

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA E TRANSIENTES DE  
CORRENTE EM CÉLULAS ELETROLÍTICAS**

**Zeev Gidon Kipervaser Sapiro**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, no atendimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física

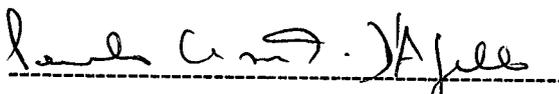
**Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar T. D'Ajello**

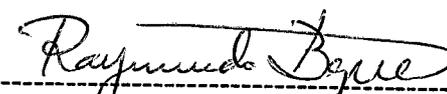
Florianópolis, 2001

# NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA E TRANSIENTES DE CORRENTE EM CÉLULAS ELETROLÍTICAS

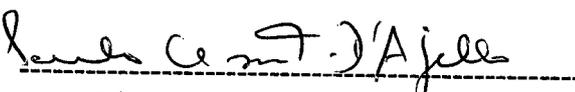
Zeev Guidon Kipervaser Sapiro

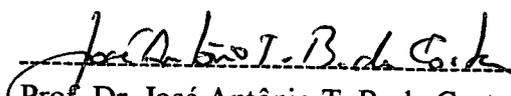
Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Física, com especialização em Física Teórica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.

  
-----  
Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy D' Ajello  
(Orientador)

  
-----  
Prof. Dr. Raymundo Baptista  
(Coordenador do curso)

## BANCA EXAMINADORA

  
-----  
Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy D' Ajello  
(Orientador)

  
-----  
Prof. Dr. José Antônio T. B. da Costa  
(UFSC)

  
-----  
Prof. Dr. Tiago Josué M. Simões (UFRGS)

  
-----  
Prof. Dr. Wagner Figueiredo (UFSC)

  
-----  
Prof. Dr. Leonardo Lauck (UFSC)

  
-----  
Prof. Dr. João Cardoso de Lima  
(UFSC) (Suplente)

Para minha mãe, Sarita.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Paulo Cesar T. D'Ajello, pela amizade e dedicação na orientação deste trabalho. A realização deste trabalho em colaboração com o professor Paulo Cesar tem sido, do ponto de vista intelectual, muito estimulante e gratificante. As discussões e sugestões que se desenvolveram ao longo da tese foram sempre úteis e importantes para minha formação. Meu reconhecimento especial.
- Ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, por ter acolhido um estrangeiro. Aos professores, pelos ensinamentos, aos funcionários, por realizarem trabalhos que não aparecem mas que são indispensáveis.
- Ao professor Igor Mozolevsky do Departamento de Matemática da Universidade Federal de Santa Catarina, pela gentileza com que me atendeu, repetidas vezes, para dar explicações a respeito dos métodos existentes para a resolução de equações diferenciais com condições de contorno dependentes do tempo.
- Ao Laboratório de Filmes Finos da Universidade Federal de Santa Catarina que forneceu os dados experimentais para os transientes de corrente. Ao professor A. A. Pasa pelas explicações a respeito de detalhes relativos às realizações experimentais dos transientes de corrente. Ao Max Munford pelas curvas de transientes não normalizadas.
- Ao professor Ademir Neves, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas explicações relativas aos processos que envolvem reações heterogêneas, assim como pelo fornecimento do valor da constante de reação heterogênea durante processos de deposição eletrolítica.
- Às secretárias Telma e Sônia, por resolverem os problemas burocráticos necessários, e imprevistos, sempre com boa disposição.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.
- A todos os colegas que, de diversas formas, participaram e ajudaram na realização desta tese.

## RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos dois modelos para descrever os transientes de corrente que se verificam em células eletrolíticas durante a deposição de íons metálicos sobre substratos semicondutores. Um desses modelos concebe um processo descrito por dois estágios. No primeiro desses estágios utiliza-se a teoria de processos estocásticos para representar o movimento dos íons em regiões distanciadas do substrato (eletrodo). No segundo, desenvolvem-se argumentos heurísticos para determinar a probabilidade de adesão de um íon à superfície do substrato, uma vez que ele tenha executado o movimento considerado no primeiro estágio. Com este artifício é possível considerar o transporte difusivo no volume da solução eletrolítica e a reação de redução sobre o eletrodo. Os resultados permitem distinguir três tipos de nucleação que orientam o processo de crescimento de depósitos sobre a superfície catalítica, as nucleações instantânea, progressiva e mista. Comparações dos resultados teóricos com dados experimentais, sugerem outro modelo mais simples e eficaz. Este, resume-se em uma equação diferencial com condições de contorno apropriadas. Uma dessas condições, dependente do tempo, mimetiza a evolução das reações de redução sobre a superfície do eletrodo. Também este modelo tem resultados comparados com dados experimentais. Desta comparação consegue-se verificar ser ele mais adequado para descrever os transientes de corrente diretos, sem a necessidade de desenvolver o habitual processo de dupla normalização utilizado na literatura e que, como discutimos, obscurece alguns aspectos relevantes na descrição do fenômeno.

## ABSTRACT

In this work we have developed two models to describe the current transient curves obtained during metallic electrochemical deposition on semiconductor electrodes. One of these models realizes the phenomena through a two-step process. In the first step the stochastic theory is used to describe the ionic movement far from the electrode. In the second, a on-surface ion adsorption probability (following the movement described in the first step) is developed by heuristic considerations. This trick, allow us to consider the diffusion of ions into the bulk of the electrolytic solution, as well as their reduction on the surface electrode. The theoretical results assume distinction among three nucleation evolution types, which guide the grow of deposits on the catalytic surface, the instantaneous, progressive and mixed nucleations. Comparisons among theoretical predictions and experimental realizations are able to indicate a new simple and efficient model. This one is summarized by a partial differential equation under specific boundary conditions. One of these conditions is time dependent and mimic the reduction reaction evolution on the electrode surface. The results are also compared with experimental data and, from these comparisons, we conclude that this model is more adjusted to give the current transient in a direct form, without the double normalization procedure currently found in the literature which, we argue, turn obscure some relevant aspects in the description of the phenomenon.

# INDICE GERAL

<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>INDICE GERAL</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>v</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
1.1 Deposição eletroquímica.....	2
1.2 Transientes de corrente.....	4
1.3 Organização da tese e objetivos do trabalho.....	8
<b>2. ELETRODEPOSIÇÃO: DEFINIÇÕES E PRIMEIROS MODELOS</b>	<b>10</b>
2.1 A dupla camada de Helmholtz.....	10
2.2 Nucleação instantânea e progressiva.....	18
2.3 Evolução temporal do depósito.....	25
2.4 O modelo de Sharifker Hills.....	29
<b>3. TRANSIENTES DE CORRENTE EM PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO MÚLTIPLA: DESCRIÇÃO ESTOCÁSTICA</b>	<b>34</b>
3.1 Transientes de corrente com taxa de reação infinita sobre a superfície do primeiro hemisfério.....	37
3.2 Competição entre difusão e reação em um processo de deposição eletroquímica.....	46
3.3 Transientes de corrente para nucleação mista.....	53
3.4 Absorção de eletrólitos por membranas biológicas.....	62
3.5 Explicando a dinâmica dentro da região II.....	73
3.5.1 Região II com condição de contorno de Dirichlet.....	75
3.5.2 Região II com condição de contorno de Neumann em $r=R$ .....	78
<b>4. DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES NA INTERFACE ELETRODO/SOLUÇÃO E PROPOSIÇÃO DE UM MODELO MAIS SIMPLES</b>	<b>81</b>
4.1 Escolha do sistema cartesiano .....	83
4.2 Condição de contorno sobre a camada externa de Helmholtz.....	84

4.3 A camada difusa de Helmholtz.....	90
4.4 Representação matemática do modelo.....	91
<b>5. TRANSIENTES DE CORRENTE EM SISTEMAS FINITOS COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO</b>	<b>94</b>
5.1 Obtenção dos perfis da concentração e das correntes transientes.....	95
5.2 Nucleação instantânea.....	95
5.2.1 Efeito de variações em $L$ , $D$ e $\alpha$ sobre os transientes de corrente.....	101
5.3 Transientes de corrente para nucleação progressiva.....	106
5.4 Transientes de corrente durante nucleação mista.....	109
<b>6. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TEÓRICOS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>111</b>
6.1 Análises das correntes normalizadas.....	111
6.1.1 Correntes transientes durante nucleação instantânea.....	112
6.1.2 Correntes transientes durante nucleação progressiva.....	114
6.1.3 Correntes transientes durante nucleação mista.....	115
6.2 Transientes não normalizados, uma prática necessária.....	117
6.3 Determinação de um critério para identificar o tipo de nucleação a partir das curvas não normalizadas.....	121
<b>7. CONCLUSÕES</b>	<b>128</b>
<b>APÊNDICE 1:</b>	
<b>MÉTODO PARA RESOLVER EQUAÇÕES DIFERENCIAIS COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE 2:</b>	
<b>PROGRAMA EM FORTRAN PARA RESOLVER NUMERICAMENTE A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO</b>	<b>136</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>138</b>

## LISTA DE FIGURAS

- (1.1) Esquema do dispositivo utilizado para a produção de filmes finos por eletrodeposição.....3
- (1.2) Imagens da superfície de um filme fino de *Cu* depositado sobre *Si*, obtidas com microscópio eletrônico. A superfície cresce formando hemisférios ao redor de centros chamados de núcleos. As imagens (a) e (b) resultam de uma deposição feita durante 5 segundos e as imagens (c) e (d) resultam da deposição de material durante 300 segundos. (a) e (c) nucleação instantânea. (b) e (d) nucleação progressiva. Extraído de [5].....5
- (1.3) Voltamogramas cíclico obtidos com substrato de *Si* mergulhado em solução com concentração variada de *HF*. No gráfico h) a curva teve a varredura iniciada em  $-0,30V$  para uma solução de 93mM de *HF*. Extraído de [6].....5
- (1.4) Gráfico dos transientes de densidade de corrente em função do tempo da eletrodeposição de *Au* sobre *Si(111)*, realizados com diferentes sobrepotenciais. Extraído de [7].....6
- (2.1) a) Modelo de interface com dupla camada eletrizada. A face do eletrodo se encontra carregada com certa densidade de cargas e a face da solução possui a mesma densidade a uma certa distância do eletrodo. b) O condensador de placas paralelas representa o equivalente elétrico da dupla camada. Extraído de [8].....10
- (2.2) Variação do potencial elétrico para uma dupla camada do tipo representado na figura (2.1). Extraído de [8].....11
- (2.3) Modelo de Gouy-Chapmann. O excesso de densidade de carga presente na solução se distribui na forma de uma concentração variável de íons. Extraído de [8].....11
- (2.4) Variação do potencial segundo o modelo de Gouy-Chapmann, apresentado na figura (2.3). O desenho é qualitativo e o potencial não obedece a uma escala real. Extraído de [8].....12
- (2.5) Representação esquemática da estrutura de uma interface eletrizada. Os íons positivos tendem a ficar solvatados e a superfície do eletrodo esta coberta por moléculas de água. Extraído de [8].....13
- (2.6) Em (a) representamos a camada externa de Helmholtz. Observam-se as moléculas de água na superfície do eletrodo dificultando o contato dos íons com o mesmo. Em (b) identificamos a camada interna de Helmholtz. Para a adsorção dos íons é necessária uma ruptura na camada de moléculas que envolvem o íon. Extraído de [8].....14

(2.7)	a) Representação elétrica do modelo de Stern, simulado por um conjunto de capacitores em série. b) Representação do potencial elétrico segundo o modelo de Stern, em escala real.. Extraído de [9].....	16
(2.8)	Representação esquemática da evolução dos depósitos dos íons sobre o eletrodo. A deposição se inicia em alguns pontos e evolui em forma de hemisférios que se interceptam. Esta figura também representa a distribuição espacial da concentração dos íons nas proximidades do eletrodo. Extraído de [14].....	18
(2.9)	Representação de alguns núcleos em diferentes etapas de crescimento. As regiões pontilhadas representam o volume depositado livre e as regiões achuriadas representam volumes que resultam do encontro de dois hemisférios crescendo em regiões vizinhas, o que provoca a distorção do volume dos mesmos. Esta figura mostra que o volume real do depósito não é igual à soma dos volumes dos hemisférios individuais. Extraído de [15].....	19
(2.10)	Conjunto de transientes de corrente de eletrodeposições instantâneas normalizadas obtidas para diferentes potenciais aplicados. A curva contínua é o resultado obtido com o modelo de Sharifker-Hills. Extraído de [16].....	20
(2.11)	Conjunto de transientes de corrente de eletrodeposições progressivas normalizadas obtidas a diferentes potenciais. A curva contínua é o resultado obtido com o modelo de Sharifker-Hills. Extraído de [16].....	21
(2.12)	Coleção de pontos experimentais representando transientes de corrente normalizadas. As duas linhas contínuas (a) e (b) são o resultado do modelo de Sharifker-Hills instantâneo e progressivo respectivamente. Podemos ver que o modelo de Sharifker-Hills não se ajusta bem aos dados experimentais sugerindo a existência de um tipo de nucleação mista. Extraído de [24].....	23
(3.		
(3.1)	Representação esquemática das diferentes regiões e superfícies perto do eletrodo, definidas pelo modelo. Extraído de [16].....	35
(3.2)	Densidade de corrente normalizada vs. tempo para transientes obtidos a partir da equação (3.20) variando-se a magnitude do produto $RN^{1/2}$ . (a) ..... $RN^{1/2} = 0.1$ ; (b) - · - $RN^{1/2} = 0.5$ ; (c) · · · · $RN^{1/2} = 1.0$ ; (d) — · — $RN^{1/2} = 4.0$ ; (e) — — $RN^{1/2} = 10.0$ . A linha contínua representa o resultado de Sharifker-Hills. Extraído de [16].....	42
(3.3)	Curvas teóricas para $(I/I_{\max})^2$ vs $t/t_{\max}$ para valores constantes do produto $AN_{\infty} = 50 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . $R$ assume os seguintes valores: (a) $R = 3,16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ , (b) $R = 3,16 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , (c) $R =$	

- 1,16x10<sup>-2</sup>cm, (d) R = 3,16x10<sup>-2</sup>cm. Para R = 3.16x10<sup>-1</sup>cm as curvas coincidem com a linha contínua, que representa o modelo de S-H. Extraído de [16].....43
- (3.4) Transientes de corrente experimentais obtidos em função do potencial de deposição aplicado para uma solução contendo (a) 104 mM de CoSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (500 mM) + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500 mM) diluídos em 250 ml de água e (b) 26 mM de CoSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (500 mM) + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (500 mM) diluídos em 250 ml de água. Detalhes do experimento podem ser obtidas nas referências [50,51].....44
- (3.5) Densidade de corrente potenciostática normalizada vs. tempo obtido da teoria e de experimentos para o caso de nucleação instantânea. A linha contínua é o resultado de Sharifker-Hills. As curvas teóricas foram obtidas para D=1x10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s e R.N<sup>1/2</sup>=4.0 (linha ..... ) e R.N<sup>1/2</sup>=10.0 (linha ----). A curva experimental (quadrados) foi obtida a um potencial de -0,42V vs. SCE. Detalhes adicionais podem ser obtidos da referência [5]. Extraído de [17].....45
- (3.6) Curvas teóricas de (I/I<sub>max</sub>)<sup>2</sup> vs t/t<sub>max</sub> para D=1x10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s, R=3.16x10<sup>-4</sup>cm e N=1x10<sup>7</sup>cm<sup>7</sup>. K assume os seguintes valores (a) 0,5x10<sup>-9</sup> cm<sup>4</sup>/s, (b) 0,5x10<sup>-8</sup>cm<sup>4</sup>/s, (c) 0,5x10<sup>-7</sup>cm<sup>4</sup>/s e (d) 1x10<sup>-7</sup>cm<sup>4</sup>/s. A linha contínua (e) é o resultado de S-H para nucleação instantânea. Os círculos representam dados experimentais obtidos da deposição de Cu sobre Si a -0,44V vs SCE de um eletrólito contendo 13mM de CuSO<sub>4</sub> e 500mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Outros detalhes experimentais podem ser encontrados na referência [5]. Extraído de [17].....50
- (3.7) Transientes de corrente experimentais obtidos em função do potencial de deposição de uma solução contendo 1,0mM NiSO<sub>4</sub>, 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A curva (a) é o resultado de S-H para nucleação progressiva. A curva (b) é um resultado teórico obtido com a equação (3.37), para A.N<sub>∞</sub> = 50x10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, K=0,5x10<sup>-8</sup>cm<sup>4</sup>/s e D e R assumem os mesmos valores da figura (3.6). Detalhes adicionais podem ser obtidos na referência [5]. Extraído de [17].....51
- (3.8) Esquema que mostra o volume V definido de tal maneira que envolva um conjunto grande de núcleos e de primeiros hemisférios de reação. Extraído de [39].....54
- (3.9) Transientes teóricos e experimentais. As curvas teóricas foram obtidas fazendo R=3,16x10<sup>-4</sup>cm, D=1x10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s e n<sub>0</sub>=0,25x10<sup>7</sup>cm<sup>-2</sup>. Os valores dos parâmetros K, k α estão dados na tabela (3.1). Extraído de [39].....59
- (3.10) Desenho esquemático que mostra a semelhança das células com seus canais com o modelo que estamos estudando. Mostra-se o fluxo de substâncias vindas da direita e penetrando em direção à esquerda. Extraído de [55].....64

- (3.11) Conjunto de curvas teóricas da densidade de corrente, obtidas da equação (3.61) supondo  $D=1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\frac{\alpha k}{2} = 0$  e  $a = 1 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ .  $n_o k$  adota os seguintes valores: (a)  $350 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $550 \text{ s}^{-1}$ , (c)  $650 \text{ s}^{-1}$ , (d)  $850 \text{ s}^{-1}$ , (e)  $1050 \text{ s}^{-1}$ . A linha contínua foi obtida fazendo-se  $n_o k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ . Extraído de [55].....66
- (3.12) Efeito do TEA (tetraetilamônio) sobre correntes iônicas obtidas de um nodo de Ranvier de rã. Família de correntes iônicas obtidas sob voltage constante, para seqüências desde  $-120 \text{ mV}$  a um potencial final entre  $-60 \text{ mV}$  até  $+60 \text{ mV}$ . A figura de cima representa a resposta normal e a de baixo é o resultado da adição de  $6 \text{ mmol}$  de TEA a la solução de Ringer. Extraído de [56].....68
- (3.13) Conjunto de curvas de densidade de corrente obtidos da equação (3.61). Todas as curvas são obtidas para  $n_o k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$  e  $D=1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  enquanto a constante convectiva,  $a$ , assume os seguintes valores: (a)  $1 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , (b)  $7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , (c)  $9 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , (d)  $1 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ , (e)  $3 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ , (f)  $4 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$  e (g)  $5 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ . Extraído de [55].....69
- (3.14) Correntes de íons de potássio no neurônio do ganglio estomagogastrico do carangueijo *Cancer Borealis*. Os potenciais variam de  $-50 \text{ mV}$  até  $30 \text{ mV}$ . Exemplos de corrente ‘delayed rectifier’. Extraído de [57].....69
- (3.15) Transientes de corrente obtidos com a equação (3.61), onde  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $n_o k=30 \text{ s}^{-1}$ . Os parâmetros  $a$  e  $\frac{\alpha k}{2}$  assume os seguintes valores: (a)  $2 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ ,  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (b)  $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $5 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (c)  $4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $6 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (d)  $7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $8 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (e)  $8,5 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $9 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$  e (f)  $9,6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $13 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ . Extraído de [55].....70
- (3.16) Correntes de correntes iônicas, a potencial constante, obtidas do nodo de Ranvier da rã para potenciais espaçados em  $15 \text{ mV}$  entre  $-65 \text{ mV}$  até  $+70 \text{ mV}$ . Extraído de [56], que é uma adaptação de [64].....71
- (3.17) Correntes de íons de potássio no neurônio do ganglio estomagogastrico do carangueijo *Cancer Borealis*. Os potenciais variam de  $-40 \text{ mV}$  até  $10 \text{ mV}$ . Exemplos de corrente ‘fast transient’. Extraído de [57].....71
- (3.18) Curvas do fluxo obtidas com a equação (3.77) variando o valor de  $a$ .....76
- (4.
- (4.1) Representação esquemática, fora de escala, das 5 regiões. A densidade do pontilhado indica o grau de concentração de íons na solução.....81

