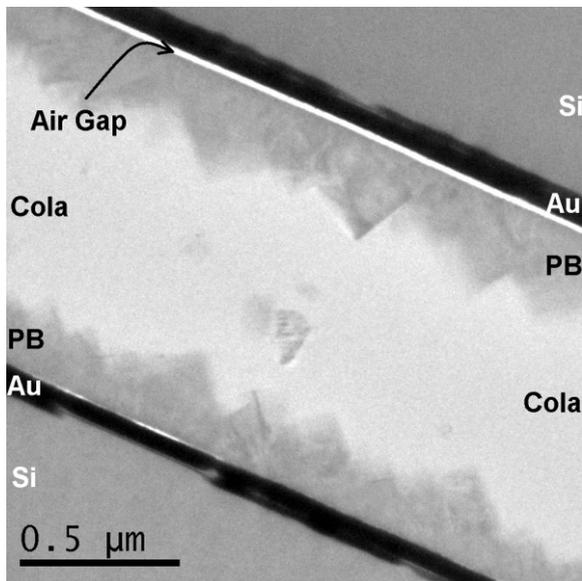


Figura 5.26. Imagem de *cross-section* de TEM de baixa magnificação da amostra Au/PB mostrando as diversas regiões que a compõem.

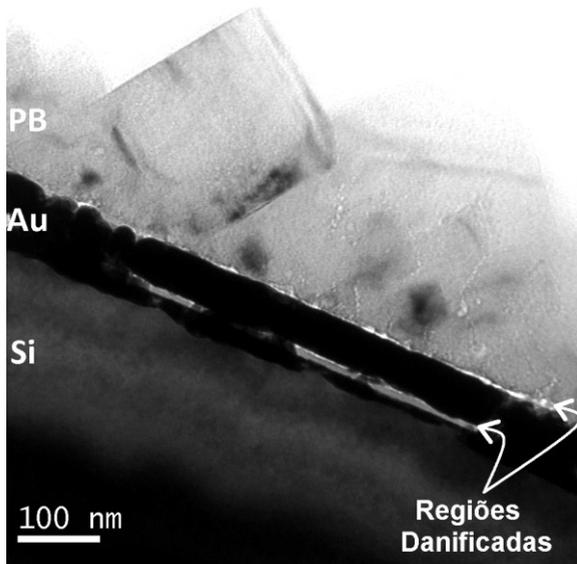


Figura 5.27. Imagem de TEM em *cross-section* de uma região um pouco mais fina da amostra Au/PB mostrando as camadas de Si, Au e PB e também regiões danificadas da amostra.

A Figura 5.28 é similar a Figura 5.27 e foi obtida em uma região próxima. Nela também é possível ver grãos monocristalinos crescendo a partir do substrato de Au. Uma abertura da objetiva pequena foi usada para aumentar o contraste de difração. Este mecanismo de contraste tende a propiciar um contraste mais uniforme ao longo de grãos monocristalinos. De fato, esta é a razão pela qual os grãos aparecem mais escuros na imagem. Em regiões mais finas nesta amostra de TEM, como uma tentativa de obter imagens de HRTEM, nenhuma imagem de qualidade pode ser obtida. As regiões de interface do filme foram encontradas totalmente destruídas. Muitos processos envolvidos durante a preparação de amostra para TEM podem ser responsáveis por isso. Calor, amorfização, polimento iônico diferencial e canalização do fluxo de íons durante o polimento são alguns exemplos de processos que interferem na qualidade da amostra de TEM.

Embora muito danificada para análises na região do PB, esta amostra foi útil para a caracterização do substrato de Au. A Figura 5.29 é uma imagem de TEM em *cross-section* dos grãos que compõem a camada de Au. A imagem mostra vários grãos de Au lado a lado. Estes grãos cristalinos têm diâmetros que variam entre 10 a 50 nm.

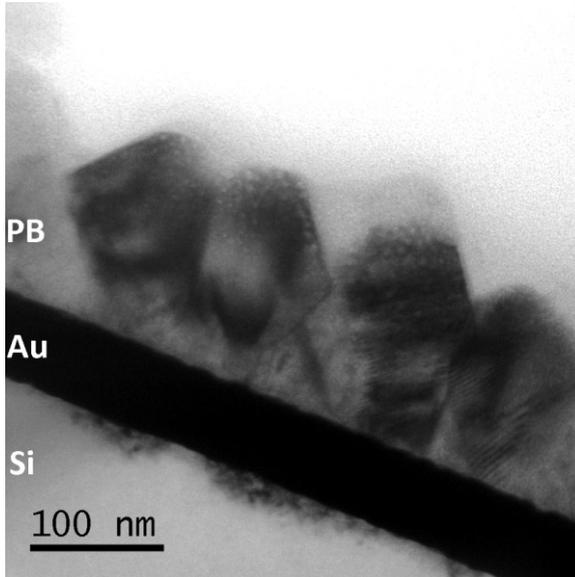


Figura 5.28. Imagem de TEM em *cross-section* da amostra Au/PB utilizando-se uma abertura da objetiva pequena.

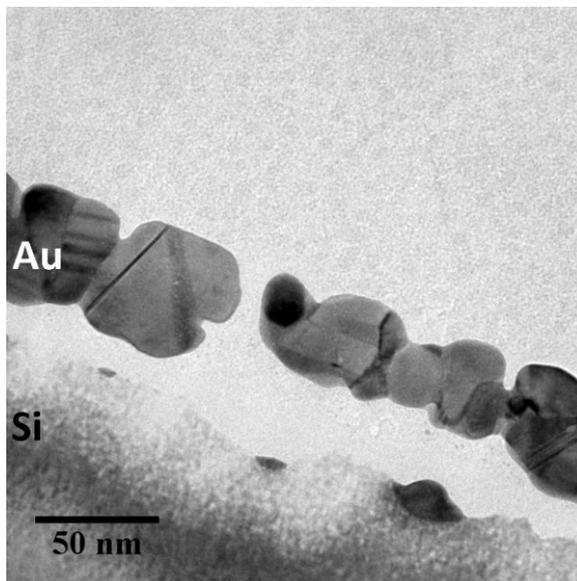


Figura 5.29. Imagem de TEM em *cross-section* dos grãos que compõe o substrato de Au.

Infelizmente, as áreas finas da amostra de TEM eram tão reduzidas e estavam tão danificadas que não foi possível obter imagens de HRTEM da interface entre Au e PB. Algumas imagens de HRTEM utilizando amostra preparadas com esta técnica de preparação de amostras para TEM foram obtidas somente em regiões mais espessas e geralmente localizadas no meio dos grãos de PB.

A Figura 5.30 (a) mostra uma imagem de HRTEM da estrutura cristalina do PB identificada como sendo no eixo de zona [100]. O parâmetro de rede medido foi de $10,12 \text{ \AA}$ e está em boa concordância com o reportado na literatura que é de $10,13 \text{ \AA}$ [1]. A Figura 5.30 (b) mostra a interface entre dois grãos adjacentes de PB com um plano em comum identificado como sendo o (220).

Outra imagem significativa que foi obtida utilizando o método tradicional de preparação de amostra para TEM é mostrada na Figura 5.31. Nela, um grão monocristalino de PB é observado junto ao substrato de Au. Mesmo a região do Au sendo muito espessa ou muito sobreposta com outros grãos de Au para que possa aparecer na imagem com resolução atômica, é possível identificar a linha que compõe a interface e

a partir da indexação das direções na região do PB mostrar que a direção $[\bar{1}\bar{1}1]$ do PB aponta praticamente na direção perpendicular à interface.

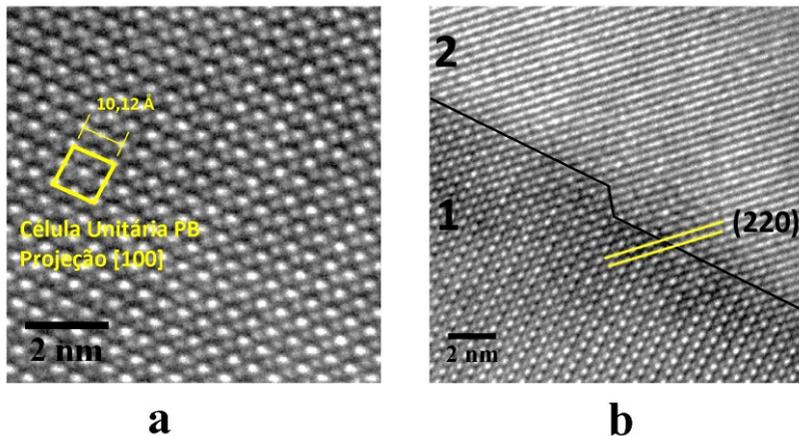


Figura 5.30. Imagens de HRTEM da (a) estrutura cristalina do PB no eixo de zona $[100]$ e (b) da interface entre dois grãos adjacentes de PB mostrando o acoplamento do plano (220) comum às duas regiões.

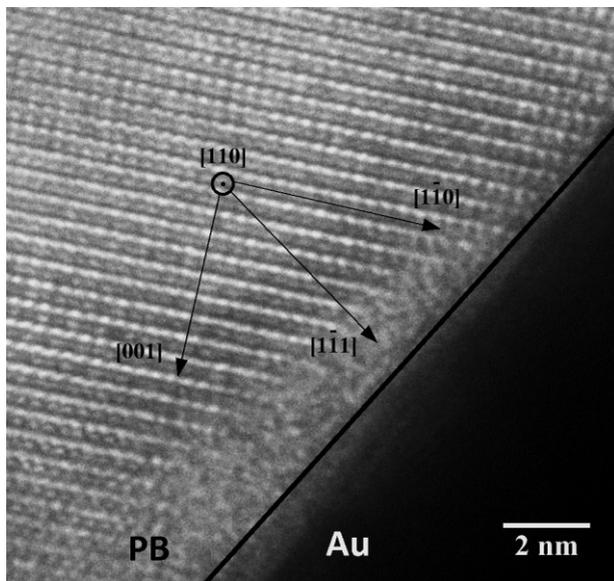


Figura 5.31. Imagem de HRTEM de um grão monocristalino de PB encontrando o substrato de Au. A região do PB tem suas direções indexadas e a direção $[\bar{1}\bar{1}1]$ é praticamente normal a linha de interface.

Os resultados obtidos de imagens de HRTEM da interface entre PB e Au continuam, agora utilizando amostras de TEM preparadas com a variação do método tradicional. O resultado desta preparação pode ser visto na Figura 5.32. O filme de PB juntamente com o substrato de Au podem ser vistos entre duas regiões de cola epóxi. Esta imagem foi tomada em uma região espessa da amostra de TEM e é possível ver que a interface entre Au e PB está bem mais intacta do que na amostra preparada utilizando o método tradicional mostrada na Figura 5.26.

Na região mais fina desta amostra de TEM, a interface estava em boas condições e algumas imagens de HRTEM puderam ser obtidas. A Figura 5.33 mostra uma imagem de HRTEM na qual dois grãos independentes de PB podem ser vistos crescendo logo acima de dois grãos de Au. A medida do ângulo entre os planos (200) do PB e a superfície do primeiro grão de Au foi de $54,92^\circ$ e o ângulo medido entre os planos (222) do PB e a superfície do segundo grão de Au foi de $69,75^\circ$. As setas na figura indicam as direções indexadas para o segundo grão de Au.

Durante a procura por mais imagens da interface, algumas mais puderam ser obtidas. A Figura 5.34 mostra a interface entre Au e PB de outra região da amostra de TEM na qual o ângulo medido entre os planos (200) do PB e a interface foi de $54,68^\circ$ e o ângulo entre a direção [100] do Au e [100] do PB foi de $70,66^\circ$. A Figura 5.35 mostra outra imagem da interface na qual as direções indexadas da região do PB aparecem em preto e as direções do Au em branco.

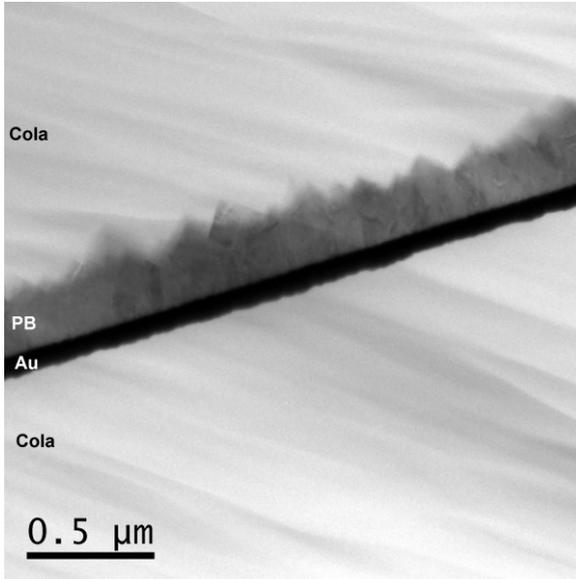


Figura 5.32. Imagem de TEM em *cross-section* da amostra Au/PB obtida em uma amostra de TEM preparada usando-se a variação do método tradicional.

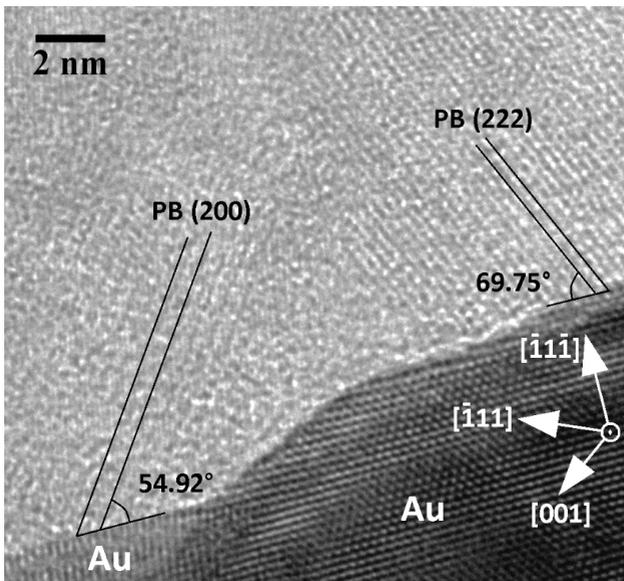


Figura 5.33. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB.

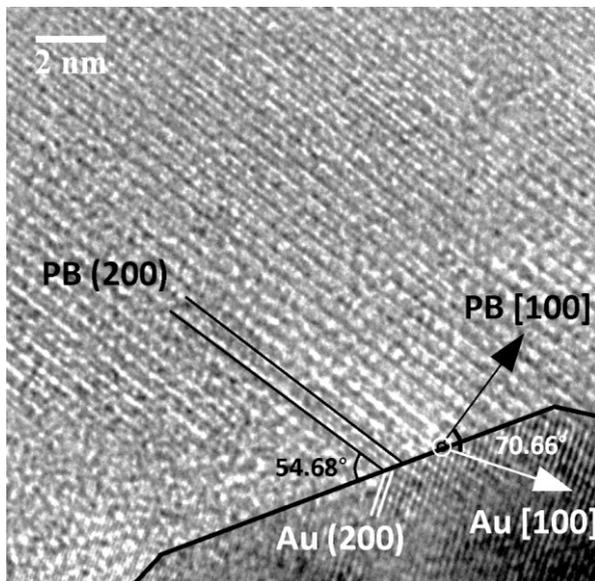


Figura 5.34. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB mostrando alguns ângulos medidos.

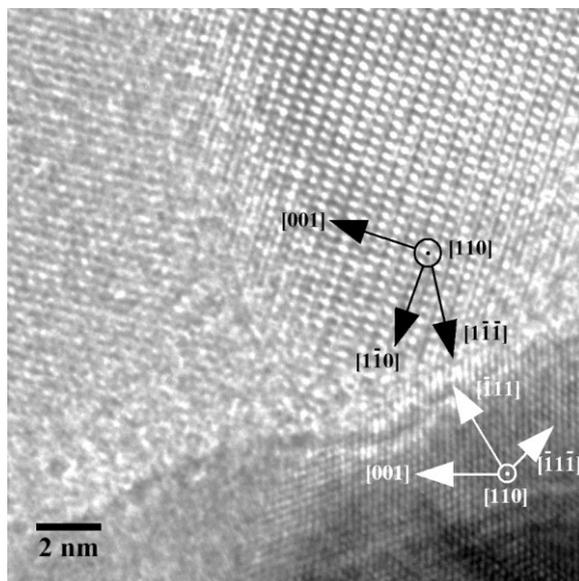


Figura 5.35. Imagem de HRTEM da interface entre Au e PB com as direções cristalográficas indexadas em preto para o PB e em branco para o Au.

Durante as sessões de microscopia, várias horas foram gastas na procura por regiões nas quais grãos adjacentes de PB e Au estivessem ambos em um eixo de zona bem definidos. Na maioria dos casos, nas partes finas da amostra de TEM, nenhuma das regiões estava em eixos de zona bem definidos.

Concluindo a seção de imagens de TEM para a amostra Au/PB, algumas imagens foram também obtidas utilizando a amostra *plan-view* de TEM preparada para as análises de SAD. A Figura 5.36 mostra uma imagem feita no TEM dos grãos de PB em uma região próxima do furo central da amostra de TEM. Muitas estruturas com formato piramidal podem ser vistas. Como esta imagem foi feita sem utilizar nenhuma abertura e é de baixa magnificação, ela exhibe principalmente o contraste de massa-espessura. A Figura 5.37 é uma imagem de HRTEM de um dos grãos de PB nesta perspectiva *plan-view*. Esta imagem representa a estrutura cristalina do PB no eixo de zona [111]. As linhas na figura delimitam o formato piramidal do grão e o desenho hexagonal ilustra uma célula unitária de PB na direção [111]. Durante as sessões de microscopia analisando esta amostra, não foi difícil obter imagens como esta e grãos de PB nesta orientação estavam espalhadas por toda a área fina da amostra de TEM.

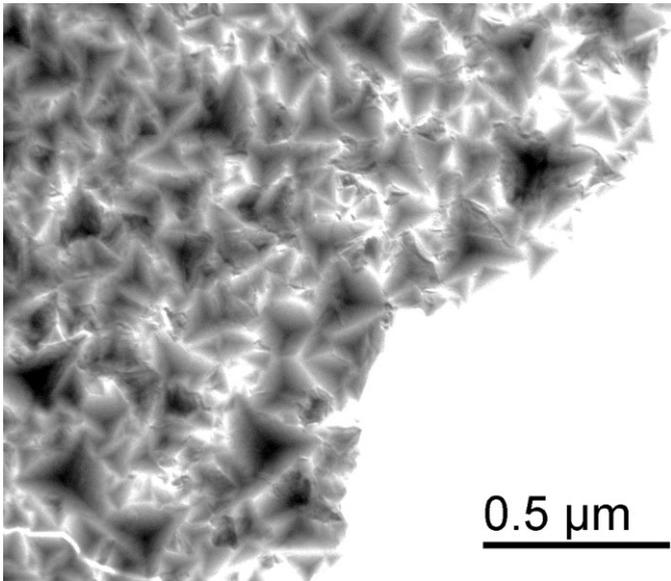


Figura 5.36. Imagem de TEM em *plan-view* da amostra Au/PB.