(4.2)	Representação da camada externa de Helmholtz que mostra a existência de dois fluxos que afetam a concentração em $x=0$ . O fluxo difusivo aumenta a concentração na camada externa e o fluxo reativo a diminui.....	84
(5.		
(5.1)	Representação da concentração $C(x,t)$ obtida com a equação (5.5') para diferentes tempos. Deve-se observar a evolução da derivada da concentração em $x=0$ . Ver texto.....	95
(5.2)	Transiente de corrente que resulta do processo desenhado na figura (5.1). A derivada da concentração em $x=0$ determina o valor da corrente em cada tempo.....	96
(5.3)	(a) Perfis de concentração durante um processo dominado pela reação ( $D$ foi escolhido grande e $\alpha$ pequeno propositadamente). O perfil da concentração tende a ficar linearizado rapidamente. (b) A corrente transiente é o resultado da derivada da concentração, mostrando o transiente resultante típico de um processo dominado pela reação.....	98
(5.4)	Transientes de corrente instantâneo, sem normalizar, obtidos com a equação (5.11) variando o valor de $L$ . Observe que $L$ afeta basicamente o valor da corrente estacionária .....	101
(5.5)	Conjunto de transientes instantâneos obtidos da equação (5.11). Para obtê-los variamos os valores de $D$ e mantivemos fixos os outros parâmetros. Podemos perceber que ao aumentar $D$ o transiente tende a ser dominado pela reação.....	102
(5.6)	Conjunto de transientes instantâneos obtidos com a equação (5.11) nos quais foram variados os valores de $\alpha$ e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar $\alpha$ o transiente tende a ser dominado pela difusão. Observe o comportamento destas curvas, que tendem a se cruzar em diferentes pontos.....	103
(5.7)	Conjunto de curvas experimentais obtidas pela deposição de $Au$ sobre $Si(111)$ nas quais o valor do sobrepotencial foi variado. Observe que as curvas transientes se cruzam o que pelo nosso modelo indicaria que a variação do sobrepotencial afeta o valor de $\alpha$ . Podemos também verificar que todas as curvas tendem a um único valor da corrente estacionária, o que indica que nem $L$ e nem $D$ são afetados pelo sobrepotencial neste caso. Extraído de [39].....	102
(5.8)	Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de $R$ e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar $D$ o transiente tende a ser dominado pela reação.....	104
(5.9)	Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de $D$ e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar $D$ o transiente tende a ser dominado pela reação.....	106
(5.10)	Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de $\beta$ e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar $\beta$ o transiente tende a ser	

dominado pela difusão. Observe o comportamento destas curvas que tendem a se cruzar em diferentes pontos.....	108
(6.	
(6.1) Nesta figura apresentamos as mesmas curvas experimentais da figura (2.10) juntamente com 3 transientes instantâneos normalizados obtidos com a equação (6.1).....	112
(6.2) Representação dos mesmos transientes da figura (2.11), juntamente com 3 transientes progressivos normalizados obtidos numericamente com nosso modelo.....	114
(6.3) Nesta figura apresentamos as duas curvas de Sharifker-Hills instantânea e progressiva, 2 transientes mistos normalizados teóricos e 3 curvas experimentais. As curvas experimentais são as mesmas da figura (2.12).....	115
(6.4) Transientes de corrente experimentais, instantâneos, obtidos pela eletrodeposição de <i>Co</i> sobre <i>Si</i> com diferentes potenciais aplicados. A concentração do <i>Co</i> é 104mM. Observe as flutuações da corrente nos primeiros instantes de tempo.....	117
(6.5) Transientes de corrente experimentais, progressivos, obtidos pela eletrodeposição de <i>Co</i> sobre <i>Si</i> com diferentes potenciais aplicados. A concentração do <i>Co</i> é 26mM. Observe as flutuações da corrente nos primeiros instantes de tempo.....	118
(6.6) As mesmas curvas experimentais da figura (6.4) juntamente com 3 curvas teóricas obtidas com a equação (6.2). Na figura aparecem os valores teóricos assumidos pelos parâmetros para a realização de cada curva.....	120
(6.7) A porção ascendente das curvas de Sharifker-Hills esta ampliada. É possível verificar que no instante inicial a derivada da curva instantânea é muito grande enquanto que a derivada da curva progressiva é muito pequena.....	121
(6.8) As mesmas curvas transientes instantâneas da figura (6.4). Temos desenhado algumas derivadas dessas curvas no instante inicial.....	122
(6.9) As mesmas curvas transientes progressivas da figura (6.5). As escalas dos eixos <i>X</i> e <i>Y</i> foram escolhidas de forma a serem iguais às escalas da figura (6.8) para poder-mos comparar visualmente o comportamento de suas derivadas.....	126
(6.10) Ampliação da figura (6.3).....	126
(6.11) As mesmas curvas da figura (6.10) sem normalizar. Podemos ver que a curva (+) é a que parece ter um comportamento o mais próximo de uma curva progressiva. Observe que os tempos $t_{max}$ e as correntes $I_{max}$ de cada curva é independente dos outros, não havendo uma relação clara entre eles.	

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Esta tese trata da descrição de correntes transientes que se manifestam durante um processo de eletrodeposição. A eletrodeposição consiste basicamente em uma eletrólise seguida de deposição seletiva. Por sua simplicidade e eficácia é uma das técnicas utilizadas para recobrimento de superfícies metálicas ou semicondutoras. Além dos interesses comerciais e tecnológicos associados com sua aplicação, o estudo da eletrodeposição envolve um grande número de desafios acadêmicos relacionados aos fenômenos que ocorrem durante sua utilização. Estes fenômenos, em geral, são os mesmos que se verificam em pesquisas atuais em física de materiais, bioquímica e biofísica. Para mencionarmos alguns assuntos relacionados a este estudo e que estão a exigir um maior entendimento citamos: a descrição microscópica do mecanismo de nucleação e crescimento de estruturas em meios heterogêneos, os processos de reação-difusão em sistemas químicos e biológicos, o transporte seletivo de massa, a estabilização de fluxos em sistemas abertos e os processos de transferência de cargas através de interfaces sólido-líquido.

Ao focalizarmos nossa atenção no processo de eletrodeposição, notaremos que entre os mecanismos básicos envolvidos encontram-se: a migração dos íons no interior da solução eletrolítica e sua transformação química em reações sobre a superfície do eletrodo. Os íons, que se encontram solvatados em meio líquido, alcançam o eletrodo executando um movimento difusivo, uma migração estimulada ou mesmo um movimento convectivo conforme determinem as condições experimentais. Ao atingirem o substrato/eletrodo, os íons são reduzidos (ou oxidados) transformando-se em átomos adsorvidos que migram sobre a superfície até alcançar sítios energeticamente favoráveis para se fixarem. Em experimentos com controle de voltagem a continuidade do processo conduz à formação de uma distribuição de núcleos, que crescem a partir da superfície, estabelecendo uma corrente elétrica macroscópica que flui através da célula eletroquímica [1-4]. Esta corrente associada

à formação dos depósitos e a contínua agregação de átomos sobre os núcleos em crescimento resultam no recobrimento da superfície. Sabe-se que a camada depositada exibe propriedades morfológicas e estruturais fortemente dependentes de parâmetros da eletrodeposição (eletrólitos presentes, potencial de deposição, pH, concentração de íons, etc). Portanto, a modificação destes parâmetros altera as propriedades do meio, propiciando mudanças na dinâmica seguida pelos íons.

Estas informações iniciais são suficientes para demonstrar o fascínio que nos induz a tratar um sistema complexo e os riscos que enfrentamos ao tratá-lo. É desnecessário mencionar que modelar um sistema aberto implica arriscar proposições, muitas vezes atrevidas e desguarneckidas de um esquema teórico acabado, que possam oferecer o conforto de uma descrição definitiva.

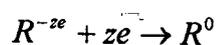
Continuando esta introdução apresentamos algumas informações sobre eletroquímica e os transientes de corrente que nos propomos descrever. Ao final listaremos os objetivos perseguidos neste trabalho.

## 1.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

Em uma cuba eletrolítica, preenchida com água e tendo diluída a espécie de interesse na forma iônica, são introduzidos três eletrodos: um cátodo, um ânodo e um eletrodo de referência, conforme o arranjo experimental esquematizado na figura (1.1). O eletrodo de referência é desenhado de tal forma que sobre ele não aconteça nenhuma reação eletroquímica de intensidade relevante, sendo em relação a ele medido o potencial no eletrodo de trabalho.

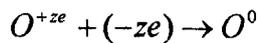
Uma vez estabelecida uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos (cátodo e ânodo), eles se polarizam atraindo íons de carga oposta à de sua carga líquida. Assim, basicamente, duas reações eletroquímicas podem acontecer:

1) Reação oxidativa, no ânodo



onde  $R^{-ze}$  são os íons negativos que transferem suas cargas ao eletrodo e se neutralizam formando o elemento neutro  $R^0$ .

2) Reação redutora, no cátodo



onde  $O^{+ze}$  são os íons positivos que recebem cargas negativas do eletrodo e se neutralizam formando o elemento neutro  $O^0$ .

Em qualquer dos casos, o circuito fechado funciona como se incluisse um dielétrico (a solução eletrolítica), através do qual as cargas são transportadas pelos íons, tendo seus movimentos regulados pela difusividade no meio. Desta forma, os processos eletroquímicos que acontecem nos eletrodos podem ser detectados pela medição da corrente que circula através de um circuito que conecta ambos os eletrodos, ou pelo registro das variações da diferença de potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, conforme indicado na figura (1.1). As características dessa corrente, ou desse potencial, fornecem informações a respeito da maneira como ocorrem os processos eletroquímicos nos eletrodos.

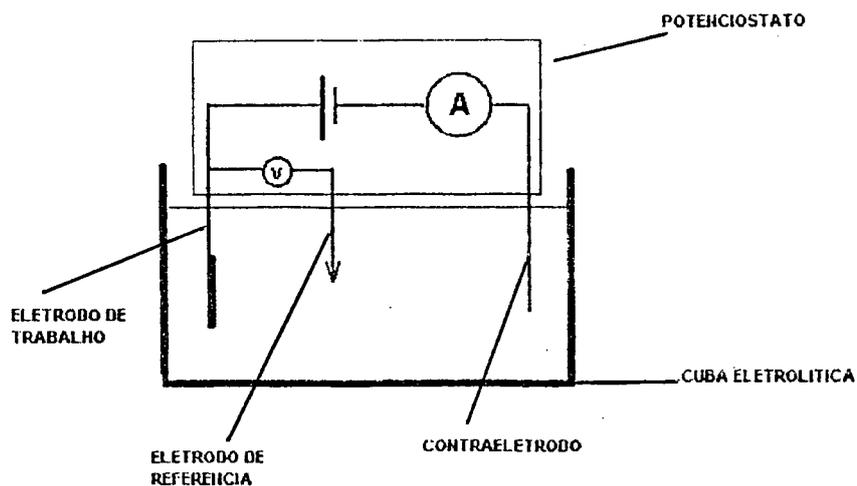


Figura 1.1: Esquema do dispositivo utilizado para a produção de filmes finos por eletrodeposição.

A produção de filmes finos pelo método da eletrodeposição química acontece quando os íons neutralizados se depositam sobre o substrato conectado a um dos eletrodos. As partículas depositadas se incorporam em camadas sucessivas que se acumulam no

transcorrer do tempo. A cinética de crescimento dos depósitos depende de diversos fatores tais como: 1) o potencial elétrico, 2) a afinidade entre o substrato e os íons, 3) o pH médio da solução eletrolítica e 4) as interações entre compostos presentes na solução.

A produção de filmes finos pode ser controlada, basicamente, de 4 maneiras: 1) **galvanostática**, na qual a corrente que circula pelo circuito é mantida constante e se medem as variações do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, 2) **potenciostática**, na qual se mantém constante o potencial aplicado e registra-se a variação da corrente no tempo, 3) **espontânea**, na qual não se aplica nenhum potencial porque a reação acontece de forma espontânea (é o caso das pilhas), e 4) **pulsada**, na qual o potencial aplicado varia de forma cíclica.

## 1.2 TRANSIENTES DE CORRENTE

O processo da eletrodeposição pode ser dividido em 2 etapas. Na primeira, chamada de **regime transiente**, desenvolve-se um conjunto muito complexo de acontecimentos que, num breve intervalo de tempo, dá início ao processo de deposição. Durante esta etapa a taxa de deposição muda de forma não linear no tempo. A segunda etapa, chamada de **regime estacionário**, é caracterizada por uma taxa de deposição constante no tempo. Em outras palavras, o regime transiente é uma etapa na qual o sistema se encontra fortemente distanciado do equilíbrio.

Existem diversas maneiras de se estudar o regime transiente. Uma delas consiste em coletar imagens, através de **microscópio eletrônico**, evidenciando a evolução dos depósitos sobre a superfície do eletrodo. Outro método consiste em estudar o **voltamograma cíclico**. Neste método o potencial aplicado ao eletrodo varia de forma linear no tempo e analisa-se o comportamento da corrente. Um terceiro método consiste em estudar os **transientes de corrente** que ocorrem nas curvas de corrente vs. tempo obtidos durante a deposição de partículas a potencial mantido constante.

Todos estes métodos, com suas vantagens e limitações, fornecem informações a respeito das características físico-químicas do processo de eletrodeposição em estudo.

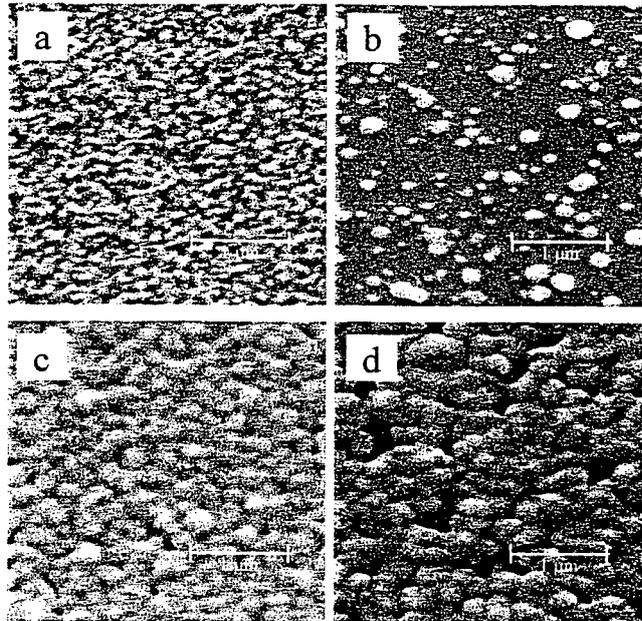


Figura 1.2: Imagens da superfície de filmes finos de *Cu* depositado sobre *Si*, obtidas com o microscópio eletrônico de varredura. A superfície cresce formando hemisférios ao redor de centros chamados de núcleos. As imagens (a) e (b) resultam de uma deposição feita durante 5 segundos e as imagens (c) e (d) resultam da deposição de material durante 300 segundos. Em (a) e (c) a nucleação é instantânea. Em (b) e (d) a nucleação é progressiva. Extraído de [5].

As imagens do microscópio eletrônico (como as mostradas na figura (1.2)) nos fornecem uma visão da rugosidade do depósito detalhando cada porção da superfície depositada. No entanto, é difícil obter informação dinâmica, uma vez que o processo precisa ser interrompido para a obtenção das imagens.

Os voltamogramas (ver figura (1.3)), por sua vez, nos fornecem o comportamento da corrente de deposição como função do potencial aplicado. Com este método também podemos obter indicações sobre os valores de potencial que promovem a reação de outras espécies, entre elas a que desencadeia a formação de bolhas de hidrogênio. Isto permite escolher o potencial adequado para uma deposição seletiva. Entretanto, este método oferece informações globais do processo, sem a precisão que nos fornece a imagem do microscópio eletrônico.

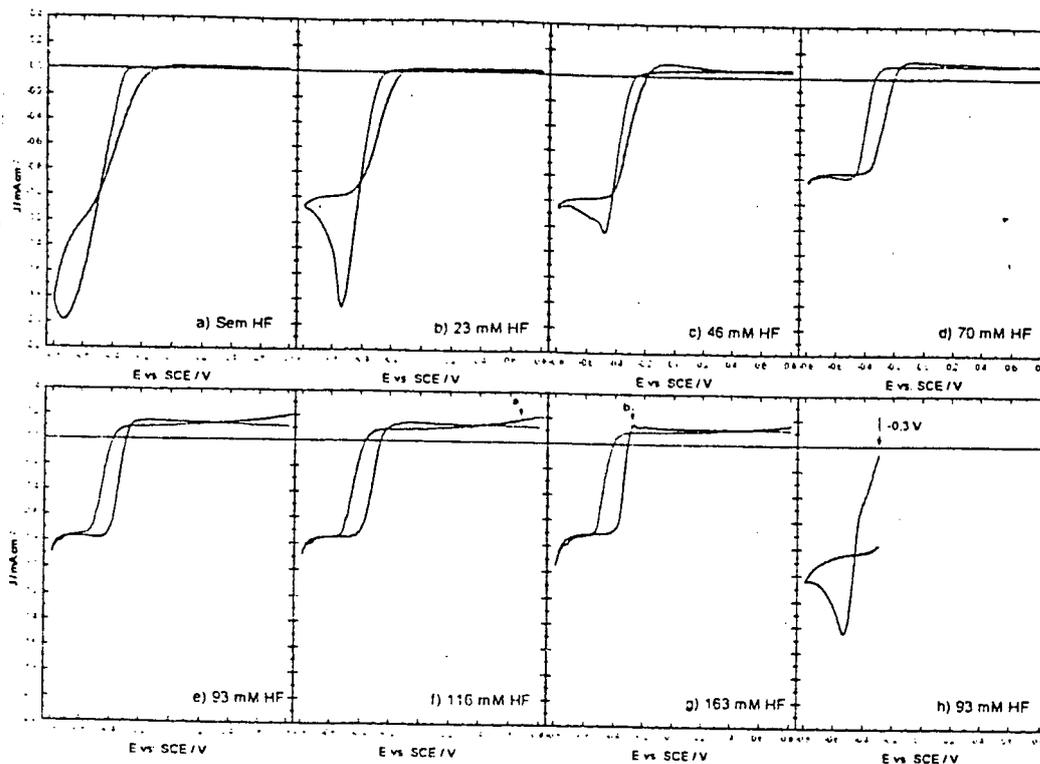


Figura 1.3: Voltamogramas cíclicos obtidos com substrato de *Si* mergulhado em solução com concentração variada de *HF*. No gráfico h) a curva teve a varredura iniciada em  $-0,30\text{V}$  para uma solução de  $93\text{mM}$  de *HF*. Extraído de [6].

Finalmente, o transiente de corrente potencioestática (ver figura (1.4)) nos permite obter informações a respeito da evolução do depósito de interesse e estimar algumas características relacionadas ao depósito como, por exemplo, a velocidade com que ocorre a deposição e a rugosidade do depósito, respectivamente.

O interesse em se entender como se desenvolve o regime transiente justifica se ao considerarmos que os fenômenos ocorridos, durante esse período influenciam na definição das características do depósito. Sabe-se, por exemplo, que o transiente está relacionado com o grau de rugosidade do depósito e existem situações, ao se fabricar multicamadas finas, em que é desejável um depósito pouco rugoso. Portanto, parece relevante determinar como a forma do depósito está associada à evolução das correntes transientes. Também, a forma como se processa o transiente são influenciados pelo grau de aderência do depósito ao substrato, e a distribuição das tensões internas a que ficou submetido o depósito. O estudo do transiente pode ajudar a entender qual a influência das características do substrato, do

eletrólito ou do potencial aplicado sobre as propriedades físicas e morfológicas dos filmes obtidos.

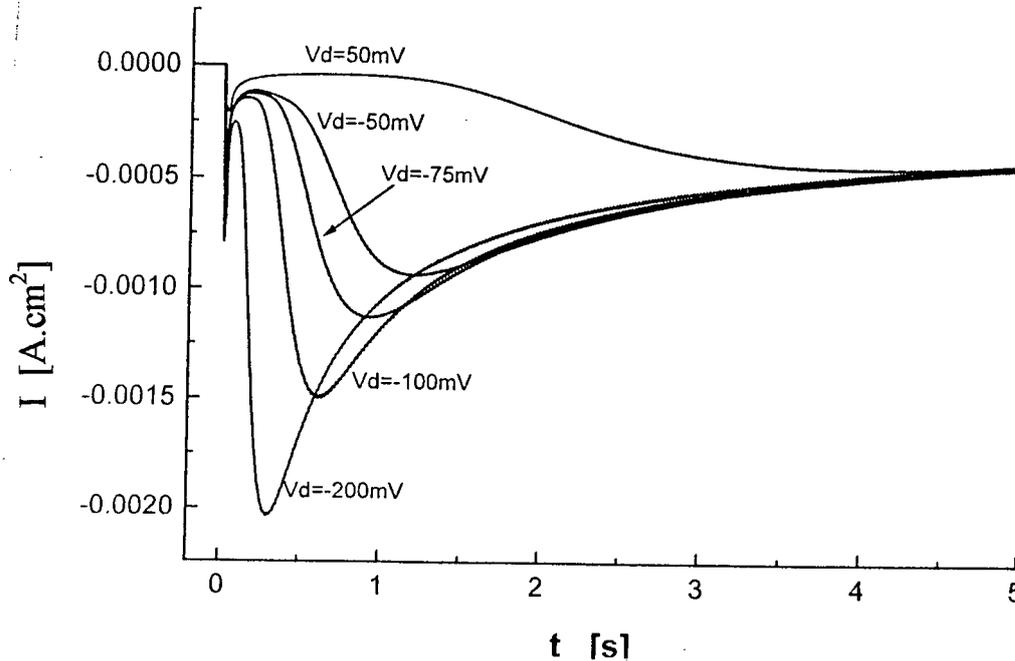


Figura 1.4: Gráfico dos transientes de corrente em função do tempo de eletrodeposição de *Au* sobre *Si (111)*, realizados a diferentes potenciais. Extraído de [7].

Apesar de sua importância, o estudo teórico dos transientes está pouco desenvolvido. Os estudos experimentais têm evidenciado a existência de diversos processos durante o transiente, entretanto não existe um modelo satisfatório que identifique e quantifique a importância de cada um deles na deposição. Esta tese pretende justamente contribuir para o entendimento teórico dos transientes de corrente.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE E OBJETIVOS DO TRABALHO

A tese está dividida em duas partes. A primeira parte, constituída pelos capítulos 2 e 3, apresenta um conjunto de conceitos fundamentais, que auxiliam a entender o

fenômeno, permitindo que se obtenha uma noção da diversidade e complexidade dos processos que se desenvolvem durante os transientes. No capítulo 2 são apresentados alguns dos modelos mais importantes desenvolvidos para discriminar os transientes de corrente. No capítulo 3 é apresentada uma proposta de trabalho que chamamos 'modelo dos dois estágios'. Com ele obtemos expressões analíticas para os transientes de corrente, e realizamos comparações com resultados experimentais. Ainda nesse capítulo apresentamos as sucessivas modificações implementadas para atender as variadas situações encontradas em realizações experimentais.