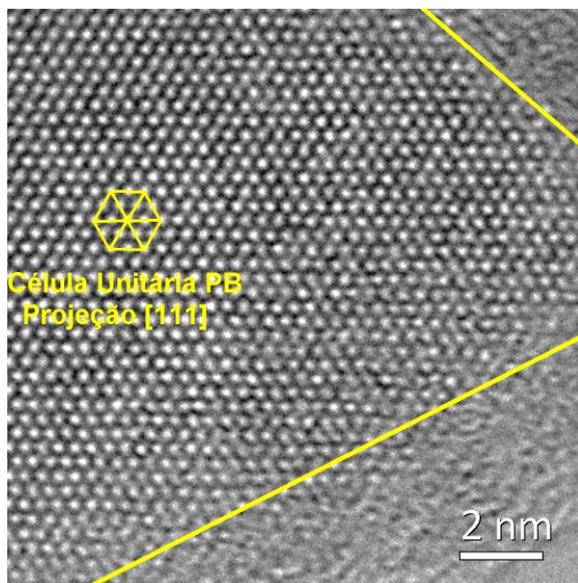


Figura 5.37. Imagem de HRTEM em *plan-view* de um grão de PB delimitado pelas linhas e mostrando a projeção de uma célula unitária na direção [111].

5.2.3.2 Si(100)/PB

A fim de obter informações acerca da estrutura do PB eletrodepositado sobre substrato de Si(100), amostras de TEM em *cross-section* foram preparadas utilizando o método tradicional e usando amostras Si(100)/PB com 10 ciclos. A Figura 5.38 mostra uma imagem em *cross-section* de HRTEM em média magnificação, da amostra Si(100)/PB na qual as regiões correspondentes ao Si e PB podem ser vistas. O depósito de PB pode ser visto em partes como sendo composto de grãos cúbicos e em partes como estruturas aglomeradas. Este resultado é esperado, e está de acordo com a morfologia mostrada nas imagens de SEM. Alguns dos grãos cúbicos têm melhor contraste devido a sua orientação estar mais próxima de um eixo de zona melhor definido, o contraste de difração domina o contraste dos cubos e por isso, aparecem mais escuros na imagem. De acordo com os resultados de NBD para o grão cúbico de PB (mostrada na Figura 5.23 (b)), o cubo possui faces paralelas aos planos {200}. Desta forma é possível inferir que para estas estruturas cúbicas, a direção $\langle 100 \rangle$ aponta perpendicularmente às faces e estão indicadas pelas setas na Figura 5.38. Nesta mesma figura,

uma observação mais atenta da interface entre os grãos de PB e o substrato revela que os grãos de PB parecem não tocar efetivamente o substrato. A Figura 5.39 mostra este detalhe em uma magnificação maior e é possível ver claramente a existência de um *gap*. A textura amorfa desta região e análises de composição elementar mostram que a cola usada na preparação de amostras de TEM está preenchendo este *gap*. A espessura desta camada não é constante e varia de um grão para outro.

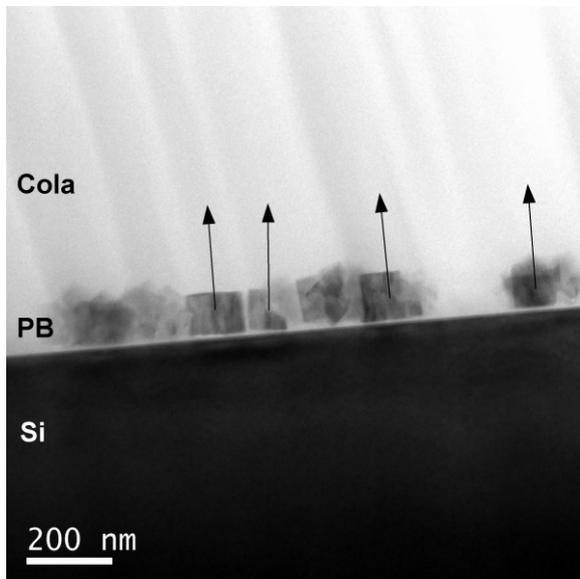


Figura 5.38. Imagem de TEM em *cross-section* da amostra Si(100)/PB. As setas indicam a direção $\langle 100 \rangle$ dos grãos cúbicos de PB.

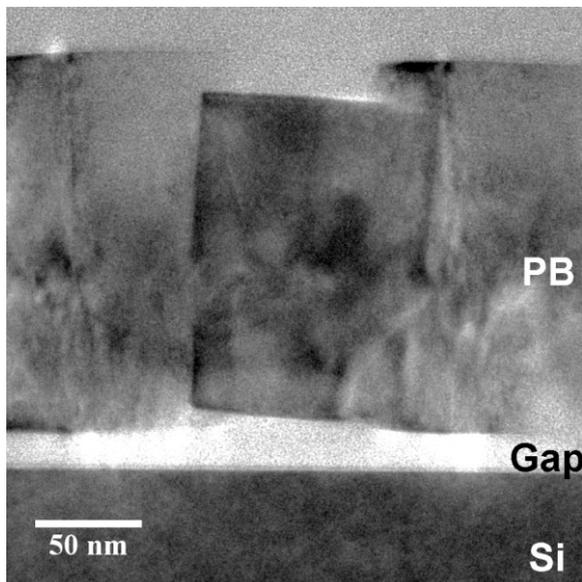


Figura 5.39. Imagem de TEM em *cross-section* mostrando o gap existente entre o PB e Si.

Algumas imagens de HRTEM foram obtidas para esta amostra. Uma delas é mostrada na Figura 5.40 onde um único grão cúbico de PB pode ser visto desconectado do substrato. As setas indicam a indexação das direções cristalográficas para o PB e Si. Esta figura também mostra uma camada com contraste ligeiramente diferente logo acima do substrato de Si. Esta camada é identificada como sendo composta por dióxido de silício (SiO_2) e está presente em maior ou menor grau em todas as amostras de PB eletrodepositadas neste substrato. A Figura 5.41 mostra uma imagem de TEM de outra amostra Si(100)/PB diferente, porém preparada com os mesmos parâmetros de eletrodeposição. Embora a camada de óxido esteja presente, ela tem espessura bem menor, e o mesmo cenário composto por grãos desconectados do substrato ainda ocorre.

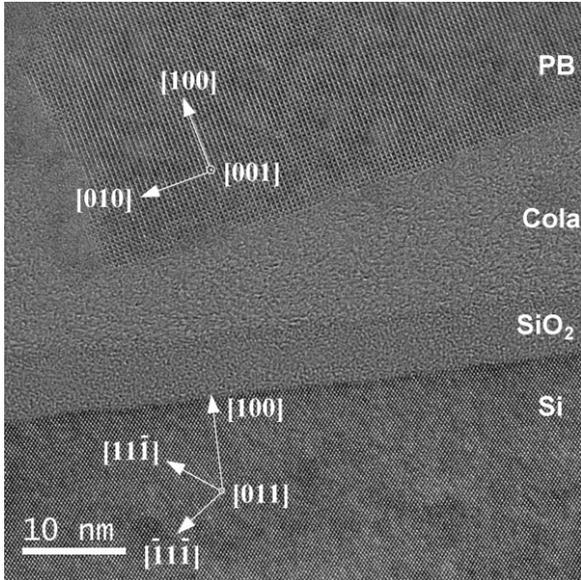


Figura 5.40. Imagem de HRTEM da interface entre PB e Si. As setas indicam a indexação das direções cristalográficas do PB e Si.

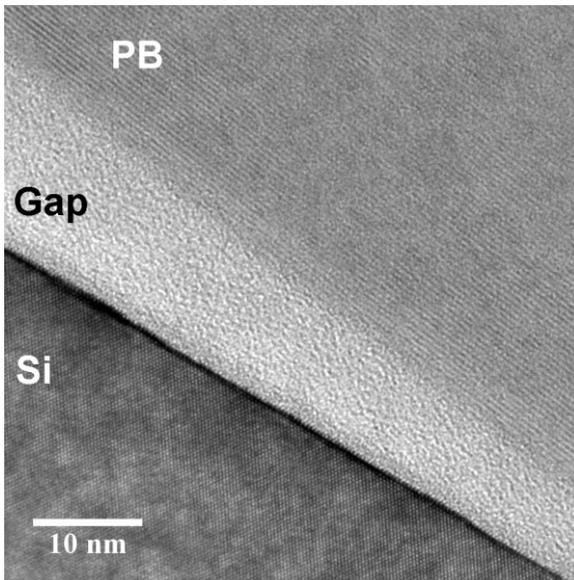


Figura 5.41. Imagem de HRTEM da interface entre PB e Si de uma amostra Si(100)/PB diferente.

6. DISCUSSÕES

6.1 MORFOLOGIA

6.1.1 Au/PB

Os estudos da morfologia dos filmes de PB sobre o substrato de Au têm mostrado que a deposição é bem comportada. O significado de “deposição bem comportada” pode ser entendido aqui como a que resulta em um filme no qual o depósito cobre totalmente a área do substrato desde os momentos iniciais (em um filme com poucos ciclos por exemplo). Este significado também se estende à característica de aderência, na qual nenhum problema durante a eletrodeposição é reportado. O desprendimento do depósito, ou parte dele durante a eletrodeposição é um exemplo de eletrodeposição que não é bem comportada.

Pela comparação da morfologia dos dois filmes eletrodepositados com diferente número de ciclos mostrada na Figura 5.1 (a) e (b), é possível observar que não houve mudanças maiores na morfologia do depósito. A morfologia consistindo de grãos em formato piramidal permanece para os dois parâmetros de eletrodeposição. Também é possível concluir que o tamanho dos grãos cresce em função do número de ciclos. A dispersão no tamanho dos grãos em cada amostra é entretanto bastante grande já que visualmente apresenta grande variação de tamanho e grãos maiores e menores são vistos coexistindo lado a lado. Esta é uma característica observada em amostras com qualquer parâmetro de eletrodeposição. Comparando as imagens de *cross-section* feitas no SEM na Figura 5.2 (a) e (b) é possível observar que a espessura do filme aumenta em função do número de ciclos. Este resultado é esperado e está em acordo com resultados prévios em que a espessura do filme tem relação aproximadamente linear com o número de ciclos [17]. É possível notar também pelas imagens que os grãos piramidais maiores (mais largos) também são os mais altos.

6.1.2 Si(100)/PB

A morfologia das amostras Si(100)/PB com 05, 10 e 15 ciclos mostradas nas Figura 5.3 (a), (b) e (c) consiste de uma série de nanoestruturas formadas por uma mistura de grãos cúbicos individuais de PB e estruturas aglomeradas de cubos em uma forma muito semelhante a estruturas cristalinas do tipo *multi-twin*. O *twin* é uma agregação de

diversos cristais de mesma espécie cujas orientações relativas seguem leis bem definidas e é uma forma muito comum de defeito cristalino em estruturas fcc [61]. Esta morfologia é observada em todas as amostras deste tipo. O depósito de PB, entretanto, não cobre totalmente a área do substrato para nenhuma amostra, demonstrando que o PB não tem afinidade com o substrato, ou que existem poucos pontos de nucleação para o crescimento do PB. É possível notar, comparando as amostras com 05 e 10 ciclos na Figura 5.3 (a) e (b), um aumento do tamanho médio dos grãos e aglomerados de (a) para (b). Este mesmo aumento, entretanto, não é observado quando comparamos amostras com 10 e 15 ciclos em (b) e (c). Ao invés de aumentar o tamanho dos grãos e aglomerados, a densidade deles sobre a área do substrato parece ter aumentado. Este comportamento errático e não linear do crescimento de PB sobre Si já havia sido reportado na literatura para o substrato de Si(111) mas não de Si(100) [20]. É possível observar da imagem em *cross-section* feitas no SEM mostrada na Figura 5.4 que os grãos cúbicos de PB estão assentados sobre a superfície do substrato com sua face voltada para cima.

A eletrodeposição de PB sobre Si(100) apresentou alguns problemas. Na prática, não foi possível eletrodepositar filmes com mais de 15 ciclos. O número de ciclos está relacionado diretamente com a espessura do filme. Então é possível entender deste fato que não foi possível eletrodepositar PB em Si(100) além de certa espessura. A inspeção visual do filme quando eletrodepositado com mais de 15 ciclos é observada como tendo grandes áreas de falta de material do depósito. Estas áreas de falta de material são causadas pela queda de parte do depósito na própria solução de eletrodeposição. Este fato reflete a falta de aderência do PB sobre o substrato de Si(100) e mais de 15 ciclos geralmente causam o desprendimento do depósito.

6.1.3 Si(111)/PB

A morfologia do PB eletrodepositado sobre Si(111) é similar ao de PB sobre Si(100) mas com uma importante diferença. É possível notar pela comparação da Figura 5.3 (b) com a Figura 5.5 (b) que, enquanto a morfologia do PB sobre Si(100) é composta por uma mistura de grãos cúbicos individuais e de estruturas aglomeradas, o PB sobre Si(111) apresenta morfologia composta basicamente por estruturas aglomeradas. A comparação entre as Figura 5.5 (a) e (b) levam a conclusão que o tamanho das estruturas aglomeradas é maior em (b) do que em (a).

Da imagem em *cross-section* mostrada na Figura 5.6 é possível ver que as estruturas aglomeradas de PB têm uma área de contato com o substrato muito pequena, existindo grandes espaços vazios entre os aglomerados e o substrato. Esta característica é melhor observada no *detalhe* da imagem, onde os aglomerados são vistos tocando o substrato apenas com as pontas dos mesmos. Este fato pode explicar porque a aderência do PB sobre Si(111) é ainda menor que para Si(100) e porque filmes com mais de 10 ciclos não puderam ser obtidos.

6.2 ESTRUTURAL

6.2.1 Au/PB

A discussão sobre as características estruturais da amostra Au/PB começa pela análise do padrão SAD mostrada na Figura 5.10 (a). Este padrão foi tomado na perspectiva *plan-view* em que o feixe de elétrons incide perpendicularmente ao plano formado pela superfície da amostra e sem nenhuma inclinação da amostra. O padrão é composto por anéis de difração concêntricos e com intensidade uniforme ao longo de cada anel. Este resultado indica que não há textura no-plano ocorrendo para esta amostra. Caso contrário o padrão de difração seria naturalmente constituído de uma série de arcos e este não é o caso. Isto implica que as estruturas piramidais vistas na morfologia das amostras (Figura 5.1 (b) e Figura 5.8 (a)) não apresentam domínios azimutais (no plano). Portanto, dois grãos piramidais adjacentes podem estar rotacionados em qualquer posição sem qualquer relação uns com os outros. Este resultado é diferente do reportado na literatura para filmes de PB eletrodepositados sobre substrato de Au(110) monocristalino [19].

A estrutura fcc do PB tem muitas reflexões permitidas para a difração. De fato, qualquer reflexão composta por índices todos pares ou todos ímpares é uma reflexão permitida para estruturas fcc. Para o PB em particular, as reflexões de índices todos pares não só são todas permitidas quanto têm intensidades altas. Isto não é o que está acontecendo quando analisamos os gráficos da Figura 5.9 (a). Apenas as reflexões $\{220\}$, $\{222\}$, $\{422\}$ e $\{440\}$ estão presentes, sendo que a $\{220\}$ é a mais intensa. Para uma amostra policristalina aleatoriamente orientada, a reflexão mais intensa deveria ser a $\{200\}$ que inclusive está ausente no resultado obtido. Muitas outras reflexões permitidas estão ausentes. Isto em si, já pode ser considerado um claro indício de que a texturização fora-do-plano está ocorrendo. E isto é exatamente o que a SAD com amostra inclinada se

propôs a responder na Figura 5.10 (b). Para uma amostra policristalina com grãos aleatoriamente orientados, o padrão SAD ficaria inalterado frente a uma inclinação da amostra no TEM. Isto aconteceria porque a rede recíproca resultante neste caso seria composta por uma série de esferas concêntricas. Estas esferas são simetricamente inalteradas frente a uma operação de rotação em torno de seu centro, mantendo a interseção com a esfera de Ewald e, conseqüentemente, o padrão de difração também inalterados. Isto não é o que acontece quando observamos a Figura 5.10 (b). A presença de arcos de difração no padrão é uma condição suficiente para impor a existência de textura fora-do-plano. Portanto, a amostra Au/PB, de fato, apresenta uma direção cristalográfica de crescimento preferencial que aponta em uma direção para fora do plano composto pela superfície da amostra. Saber qual direção é esta, foi o objetivo das análises com imagens de DF mostradas na Figura 5.13 e Figura 5.14, seguidas do resultado de NBD da Figura 5.16. Compor uma imagem de DF usando o arco de difração revela a localização de alguns dos grãos que contribuem para a textura. A forte intensidade do arco de difração quando comparada com o *background*, conforme visto no perfil de intensidade da Figura 5.11 (a), garante que a imagem de DF resultante é composta majoritariamente por grãos que participam da textura. Vale salientar, entretanto, que mesmo desta forma a imagem de DF revela apenas alguns dos grãos e não todos. Isto se dá porque apenas grãos texturizados que estão em um certo intervalo azimutal formam o arco, que por sua vez é dependente do ângulo e direção da inclinação aplicada a amostra. Para compor uma imagem com todos os grãos texturizados, seriam necessárias múltiplas imagens de DF tomadas a diferentes direções de inclinação da amostra. Entretanto, isto não foi necessário. Como a amostra não apresentou textura no-plano, um apanhado geral da distribuição de grãos texturizados pode ser feito em apenas uma imagem e apenas um grão certificado como pertencente a textura é suficiente para determinar a direção da textura por NBD. A direção da textura da amostra como um todo surge então na forma do eixo de zona do padrão NBD obtido de um único grão. No caso de estruturas cristalinas cúbicas como o PB, planos cristalográficos e direções de mesmos índices são perpendiculares entre si. Isto equivale a dizer que se a direção [111] é a direção da textura fora-do-plano, então os planos {111} do PB são paralelos ao substrato.

O resultado do NBD mostrado na Figura 5.15, e após indexação em Figura 5.16, corresponde ao padrão de difração da estrutura fcc do PB no eixo de zona [111]. Como o NBD foi obtido de um grão participante da textura, esta direção corresponde também a direção da textura fora-do-plano para a amostra de Au/PB. Este resultado é consistente com aquele

obtido para a SAD com amostra a 0° mostrada na Figura 5.7 (a) e de forma mais evidente no perfil de intensidade da Figura 5.9 (a). Desconsiderando a reflexão $\{222\}$ de baixa intensidade, o padrão de difração destas figuras é composto exclusivamente por reflexões que aparecem no padrão NDB da Figura 5.16, ou seja, as reflexões $\{220\}$, $\{422\}$ e $\{440\}$. Esta fica sendo então a conexão entre o resultado de uma análise de SAD (coletiva sobre muitos grãos) e o resultado de uma análise pontual de NBD (sobre um único grão) que se complementam mutuamente.