Na segunda parte desta tese, constituída pelos capítulos 4, 5 e 6, é desenvolvido um outro modelo para descrever os transientes de corrente. Este modelo é baseado em uma síntese dos principais resultados obtidos no capítulo 3. O capítulo 4 está dedicado à apresentação das novas hipóteses. A partir delas obtemos uma equação diferencial com 2 condições de contorno e uma condição inicial que resumem o esquema teórico. No capítulo 5 resolvemos essa equação diferencial, e analisamos, qualitativa e fenomenologicamente, o comportamento do modelo. No capítulo 6 comparamos os resultados obtidos com dados experimentais. No capítulo 7 apresentamos as conclusões.

Os objetivos deste trabalho são os seguintes:

### Objetivos gerais

- 1) Desenvolver um modelo para os transientes de corrente observados durante a eletrodeposição de metais sobre semi-condutores.
- 2) Identificar os principais processos envolvidos na produção de filmes finos pelo método de eletrodeposição e descrever como esses processos repercutem nos modelos desenvolvidos.

### Objetivos específicos

- 1) Analisar as qualidades e limitações dos modelos que desenvolvemos para explicar os transientes de corrente.

- 2) Entender e quantificar a relevância dos mecanismos propostos para descrever os transientes de corrente, observando o efeito das diversas variáveis que introduzimos em nossos modelos.
- 3) Comparar os resultados previstos pela teoria aos resultados experimentais e verificar em que medida é possível inferir o valor de variáveis físicas pertinentes a partir dessas comparações.

## CAPÍTULO 2

### ELETRODEPOSIÇÃO: DEFINIÇÕES E PRIMEIROS MODELOS

Neste capítulo apresentamos alguns dos conceitos e definições mais comuns associados à descrição da nucleação e crescimento de depósitos materiais sobre a superfície de eletrodos mergulhados em uma cuba eletrolítica. Enfatizaremos alguns aspectos que fornecem uma imagem fenomenológica sobre a deposição eletroquímica e sugerir-nos quais os parâmetros mais adequados à descrição das correntes que se manifestam nos instantes iniciais da eletrodeposição.

Principiamos por um exame da dupla camada de Helmholtz, o que nos permite observar, de forma abreviada, como evoluiu a concepção da interface existente entre o eletrodo e a solução eletrolítica. A seguir mostraremos como as medidas da corrente que flui através da área do eletrodo de trabalho, indicam a existência de dois tipos básicos de deposição, a saber, a instantânea e a progressiva. Conforme se vê a seguir, esta classificação relaciona-se com as propriedades eletro-ativas da superfície do eletrodo que recebe os íons. Em seguida são apresentadas as primeiras abordagens teóricas utilizadas para a descrição da eletrodeposição.

#### 2.1 A DUPLA CAMADA DE HELMHOLTZ

Todo processo eletroquímico relevante, relacionado à deposição de matéria sobre os eletrodos, acontece numa região próxima à superfície do eletrodo chamada de **dupla camada de Helmholtz** [8,9]. A origem deste conceito relaciona-se aos primeiros modelos desenvolvidos para descrever os processos eletroquímicos (ano 1879) [10]. Estes consideravam que a interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica pode ser definida como a região de separação entre as duas placas de um capacitor elétrico, conforme ilustra a figura (2.1). As cargas que se localizam na face do eletrodo são provenientes de uma

fonte elétrica, enquanto as cargas que se localizam na solução junto ao eletrodo, têm origem na própria solução eletrolítica. A dupla camada é então representada pelas duas faces que delimitam um capacitor. Uma maneira de aferir a qualidade de tal modelo consiste em examinar a variação do potencial, e grandezas relacionadas, dentro da dupla camada. Ao mimetizar a dupla camada através de um capacitor, espera-se que o potencial decaia linearmente dentro desta região, como representamos na figura (2.2).

Este primeiro modelo, embora fenomenologicamente claro, apresenta alguns resultados quantitativos que diferem dos observados. Em especial, os valores estimados para a capacitância da dupla camada não são satisfatórios [8]. Esta discrepância levou Gouy (ano 1903) e Chapman (ano 1913) a desenvolver um modelo alternativo [11,12].

No modelo de Gouy e Chapman a carga no eletrodo encontra-se localizada na superfície do mesmo, porém, a carga na solução encontra-se distribuída de forma difusa dentro do volume da solução na região próxima ao eletrodo, conforme ilustra a figura (2.3).

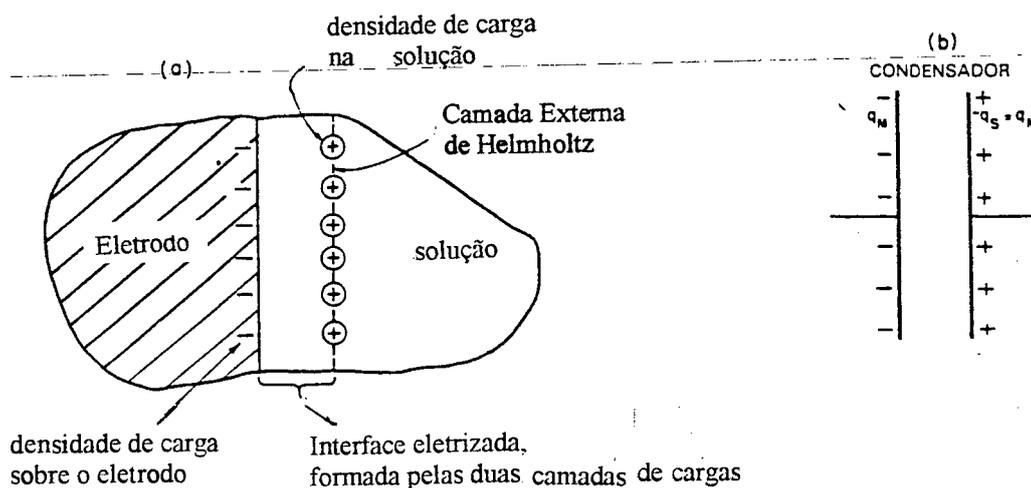


Figura (2.1): a) Modelo de interface com dupla camada eletrizada. A face do eletrodo encontra-se carregada com certa densidade de cargas e a solução possui a mesma densidade a uma certa distância do eletrodo. b) O condensador de placas paralelas representa o equivalente elétrico da dupla camada. Extraído de [8].

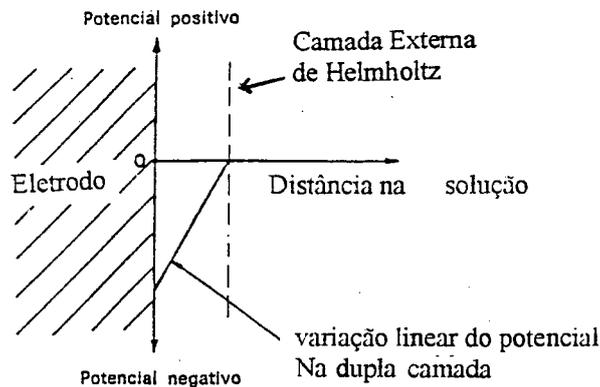


Figura (2.2): Variação do potencial elétrico para uma dupla camada do tipo representado na figura (2.1).  
Extraído de [8].

O modelo de Gouy e Chapman mostra-se adequado para baixas concentrações de íons em solução (menores que 1M), porém, não fornece bons resultados em médias e altas concentrações [8]. A concepção daqueles autores introduz a vantagem de podermos identificar um potencial dependente da posição, com comportamento linear em uma região muito próxima à superfície do eletrodo e comportamento exponencial a distâncias maiores (veja a figura (2.4)).

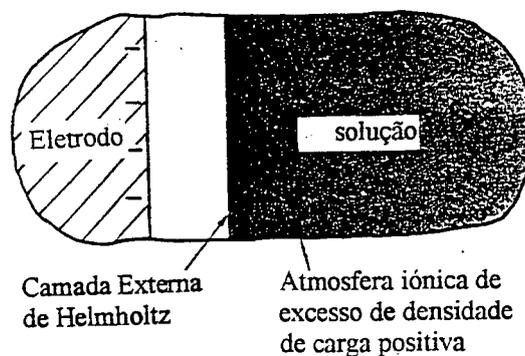


Figura (2.3): Modelo de Gouy-Chapman. O excesso de densidade de carga presente na solução se distribui na forma de uma concentração variável de íons. Extraído de [8].

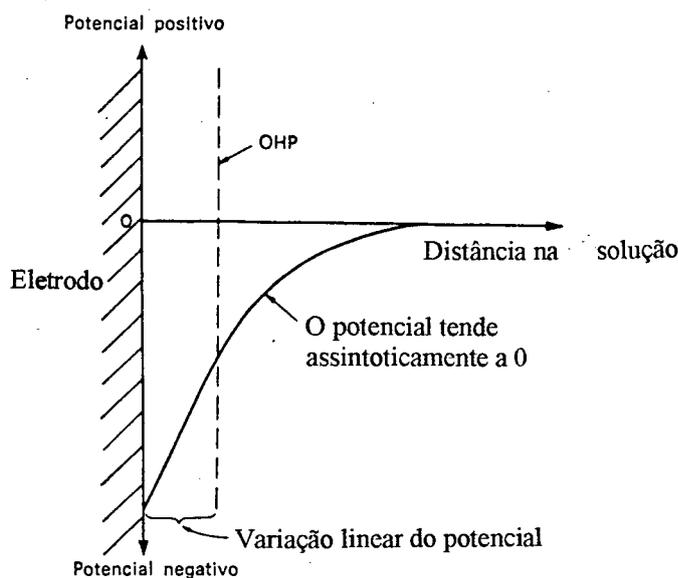


Figura (2.4): Variação do potencial segundo o modelo de Gouy-Chapmann, apresentado na figura (2.3). O desenho é qualitativo e o potencial não obedece a uma escala real. Extraído de [8].

Um modelo, desenvolvido por Stern [13] (ano 1924), procura reunir as qualidades dos modelos de Helmholtz e de Gouy-Chapmann. Ele o define a partir de três suposições:

1) os íons, portadores de carga, não são puntuais, como no modelo de Gouy e Chapmann, mas possuem um diâmetro finito, 2) os íons em solução estão solvatados, isto é, eles estão envoltos por uma ou mais camadas formadas por moléculas de água aderidas a eles através de interação dipolar 3) as cargas do eletrodo encontram-se em sua superfície porém, na solução, diferenciam-se três camadas. Para descrever estas camadas devemos observar as figuras (2.5) e (2.6), onde podemos identificar:

- i) Cargas na superfície do eletrodo. A superfície do eletrodo encontra-se carregada com cargas livres que provêm de uma fonte de cargas, ou pilha. Inicialmente, a superfície em contato com a solução encontra-se envolvida por moléculas de água.
- ii) Alguns íons podem manter contato direto com a superfície do eletrodo. Para isto os íons solvatados devem a) perder sua capa de solvatação e b) algumas moléculas de água, dentre aquelas que estão aderidas à superfície do eletrodo, devem ser deslocadas deixando um espaço livre para a adesão do íon. A **camada interna de Helmholtz** ou 'Inner Helmholtz Plane (IHP)', fica definida como o lugar geométrico formado entre a superfície do eletrodo

e a superfície que contém o centro dos íons que se encontram em contato direto com a superfície do eletrodo. Esta camada, mostrada na figura (2.5), também é chamada de camada compacta ou camada de Stern. A forma desta camada muda com o tempo à medida que a deposição se desenvolve. Os íons aí incorporados são denominados de **especificamente adsorvidos**. O adjetivo 'especificamente' enfatiza o fato de que os mecanismos de adsorção dos íons parecem depender mais das características do íon que chega à superfície e das propriedades da superfície do que das cargas desses íons.

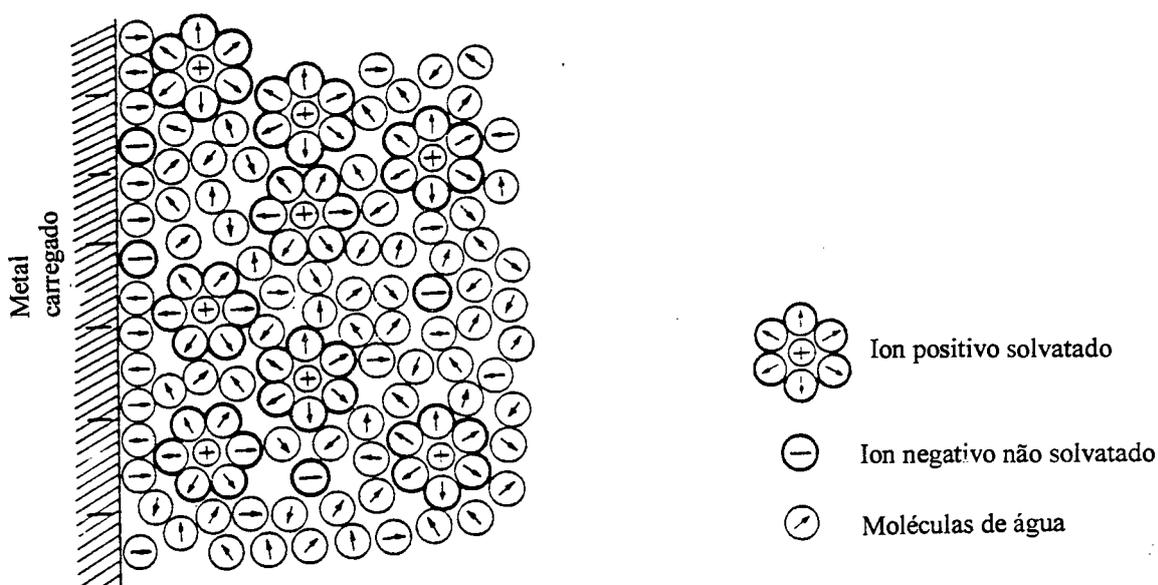


Figura (2.5): Representação esquemática da estrutura de uma interface eletrizada. Os íons positivos tendem a ficar solvatados e a superfície do eletrodo esta coberta por moléculas de água. Extraído de [8].

iii) Os íons solvatados podem se movimentar livremente dentro da solução. No entanto, nas proximidades do eletrodo existe um limite físico para esse movimento, determinado pelas moléculas de água que envolvem o eletrodo. Definimos a **camada externa de Helmholtz**, ou 'Outer Helmholtz Plane (OHP)', como o lugar geométrico compreendido entre a IHP e a superfície que contém o centro dos 'íons solvatados' mais próximos da superfície do eletrodo. Os íons que se encontram adsorvidos nesta camada não são chamados de

'especificamente adsorvidos' porque sua adsorção não depende das características químicas dos íons mas de suas cargas.

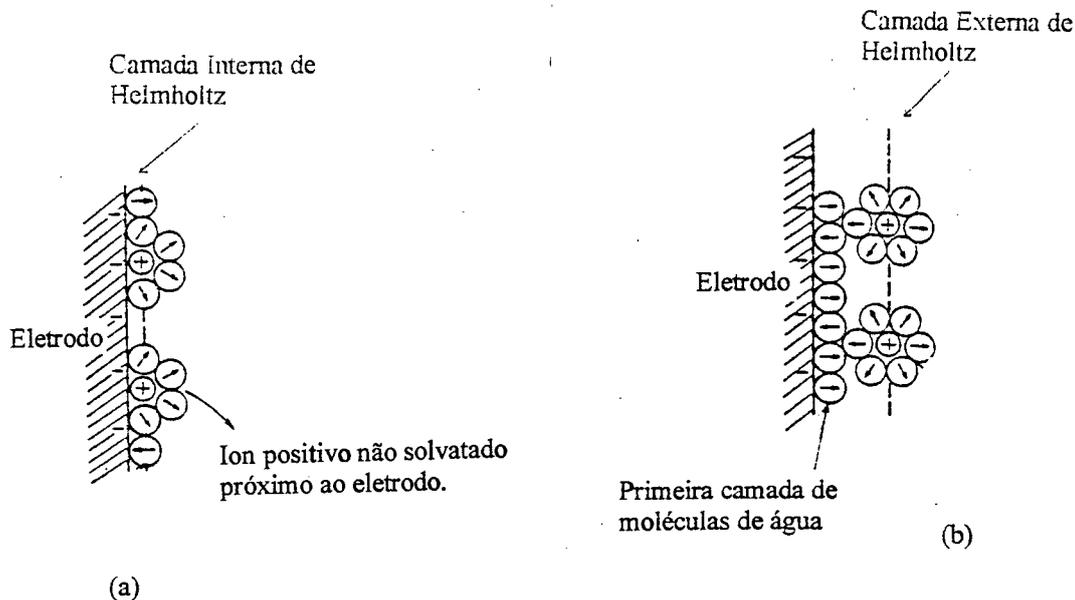


Figura (2.6): Em (a) identificamos a camada interna de Helmholtz. Para a adsorção dos íons é necessária uma quebra da camada de moléculas que envolvem o íon. Em (b) representamos a camada externa de Helmholtz. As moléculas de água na superfície do eletrodo dificultam o contato dos íons com o eletrodo. Extraído de [8].

iv) É possível definir-se uma quarta camada conhecida como Camada difusa. No caso mais simples a carga líquida em solução, contida na Camada Externa de Helmholtz é igual à carga do eletrodo. Porém, pode acontecer que a densidade de carga da camada externa de Helmholtz não seja equivalente à carga do eletrodo. Neste caso, haverá uma distribuição de cargas no interior da solução, cujo efeito compensará o balanço de cargas, de forma que a carga da Camada Externa de Helmholtz mais a carga difusa seja igual à carga no eletrodo, garantindo assim a neutralidade de cargas no sistema. Podemos sintetizar este resultado usando a expressão

$$\sigma^{\text{eletrodo}} = -\sigma^{\text{solução}} = \sigma^{\text{c.int}} + \sigma^{\text{c.ext}} + \sigma^{\text{dif}},$$

onde as  $\sigma$  correspondem às diferentes cargas, a saber, no eletrodo, na solução, na camada interna, na camada externa e na camada difusa, respectivamente.

A densidade de cargas dentro da solução deve ser maior na região próxima ao eletrodo e diminuir com a distância até se igualar à concentração de íons no seio da solução, que é neutra. A camada na qual os íons encontram-se difusos em forma de nuvem é chamada de **camada difusa** e para concentrações maiores que  $10^{-2}$  M seu comprimento é menor que 300 Anstrons [9].

Na figura (2.7-b)) está representado o potencial, em escala real, obtido do modelo de Stern. Entre o eletrodo e a camada externa de Helmholtz o potencial cai linearmente e, entre esta camada e o fim da camada difusa, o potencial cai exponencialmente. Há uma relação entre a camada externa de Helmholtz e a camada difusa. Observa-se que à medida que a concentração de íons aumenta na solução, cresce a tendência dos íons se deslocarem em direção ao eletrodo de forma que a carga líquida da camada externa tende a se igualar à carga do eletrodo, fazendo com que a camada difusa tenha sua espessura diminuída. Inversamente, à medida que a concentração iônica diminui, a tendência é diminuir a carga na camada externa enquanto aumenta a largura da camada difusa. Este efeito pode ser uma das possíveis explicações para a limitação do modelo de Gouy-Chapman quando a concentração iônica é alta. Na figura (2.7-a)) representamos o sistema elétrico que oferece a descrição equivalente do modelo de Stern. No modelo de Stern a capacitância total é equivalente à de dois capacitores em série.

Da explicação acima podemos verificar que o modelo de Helmholtz evoluiu de tal forma que a interface eletrodo/solução é descrita por mais de duas camadas. Por motivos históricos, entretanto, esta interface continua sendo chamada de dupla camada.

Devemos notar que esta descrição da dupla camada corresponde a uma perspectiva estacionária em relação ao movimento dos íons (transportadores de carga). A idéia subjacente a todos os modelos que acabamos de analisar, é a de que o sistema se comporta como um capacitor carregado com os transientes determinados pela carga e descarga dos mesmos, uma vez que a disponibilidade de portadores de carga é constante. É possível questionar esta representação se consideramos que, durante a eletrólise, as partículas portadoras de carga (os íons) estão em movimento, fluindo do volume da solução para a superfície do eletrodo. Este fluxo de cargas ao eletrodo é contínuo. Porém, no modelo

estático, uma vez que o capacitor fica descarregado o fluxo de cargas é interrompido. Além disso, reações químicas que ocorrem tanto na solução como sobre a superfície, não são consideradas na representação que acabamos de descrever.