Outro indicativo da presença da textura $[111]$ fora-do-plano na amostra Au/PB pode ser observada no padrão SAD com amostra inclinada mostrada na Figura 5.10 (b). Este padrão apresenta muitos arcos de difração, mas devido a geometria do fenômeno da difração de elétrons, apenas arcos que cruzam o eixo de inclinação da amostra e estão separados por 180° pertencem a ZOLZ do eixo de zona da textura. Novamente, estes arcos referem-se as reflexões $\{220\}$, $\{422\}$ e $\{440\}$ de acordo com a Figura 5.10 (b). Todos estas são reflexões presentes no padrão de difração do PB no eixo de zona $[111]$. Este resultado é confirmado também nos perfis de intensidade da Figura 5.11 no qual as reflexões $\{220\}$, $\{422\}$ e $\{440\}$ em (a), (b) e (d) são indicadas como texturizadas.

Para propor qualquer modelo estrutural para estes filmes de PB, deve ser levado em consideração também a estrutura do substrato. Por esta razão, o substrato de Au foi estudado com a técnica da SAD com amostra inclinada. O Au evaporado diretamente sobre superfícies é conhecido por apresentar algum tipo de textura. Este fato foi checado neste trabalho.

Devido à técnica de preparação de amostra de TEM empregada para estudar o substrato de Au, os padrões de difração SAD mostrados nas Figura 5.17 e Figura 5.18 possuem uma superposição dos sinais provenientes do Au e do Si que fazem com que qualquer análise detalhada de integração azimutal dos anéis de difração se torne mais difícil e demorada. Entretanto, alguns aspectos importantes dos padrões de difração foram considerados e permitiram algumas conclusões: na Figura 5.17 é possível ver que o anel de difração (220) é o mais intenso. Para uma amostra policristalina de Au com grãos aleatoriamente orientados, o anel mais intenso deveria ser o (200). Percebe-se então que a provável textura fora-do-plano do substrato de Au é dominada pela reflexão (220). O padrão de difração obtido com amostra inclinada (Figura 5.18) mostra esta reflexão como um arco cruzando o eixo de inclinação da amostra, indicando que esta reflexão pertence a ZOLZ e o perfil de intensidade da

Figura 5.19 confirma a existência de 180° de separação entre os arcos. A reflexão (220) como a mais intensa e pertencendo a ZOLZ indica a existência de textura fora-do-plano na direção [111] para o substrato de Au. Os resultados até agora discutidos indicam que tanto o filme de PB quanto o substrato de Au apresentam textura [111] fora-do-plano, sugerindo fortemente uma relação epitaxial filme/substrato.

A técnica de HRTEM foi usada para auxiliar na descrição da relação epitaxial entre filme/substrato, complementando os resultados obtidos com a técnica de SAD apresentados até aqui. A primeira imagem analisada é mostrada na Figura 5.31. A partir desta imagem é possível ver um grão de PB em contato com o substrato de Au. Embora os planos do Au não puderam ser vistos, a linha de interface pôde ser definida e a direção $[1\bar{1}1]$ do PB é vista apontando quase perpendicularmente a interface. A região do PB não está exatamente no eixo de zona [110], mas está muito próxima, e este pode ser o motivo da direção $[1\bar{1}1]$ não apontar perfeitamente para a interface. Este resultado indica que a textura [111] fora-do-plano do PB surge desde os momentos iniciais da eletrodeposição e reforça a provável relação epitaxial com o substrato. As franjas de rede referentes a região do Au não são observadas, talvez porque esta região não esteja em uma orientação favorável, ou ainda porque exista uma sobreposição com outros grãos de Au.

Como os grãos de PB não apresentam textura no-plano e tampouco os grãos de Au, eles são livres para estar em qualquer posição azimutal, independentes ou não uns dos outros. Isto faz com que imagens de HRTEM em *cross-section* de regiões com eixo de zona bem definidos sejam muitos difíceis de se obter. É, portanto, uma mera questão de coincidência ao encontrar tais regiões. Isto justifica o fato de que imagens de HRTEM apresentadas neste trabalho não estejam em um eixo de zona bem definido, e sim próximos a esta condição, permitindo ainda sim a caracterização estrutural.

A Figura 5.35 é uma imagem de HRTEM da interface entre PB e Au na qual a direção cristalográfica $[1\bar{1}\bar{1}]$ do PB pode ser vista apontando numa direção quase oposta a $[\bar{1}11]$ do Au. Embora estas direções não estejam perfeitamente alinhadas, esta imagem serve para ilustrar que uma direção em comum do tipo $\langle 111 \rangle$ é frequentemente vista perto uma da outra na interface PB e Au. Na referida imagem, a região do PB parece estar em diferente altura quando comparada com a região do Au já que a condições focal de ambas as regiões não parece ser a mesma.

A Figura 6.1 mostra os ângulos teóricos entre algumas direções e planos para uma interface Au e PB em uma direção [111] em comum apontando perpendicularmente à interface (fora-do-plano) em três situações diferentes: Em (a), a direção $PB[01\bar{1}]$ é paralela a $Au[01\bar{1}]$, ou seja, as direções são todas coincidentes. O ângulo teórico entre os planos $PB\{200\}$ e a interface é $54,74^\circ$. Em (b), direção $PB[01\bar{1}]$ é paralela a $Au[0\bar{1}1]$, ou seja, o sistema do Au é rotacionado em 180° no plano com relação ao sistema do PB e o ângulo entre os planos $PB\{222\}$ e a interface é de $70,53^\circ$. Em (c) a direção $PB[0\bar{1}1]$ é paralela a $Au[01\bar{1}]$ e o ângulo entre direções $PB\langle 100 \rangle$ e $Au\langle 100 \rangle$ também é de $70,53^\circ$.

Na Figura 5.33, uma imagem de HRTEM da interface mostra dois grãos de PB crescendo a partir de dois grãos distintos de Au. No lado esquerdo desta imagem, o ângulo medido entre os planos $PB(200)$ e a interface foi de $54,92^\circ$, remetendo à situação descrita na Figura 6.1 (a). No lado direito da Figura 5.33, o ângulo medido entre os planos $PB\{222\}$ e a interface foi de $69,75^\circ$, remetendo à situação descrita na Figura 6.1 (b).

A Figura 5.34 mostra outra imagem similar de HRTEM na qual o ângulo medido entre os planos $PB(200)$ e a interface foi de $54,68^\circ$ e o ângulo medido entre a direção $PB\langle 100 \rangle$ e $Au\langle 100 \rangle$ foi de $70,66^\circ$. Ambos os ângulos remetendo a situação Figura 6.1 (a) e (c).

Todos os ângulos medidos nas imagens de HRTEM estão em bom acordo com os ângulos teóricos e corroboram com a tese de que a textura [111] fora-do-plano apresentada pelo filme de PB tem sua origem em uma relação epitaxial com o substrato de Au.

em escala, mas o diâmetro dos átomos de PB foi aumentado para dar melhor visibilidade.

A Figura 6.4 mostra o modelo estrutural completo no qual os grãos cúbicos inclinados de PB crescem na direção $[111]$ fora-do-plano a partir do substrato de Au composto majoritariamente por grãos também texturizados na direção $[111]$ fora-do-plano. Grãos de PB em três diferentes projeções compõem a imagem para fins de ilustração. De fato, como o PB não apresenta textura no-plano, o número de projeções é ilimitado. Este modelo aqui proposto é diferente daquele idealizado anteriormente a este trabalho e mostrado na Figura 6.5. A Figura 6.6 faz uma comparação do modelo final com uma imagem de SEM em *cross-section*. A Figura 6.7 mostra uma composição do modelo proposto com algumas imagens de TEM que deram origem a ele para demonstrar a concordância entre o modelo e as imagens de TEM obtidas.

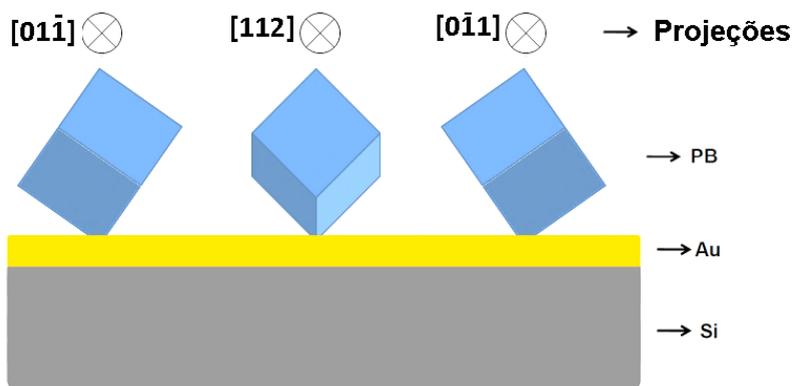


Figura 6.2 Geometria para os grãos cúbicos de PB em três diferentes projeções.

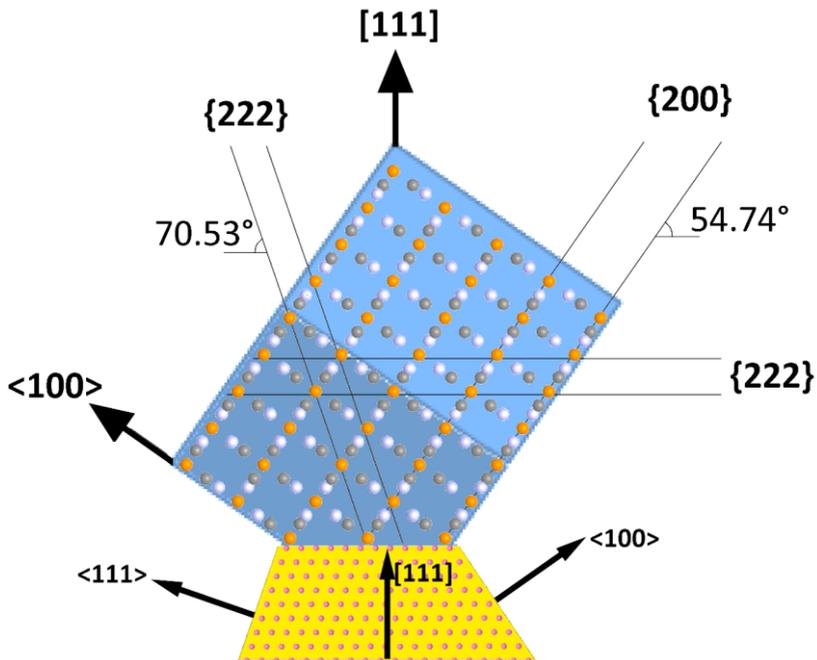


Figura 6.3. Superposição da geometria e estrutura cristalina do grão de PB e da interface com um grão de Au mostrando algumas direções, planos e ângulos relevantes.

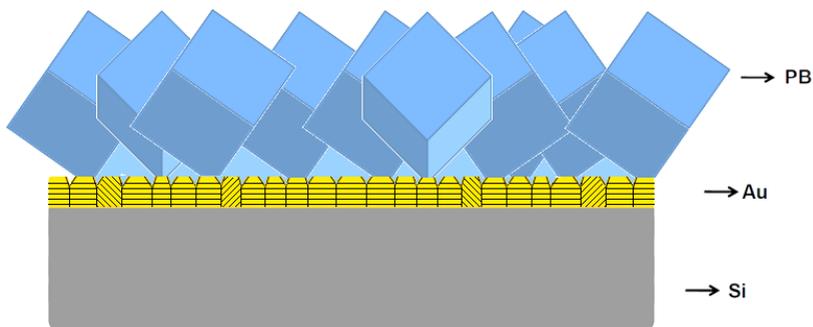


Figura 6.4. Modelo estrutural completo no qual os grãos cúbicos inclinados de PB crescem na direção $[111]$ fora-do-plano a partir do substrato de Au composto majoritariamente por grãos também texturizados na direção $[111]$ fora-do-plano.

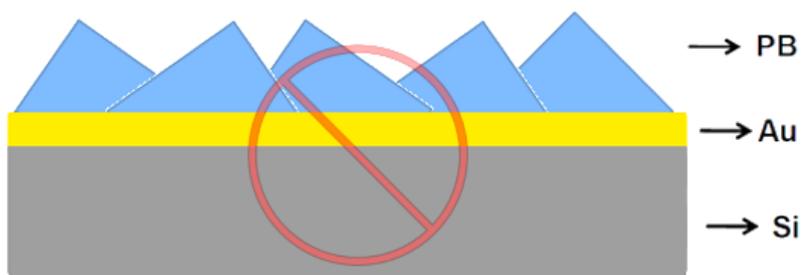


Figura 6.5. Modelo original refutado para amostras de Au/PB.

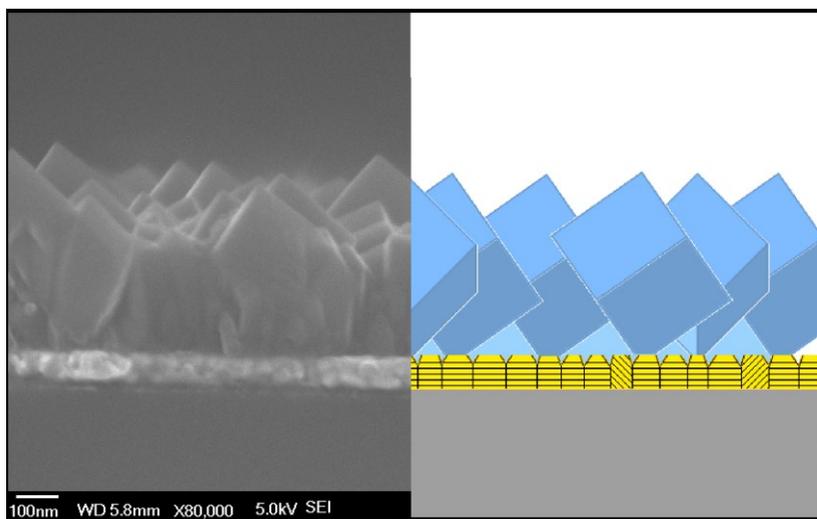


Figura 6.6. Comparação do modelo estrutural final com uma imagem de SEM em *cross-section*.

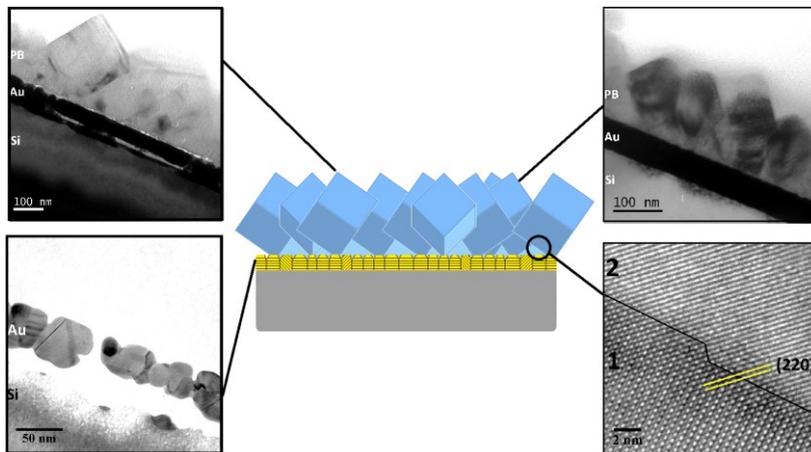


Figura 6.7. Composição do modelo estrutural final com algumas imagens de TEM que deram origem a ele.

6.2.2 Si(100)/PB

O padrão SAD mostrado na Figura 5.20 (a) é composto de anéis de difração concêntricos com intensidade uniforme indicando que não há textura no-plano. A partir deste resultado é possível concluir que os grãos de PB não apresentam domínios no plano e podem ser encontrados em qualquer posição angular azimutal. O padrão SAD com amostra inclinada da Figura 5.20 (b), por meio da presença dos arcos de difração, mostra que o filme possui textura fora-do-plano. A texturização do PB neste caso é parcial, já que os arcos são pouco visíveis e são confirmados apenas nos perfis de intensidade para cada anel. Os perfis de intensidade da Figura 5.22 mostram em (a), (b) e (d) que os anéis (200), (220) e (400) são texturizados e formando arcos com 180° de separação. Estes arcos estão formados de maneira que cruzam o eixo de inclinação da amostra e também são os mais intensos de acordo com a integração azimutal do padrão SAD mostrado na Figura 5.9 (b).

A textura parcial existente, então é causada por grãos de PB orientados de tal maneira que sua direção coincide com algum eixo de zona na qual as reflexões (200), (220) e (400) pertencem a ZOLZ e dominam as intensidades do padrão de difração. Para a estrutura fcc do PB, tal eixo de zona é o [001]. Considerando o formato cúbico de alguns grãos de PB, a direção [001] coincide com a direção de um cubo orientado com sua face paralela à superfície do substrato. Este resultado é confirmado na Figura 5.23 na qual em (a), uma imagem de TEM de um

cubo alinhado desta maneira é mostrado e em (b), o padrão de difração obtido corresponde a estrutura do PB no eixo de zona $[001]$ onde os *spots* de difração mais intensos são justamente os de índices $\{200\}$, $\{220\}$ e $\{400\}$. Assim, a amostra Si(100)/PB é verificada como tendo fraca textura $[100]$ fora-do-plano e os grãos cúbicos de PB orientados com as faces paralelas ao substrato são responsáveis pela sua existência. A partir das imagens de TEM (Figura 5.8 (b)) e de SEM (Figura 5.3) é possível identificar vários grãos de PB orientados desta maneira.

Todas as imagens de TEM obtidas (exemplo, Figura 5.39) mostram a existência de um *gap* entre o depósito de PB e o substrato. Partindo do princípio que a cola epóxi preenche esta região, a origem da perda de contato PB/substrato pode estar na preparação de amostra para TEM. A cola epóxi líquida usada na preparação de amostras de TEM penetra na interface causando o desprendimento dos grãos de PB e criando o *gap*. Este fato conduz a possibilidade do depósito de PB estar fracamente ligado ao substrato ou mesmo de alguns grãos já estarem desprendidos. Se os grãos de PB tiverem origem em certos pontos de nucleação no substrato e estarem fracamente ligados, estes grãos teriam a tendência de se desgrudarem quando atingido um certo tamanho crítico. Alguns grãos cairiam do filme e outros ficariam assentados sobre a superfície do substrato. Isto explicaria porque não é possível eletrodepositar filmes com muitos ciclos e também explicaria a relação não linear do tamanho dos grãos em função do número de ciclos aplicado. Se o crescimento acontecesse somente em alguns pontos de nucleação, isto faria com que o PB crescesse sobre ele mesmo formando as estruturas aglomeradas vistas nos resultados de morfologia. De qualquer forma, os resultados estruturais mostram que os grãos cúbicos alinhados à superfície são os responsáveis pela fraca textura $[100]$ fora-do-plano. Deste modo, o modelo estrutural sugerido neste trabalho é apresentado na Figura 6.8 no qual apenas parte dos grãos cúbicos de PB estão alinhados à superfície do substrato, justificando a texturização parcial $[100]$ fora-do-plano apresentada por este filme de PB.