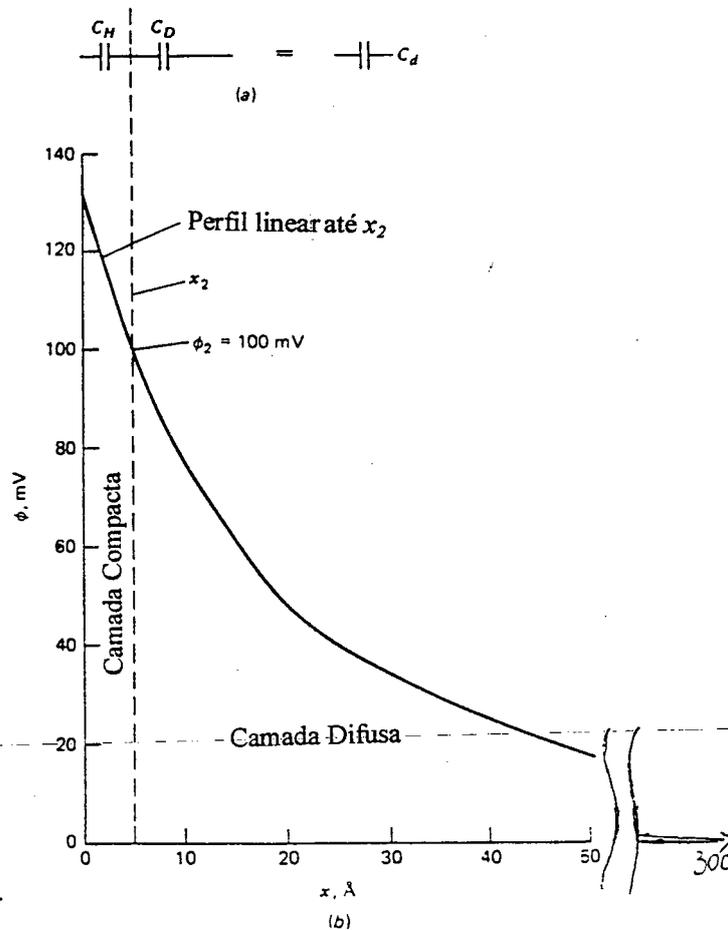


Figura (2.7): a) Representação elétrica do modelo de Stern simulado por um conjunto de capacitores em série. b) Representação do potencial elétrico segundo o modelo de Stern, em escala real. Extraído de [9].

Dentre as reações químicas devemos destacar a importância daquelas que ocorrem na própria superfície. As características da superfície, a maneira como foi preparada e a dinâmica reativa dos íons sobre ela são algumas das questões que afetam decisivamente o processo de deposição. Assim sendo, um modelo adequado para descrever os transientes de corrente deve associar à idéia da dupla camada de Helmholtz uma dinâmica que envolve, não só o movimento dos íons nas proximidades do eletrodo, mas também as reações que

ocorrem próximo ou sobre ele. É justamente esse esforço que desenvolvemos ao longo deste trabalho.

## 2.2 NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA E PROGRESSIVA

Na seção anterior nos concentramos no comportamento e características da solução junto da interface eletrodo/solução. Nesta seção focalizaremos a superfície do eletrodo que está em contato com a solução.

Embora a superfície do eletrodo esteja carregada, a distribuição das cargas sobre ela não é homogênea. Na realidade, o que se observa é que alguns pontos, distribuídos aleatoriamente sobre essa superfície, estão carregados. Esses pontos são chamados de **núcleos** ou **sítios eletricamente ativos**. A existência dos núcleos deve-se a vários fatores dentre os quais podemos destacar:

- a) A presença de rugosidades e inhomogeneidades topográficas na superfície do eletrodo, colocando em ação o poder das pontas, nas quais a densidade de cargas é maior;
- b) Inhomogeneidades ou impureza composicional da superfície do eletrodo, que modificam o campo elétrico na sua proximidade;
- c) Flutuações termo-elétricas no eletrodo que podem criar variações temporárias na distribuição das cargas em sua superfície.

Estes efeitos quebram a homogeneidade do eletrodo, no que se refere à distribuição de cargas em sua superfície. Assim sendo, as reações de oxi-redução produzidas entre os íons e a superfície do eletrodo desenvolvem-se preferencialmente sobre alguns pontos específicos da superfície do eletrodo, e não de forma homogênea sobre todo o eletrodo. Os pontos onde se inicia a deposição são identificados como núcleos. Uma vez que um núcleo esteja formado, sobre ele tende a crescer um depósito material pela adição de novos íons em sucessivas camadas e reações, conforme ilustram as figuras (2.8) e (2.9).

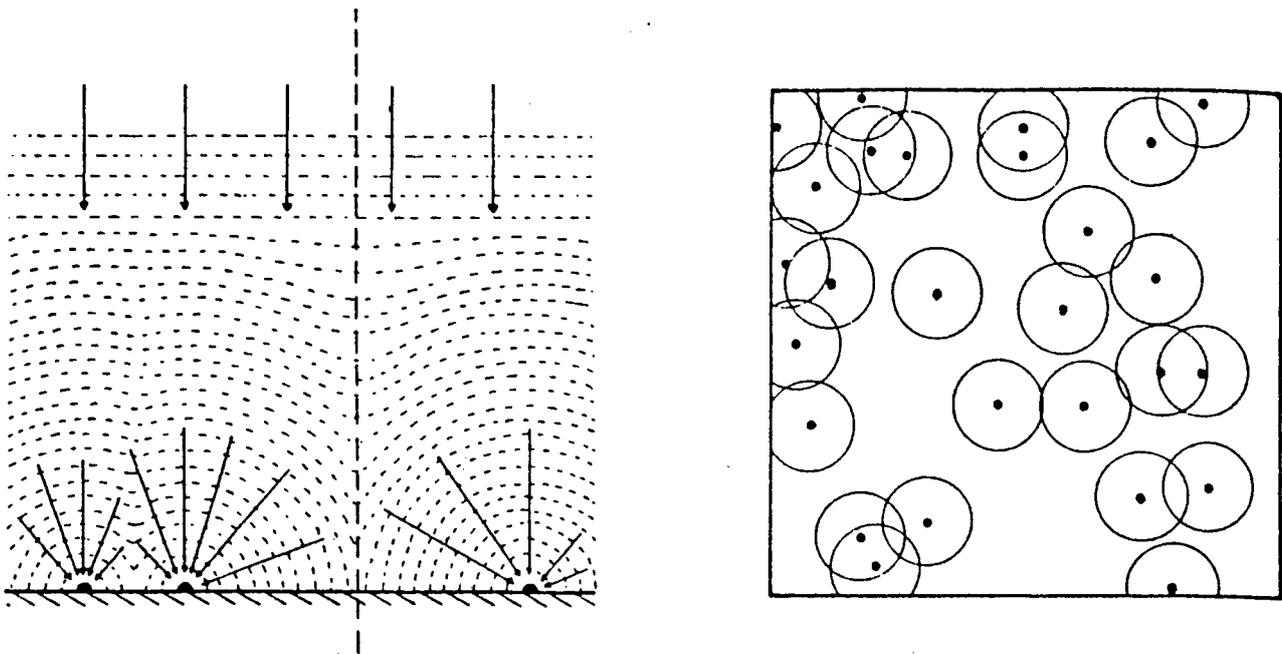


Figura (2.8): (a) Representação esquemática da evolução dos depósitos de íons sobre o eletrodo. A deposição inicia-se em alguns pontos e evolui em forma de hemisférios que se interceptam. (b) Distribuição espacial da concentração dos íons nas proximidades do eletrodo. Extraído de [14].

Os núcleos se evidenciam ativos quando verificamos sobre eles a deposição de material proveniente da solução. O processo de ativação dos núcleos é chamado de **nucleação**. Sob certas condições admite-se a existência de duas formas diferenciadas para a evolução da nucleação na superfície do eletrodo. Estas correspondem à **nucleação instantânea** e à **nucleação progressiva**.

- A) Durante uma nucleação instantânea acredita-se que todos os núcleos são ativados ao mesmo tempo (no instante inicial). Uma vez ativados não aparecem novos núcleos e todos eles crescem à mesma taxa.
- B) Durante uma nucleação progressiva acredita-se que os núcleos são ativados progressivamente no tempo, obedecendo a uma taxa de ativação. Isto quer dizer que durante o crescimento do depósito haverá núcleos mais 'velhos' e outros mais 'novos'. Neste tipo de nucleação é de se esperar que o número total de núcleos cresça desde 0 até algum valor de saturação máximo, obedecendo às características da superfície ou por limitação física simples (a superfície é finita). Uma vez que a superfície do eletrodo

esteja coberta por um depósito, não existe possibilidade de ativar novos núcleos, porque se considera que a aparição de novos núcleos está associada à superfície livre do eletrodo. A figura (2.9) mostra um conjunto de núcleos onde alguns depósitos encontram-se mais desenvolvidos que outros. Os depósitos maiores estão associados a núcleos mais ‘velhos’ e os depósitos menores a núcleos mais ‘novos’.

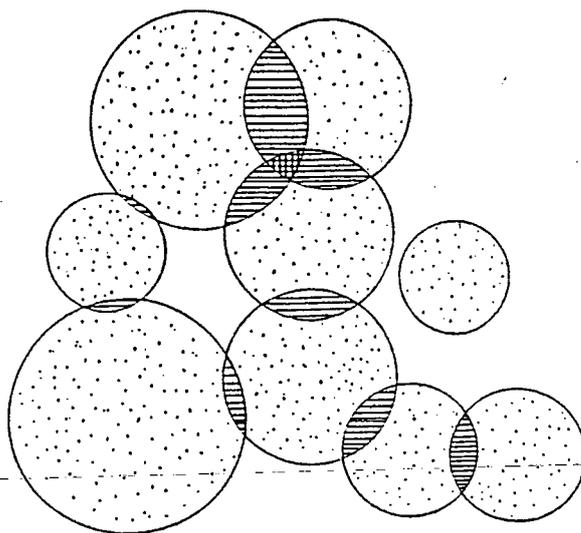


Figura (2.9): Representação de alguns núcleos em diferentes etapas de crescimento. As regiões pontilhadas representam o volume depositado livre e as regiões hachuradas representam volumes que resultam do encontro de dois hemisférios crescendo em regiões vizinhas, o que provoca a distorção do volume dos mesmos. Esta figura mostra que o volume real do depósito não é igual à soma dos volumes dos hemisférios individuais. Extraído de [15].

A forma como se processa a nucleação tem reflexo acentuado nas curvas de densidade de corrente versus tempo que são corriqueiramente obtidas em processos de eletrodeposição. Nas figuras (2.10) e (2.11) mostramos curvas de transientes de corrente normalizados (mais adiante explicaremos essa normalização) produzidas por nucleação instantânea e progressiva respectivamente. Antes de enfatizarmos as diferenças existentes entre esses dois tipos de nucleação destacamos suas características comuns:

- i) Aumento da corrente desde 0 até um valor máximo;
  - ii) Decréscimo assintótico da corrente em direção a um valor limite, que pode variar de acordo com o potencial aplicado e/ou com a composição da solução eletrolítica;
  - iii) Manutenção de uma corrente estabilizada correspondente a um regime estacionário.
- O regime estacionário não está claramente identificado nas figuras (2.10) e (2.11) devido ao curto intervalo de tempo representado nas curvas experimentais [16,17]. Nelas foi destacado o período de tempo que compreende os dois primeiros estágios na evolução da corrente e que se constituem no regime transiente propriamente dito.

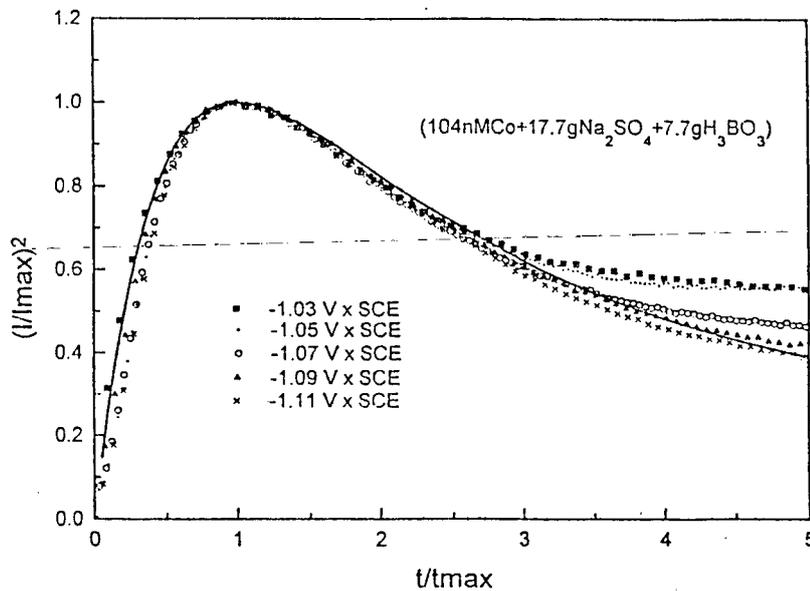


Figura (2.10): Conjunto de transientes de corrente de eletrodeposições instantâneas normalizadas obtidas para diferentes potenciais aplicados. A curva contínua é o resultado obtido com o modelo de Sharifker-Hills, discutido a seguir. Extraído de [16].

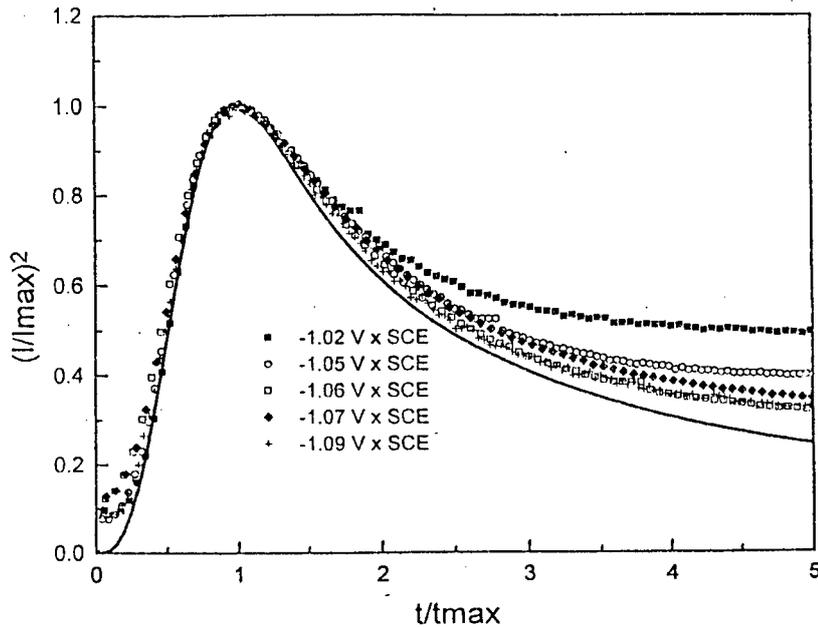


Figura (2.11): Conjunto de transientes de corrente de eletrodeposições progressivas normalizadas obtidas a diferentes potenciais. A curva contínua é o resultado obtido com o modelo de Sharifker-Hills. Extraído de [16].

Uma das diferenças existentes entre os transientes instantâneo e progressivo, concentra-se no primeiro estágio descrito acima. Neste, vemos que a corrente instantânea (figura (2.10)) cresce mais rapidamente do que a corrente progressiva (figura (2.11)). Esta diferença é mais notável nos primeiros instantes do transiente, onde se pode observar que a corrente progressiva mantém um valor relativamente constante e baixo antes de disparar em magnitude. No transiente instantâneo a corrente cresce rapidamente desde os primeiros instantes. A causa da corrente progressiva crescer mais lentamente que a instantânea se deve ao fato de que, na primeira, o número de núcleos ativados nos instantes iniciais são significativamente menores que no caso instantâneo, onde todos os núcleos são ativados no tempo inicial. Conseqüentemente, num pequeno intervalo de tempo inicial, a intensidade da corrente progressiva deve ser menor do que a da corrente instantânea.

Existe certo debate a respeito da descrição dos mecanismos que regem a nucleação [18-22]. Num dos modelos mais importantes, o modelo de Sharifker-Hills[14,23], apresentado na próxima seção, os autores obtêm duas equações. Uma para a corrente

transiente instantânea e outra para o transiente progressivo. Nele, as seguintes hipóteses respondem pelas diferenças entre os casos:

1) para a nucleação instantânea tem-se que o número de núcleos é independente do tempo

$$N(t) = N_0,$$

onde  $N(t)$  é o número de núcleos no tempo  $t$  e  $N_0$  é o número total de núcleos ativados instantaneamente, em  $t=0$ ;

2) para nucleação progressiva supõe-se uma evolução temporal do número de núcleos ativos, dada por

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)].$$

Quando  $At \ll 1$ , podemos aproximar  $N(t)$  por

$$N(t) \approx N_{\infty} At,$$

onde  $N_{\infty}$  é o número máximo de núcleos que podem ser ativados, e  $A$  é a taxa de ativação desses núcleos. Esta abordagem sugere que a nucleação instantânea tem uma origem física diferente da nucleação progressiva.

Nas figuras (2.10) e (2.11) observamos os resultados do modelo de Sharifker-Hills representado pelas linhas contínuas e os símbolos representam dados experimentais. Podemos verificar a boa concordância do modelo com os dados experimentais para os exemplos apresentados. Entretanto, existem processos onde os transientes não se ajustam bem ao modelo de Sharifker-Hills. Na figura (2.12) [24] apresentamos um desses casos. Novamente as linhas contínuas representam o modelo de Sharifker-Hills e os símbolos os resultados experimentais. Neste caso, observa-se um grande número de discrepâncias entre os resultados deste modelo e os dados experimentais. Uma das mais notáveis é a forma como cresce a corrente desde 0 até o seu máximo. Os valores experimentais indicam uma forma de nucleação intermediária entre a instantânea e a progressiva.

Outra representação do processo de nucleação encontra-se no artigo de M. Sluyters-Rehbach e col. [18]. Os autores propõem que ambas as nucleações são o resultado de um único tipo de processo no qual uma nucleação instantânea seria apenas uma nucleação progressiva muito rápida. A expressão comum que representa a evolução do número de núcleos é dada por

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)], \tag{2.1}$$

onde  $N_0$  é o número máximo (de saturação) de núcleos e  $A$  é a taxa de ativação dos núcleos.

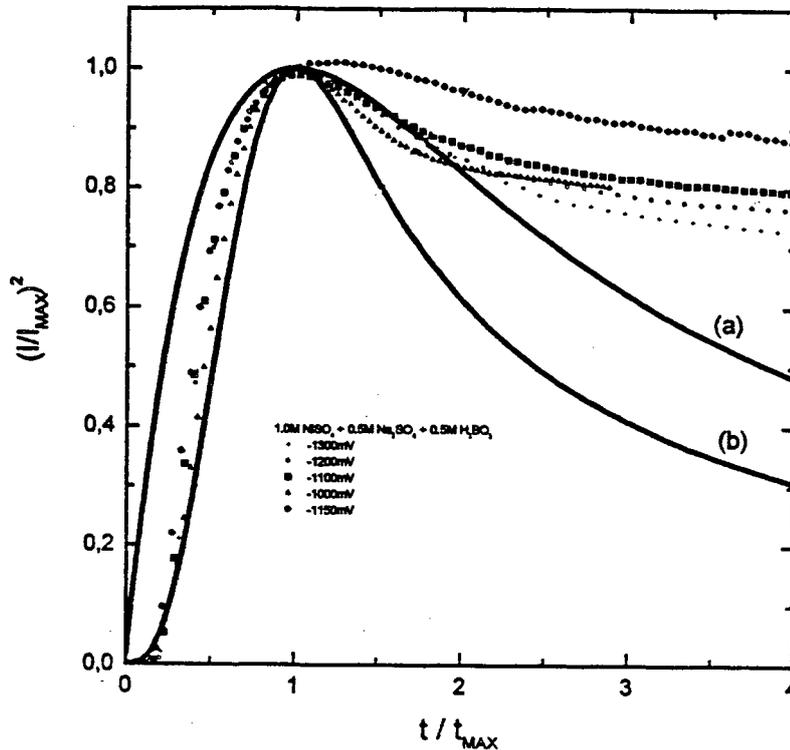


Figura (2.12). Coleção de pontos experimentais representando transientes de corrente normalizadas como resultado da deposição de *Ni* sobre *Si*. A solução é composta por 1.0M *NiSO*<sub>4</sub> + 0.5M *Na*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> + 0.5M *H*<sub>3</sub>*BO*<sub>3</sub>. As duas curvas (a) e (b) são o resultado de Sharifker-Hills instantâneo e progressivo, respectivamente. Podemos ver que este modelo não se ajusta bem aos dados experimentais, sugerindo a existência de um tipo de nucleação mista. Extraído de [24].

Assim, neste modelo, podemos identificar os dois regimes como sendo o resultado de um único processo em duas situações extremas:

Na nucleação instantânea, quando  $A.t \gg 1$  temos

$$N(t) = N_0.$$

Na nucleação progressiva, quando  $A.t \ll 1$ , a equação (2.1) aproxima-se à expressão

$$N(t) = N_0.A.t.$$

Os autores não exploram a possibilidade intermediária em que  $A.t$  é comparável à unidade.

Uma tentativa mais sofisticada para a descrição do processo de nucleação foi proposta por Deutscher e Fletcher [20] através da equação

$$N(t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} N_{\infty} \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^t \alpha(\gamma_{23}, \eta, t) dt \right) \right] f(\gamma_{23}, \eta) d\gamma_{23} d\eta, \quad (2.2)$$

onde

$N_{\infty}$  é o número de saturação dos núcleos,  $\alpha(t)$  é a taxa de ativação dos núcleos (corresponde ao  $A$  nos outros modelos, só que não é constante),  $\gamma_{23}$  é o trabalho específico de formação de uma interface, invariante no tempo, entre um íon e uma região do eletrodo,  $\eta$  é o sobrepotencial, invariante no tempo entre a solução e o eletrodo,  $f(\gamma_{23}, \eta)$  é a função densidade de probabilidade de verificarmos um acontecimento caracterizado por  $\gamma_{23}$  e  $\eta$ . Através desta equação os autores propõem que a ativação dos núcleos seja uma função não determinística, dependente de um peso probabilístico que é função do potencial aplicado e da energia necessária para produzir a transferência elétrica entre íon e eletrodo. Infelizmente, os autores não exploram a possibilidade de existirem dois tipos de nucleação assim como não examinam dados experimentais. Deixam transparecer, ser plausível que as diferentes formas de nucleação possam ter origem física diferente.