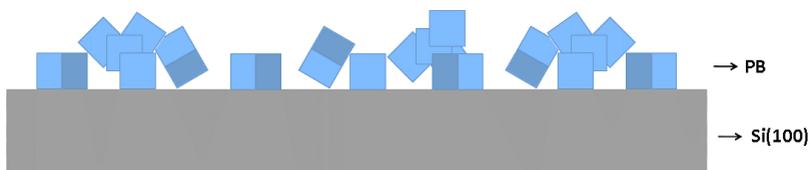


Figura 6.8. Modelo estrutural da amostra Si(100)/PB no qual parte dos grãos cúbicos de PB que estão alinhados a superfície do substrato são responsáveis pela fraca textura $[100]$ fora-do-plano apresentada por esta amostra.

6.2.3 Si(111)/PB

A discussão sobre a amostra Si(111)/PB é bastante similar à que foi feita para a amostra Si(100)/PB. Ela também começa pela análise do resultado do padrão SAD, neste caso, mostrada na Figura 5.24 (a). A partir da intensidade uniforme apresentada pelos anéis de difração, é possível concluir que não há textura no-plano ocorrendo nesta amostra. Este padrão SAD difere dos demais obtidos para amostras em outros substratos pelo número reflexões apresentadas. Comparando os padrões SAD das amostras nos três tipos de substratos mostrados na Figura 5.7, vemos que há muito mais reflexões em (c) referentes a esta amostra de Si(111)/PB. Esta característica é melhor visualizada na integração azimutal apresentada Figura 5.9 (c). Todas as reflexões permitidas para a estrutura fcc do PB, cujas intensidades são relevantes no intervalo entre 0 e 7 nm^{-1} estão presentes na figura, indicando que não há textura fora-do-plano associada ao filme de PB neste substrato.

O padrão de difração SAD com amostra inclinada da Figura 5.24 (b) não apresentou nenhuma alteração visual nas intensidades dos anéis de difração e os perfis de intensidade para os anéis principais da Figura 5.25 confirmam que nenhuma textura considerável foi encontrada para nenhum anel. A conclusão é então que a amostra Si(111)/PB não apresenta textura de qualquer espécie.

A imagem de TEM em *plan-view* na Figura 5.8 (c) e nas imagens de SEM da Figura 5.5 (b), mostram que o depósito de PB apresenta uma morfologia que consiste majoritariamente por estruturas aglomeradas de cubos. Uma vez que a aderência do PB neste substrato é muito pequena, o depósito também é considerado fracamente ligado ao substrato e a pouca área de contato observada em imagens de SEM em *cross-section* (Figura 5.6) faz com que a aderência do PB neste substrato seja ainda menor que no substrato de Si(100).

A ausência de textura para esta amostra pode ser explicada pelo formato das estruturas aglomeradas que compõem o filme. Uma vez que não há direção cristalográfica preferencial dos aglomerados, e também nenhuma posição de assentamento preferencial, a textura não surge. O modelo estrutural desta amostra no qual as estruturas aglomeradas que formam o depósito de PB não apresentam direção preferencial de crescimento e nem posição preferencial de assentamento é mostrada na Figura 6.9.

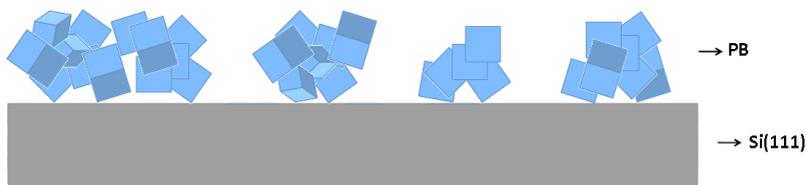


Figura 6.9. Modelo estrutural da amostra Si(111)/PB no qual as estruturas aglomeradas que formam o depósito de PB não apresentam direção preferencial de crescimento e nem posição preferencial de assentamento.

As mudanças estruturais apresentadas pelo depósito de PB quando alterado o substrato de Si(100) para o substrato de Si(111) constituem um resultado importante e inédito. A presença de textura [100] fora-do-plano para o PB eletrodepositado no substrato de Si(100), o desaparecimento da mesma quando alterado o substrato para Si(111), e as variações na morfologia apresentadas pelos depósitos de PB nestes diferentes substratos são resultados que vão de encontro aos esforços que vem sendo feitos para controlar estas propriedades nestes materiais. O conjunto de resultados e discussões obtidos com as técnicas de caracterização apresentados aqui podem ser considerados também como uma porta que se abre para futuros estudos e caracterizações destes materiais, onde os métodos e modelos apresentados possam ser continuamente aperfeiçoados.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados aspectos morfológicos e estruturais de filmes finos de PB eletrodepositados sobre substratos de Au, Si(100) e Si(111). Os filmes apresentaram diferentes morfologias dependendo do tipo de substrato utilizado. Enquanto que para o substrato de Au, a morfologia do filme resultante consiste de uma série de grãos com formato piramidal, para o substrato de Si(100), um conjunto de grãos cúbicos individuais de PB e uma série de estruturas aglomeradas compõem a morfologia. Para o substrato de Si(111), entretanto, apenas estruturas aglomeradas dominam a morfologia. Estas estruturas não apresentaram direção de crescimento ou assentamento preferencial, e seu formato com pouca área de contato com o substrato leva a uma aderência ainda menor quando comparada ao depósito de PB sobre Si(100).

Os padrões de difração obtidos com a técnica SAD para os três tipos de substratos estudados mostraram que nenhuma textura no-plano ocorreu.

Para a amostra Au/PB, as técnicas de difração de área selecionada com amostra inclinada juntamente com as técnicas de DF e NBD foram utilizadas para avaliar a textura fora-do-plano. Os resultados mostraram que o filme possui forte textura [111] fora-do-plano seguindo o mesmo comportamento observado para o substrato de Au. Para os filmes depositados sobre Si(100), as técnicas de SAD com amostra inclinada e NBD mostraram que o PB é parcialmente texturizado fora-do-plano na direção [100]. Neste caso, apesar da direção da textura ser a mesma que a orientação do substrato, nenhuma relação epitaxial foi verificada nas imagens de HRTEM devido à presença de uma camada de óxido na superfície do silício e das imagens mostrarem grãos de PB desconectados da superfície. Os grãos cúbicos individuais de PB alinhados com a superfície do substrato são os responsáveis pela fraca textura. Para o substrato Si(111), a técnica de SAD com amostra inclinada mostrou que não há textura fora-do-plano associado ao filme.

As imagens de BF em *cross-section* obtidas no TEM para a amostra Au/PB mostraram que os grãos de PB possuem uma estrutura cúbica inclinada em uma direção bem definida, onde suas faces são formadas por planos {200} com a direção $\langle 111 \rangle$ apontando para o vértice, fora-do-plano. Os ângulos entre planos e direções medidos nas imagens de HRTEM concordam com este resultado. É possível também concluir, a partir das imagens de BF, a natureza policristalina do substrato de Au apresentando grãos com tamanhos variando entre 10 e 50 nm, tendo área

superficial compatível com a área de contato dos grãos de PB com o substrato. Melhores imagens de HRTEM da interface Au e PB foram obtidas quando a nova variação do método tradicional de preparação de amostras de TEM do tipo *cross-section* foi empregada.

Como perspectivas futuras, poderiam ser estudadas, em uma abordagem mais direcionada, o processo de nucleação envolvido no crescimento de filmes de PB eletrodepositados sobre Si(100) e Si(111) que geram tais morfologias.

Outras técnicas de preparação de amostras de TEM poderiam ser testadas ou ainda adaptadas para estudar estes filmes finos. Técnicas que tratam previamente as superfícies dos filmes finos, como a imobilização dos grãos de PB com uma camada evaporada de carbono antes da preparação tradicional do tipo *cross-section* por exemplo, seria uma boa tentativa para evitar a perda de contato entre o PB e o substrato, observados nas imagens de TEM na amostra Si(100)/PB.

Mais experimentos com SAD e NBD poderiam ser feitos para determinar a relação *multi-twin* apresentada pelas estruturas aglomeradas do depósito de PB sobre Si(100) e Si(111).

A relação epitaxial apresentada entre o PB e Au poderia ser estudada utilizando simulações computacionais para analisar e refinar o modelo estrutural.

Finalmente, a caracterização estrutural apresentada aqui pode ser usada para relacionar e explicar outras propriedades apresentadas por estes filmes finos, unindo a caracterização estrutural com propriedades elétricas, magnéticas e óticas por exemplo.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem.* 19, 956, (1980).
- [2] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1285, (1999).
- [3] P. Zhou, D. Xue, H. Lou, X. Chen, *Nano Lett.* 2, 845, (2002).
- [4] K. Itaya, N. Shoji, and I. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3423, (1984).
- [5] C.A. Lundgren, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 27, 933, (1998).
- [6] D. M. Delongchamp and P. T. Hammond. *Adv. Funct. Mater.*, 14, 224, (2004).
- [7] K. Rajeswar, in *Electron Transfer in Chemistry*, V. Balzani, Editor, Wiley-VCH, Weinheim, (2001).
- [8] M. Pyrasch, B. Tieke, *Langmuir* 17, 7706, (2001).
- [9] J. Li, J. D. Qiu, J. J. Xu, H. Y. Chem, and X. H. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1574, (2007).
- [10] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* 77, 117, (2003).
- [11] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.* 40, 6825, (2011).
- [12] Verdaguer, M.; Galvez, N.; Garde, R.; Desplanches, C. *Electrochem. Soc. Interface*, 11, 28-32, (2002).
- [13] Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *Electrochem. Soc. Interface*, 11, 34-38, (2002).
- [14] Miller, J. S. *Electrochem. Soc. Interface*, 11, 22-27, (2002).