### 2.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO DEPÓSITO

Outra consequência importante da distribuição aleatória dos núcleos, na superfície do eletrodo, está relacionada aos diferentes tamanhos de grãos e morfologias dos depósitos em sua evolução temporal. As figuras (2.8) e (2.9) podem auxiliar na compreensão da evolução destes depósitos. Estas figuras esquematizam a forma dos depósitos assumindo crescimento hemisférico. Com o passar do tempo hemisférios vizinhos entram em contato. Quando isto acontece os depósitos já não podem se desenvolver livremente na forma hemisférica, devido à interseção entre hemisférios contíguos. Como resultado deste efeito, à medida que o tempo passa, a área efetiva do depósito tende a ficar cada vez mais plana, diminuindo em magnitude a área efetiva do depósito. Em primeira aproximação podemos identificar três estágios para a evolução (em forma) da superfície do depósito:

- i) Inicialmente cada núcleo cresce independentemente, aumentando seu volume e sua área. Esta etapa começa nos primeiros instantes da nucleação e perdura até o instante em que os hemisférios são suficientemente grandes de tal forma que os volumes vizinhos começam a contatar suas bordas.
- ii) A partir daí os hemisférios crescem aumentando a área de contato entre vizinhos. Nem todos os hemisférios se encontrarão nesta situação ao mesmo tempo, pois o tempo de contato dependerá da separação e do tamanho dos hemisférios envolvidos. No caso de uma nucleação progressiva o início da superposição, entre hemisférios vizinhos, ocorre em tempos relativamente diferentes para cada par de hemisférios. Esta etapa é finalizada quando a área do eletrodo está completamente recoberta.
- iii) Na última etapa a superfície do depósito tende a suavizar, diminuindo as protuberâncias e ficando cada vez mais plana.

Na maioria das vezes a realidade não corresponde a esta visão idealizada que desenhamos para a evolução temporal do depósito. Dependendo de alguns fatores, pode acontecer que a superfície do depósito não fique lisa, mas crie irregularidades de diferentes magnitudes, formas e tipos.

A forma como evolui a superfície do depósito pode ser relevante em muitas situações. Por exemplo, no caso em que todo elemento da superfície do depósito é eletricamente ativo, a densidade de corrente pode variar, ainda que a concentração dos portadores de carga permaneça constante, uma vez que a área efetiva para reação mudará em função do tempo.

Uma das contribuições mais importantes do modelo de Sharifker e Hills consiste em incluir expressões que explicitam o papel da evolução temporal da área do depósito nas correntes transientes. Para levar em consideração este efeito o modelo de Sharifker-Hills, utiliza os resultados do chamado Teorema de Avrami [15, 25, 26] que permite conhecer o volume total transformado durante uma mudança de fase no sistema. Simplificadamente, pode-se considerar que o Teorema de Avrami responde à seguinte questão:

*Supondo que se tenha  $N$  núcleos distribuídos aleatoriamente sobre uma superfície, qual será o volume transformado da nova fase que crescerá sobre os núcleos, considerando-se a 'superposição' de depósitos originados em núcleos vizinhos?*

O Teorema de Avrami afirma que 1) se os núcleos estão aleatoriamente distribuídos sobre o substrato, 2) se todos os núcleos crescem à mesma taxa de deposição e 3) se a geometria dos depósitos é hemisférica, então o volume total fracional transformado em função do tempo é uma função do volume estendido

$$V(t) = 1 - \exp[-V_{est}(t)], \quad (2.4)$$

onde por volume estendido entende-se aquele obtido pela soma dos volumes isolados que resultam do crescimento da nova fase sem superposição, i. e., se há  $N$  núcleos que crescem independentemente o volume estendido será

$$V_{est}(t) = \sum_{i=1}^N V_i(t),$$

onde  $V_i(t)$  é o volume de um núcleo  $i$  isolado, sem contato com núcleos vizinhos. Note que  $V(t)$  é adimensional porque o teorema de Avrami fornece o volume fracional transformado, isto é

$$V_{est}(t) = \frac{V_{tr}(t)}{V_T}, \quad (2.5)$$

onde  $V_{tr}(t)$  é o volume transformado da nova fase e  $V_T$  é o volume total do sistema que contém a fase original mais a transformada.  $V(t)$  depende da geometria do depósito e do tipo de processo de nucleação (instantâneo ou progressivo). A equação (2.4) representa o resultado final do teorema de Avrami e nos permite conhecer o volume real do depósito, levando em conta a deformação dos volumes hemisféricos em consequência do contato existente entre volumes vizinhos.

O modelo de Sharifker-Hills chama a atenção para a existência de dois raios ao redor de cada núcleo: 1) o raio do próprio depósito e 2) o raio de depleção dos íons na solução (associado às curvas de mesma concentração, portanto relacionado ao gradiente de concentração). O primeiro raio é desprezível, em magnitude, quando comparado ao segundo. Assim, se assumirmos um controle difusivo, ao redor de um único núcleo teremos uma zona de depleção hemisférica que crescerá com uma velocidade radial definida por Sharifker-Hills como

$$\delta = \sqrt{kDt} \quad (2.6)$$

onde  $k$  é uma constante numérica que depende das condições experimentais e  $D$  é o coeficiente de difusão dos íons. Com  $N$  núcleos crescendo independentemente os raios de

depleção crescem com  $t^{1/2}$  até que hemisférios de depleção vizinhos entrem em contato. À medida que o tempo passa, a superfície da zona de depleção se deforma, tendendo a adquirir uma forma gradativamente mais suave e paralela à superfície do eletrodo, até finalmente, determinar a difusão em direção perpendicular à superfície do substrato, como mostrado na figura (2.8), página 19.

Devido à lei de conservação da massa, o número de íons nas proximidades dos núcleos deve ser igual ao número de íons que atravessam a zona de depleção. Como mostrado na figura (2.8), a superfície exterior da zona de depleção tende a adotar uma forma plana e, portanto, é suficiente conhecermos o fluxo difusivo perpendicular ao substrato para conhecer o fluxo total sobre os núcleos. O modelo de Sharifker-Hills prossegue sua dedução desenvolvendo uma expressão para a área total projetada,  $S(t)$ , sobre a qual este fluxo perpendicular acontece. O argumento consiste em considerar a projeção da área de depleção hemisférica de um único núcleo sobre o plano do eletrodo, isto é

$$S_1 = \pi \delta^2 = \pi k D t. \quad (2.7)$$

Se tivermos  $N$  núcleos por unidade de área crescendo sobre o eletrodo a área estendida seria

$$S_{est} = N \pi k D t. \quad (2.8)$$

Como os núcleos estão distribuídos aleatoriamente pode-se utilizar o teorema da Avrami para obter a área real com superposição. Aqui também  $S_{est} = S_T / S_T$ , então

$$S(t) = 1 - \exp(-S_{est}) = 1 - \exp(-N \pi k D t). \quad (2.9)$$

Esta expressão representa a projeção do volume das zonas de depleção sobre o plano do eletrodo durante um processo de nucleação instantânea.

No caso progressivo, onde os núcleos são ativados com o passar do tempo, a quantidade total de núcleos por unidade de área é

$$N(t) = N_\infty (1 - e^{-At}), \quad (2.10)$$

onde  $A$  é a taxa de ativação dos núcleos. Para  $At \ll 1$  podemos fazer a aproximação

$$N(t) = A N_\infty t, \quad (2.11)$$

e a fração dos núcleos ativados num intervalo de tempo  $dt$  será

$$dN(t) = A N_\infty dt. \quad (2.12)$$

Portanto, a área estendida (2.8) durante uma nucleação progressiva será

$$S_{\text{est}} = \int_0^t \pi k' D t dN(t) = \int_0^t N_{\infty} \pi A k' D t dt = A N_{\infty} \pi k' D \frac{t^2}{2}, \quad (2.13)$$

onde  $k'$  é diferente de  $k$  pois a geometria dos depósitos originados por uma nucleação progressiva é, em geral, diferente daquela originada por uma nucleação instantânea. Finalmente, a 'área'  $S(t)$  para o caso progressivo é obtida levando-se em conta (2.13) e (2.9)

$$S(t) = 1 - \exp\left(-A N_{\infty} \pi k' D \frac{t^2}{2}\right). \quad (2.14)$$

Esta expressão representa a projeção do volume de depleção sobre o plano do eletrodo em um processo de nucleação progressiva. Esta é a maneira que Sharifker e Hills utilizam para efetuar o cálculo da área do depósito e relacioná-la com a difusão.

Não obstante sua importância, o modelo de Sharifker-Hills possui severas limitações que são assunto de discussão na próxima seção. Um dos pontos questionáveis reside na forma de computar a área efetiva da superfície dos depósitos. Pode-se encontrar nas referências [18, 20, 27, 28] algumas discussões e considerações à respeito do cálculo da área efetiva do depósito evidenciando não ser assunto totalmente esclarecido.

Outras abordagens ao problema da nucleação e crescimento evitam o Teorema de Avrami, por meio de aproximação de campo médio [29], ou estimando o crescimento dos núcleos através de critérios estatísticos[30, 31].

## 2.4 O MODELO DE SHARIFKER E HILLS

Diversos modelos que têm sido desenvolvidos para descrever os processos de nucleação e crescimento [32-36, 37]. Dentre os modelos propostos se destaca, como já dissemos, o modelo de Sharifker-Hills [14, 21, 23, 28]. Na seção anterior apresentamos os argumentos desenvolvidos por Sharifker-Hills para obter a área efetiva do depósito. Nesta seção apresentaremos as principais idéias do modelo e as expressões finais que descrevem as correntes transientes instantânea e progressiva.

O modelo de Sharifker-Hills está baseado em duas suposições:

- 1) Os íons migram até o substrato por difusão.

2) O crescimento do depósito desenvolve-se a partir de núcleos germinais que crescem em forma hemisférica.

A primeira suposição implica que a única força generalizada, presente durante todo o processo, está associado à agitação térmica, ou seja, ao gradiente de concentração dos íons em solução. Portanto

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (2.15)$$

onde  $C(x,t)$  é a concentração dos íons na solução e  $D$  o coeficiente de difusão.

O modelo supõe que os íons estão uniformemente distribuídos na solução eletrolítica em  $t=0$ , logo

$$C(x,0) = C_0. \quad (2.16)$$

Supõe também que na superfície do substrato (eletrodo) para  $t>0$ , a concentração deve ser nula, isto é, o substrato funciona como um sumidouro de íons. Portanto,

$$C(0,t) = 0, \text{ para } t>0. \quad (2.17)$$

Finalmente, o modelo supõe que a quantidade de íons disponíveis é muito grande, de forma que, para distâncias suficientemente grandes do substrato, a concentração de íons em solução será rigorosamente idêntica à concentração inicial, ou seja,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C_0. \quad (2.18)$$

A equação diferencial (2.15), juntamente com a condição inicial (2.16) e as duas condições de contorno (2.17) e (2.18) pode ser resolvida, por exemplo, pelo método da transformada de Laplace [9, 38]. Aplicando essa transformada sobre a variável tempo, utilizando a condição inicial (2.16) e a condição de contorno no infinito, (2.18), obtemos:

$$L(x,s) = \frac{C_0}{s} + A(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x},$$

onde  $A(s)$  é uma função que deve ser determinada pela condição de contorno (2.17).

Aplicando a transformada de Laplace à condição de contorno (2.17) obtemos

$$L(0,s) = 0, \quad (2.19)$$

que implica em

$$L(x,s) = \frac{C_0}{s} - \frac{C_0}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \quad (2.20)$$

Tomando a transformada inversa de Laplace de (2.20) obtemos

$$C(x,t) = C_0 \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4.Dt}}\right), \quad (2.21)$$

onde

$$\text{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a \exp(-z^2).dz.$$

Como o fluxo de partículas portadoras de carga é definido pela primeira lei de Fick

$$-J(0,t) = D \cdot \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0},$$

derivando (2.21) em relação a  $x$  e tomando  $x=0$  tem-se

$$-J(0,t) = D \frac{C_0}{\sqrt{\pi.Dt}}. \quad (2.22)$$

Esse fluxo deve ser proporcional à densidade de corrente que passa pela superfície do substrato, i. e.

$$-J(0,t) = \frac{i(t)}{z.F.S}, \quad (2.23)$$

onde  $i(t)$ ,  $z$ ,  $F$  e  $S$  são, respectivamente, a corrente que passa pelo substrato, o número de cargas de cada íon, a constante de Faraday e a fração da área total do substrato efetivamente coberta pelo depósito. Observe que  $S$  é uma função do tempo uma vez que a área coberta pelo depósito é também uma função do tempo (como foi demonstrado na seção (2.3)). Igualando (2.22) e (2.23) obtemos a corrente

$$i(t) = \frac{z.F.S.D^{1/2}.C_0}{(\pi.t)^{1/2}}. \quad (2.24)$$

Esta é a chamada equação de Cottrell [9]. Nesta fórmula, a única incógnita é a área  $S$ . Considerando-se a evolução da superfície do depósito, conforme a perspectiva fenomenológica apresentada na seção (2.3) e representada pelas figuras (2.8) e (2.9), seria de se esperar que no instante inicial, quando os núcleos são recém ativados, a área  $S$  seja muito pequena e igual à soma das áreas dos pequenos hemisférios dos núcleos. À medida que os núcleos se desenvolvem a superfície total cresce, até principiar o contato entre núcleos vizinhos. Neste ponto atinge-se a máxima área que, a partir de então, começa a decrescer como mostrado na seção (2.3).

Como vimos na seção (2.3) o modelo de Sharifker-Hills obtém duas expressões para a evolução das áreas efetivas,  $S$ , resultantes da nucleação instantânea e progressiva. Substituindo as equações (2.9) e (2.14) em (2.24) obtemos os resultados de Sharifker-Hills para as correntes instantânea e progressiva, respectivamente

$$i_{inst}(t) = \frac{z.F.D^{1/2}.C_0}{(\pi t)^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi k.Dt)] \quad (2.25)$$

e

$$i_{prog}(t) = \frac{z.F.D^{1/2}.C_0}{(\pi t)^{1/2}} \left( 1 - \exp\left( A.N_{\infty}\pi.k'.D.\frac{t^2}{2} \right) \right) \quad (2.26)$$

Para expurgar os fatores multiplicativos dessas expressões Sharifker-Hills desenvolvem uma dupla normalização. A corrente é normalizada pela corrente máxima,  $I_{max}$  e o tempo é normalizado pelo valor  $t_{max}$  que define o instante em que a corrente atinge seu máximo  $I_{max}=I(t_{max})$ .

Como resultado, as correntes instantânea e progressiva normalizadas são escritas como

$$\frac{I_{ins}^2(t)}{I_{max}^2} = 1.9542 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp\left( -1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (2.27)$$

e

(2.27)

$$\frac{I_{prog}^2(t)}{I_{max}^2} = 1.2254 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp\left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2, \quad (2.28)$$

respectivamente.

A enorme aceitação desse modelo justifica-se pela sua adequada descrição do comportamento transiente como podemos verificar nas figuras (2.10) e (2.11) onde as curvas do modelo são comparadas a alguns resultados experimentais. Apesar do sucesso, as expressões acima apresentam um grande inconveniente. São curvas universais, isto é, não dependem de nenhum parâmetro físico ou químico do processo, como concentração, constituição da solução eletrolítica, diferença de potencial de deposição, temperatura, taxa de reação ou difusividade. Isto não seria uma limitação se, efetivamente, todo transiente normalizado manifestasse esse comportamento. No entanto, como podemos observar na figura (2.12), a universalidade descrita pelos resultados de Sharifker-Hills não é correta,

uma vez que existem processos onde os transientes não podem ser classificados de forma unívoca como instantâneos ou progressivos.

O modelo de Sharifker-Hills tem sido uma fonte de inspiração para muitos pesquisadores [18, 20, 27, 28] que tem produzido trabalhos cujas concepções giram ao redor daquelas que eles propuseram. Nosso trabalho também, em princípio, foi fortemente influenciado pelos argumentos de Sharifker-Hills. Apesar disto, tentamos evitar sistematicamente a inclusão da evolução temporal da superfície do depósito. Pois esta nos parecia pouco clara e artificial. No próximo capítulo mostraremos quais foram nossas primeiras tentativas e quais os resultados alcançados. Veremos que, não obstante termos obtido um aparente sucesso, novas questões surgiram do confronto com os dados experimentais, conduzindo nossas indagações a direções inesperadas.

## CAPÍTULO 3

### TRANSIENTES DE CORRENTES EM PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO MÚLTIPLA – DESCRIÇÃO ESTOCÁSTICA

Ao concluirmos o capítulo 2 anunciamos algumas das limitações do modelo de Sharifker-Hills. Estas consistiam na sua incapacidade de refletir mudanças, nos transientes de corrente, quando o potencial de deposição (como mostrado nas figuras (2.10), (2.11) e (2.12)) e/ou a solução eletrolítica eram variadas. A razão desta limitação, repousa certamente na falta de compromisso entre a densidade de corrente e o potencial ou a atividade dos íons em solução.

Neste capítulo apresentaremos formas alternativas para a obtenção dos transientes de corrente. Veremos que as expressões obtidas serão funções de parâmetros que podem ser associados à magnitude do potencial de deposição e/ou à composição da solução eletrolítica. Dessa forma, embora não se consiga curvas de corrente, explicitamente dependentes do potencial, obtém-se expressões mais flexíveis e, portanto, mais adequadas para comparações com os resultados experimentais.

A abordagem que escolhemos é muito simples e tem como base a idéia de que a complexidade em sistemas físicos está associada à presença de muitas variáveis, parâmetros e processos operando simultaneamente para definir um comportamento final. Esta diversidade é impossível de ser considerada em sua totalidade. A alternativa utilizada para o tratamento teórico desses sistemas é simplificá-los ao máximo, através da escolha adequada de alguns poucos mecanismos que possam responder pelo comportamento geral do sistema em primeira aproximação. Nesse sentido imaginamos dividir o espaço nas proximidades do eletrodo em duas regiões, cada uma, dominada por um único processo. Para delimitá-las definimos um parâmetro  $R$  (um comprimento) medido a partir de um ponto sobre a superfície do eletrodo e identificado como um raio de reação. Assumimos que dentre todas as possíveis contribuições à dinâmica do sistema, na região mais distante do eletrodo, quando  $r \gg R$ , os íons desenvolvem um movimento browniano livre de forças externas. Para distâncias menores que  $R$ , supõe-se que o íon execute uma migração

assistida. Desde um ponto de vista teórico,  $R$  é introduzido para mimetizar o corte de algum potencial ou potencial termodinâmico generalizado. Isto é,  $R$  é considerado como uma distância média, definindo uma região onde o efeito de algum campo, atuando sobre as partículas reagentes, não pode mais ser ignorado. Com esta separação arbitrária somos obrigados a diferenciar as dinâmicas a que está submetido o íon em cada região. A vantagem deste procedimento consiste em que a introdução do raio de reação  $R$  permite a obtenção de soluções analíticas para um problema complexo com inhomogeneidades espaciais. A desvantagem também está na introdução do parâmetro  $R$ , cuja magnitude, significado físico e compromisso com variáveis de controle, irá sendo definida a medida que formos aprofundando em nosso estudo.

Apesar desta desvantagem inerente ao modelo, entendemos que os benefícios são mais que compensadores. Com efeito, a prática de desenvolver um balanço entre vantagem e desvantagem após cada aplicação do modelo permitiu que se fosse gerando, a cada passo, um juízo de valor sobre a qualidade e generalidade da técnica que nos propusemos a explorar.

De forma esquemática as hipóteses do modelo podem ser resumidas pelas quatro suposições listadas a seguir.

- (i) Os íons, envolvidos por uma esfera de solvatação (camadas de moléculas de água que hidratam o íon), migram no volume da solução eletrolítica descrevendo um movimento browniano.
- (ii) Íons que em seu movimento aleatório cruzam a superfície hemisférica, definida por um raio  $R$ , perdem a camada de solvatação. Conforme mostra a figura (3.1), esta superfície é chamada primeira superfície de reação e o raio  $R$ , raio de reação (uma distância crítica ao redor de um núcleo). O raio  $R$  é suposto constante durante o crescimento dos núcleos.
- (iii) No interior do hemisfério, delimitado pela primeira superfície de reação (região II na figura (3.1)), os íons migram em direção a um sítio eletroativo desenvolvendo um movimento difusivo assistido por campo elétrico.
- (iv) Sobre o sítio eletroativo, os íons são reduzidos dando início a um depósito (segundo hemisfério mostrado na figura (3.1)). Admite-se que o fato do íon cruzar a superfície do primeiro hemisfério de reação não é uma condição suficiente para a ocorrência de uma reação de redução/oxidação com agregação ao núcleo em desenvolvimento.

A exploração deste modelo será desenvolvida somente neste capítulo. Nas seções (3.1) e (3.2) consideraremos os casos mais simples. Neles evitamos explicitar a dinâmica no interior da região II.

Nestes casos, utilizaremos um artifício que invoca o teorema de Avrami, e um argumento probabilístico que fornece as informações necessárias para considerar o impacto dos acontecimentos, que aí se desenvolvem, sobre o resultado final. Nessas seções utilizamos uma única equação para descrever o movimento dos íons na região I. Entretanto, utilizaremos condições de contorno diferentes, sobre o primeiro hemisfério de reação, em cada caso.

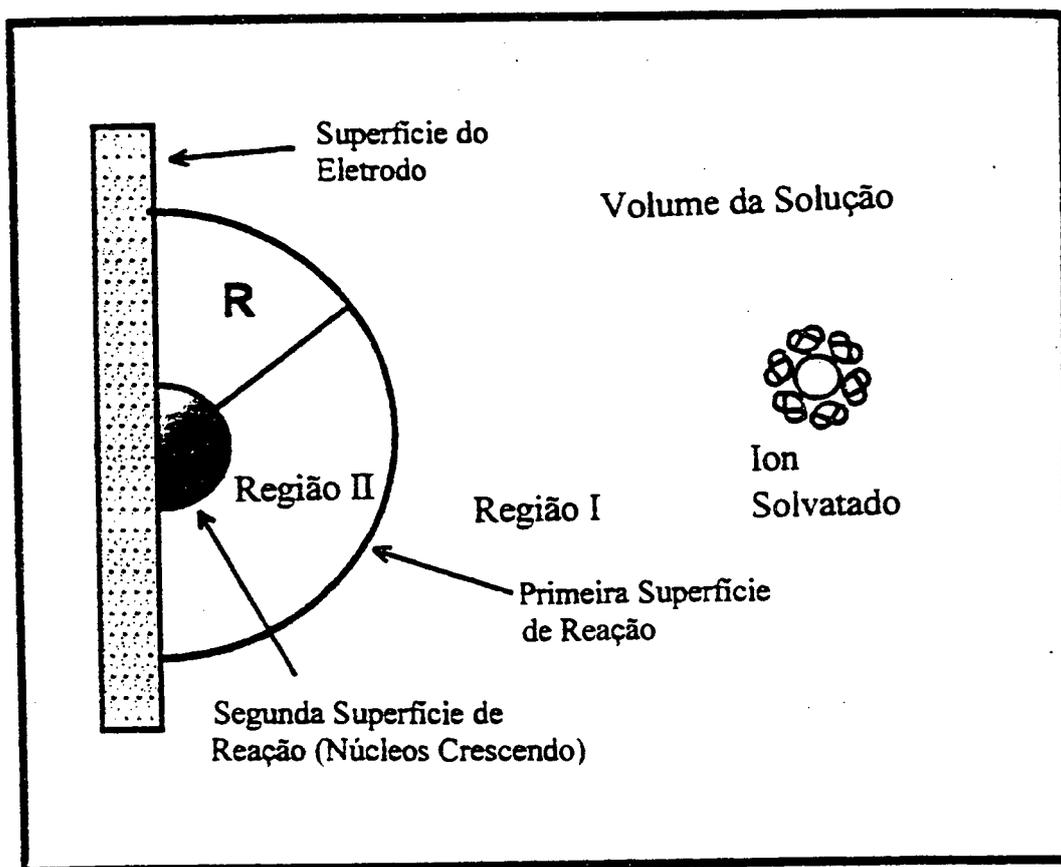


Figura (3.1): Representação esquemática das diferentes regiões e superfícies perto do eletrodo, definidas pelo modelo. Extraído de [16].

Na seção (3.3) tornaremos a considerar as mesmas condições de contorno utilizadas na seção (3.1). Neste caso, entretanto, introduziremos a idéia de que a nucleação deixa de apresentar um caráter exclusivamente progressivo ou instantâneo como discutido anteriormente. Considerar

nucleações mistas obrigará a apresentação de outro argumento para incorporar o efeito da dinâmica seguida pelo íon nas proximidades do eletrodo (região II).

Na seção (3.4) aplicaremos nosso modelo a um problema de biologia, qual seja, a absorção de íons de  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{K}^+$  por membranas biológicas. Embora esta seja uma demonstração das potencialidades do modelo, serve para mostrar que, sob certas condições, o parâmetro  $R$  pode ser expurgado das expressões finais que representam as correntes transientes.

Na seção (3.5) trataremos o problema propondo dinâmicas distintas para as regiões I e II. Em particular, nos concentraremos na solução de uma equação estocástica descritiva da dinâmica na região II. Embora consideremos uma situação propositadamente simples seremos, então, obrigados a definir critérios de continuidade para estabelecer uma relação consistente entre as soluções obtidas para cada uma das regiões. Concluiremos o capítulo comentando os resultados apresentados e indicando um redirecionamento na concepção do problema, de forma a torná-lo mais simples, mais realístico e mais adequado a reproduzir os dados experimentais.

### 3.1 – TRANSIENTES DE CORRENTE COM TAXA DE REAÇÃO INFINITA SOBRE A SUPERFÍCIE DO PRIMEIRO HEMISFÉRIO<sup>1</sup>.

Para resolver o problema representado esquematicamente na figura (3.1), deveremos encontrar a densidade de corrente elétrica que flui através da célula eletroquímica, durante os instantes iniciais do processo de eletrodeposição. Como antecipado, procederemos à partir de uma definição para a densidade de corrente. Esta será determinada pelo produto da probabilidade dos íons alcançarem o eletrodo (dado que tenham ultrapassado o primeiro hemisfério de reação), pelo fluxo de íons através desse hemisfério, ou seja

$$j = N \cdot P(r', t) \cdot j_h, \quad (3.1)$$

onde  $j_h$  é o fluxo de partículas através da superfície do primeiro hemisfério de reação ou o fluxo de probabilidade multiplicado pela concentração de partículas.  $P(r', t)$  é a probabilidade dessas partículas alcançarem a superfície do eletrodo uma vez que tenham ingressado na região II através do fluxo  $j_h$ . Uma vez que esta descrição serve para cada núcleo, a densidade de corrente total é obtida

---

<sup>1</sup> Os resultados apresentados nesta seção foram publicados no *J. Chem. Phys.*, 111, 4267 (1999) (referência [16]).

multilicando-se  $P(r',t)j_h$  pelo número de núcleos por unidade de área,  $N$ .  $j_h$  é função de  $r$  e  $t$ , com  $r$  representando a posição na região I ( $r \geq R$ ) e  $r'$  posição na região II ( $r' < R$ ). Veremos, no entanto, que  $P(r',t)$  será independente de  $r'$ , uma vez que o fluxo total é determinado sobre  $r' = cte$ .

Para desenvolvermos esta proposta, vamos obter  $j_h$  operando na região I. Depois obteremos uma expressão para  $P(r',t)$ .

Consideremos inicialmente o movimento da partícula browniana (ion solvatado) na região I. Para descrever este movimento, que assumiremos livre (forças externas desprezáveis), utilizaremos a equação de Langevin que adiciona uma força flutuante à força viscosa determinística na equação de movimento da partícula browniana

$$\dot{\vec{v}} = \left( \frac{\vec{F}}{M} \right) = -\beta \cdot \vec{v} + \vec{A}(t). \quad (3.2)$$

$\dot{\vec{v}}$  é a aceleração,  $\vec{F}$  a força resultante,  $M$  a massa da partícula e  $\beta$  o coeficiente de viscosidade dividido pela massa.  $\vec{A}(t)$  é a aceleração estocástica, que possui as seguintes propriedades estatísticas

$$\langle \vec{A}(t) \rangle = 0, \quad (3.3)$$

$$\langle A^2(t) \rangle = \sigma^2 = cte., \quad (3.4)$$

isto é,  $\vec{A}(t)$  possui média nula e valor quadrático médio constante no tempo.

O formalismo de Langevin permite que se considere a variação da velocidade  $\vec{v}(t)$  muito mais lenta que a variação da aceleração estocástica. Para considerar este caso vamos reescrever a Eq. (3.2) na forma:

$$d\vec{v}(t) = -\beta \vec{v}(t) dt + d\vec{w}(t), \quad (3.5)$$

onde  $d\vec{w}(t)$  é a integral da força estocástica num intervalo de tempo  $\Delta t$ , i.e.,

$$d\vec{w}(t) = \int_t^{t+\Delta t} \vec{A}(s) ds. \quad (3.6)$$

Para um fluido com grande viscosidade ( $\beta$  grande), a velocidade é uma variável rapidamente atenuada. Isto significa que as variações da velocidade acontecem numa escala de tempo muito menor que o tempo médio em que uma variação apreciável no espaço é verificada. Portanto,

utilizando a notação  $dr(t) = v(t)dt$ , em que  $r$  é a variável espacial e, efetuando uma eliminação adiabática de  $dv(t)$  obtemos:

$$dr(t) = \frac{1}{\beta} \cdot dw(t). \quad (3.7)$$

Esta equação estocástica corresponde a um processo de Markov, portanto, podemos obter a equação de Fokker-Planck associada para descrever a evolução temporal da densidade de probabilidade  $p(r,t)$ . Seguindo a prescrição usual [40-44],

$$\frac{\partial}{\partial t} p(r,t) + \frac{\partial}{\partial r} [A(r)p(r,t)] = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [B(r)p(r,t)], \quad (3.8)$$

em que  $A(r)$  simboliza o valor médio da distribuição e  $B(r)$  a variância, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (rp(r,t)) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rp(r,t)). \quad (3.9)$$

$D$  é o coeficiente de difusão, associado ao segundo momento da distribuição  $B(r)$ . A equação (3.9) é conhecida como equação de Schmoluchowski [40, 45, 46] escrita em coordenadas esféricas.

Para resolver a equação (3.9) adotamos as seguintes condições de contorno e condição inicial:

$$p(r,t) = 0, \quad r = R, \quad \forall t > 0, \quad (3.10)$$

$$p(\infty,t) = 1, \quad \forall t \quad (3.11)$$

e

$$p(r,0) = 1, \quad \forall r \geq R. \quad (3.12)$$

$R$  representa o raio que define o primeiro hemisfério de reação onde os íons perdem, a uma taxa infinitamente elevada, a camada de moléculas de solvatação. A condição de contorno (3.10) significa que a partícula browniana (íon solvatado) desaparece (muda de natureza) ao penetrar na região interior ao primeiro hemisfério de reação.

Considerando a maneira como o "ensemble" estatístico é construído, é possível definir uma relação entre a densidade de probabilidade e a concentração das partículas brownianas na forma:

$$p(r,t) = \frac{c(r,t)}{c_0}, \quad (3.13)$$

em que  $c(r,t)$  é a concentração de partículas no entorno de  $r$  no instante de tempo  $t$  e,  $c_0$  é a concentração do sistema sob condições de equilíbrio em  $t = 0$ .

O fluxo de íons,  $j_h$ , que atravessa a superfície hemisférica definida pelo raio de reação  $R$ , é obtido pela aplicação da primeira lei de Fick à densidade de probabilidade. Para obtermos a dimensão correta multiplicamos o fluxo de probabilidade por um fator onde comparecem,  $z$ , o número de elétrons transferido por íon e,  $F$  a constante de Faraday; além dos parâmetros já definidos anteriormente. Portanto,

$$j_h = 2\pi R^2 z F D c_0 \left. \frac{\partial p(r,t)}{\partial r} \right|_R. \quad (3.14)$$

Utilizando a técnica de transformadas de Fourier [47] obtemos a densidade de probabilidade em função de  $r$  e  $t$ ,

$$p(r,t) = 1 - \frac{R}{r} + \frac{R}{r} \operatorname{erf} \left( \frac{r-R}{\sqrt{4Dt}} \right). \quad (3.15)$$

Substituindo este resultado na Equação (3.14) obtemos a expressão que dá o número de partículas que atravessa a área do primeiro hemisfério de reação, na unidade de tempo

$$j_h = 2\pi R z F D c_0 \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (3.16)$$

Esta corrente, no entanto, não corresponde à corrente macroscópica que é detectada em um processo de múltipla nucleação. Para isso, não só necessitamos uma forma de incluir a contribuição de todos os núcleos que se formam durante o processo de eletrodeposição, mas também, a probabilidade de que um íon, tendo atravessado a superfície definida pelo raio  $R$ , efetivamente alcance o eletrodo onde se neutraliza por transferência de carga.

Neste modelo tentamos abstrair qualquer suposição a respeito da forma do depósito. Portanto, é equivalente um íon ser reduzido em um núcleo, ou em outro. Basta que ele tenha ultrapassado a superfície do primeiro hemisfério de reação. Assim, a nucleação múltipla será incorporada à descrição ao multiplicarmos a equação (3.16) pelo número de núcleos por unidade de área,  $N$ , existentes na superfície do eletrodo.

Seguindo a sistemática utilizada para o cálculo de  $p(r,t)$ , deveríamos propor uma equação estocástica para  $P(r',t)$ , explicitando assim a dinâmica seguida pelos íons no interior da região II (veja figura (3.1)). Entretanto, conforme mencionamos na introdução deste capítulo, evitaremos propor uma dinâmica para a região II. Nosso procedimento consistirá em supor que  $P(r',t)$  é proporcional ao fator de Avrami. Este fator, como discutimos no capítulo 2, representa a evolução

temporal do volume fracional efetivo; uma maneira de quantificar como a nova fase se desenvolve em um processo de nucleação. Portanto, como o volume efetivo do depósito varia proporcionalmente à matéria que sobre ele se adiciona, podemos escrever a probabilidade de depositar um íon (dado que ele tenha passado pelo primeiro hemisfério de reação), como,

$$P(r',t) = b.[fator\ de\ Avrami], \quad (3.17)$$

onde  $b$  é uma constante de proporcionalidade apropriada.

No capítulo 2 mencionamos ser possível escrever duas expressões diferentes para o fator de Avrami, conforme o tipo de nucleação que se esteja examinando. Uma nucleação instantânea, por exemplo, mostrará que o argumento da exponencial (que aparece na fórmula de Avrami) varia linearmente com o tempo. A fórmula correspondente para nucleação progressiva mostrará que o argumento da mesma exponencial varia com o quadrado do tempo. Assim sendo (3.17) depende do tempo de duas formas possíveis, a saber,

$$P(r',t) = b.[1 - \exp(-4\pi.N.Dt)], \quad (3.18)$$

no caso instantâneo e

$$P(r',t) = b.[1 - \exp(-2\pi.A.N_{\infty}.Dt^2)], \quad (3.19)$$

no caso progressivo.

Podemos utilizar (3.18) e (3.19) para explicitarmos a relação que fornece a densidade de corrente na equação (3.1), isto é,

$$j = 2\pi.N.z.F.R.D.c_0.b \left( 1 + \frac{RN^{1/2}}{\sqrt{4\pi.D.Nt}} \right) [1 - \exp(-4\pi.N.Dt)], \quad (3.20)$$

quando a nucleação for instantânea e,

$$j = 2\pi.N_{\infty}.z.F.R.D.c_0.b \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi.Dt}} \right) [1 - \exp(-2AN_{\infty}.Dt^2)], \quad (3.21)$$

quando a nucleação for progressiva.  $N$  e  $N_{\infty}$  são as densidade de núcleos por unidade de área em cada caso.  $A$  é a taxa de nucleação. Ela é igual para todos os pontos de nucleação e depende de diferentes fatores tais como, o potencial, a composição de eletrólitos em solução e a energia livre superficial do eletrodo. As equações (3.20) e (3.21) representam as densidades de corrente macroscópicas que podem ser medidas durante uma realização experimental.

Antes de prosseguir queremos observar que a equação (3.1) mostra uma densidade de corrente macroscópica que resulta do produto de duas probabilidades. Com essa notação fica

implícito que as probabilidades  $p(r,t)$  e  $P(r',t)$  representam acontecimentos descorrelacionados. Esta suposição ganha plausibilidade através do seguinte argumento: a concentração de íons de interesse (aqueles que reagem sobre a superfície hemisférica de raio  $R$ ) é baixa, uma vez que a imensa maioria das partículas em solução são formadas por moléculas de água. Assim sendo, a probabilidade de um íon recuperar a forma hidratada após ingressar na região II é grande. Se assim for, o fato de um íon ingressar na região II não implica em sua adesão ao hemisfério de reação e podemos, em primeira aproximação, considerar as probabilidades como sendo independentes.

A seguir examinaremos em que medida as expressões (3.20) e (3.21) são capazes de reproduzir dados experimentais ao obedecer variações no raio de reação  $R$ . Para facilitar a comparação utilizaremos o procedimento habitual, uma dupla normalização. Esta operação transforma a equação (3.20) na expressão

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = C \cdot \left[1 + \frac{R}{\sqrt{4\pi D' t'}}\right]^2 \cdot [1 - \exp(-4\pi N D' t')]^2. \quad (3.22)$$

que representa a densidade de corrente normalizada para o processo de nucleação instantânea. Em (3.22)  $D' = D t_{max}$  e  $t' = t/t_{max}$ . Note que  $t_{max}$  identifica o instante de tempo em que a densidade de corrente atinge o seu valor máximo,  $I_{max}$ . A constante  $C$  que aparece na equação (3.22) é definida por

$$C = \left\{ \left(1 + \frac{RN^{1/2}}{\sqrt{4\pi N D t_{max}}}\right) [1 - \exp(-4\pi N D t_{max})] \right\}^{-2}. \quad (3.23)$$

Como a magnitude do parâmetro  $R$  é desconhecida vamos supor, de forma arbitrária, que o produto  $RN^{1/2}$  é constante e igual à unidade. Mais adiante voltaremos a discutir a magnitude de  $R$ . Utilizando valores típicos para  $N$ , que em superfícies semicondutoras varia entre  $10^7 - 10^{11} cm^{-2}$  [1,48], obtemos para  $R$  valores compreendidos entre  $10^{-4} - 10^{-6} cm$ . Na figura (3.2) apresentamos curvas obtidas da expressão (3.22). Assumimos um coeficiente de difusão constante  $D = 1.0 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$  (valor típico em soluções aquosas a temperatura ambiente [8,49]). A densidade de núcleos também será considerada constante e igual a  $N = 1.0 \times 10^7 cm^{-2}$ . Portanto, um incremento em  $RN^{1/2}$  significa uma variação no raio de reação,  $R$ . Na figura (3.2) observamos que um aumento na magnitude de  $R$  faz com que as curvas tendam assintoticamente para o resultado de SH (curva contínua).

De forma semelhante procedemos ao considerar o caso progressivo, isto é, operando sobre a equação (3.21) obtemos as correntes normalizadas

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = E \cdot \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D' t'}}\right]^2 \cdot \left[1 - \exp(-2\pi A' N_{\infty} D' t'^2)\right]^2, \quad (3.24)$$

onde  $A' = A t_{max}$  com os demais parâmetros obedecendo as definições já indicadas. A constante  $E$  resulta do processo de dupla normalização e possui a seguinte expressão:

$$E = \left\{ \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi \cdot D t_{max}}}\right] \cdot \left[1 - \exp(-2\pi A N_{\infty} D t_{max}^2)\right] \right\}^{-2}. \quad (3.25)$$

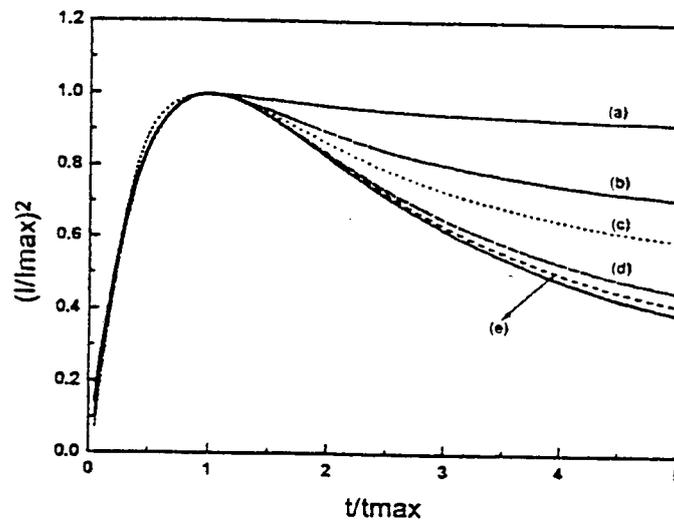


Figura (3.2): Densidade de corrente normalizada vs. tempo para transientes obtidos a partir da equação (3.20) variando-se a magnitude do produto  $RN^{1/2}$ . (a)  $RN^{1/2} = 0.1$ ; (b)  $RN^{1/2} = 0.5$ ; (c)  $RN^{1/2} = 1.0$ ; (d)  $RN^{1/2} = 4.0$ ; (e)  $RN^{1/2} = 10.0$ . A linha contínua representa o resultado de Sharifker-Hills. Extraído de [16]

As curvas geradas pela equação (3.24) estão traçadas na Figura (3.3) onde são comparadas ao resultado de Sharifker-Hills para um transiente progressivo. As curvas foram geradas fixando-se o valor do produto  $AN_{\infty}$  em  $50 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  [16] e  $D = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Como no caso da nucleação

instantânea, apresentado na figura (3.2), observa-se que as curvas evoluem em direção ao resultado de SH (linha contínua) com o aumento de  $R$ .

Para comparar os resultados teóricos com os dados experimentais apresentamos, na figura (3.4), alguns transientes de corrente representando nucleações instantâneas e progressivas. Os transientes instantâneos foram obtidos em uma solução contendo 104 mM de  $CoSO_4 + Na_2SO_4$  (500 mM) +  $H_3BO_3$  (500 mM) diluídos em 250 ml de água. Os transientes progressivos foram gerados utilizando-se uma solução eletrolítica composta por: 26 mM de  $CoSO_4 + Na_2SO_4$  (500 mM) +  $H_3BO_3$  (500 mM) diluídos em 250 ml de água. Como eletrodos de trabalho foram utilizadas lâminas de silício do tipo n. Detalhes do experimento encontram-se nas referencias [50, 51]. Nos gráficos experimentais as curvas diferem entre si em função do potencial estático aplicado.