- [15] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M.S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* 88, 233504 (2006).
- [16] R.G. Delatorre, M.L. Munford, V. Stenger, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, *J. Appl. Phys.* 99, 08704 (2006).
- [17] B. F. Baggio, Síntese Eletroquímica de Azul da Prússia por Varredura Cíclica de Potencial, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, (2014).
- [18] M.F. Alamini, R.C. da Silva, V.C. Zoldan, E.A. Isoppo, U.P. Rodrigues Filho, F.D.A. Aarão Reis, A.N. Klein, A.A. Pasa, *Electrochem. Commun.* 13, 1455, (2011).
- [19] S. Nakanishi, G. Lu, H. M. Kothari, E. W. Bohannan, J. A. Switzer, *J. AM. CHEM. SOC.* 125, 49, 14999, (2003).
- [20] J. Zhao et al. *Thin Solid Films.* 515, 1847–1850, (2006).
- [21] F. Li, C. Shan, Xi. Bu, Y. Shen, G. Yang, L. Niu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616, 1–6, (2008)
- [22] X. Shen et al. *Journal of Colloid and Interface Science.* 329, 188–195, (2009).
- [23] S. Wu et al. *Applied Surface Science.* 255, 9182–9185, (2009).
- [24] A. A. Karyakin, E. A.Puganova, I. A. Bolshakov, E. E. Karyakina. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7678-7680, (2007).
- [25] J. Wang, *Chemical Review*, 108, 814-825, (2008).
- [26] L. N. Cella, W.Chen, N. V. Myung, A.Mulchandani, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 5024-5026, (2010).
- [27] W. Jin, Z. Chu, Y. Zhang, *Design and Preparation of Nanostructured Prussian Blue Modified Electrode for Glucose Detection*,

New Perspectives in Biosensors Technology and Applications, Prof. Pier Andrea Serra (Ed.), ISBN: 978-953-307-448-1, InTech, (2011).

[28] L.Cao, Y. Liu, B. Zhang, L. Lu, ACS Applied Materials & Interfaces, 2, 2339–2346, (2010).

[29] *Miscellanea Berolinensia ad Incrementium Scientiarum*, Berlin. p. 377, (1710).

[30] D. Brown, J. Philos. Trans. 33, 17, (1724).

[31] J. F. Keggin, F. D. Miles, Nature. 137, 577, (1936).

[32] L. M. Costa, Comportamento Eletrocromico de Filmes de Azul da Prússia em Carbonato de Propileno, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química – UFPR, Curitiba, (2008).

[33] C.A. Lundgren, R.W. Murray, Inorganic Chemistry, v. 27, p. 933-939, (1988).

[34] F. Ricci, G. Palleschi, Biosensors and Bioelectronics, v. 21, p. 389-407, (2005).

[35] V. D. Neff, J. Electrochem. Soc. 128, 886, (1978).

[36] K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, J. Appl. Phys. 53, 804, (1982).

[37] T. Ataka, T. Sakuhara, M. Sigeno, K. Iwasa, Proc. Inter. Disp. Res. Conf., 3rd, Kobe, (1983).

[38] K. Itaya, I. Uchida, V. Neff, Acc. Chem. Res. 19, 162-168, (1986).

[39] K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, J. Electrochem. Soc. 129, 1498, (1982).

[40] V. D. Neff, J. Electrochem. Soc. 132, 1382, (1985).

[41] R. Messina, J. Perichon, Appl. Electrochem. 10, 655, (1980).

- [42] A.K. Jain, R.P. Singh, C. Bala, *Anal. Lett.* 15, 1557, (1982).
- [43] A.K. Jain, R.P. Singh, C. Bala, *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* 34A, 363, (1984).
- [44] J.A. Cox, B.K. Das, *Anal. Chem.* 57, 239, (1985).
- [45] D. Engel, E. W. Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89,982, (1985).
- [46] K.N. Thomsen, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.* 61, 2594, (1989).
- [47] K.N. Thomsen, R.P. Baldwin, *Electroanalysis*, 2, 263, (1990).
- [48] Y. Tani, H. Eun, Y. Umezawa, *Electrochim. Acta*, 43, 3431, (1998).
- [49] W.B. Nowall, W.G. Kuhr, *Electroanalysis*, 9, 102, (1997).
- [50] Y. Wang, J. Huang, C. Zhang, J. Wei, X. Zhou, *Electroanalysis*, 10, 776, (1998).
- [51] B. Strausak, W. Schoch, *European Patent Application*, EP 0136973, 85/15, (1985).
- [52] A. Schwake, B. Ross, K. Cammann, *Sens. Actuators B*, B46, 242, (1998).
- [53] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825, (2011).
- [54] Cristiano Vicente, *Aprimoramento da Eficácia Luminosa de Lâmpadas OLEDs por Meio de Aplicação de Filmes Finos*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, (2012).
- [55] Maximiliano L. Munford, *Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino*. Tese de Doutorado, Departamento de Física UFSC (2002).
- [56] D. Williams, C. Carter, *Transmission Electron Microscopy – Second Edition*, Springer Science + Business Media, New York, (2009).

- [57] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Forth Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (2013).
- [58] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Third Edition, Oxford University Press, New York, (2009).
- [59] M. V. Heimendahl, *Electron Mycroscopy of Materials An Introduction*, Academic Press, Inc, New York, (1980).
- [60] G. Thomas, M. J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials*, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1979).
- [61] D. Romeu, A. Gomez, J. Reyes-Gaspa. *Electron Diffraction and HRTEM Structure Analysis of Nanowires, Nanowires – Fundamental Research*, Dr. Abbas Hashin (Ed), ISBN: 978-953-307-327-9, InTech, (2011).
- [62] C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, *Scripta Materialia*, 63, 3, 312-315 (2011).
- [63] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P, Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and x-ray microanalysis*, 2. Ed. New York, Plenum, (1994).

APÊNDICE A - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para investigar a morfologia dos filmes eletrodepositados foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM do inglês – *Scanning electron microscopy*). Através desta técnica são obtidas imagens da morfologia das amostras. As imagens são formadas a partir da detecção de elétrons secundários (SE). Quando um feixe de elétrons com energia entre 1 e 30 KeV é focalizado em um ponto da superfície da amostra, ocorre o seu espalhamento e também a emissão de elétrons secundários, que em um SEM são detectados e convertidos em sinais elétricos amplificados. A formação da imagem se dá por meio da varredura do feixe de elétrons primário sobre a amostra.

Os SE são gerados na superfície da amostra, devido à interação dos elétrons do feixe primário (ou elétrons espalhados de qualquer tipo que possuam alta energia) com aqueles elétrons fracamente ligados ao núcleo dos átomos presentes no alvo. Os SE possuem baixa energia ($0 \leq SE \leq 50 \text{ eV}$) [63].

A informação carregada por estes elétrons é geralmente associada à topografia, já que a intensidade deste sinal é proporcional ao ângulo de incidência do feixe primário em relação ao eixo normal à superfície da amostra (o chamado de “efeito de borda”). O contraste da imagem resultante é diretamente proporcional à intensidade do sinal, que por sua vez é proporcional à quantidade de elétrons secundários captados pelo detector. A Figura 0.1 ilustra o efeito de borda.

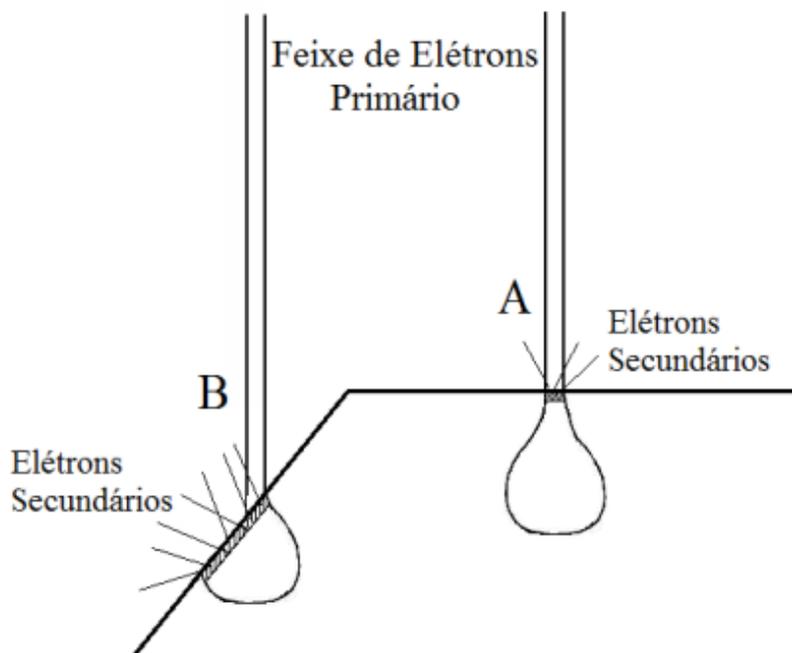


Figura 0.1. Demonstração do efeito de borda. Em (A), a quantidade de elétrons emitidos é menor do que na situação (B), em que o feixe primário incide obliquamente na amostra.