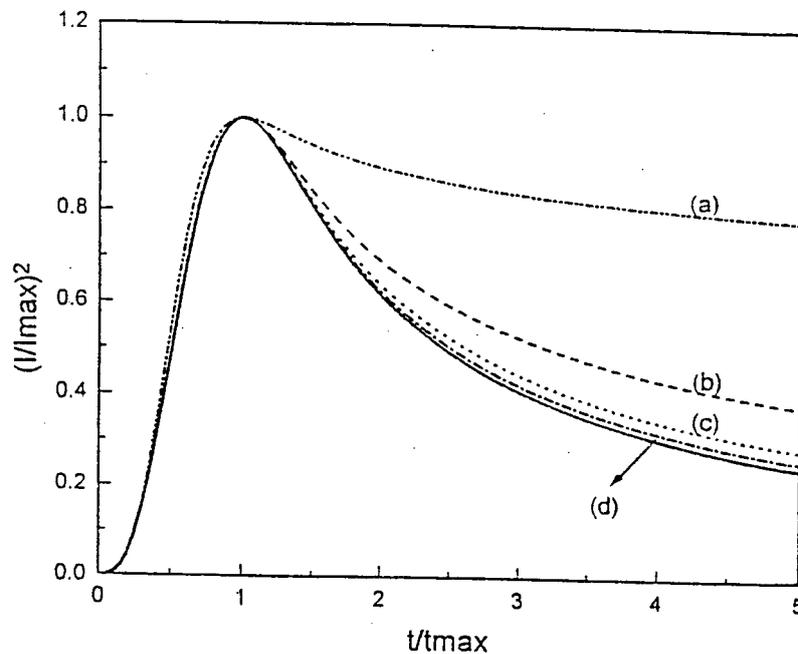


Figura (3.3): Curvas teóricas para  $(I/I_{max})^2$  vs  $t/t_{max}$  para valores constantes do produto  $A.N_{\infty} = 50 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $R$  assume os seguintes valores: (a)  $R = 3,16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ , (b)  $R = 3,16 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , (c)  $R = 1,16 \times 10^{-2} \text{ cm}$ , (d)  $R = 3,16 \times 10^{-2} \text{ cm}$ . Para  $R = 3,16 \times 10^{-1} \text{ cm}$  as curvas coincidem com a linha contínua, que representa o modelo de S-H. Extraído de [16].

Para uma melhor comparação entre resultados teóricos e experimentais apresentamos na figura (3.5) um gráfico representando transientes de corrente normalizadas em que uma curva experimental é

desenhada junto a duas curvas teóricas obtidas da equação (3.22). Os resultados também são comparados com a curva de SH (linha contínua).

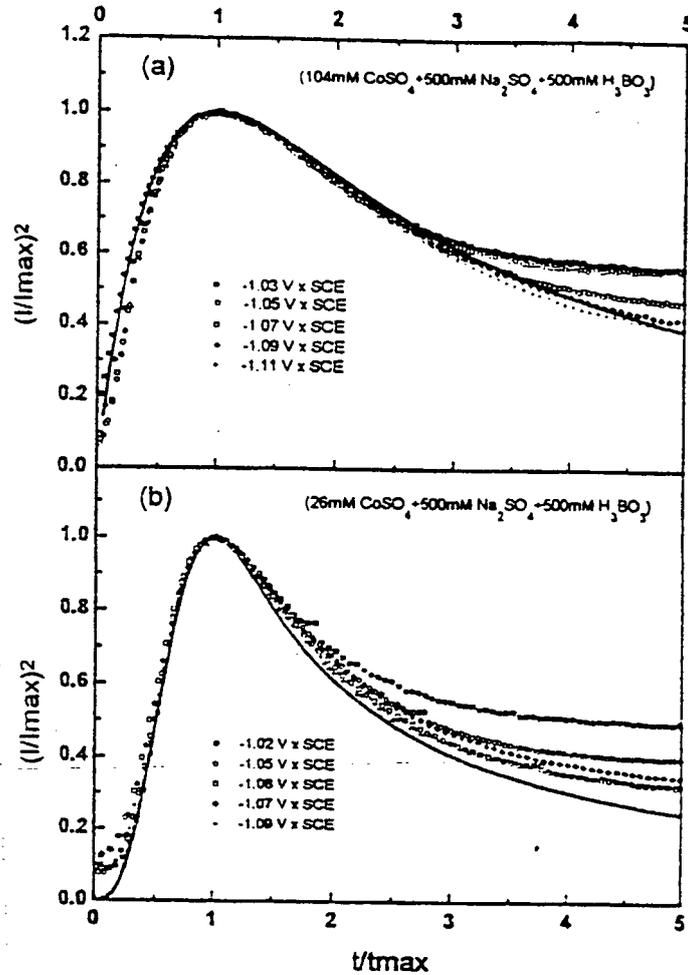


Figura (3.4): Transientes de corrente experimentais obtidos em função do potencial de deposição aplicado para uma solução contendo (a) 104 mM de  $CoSO_4 + Na_2SO_4$  (500 mM) +  $H_3BO_3$  (500 mM) diluídos em 250 ml de água e (b) 26 mM de  $CoSO_4 + Na_2SO_4$  (500 mM) +  $H_3BO_3$  (500 mM) diluídos em 250 ml de água. As curvas contínuas representam o resultado de S-H. Detalhes do experimento podem ser obtidos nas referências [50, 51].

Concluimos esta seção observando que: (i) diferentemente dos resultados de Sharifker-Hills as curvas, geradas pelo modelo que propusemos, variam de acordo com a magnitude atribuída ao raio de reação  $R$ ; (ii) os resultados sugerem que o raio de reação aumenta com o incremento do potencial aplicado durante a eletrodeposição; (iii) o aumento sistemático de  $R$  faz com que os transientes de corrente tendam aos resultados de SH. Estes, por sua vez, representam o protótipo das deposições

gerenciadas exclusivamente por difusão. Uma rápida conclusão deve assinalar que desenvolvemos expressões que descrevem transientes de corrente para nucleação instantânea e progressiva cuja forma inclui o modelo de SH como caso particular ( $R$  grande).

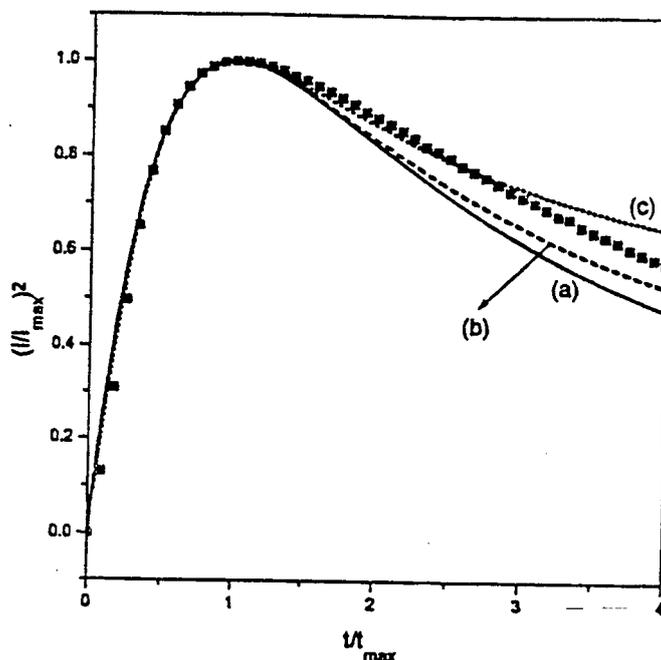


Figura (3.5): Densidade de corrente potenciostática normalizada vs. tempo obtido da teoria e de experimentos para o caso de nucleação instantânea. A linha contínua é o resultado de Sharifker-Hills. As curvas teóricas foram obtidas para  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $R.N^{1/2}=4.0$  (linha ..... ) e  $R.N^{1/2}=10.0$  (linha ----). A curva experimental (quadrados) foi obtida a um potencial de  $-0,42\text{V vs. SCE}$ . Detalhes adicionais podem ser obtidos da referência [5]. Extraído de [17].

### 3.2 – TRANSIENTES DE CORRENTE DURANTE UM PROCESSO COM COMPETIÇÃO ENTRE DIFUSÃO E REAÇÃO<sup>2</sup>.

Na seção precedente mostramos como é possível obter uma descrição do processo de deposição eletroquímica utilizando um modelo de dois estágios. Naquele caso, para gerar as equações

<sup>2</sup> Os resultados apresentados nesta seção foram publicados no *J. Electr. Soc.*, 147, 4562 (2000) (referência [17]).

(3.20) e (3.21) que descrevem os transientes de corrente, supusemos que todas as partículas que alcançam a superfície de reação penetram no interior da região II. Isto equivale a dizer que a taxa com que as partículas brownianas perdem a esfera de solvatação, ao cruzar o primeiro hemisfério de reação, é infinitamente elevada. Essa taxa de mudança no caráter químico das partículas, pode ser considerada como uma taxa de reação associada à transferência de íons para a região II. Desta forma a definição do problema pré-determina um processo controlado por difusão, pois fica explícito que a difusividade é a variável lenta e a taxa de reação a variável rápida. Se observarmos no entanto que muitos parâmetros de controle (sobrepotencial, a concentração de íons, a temperatura, a natureza dos componentes químicos da solução eletrolítica, etc), podem afetar a taxa de reação, então concluiremos que a manipulação de um ou vários dentre eles, pode transformar um processo controlado por difusão num processo controlado pela cinética de reação. Esta última situação acontece sempre que a taxa de reação torna-se a variável mais lenta no processo de eletrodeposição. O caso mais geral, entretanto, é aquele em que o comportamento do sistema fica determinado por uma competição entre os mecanismos, difusivo e químico [20]. Portanto, uma forma de implementar melhorias ao modelo proposto no início deste capítulo, é considerar a coexistência e competição desses dois regimes em um mesmo processo. Nesta seção mostraremos que é possível desenvolver esta proposição pela introdução de uma nova variável, a taxa de reação,  $K$ , que representa a rapidez com que se processa a transferência/reação de partículas solvatadas sobre a superfície do primeiro hemisfério de reação (veja figura (3.1)).

Para implementar este esquema consideraremos, como fizemos na seção anterior, que as partículas solvadas executam um movimento browniano livre na região I, obedecendo então à mesma equação de Fokker-Planck, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial t}(rp(r,t)) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rp(r,t)) . \quad (3.26)$$

A diferença é determinada pela consideração de que agora somente uma fração dos íons solvatados, que alcançam o primeiro hemisfério de reação, efetivam uma transformação ao ingressar na região II. Para reproduzir analiticamente este efeito, modificamos uma das condições de contorno que deve ser satisfeita pela equação (3.26);

$$Kp(R,t) = 2\pi R^2 D \frac{\partial p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad \text{para todo } t > 0. \quad (3.27a)$$

A outra condição de contorno e condição inicial permanecem iguais,

$$p(\infty, t) = 1 \quad \forall t \quad (3.27b)$$

e

$$p(r, 0) = 1 \quad \forall r \geq R. \quad (3.27c)$$

A condição (3.27a) expressa a possibilidade de uma partícula browniana não sofrer transformação ao alcançar o primeiro hemisfério de reação. Esta condição, equivale a estabelecer que somente uma fração das partículas brownianas ingressam como íons com condições de serem depositados sobre o eletrodo após alcançar a superfície do primeiro hemisfério. A condição (3.27b) define um processo de reação-difusão que altera a distribuição de equilíbrio dos íons somente em uma região finita, nas proximidades da superfície de reação. A grandes distâncias da superfície a distribuição de íons na solução mantém-se igual à do equilíbrio. Finalmente, a condição inicial (3.27c) garante que, em  $t = 0$ , a concentração de íons na solução é homogênea para  $r \geq R$ .

A solução da equação (3.26) que satisfaz as condições (3.27) é [17, 37, 43, 45, 52, 53]

$$p(r, t) = 1 - \frac{(R - \gamma)}{r} \left\{ \operatorname{erfc} \left[ \frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right] - \exp \left( \frac{Dt}{\gamma^2} + \frac{r - R}{\gamma} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{\sqrt{Dt}}{\gamma} + \frac{r - R}{\sqrt{4Dt}} \right] \right\}, \quad (3.28)$$

onde

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-z^2) dz, \quad (3.29)$$

e

$$\gamma = \left( \frac{K}{2\pi \cdot D \cdot R^2} + \frac{1}{R} \right)^{-1}. \quad (3.30)$$

Procedendo de forma similar a que utilizamos na seção (3.1) substituímos a expressão (3.28) na equação (3.16) para determinar o fluxo de íons através da superfície do primeiro hemisfério de reação, i.e.,

$$j_h(t) = c_0 K z F \left[ \frac{\gamma}{R} + \left( 1 - \frac{\gamma}{R} \right) \cdot \exp \left( \frac{Dt}{\gamma^2} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{\sqrt{Dt}}{\gamma} \right) \right]. \quad (3.31)$$

Esta expressão representa a densidade de corrente macroscópica originada em um único núcleo. Como sabemos, a corrente macroscópica é alcançada utilizando-se a relação (3.1) ( $j = N \cdot j_h \cdot P(r', t)$ ) em que  $P(r', t)$  relaciona-se ao fator de Avrami através da expressão (3.19). Portanto, introduzindo as expressões (3.19) e (3.31) em (3.1) obtemos a densidade de corrente,

$$I = c_o K_z F N_n b \left[ \frac{\gamma}{R} + \left( 1 - \frac{\gamma}{R} \right) \exp\left(\frac{Dt}{\gamma^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\gamma}\right) \right] [1 - \exp(-4\pi N D t)], \quad (3.32)$$

quando a nucleação for instantânea, e

$$I = c_o K_z F N_n b \left[ \frac{\gamma}{R} + \left( 1 - \frac{\gamma}{R} \right) \exp\left(\frac{Dt}{\gamma^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\gamma}\right) \right] [1 - \exp(-2\pi A D N_\infty t^2)], \quad (3.33)$$

quando a nucleação for progressiva.

Novamente, é necessário destacar que a presença de  $j_h(R,t)$  e  $P(r',t)$ , como fatores multiplicativos na equação (3.1), implica que a probabilidade de agregar um íon à superfície de um núcleo depende de dois eventos estatisticamente independentes. A probabilidade de encontrar um íon solvatado sobre a superfície do primeiro hemisfério de reação é, então, independente da probabilidade de encontrar um íon sobre o hemisfério dos depósitos. Esta hipótese nem sempre é correta, porque o fluxo de íons em direção a um núcleo é fortemente dependente da concentração iônica sobre o primeiro hemisfério de reação qualquer que seja a natureza de seus movimentos. De qualquer maneira nós a incorporamos ao modelo para torná-lo tratável. Para minimizar seus efeitos negativos tratamos com sistemas bastante diluídos; em que taxas de reação em um e outro hemisfério não estejam correlacionadas.

Antes de efetuar comparação entre resultados teóricos e experimentais façamos uma breve avaliação da solução obtida para  $p(r,t)$  (equação (3.28)) considerando dois valores limites para a taxa de reação  $K$ .

Quando  $K \rightarrow 0$  a cinética química é muito lenta e a difusão não interfere na taxa com que as reações acontecem. Isto significa que, cada vez que um evento reativo acontece, a distribuição original dos íons solvatados nas proximidades do primeiro hemisfério de reação será rapidamente restaurada. Quantitativamente,  $K \rightarrow 0$  é equivalente a  $\gamma \rightarrow R$  ou, observando-se a expressão (3.28), a  $p(r,t) \rightarrow 1$ . Assim, o fluxo de partículas através da região hemisférica de raio  $R$  é dado por  $j(R,t) = zFc_o K p(r,t)$  (veja a condição de contorno (3.27a)) assumindo um valor constante, uma vez que  $p(R,t) = p(R,0) = 1$ . Este caso concorda com uma cinética determinística manifestando um crescimento linear do depósito com o tempo.

Quando  $K \rightarrow \infty$ , a cinética de reação é muito mais rápida que a difusão. Neste caso  $\gamma \rightarrow 0$  e a equação (3.28) reduz-se a

$$p(r,t) = 1 - \frac{R}{r} + \frac{R}{r} \cdot \text{erf}\left(\frac{r-R}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (3.34)$$

que é exatamente a mesma expressão obtida na seção anterior (equação (3.15)) quando se supunha que todas as partículas brownianas reagiam e penetravam na região II ao alcançar a primeira superfície hemisférica. Em outras palavras, a expressão (3.28) representa a situação mais geral, a partir da qual pode-se obter as soluções para todas as condições que consideramos até o momento.

Nos resultados que seguem, mostraremos como mudam as curvas para os transientes de corrente instantâneo e progressivo se variarmos  $K$ . Lembremos que ao variar  $K$  estabelecemos um maior (quando  $K$  menor) ou menor (quando  $K$  maior) grau de controle reativo no processo. Efetuando a dupla normalização, conforme discutimos na seção anterior, obtemos

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = C' \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{D't}{\gamma^2}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{D't'}}{\gamma}\right) \right]^2 \left[ 1 - \exp(-4\pi N D't') \right]^2, \quad (3.35)$$

para nucleação instantânea onde  $D' = Dt_{max}$ ,  $t' = t/t_{max}$  e  $C'$  é uma constante determinada por:

$$C' = \left\{ \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{Dt_{max}}{\gamma^2}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt_{max}}}{\gamma}\right) \right] \cdot \left[ 1 - \exp(-4\pi N Dt_{max}) \right] \right\}^{-2}. \quad (3.36)$$

Para nucleação progressiva temos:

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = E' \cdot \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{D't'}{\gamma^2}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{D't'}}{\gamma}\right) \right]^2 \left[ 1 - \exp(-2\pi AN_{\infty} D't'^2) \right]^2, \quad (3.37)$$

onde  $E'$  é uma constante dada por:

$$E' = \left\{ \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{Dt_{max}}{\gamma^2}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt_{max}}}{\gamma}\right) \right] \cdot \left[ 1 - \exp(-2\pi AN_{\infty} Dt_{max}^2) \right] \right\}^{-2}. \quad (3.38)$$

Na figura (3.6) apresentamos diversas curvas obtidas da equação (3.35) quando variamos  $K$  mantendo fixos o coeficiente de difusão ( $D = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), o raio de reação ( $R = 3.16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ) e a densidade de núcleos ( $N = 1.0 \times 10^{+7} \text{ cm}^{-2}$ ). Não existe necessidade de variar o parâmetro  $K$  em mais de duas ordens de grandeza uma vez que o parâmetro  $\gamma$ , que define o domínio do regime reativo sobre o difusivo, está muito próximo do seu valor máximo ( $\gamma = R = 3.16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ) quando  $K < 0.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ . O máximo de  $\gamma$  corresponde a um processo controlado pela cinética química. Além disso existem algumas restrições matemáticas que nos impedem de obter resultados teóricos

tratáveis para valores muito grandes de  $K$ . Isto impede que passemos de um regime reativo para um difusivo operando unicamente sobre essa variável ( $K$ ) na equação (3.35). Não desenvolveremos aqui este assunto para evitar quebrar a continuidade na exposição. Mais detalhes podem ser apreciados no apêndice contido em [17]. Na figura (3.6) mostramos, junto com nossos resultados, uma curva do modelo de SH (linha contínua) e um transiente experimental (círculos pretos), obtidos durante a deposição de  $C_u$  sobre  $S_i$  quando se aplica um potencial de  $-0.44 V$  vs.  $SCE$ . As outras curvas teóricas permitem verificar qualitativamente como os resultados do modelo dependem de  $K$ ; um parâmetro que deve estar associado à diferença de potencial eletrostático estabelecido entre os eletrodos. Nessa figura a condição  $K \rightarrow 0$  (curva (a)) corresponde a um depósito que cresce linearmente com o tempo, verificando a expectativa antecipada pela discussão desenvolvida na página anterior.

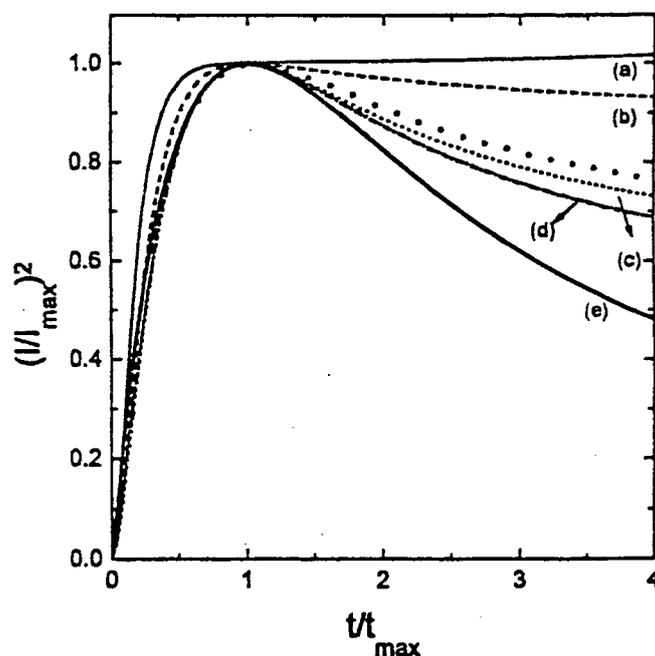


Figura (3.6): Curvas teóricas de  $(I/I_{max})^2$  vs  $t/t_{max}$  para  $D=1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $R=3.16 \times 10^{-4} \text{cm}$  e  $N=1 \times 10^7 \text{cm}^7$ .  $K$  assume os seguintes valores (a)  $0,5 \times 10^{-9} \text{cm}^4/\text{s}$ , (b)  $0,5 \times 10^{-8} \text{cm}^4/\text{s}$ , (c)  $0,5 \times 10^{-7} \text{cm}^4/\text{s}$  e (d)  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^4/\text{s}$ . A linha contínua (e) é o resultado de S-H para nucleação instantânea. Os círculos representam dados experimentais obtidos da deposição de  $Cu$  sobre  $Si$  a  $-0,44V$  vs  $SCE$  de um eletrólito contendo  $13\text{mM}$  de  $CuSO_4$  e  $500\text{mM}$   $Na_2SO_4$ ; extraído de [17]. Outros detalhes experimentais podem ser encontrados na referência [5].

Na figura (3.7) apresentamos uma família de curvas experimentais (representadas por símbolos) que são obtidas para uma situação operacional que obedece ao controle reativo em regime de nucleação progressiva. Nessa figura uma curva teórica, obtida da expressão (3.37) (curva (b)), é incluída para indicar a possibilidade do modelo reproduzir dados experimentais.

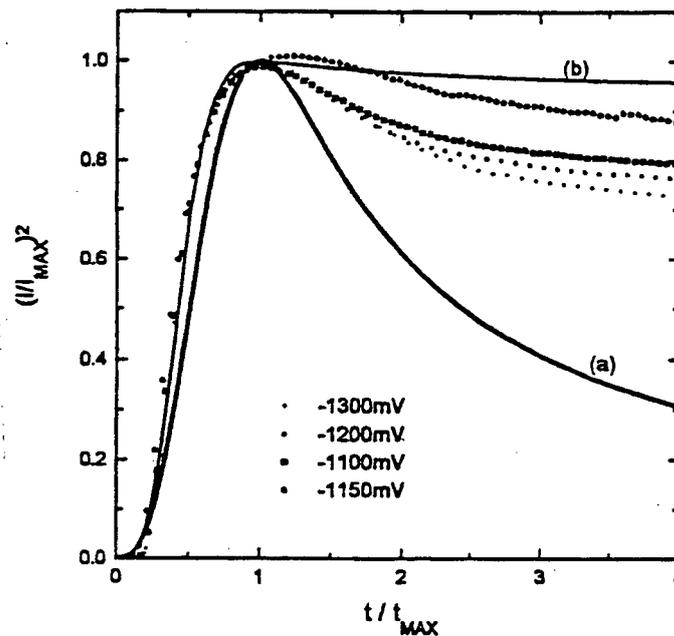


Figura (3.7): Transientes de corrente experimentais obtidos em função do potencial de deposição em solução contendo 1,0mM NiSO<sub>4</sub>, 1,0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A curva (a) é o resultado de S-H para nucleação progressiva. A curva (b) é resultado teórico obtido com a equação (3.37), para  $A.N_{\infty} = 50 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $K=0,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^4/\text{s}$  e D e R mantendo os mesmos valores explicitados na figura (3.6). Extraído de [17]. Detalhes experimentais adicionais podem ser obtidos na referência [5].

Um último ponto a ser considerado diz respeito à magnitude atribuída ao raio de reação  $R$ . Até agora não definimos um significado físico (para o raio de reação), que pudesse estar associado de forma inequívoca a uma evidência experimental. Sugerimos que  $R$  depende do potencial entre os eletrodos e lhe atribuímos a função de identificar a região do espaço onde a dinâmica seguida pelo íon muda de forma apreciável. Este assunto, embora importante, será protelado até o capítulo 6 desta

tese. Neste estágio, o valor correto para a magnitude deste parâmetro não é relevante. Veja que, se escolhermos  $R = 100 \text{ nm}$  (um valor compatível com a espessura da dupla camada elétrica) e  $D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $K = 2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  ou tomarmos  $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $K = 2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  obteremos a mesma curva (a) apresentada na figura (3.6). Isto quer dizer que, mesmo variando a magnitude do raio de reação em duas ordens de grandeza, mantemos condições de trabalhar com os valores realísticos atribuídos para os demais parâmetros.

Desde um ponto de vista qualitativo os resultados obtidos são muito satisfatórios. As curvas teóricas estão adequadamente ajustadas aos dados experimentais e o modelo revela uma plasticidade muito grande ao permitir variações na forma das soluções, em função da magnitude de  $R$  e  $K$ . Entretanto, quando se consideram regimes de deposição em que a contribuição da cinética química assume relevância, observa-se uma variação na posição das curvas de transiente de corrente no intervalo  $t/t_{max} = 0$  até  $t/t_{max} = 1$ . Efetivamente, observamos que nessa região as curvas teóricas sempre coincidem com os resultados de SH para deposição controlada por difusão (veja figuras (3.2)-(3.5)), independentemente de a nucleação ser progressiva ou instantânea. Entretanto quando o controle é reativo, as curvas experimentais neste intervalo de tempo indicam que a corrente transiente se localiza entre as curvas de SH, como pode ser observado nas figuras (3.7) e (2.12). Os resultados teóricos, mostrados na figura (3.6), embora apresentem variações nesse intervalo de tempo normalizado acomodam-se em torno ao resultado de S-H, parecendo situar-se nas posições indicadas pelos dados experimentais. A questão que trataremos de responder na próxima seção será então: - Quais as modificações a serem introduzidas para descrever os desvios das curvas nessa região ( $0 \leq t/t_{max} \leq 1$ ) quando analisamos deposição sob controle da cinética química?

### 3. 3 – TRANSIENTES DE CORRENTE PARA A NUCLEAÇÃO MISTA<sup>3</sup>.

Continuamos desenvolvendo o modelo, representado de forma esquemática na figura (3.1) e, definido pelas quatro suposições listadas à página 34. Na seção (3.1) assumimos uma taxa infinitamente alta para a ‘transformação’ dos íons sobre o primeiro hemisfério de reação, tal que a

---

<sup>3</sup> Os resultados apresentados nesta seção constam de um artigo submetido a publicação no *J. of Electrochemical Society*, referência [39].

dinâmica resultante fosse controlada pela difusão. Nesse caso os resultados obtidos por SH surgiam como um caso particular das expressões derivadas. Um fato natural, uma vez que o modelo de SH representa o caso limite de um processo controlado pela difusão. Naquela seção, verificamos também que, sob controle difusivo, os regimes de nucleação instantânea e progressivo são claramente identificados e relacionados ao fator de Avrami através da probabilidade definida pela equação (3.17). Na seção (3.2), modificamos as condições de contorno sobre o primeiro hemisfério de reação, de forma a considerar processos de nucleação controlados pelas reações interfaciais. Neste caso mostramos que as curvas de SH nunca se ajustam às obtidas no laboratório, quando o aparato experimental projeta o desenvolvimento de transientes de corrente controlados por reações interfaciais. Efetivamente, nesses casos, as reações químicas possuem uma cinética mais lenta que a difusiva e os transientes de corrente são tão delicadamente afetados pelo processo de ativação dos núcleos que dificilmente a nucleação pode ser considerada simplesmente como progressiva ou instantânea.

Antes de prosseguir desejamos enfatizar nossa intenção de provar que, durante os processos de deposição controlada pela reação, a ativação dos núcleos não é descrita por um comportamento instantâneo ou progressivo unicamente. O comportamento interfacial é tal que mistura os dois tipos de evolução para o número de núcleos ativos durante o regime transiente. Para demonstrar este fato vamos derivar uma nova expressão para a probabilidade  $P(r',t)$  que aparece na equação (3.1). Isto nos levará a concluir que a equação (3.17) deixa de ser válida quando o crescimento obedece um controle regulado pela cinética das reações interfaciais.

Vamos admitir que a contribuição da região I é obtida a partir da equação (3.26) submetida às condições (3.27); tal que o fluxo de íons através da superfície do primeiro hemisfério de reação,  $j_h$ , seja determinado pela expressão (3.31). Dessa forma, resta-nos derivar a expressão para  $P(r',t)$ , que faremos a seguir.

Como consideramos processos regulados pela reação, o transporte difusivo é tão intenso que, cada vez que uma reação de redução acontece num ponto, a concentração na vizinhança desse ponto é imediatamente restaurada. Por outro lado, independente da dinâmica seguida pelos íons no interior da região II, a cinética de reação sobre a superfície do eletrodo/depósito assume o controle do processo e uma equação de balanço químico pode ser utilizada para descrever essa reação. Consideremos então, um volume definido pela superfície que envolve todos os primeiros hemisférios de reação gerados em  $t = 0$  (veja curva  $e$  na figura (3.8)). Esse volume  $V$  sempre conterá a fonte das

cargas que são os núcleos sobre a superfície.  $V$  não necessita ter sua magnitude precisamente definida, desde que seja suficientemente grande para conter muitos núcleos, espaçados entre si, de tal maneira que novos núcleos possam ser ativados durante a evolução do tempo. Podemos observar que uma parcela das partículas contidas nesse volume estão localizadas fora dos hemisférios definidos pelos raios de reação. Elas estão na região  $g$  assinalada na figura (3.8). Essas são as partículas que podem migrar para dentro dos hemisférios previamente formados ou, para dentro daqueles que serão formados, num breve intervalo de tempo a partir de  $t=0$ .

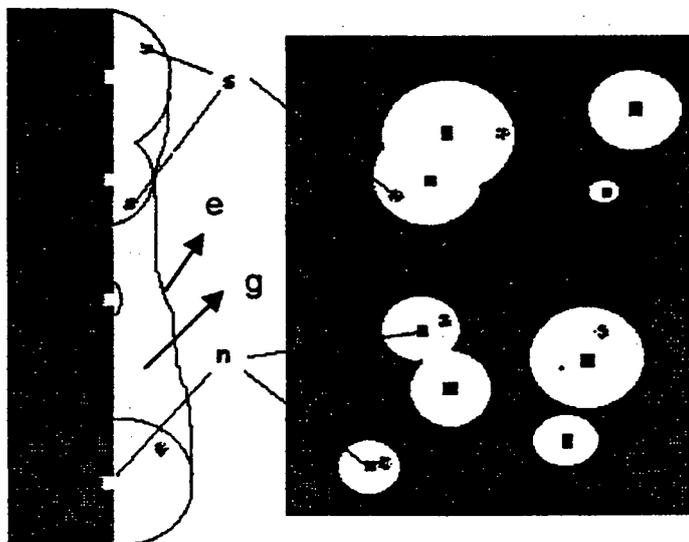


Figura (3.8): Esquema que mostra o volume  $V$  definido de tal maneira que envolva um conjunto grande de núcleos e de primeiros hemisférios de reação.  $N$  são os núcleos,  $s$  o local onde ocorre uma redução em um instante qualquer. Extraído de [39]

Para calcular  $P(r',t)$  vamos nos concentrar no volume  $V$ , do qual serão extraídos  $N_B$  íons através das reações de redução que acontecerão durante o regime transiente. Se houver  $N_T$

partículas dentro do volume característico em  $t = 0$ , então a probabilidade de que um dos íons seja reduzido na superfície no intervalo de tempo em que consideramos a reação de  $N_B$  deles, será:

$$P(r', t) \cong \frac{N_B}{N_T}. \quad (3.39)$$

Como  $N_B$  é uma função do tempo necessitamos alguns cuidados para derivar uma expressão para a equação (3.39). Efetivamente estamos chamando  $N_B$  o número de partículas reduzidas na superfície; no entanto existem outras partículas participando da constituição da solução eletrolítica. Entre elas, aquelas que chamaremos de tipo  $A$ . Uma partícula do tipo  $A$  representa a espécie iônica que, ao reagir com o eletrodo, se transforma em partícula do tipo  $B$ . Assim, dentro do volume  $V$ , o número total de partículas é dado pela soma

$$N_T = N_A + N_B + N_C + N_D \dots, \quad (3.40)$$

onde,  $N_A$  é o número de partículas do tipo  $A$ ,  $N_B$  o número de partículas do tipo  $B$ ,  $N_C$  o número de partículas do tipo  $C$ , etc. Para trabalharmos com concentrações dividimos (3.40) por  $V$ ,

$$\frac{N_T}{V} = a + b + \left( \frac{N_C}{V} + \frac{N_D}{V} + \dots \right), \quad (3.41)$$

tal que,  $a$  e  $b$  são o número de partículas por unidade de volume, do tipo  $A$  e  $B$  respectivamente.

Em nosso modelo, cada vez que uma partícula  $A$  (o íon despido de suas moléculas de hidratação) chega a um núcleo, ela reage, recebendo elétrons do substrato e se transformando numa partícula  $B$ . Se supusermos que um núcleo ativo é sempre uma fonte de cargas, a reação catalítica pode ser representada por,



onde  $n$  é o número de núcleos por unidade de volume,  $k$  é a taxa com que ocorre a reação (3.42) e  $ze^-$  a carga transferida à partícula  $A$  para formar uma partícula  $B$ . Em realidade, quando uma partícula  $A$  reage sobre o substrato para produzir uma partícula  $B$ , a primeira é subtraída do volume da solução enquanto a outra é adicionada ao substrato. Assim existe uma conservação no número de partículas  $N_T$ . Para mantermos fixa a concentração do número de partículas nas vizinhança do eletrodo, imaginamos que a alta difusividade (uma de nossas premissas) homogeneiza o meio em um intervalo de tempo muito curto comparado com o intervalo de tempo médio entre duas reações sucessivas. Quando as partículas  $A$  reagem seu número diminui no interior de um dos muitos hemisférios definindo a região II. Outras partículas ingressam no volume desse hemisfério,

proveniente de região pertencente ao volume  $V$  (basicamente da região indicada por  $g$  na figura (3.8)) ou vindo de fora desse volume. Para considerar constante o número  $N_T$  e assim dar tratabilidade ao nosso problema, vamos considerar os instantes iniciais do regime transiente supondo que, no que concerne à ativação dos núcleos, o que acontece nesse intervalo de tempo é válido para todo instante. Assim, vamos tratar como irrelevante o número de partículas provenientes de região externa àquela definida pelo volume  $V$ . Isto significa assumir a relação (3.40) como adequada à descrição da reação química que se processa a uma taxa  $k$ . Podemos então escrever

$$\frac{db}{dt} = kna, \quad (3.43)$$

onde  $dt$  significa um intervalo de tempo infinitesimal. A equação (3.43) pode ser rearranjada utilizando-se a relação (3.41) de forma a gerar uma equação para  $b$ ;

$$\frac{db}{\Omega \left(1 - \frac{b}{\Omega}\right)} = kn \cdot dt. \quad (3.44)$$

$\Omega$  é o termo constante,

$$\Omega = \frac{N_T}{V} - \left( \frac{N_C}{V} + \frac{N_D}{V} + \dots \right).$$

Neste momento devemos introduzir uma hipótese a respeito do processo de ativação de núcleos, que define a magnitude de  $n$  (número de núcleos) em função do tempo. No caso mais simples podemos imaginar que  $n = n_0$ . Isto é, a densidade de núcleos é constante e definida em  $t = 0$ , quando o potencial eletrostático é estabelecido. A ativação dos núcleos é instantânea. Uma situação mais geral é representada por uma densidade de núcleos que cresce linearmente com o tempo, uma nucleação progressiva. Utilizamos então uma fórmula que mistura os dois tipos de nucleação, isto é:

$$n(t) = n_0 + \alpha t, \quad (3.45)$$

onde  $\alpha$  é a taxa de ativação ou a taxa com que surgem novos núcleos ativos durante o processo transiente. Introduzindo a relação (3.45) na equação (3.44) e realizando uma simples integração obtém-se:

$$b = \frac{N_B}{V} = \frac{N_T}{V} \left[ 1 - \left( \frac{N_C}{N_T} + \frac{N_D}{N_T} + \dots \right) \right] \cdot \left[ 1 - \exp \left( - \left[ n_0 kt + \frac{\alpha}{2} kt^2 \right] \right) \right]. \quad (3.46)$$

Se multiplicarmos a equação (3.46) por  $\frac{V}{N_T}$  obteremos a expressão que desejávamos para a equação (3.39), i.e.,

$$P(r',t) = C_1 \left[ 1 - \exp\left(-\left[n_o k t + \frac{\alpha}{2} k t^2\right]\right) \right]. \quad (3.47)$$

A equação (3.47) fornece a probabilidade de que um íon  $A$ , que se encontra dentro do volume  $V$ , alcance a superfície e desenvolva uma reação. Este resultado, junto com a equação (3.31) pode ser introduzido na equação (3.1) para definir a densidade de corrente;

$$I = NC_2' \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{Dt}{\gamma^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\gamma}\right) \right] \cdot \left(1 - \exp\left(-\left[n_o k t + \frac{\alpha}{2} k t^2\right]\right)\right), \quad (3.48)$$

completando nossa derivação.

Antes de prosseguir queremos enfatizar a diferença entre as taxas de reação  $K$  e  $k$  que aparecem nas equações (3.30) e (3.48), respectivamente. Se olharmos para as equações (3.27a) e (3.43) veremos que  $K$  refere-se a taxa com que os íons solvatados perdem sua camada hidratada sobre o primeiro hemisfério de reação enquanto  $k$  é a taxa de reação que quantifica a velocidade com que os "íons despídos" são reduzidos sobre a superfície do eletrodo. Ambas são taxas de reação, mas descrevem reações diferentes em posições diferenciadas no espaço. Além disso, são introduzidas de forma completamente diferente.  $K$  ingressa na derivação através de uma condição de contorno (equação (3.27a)), enquanto  $k$  é introduzido na descrição através de uma equação de cinética química (equação (3.43)). Portanto,  $k$  é utilizada para quantificar a frequência com que elétrons são transferidos na redução dos íons sobre o hemisfério de depósitos.

Outro ponto a esclarecer refere-se à forma de operação dos núcleos, após um depósito apreciável ter se desenvolvido sobre eles. Na realidade, neste modelo um núcleo é sempre a fonte das cargas utilizadas no processo de oxi-redução. Portanto, quando existe um depósito sobre ele, as cargas precisam ser transferidas a um ponto sobre a superfície do segundo hemisfério de reação, visto que é sobre ele que estarão os íons a serem reduzidos. A transferência de cargas dependerá das propriedades elétricas do depósito. Se este for um metal, todos os pontos sobre sua superfície são equivalentes e, as cargas podem ser transferidas para qualquer um deles. Nesse caso não existirá diferença alguma entre a reação sobre o núcleo propriamente dito, e qualquer ponto da superfície que esteja recebendo a carga necessária para uma redução. Em um depósito metálico o tempo gasto para transferir a carga, desde o núcleo até um ponto qualquer sobre a superfície do depósito, é irrelevante

comparado aos tempos característicos de reação. Para representar esta idéia, a figura (3.8) mostra um esboço de alguns depósitos em uma célula eletroquímica. Estamos supondo que existe somente um ponto eletroativo sobre a superfície de depósitos, ligada a um núcleo, em cada reação. Os pontos, marcados por um "S" na figura, representam o lugar onde a redução está acontecendo em um dado instante.

Uma vez mais, para facilitar as comparações entre os resultados teóricos e experimentais realizamos a dupla normalização. A corrente é normalizada por seu valor máximo,  $I(t_{\max}) = I_{\max}$  enquanto o tempo é normalizado por  $t_{\max}$ . Com este procedimento, a partir da equação (3.48), obtém-se a fórmula

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = C' \left[ \frac{\gamma}{R} + \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \exp\left(\frac{D' t'}{\gamma^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{D' t'}}{\gamma}\right) \right]^2 \left(1 - \exp\left(-\left[n_o k t' + \frac{\alpha}{2} k t'^2\right]\right)\right)^2, \quad (3.49)$$

onde  $C'$  é uma constante obtida fazendo-se  $t = t_{\max}$  na equação (3.48). Como já indicamos neste capítulo  $t' = t/t_{\max}$  e  $D' = D t_{\max}$ .

Para traçar as curvas (a), (b) e (c) da figura (3.9), fixamos o valor do coeficiente de difusão adotando o valor  $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , correspondente à constante de difusão da água [8, 49]. De forma similar procedemos com a definição de  $n_o$ , cujo valor concorda com aqueles atribuídos pelos experimentalistas [1, 48] ao descrever realizações com eletrodos de silício.  $R$  é o parâmetro que introduzimos neste trabalho, o raio de reação, cuja magnitude e significado ainda não estão claramente definidos. Dessa forma seus valores, nestes ensaios, são adotados de forma arbitrária.

A exigência que nos impusemos, considerar um processo controlado pelas relações interfaciais, requer que as magnitudes de  $K$  e  $k$  sejam tais que a cinética de reação seja mais lenta que a cinética difusiva. Como um critério para a definição de  $K$ , vamos considerar a equação (3.3). Discutimos na página 48, que  $K \rightarrow 0$  é equivalente a  $\gamma \rightarrow R$  pois:

$$\gamma = \frac{1}{\frac{K}{2\pi \cdot D \cdot R^2} - \frac{1}{R}} = \frac{R}{\frac{K}{2\pi \cdot D \cdot R} - 1}$$

Assim, podemos examinar a razão,  $\frac{K}{2\pi DR}$  para a definir a magnitude de  $K$ . Esta razão compara a frequência do processo reativo com uma frequência associada a difusão. Como critério para garantir

as condições que nos propusemos examinar, proibimos que essa razão seja muito superior a unidade, pois só assim teremos nucleação mista. De outra forma a difusão será o processo mais lento mesmo que o valor atribuído a  $k$  garanta o controle por relações interfaciais. Quando  $\frac{K}{2\pi D R} \ll 1$  o processo é controlado por reação (veja curva (a) na figura (3.9)). Quando esta razão é maior que a unidade (como nas curvas (b) e (c) da figura (3.9)), verificamos a tendência das curvas em aproximar-se ao resultado de SH. Tal tendência sempre indica um aumento na contribuição da difusão para a caracterização do processo. Os valores definidos para  $k$  e  $\alpha$  são seleccionados de forma a que os dois fatores, que participam da definição do argumento da exponencial, que aparece mais a esquerda na equação (3.49), permaneçam comparáveis em magnitude. Estes cuidados garantem que as ativações instantâneas e progressivas sejam igualmente importantes neste caso. O parâmetro  $\alpha$ , no entanto, é deixado livre para ajustes com a situação experimental, mas taxas de reação  $K$  e  $k$  tem valores (veja tabela (3.1)) compatíveis com aqueles encontrados em livros texto de Química [54].

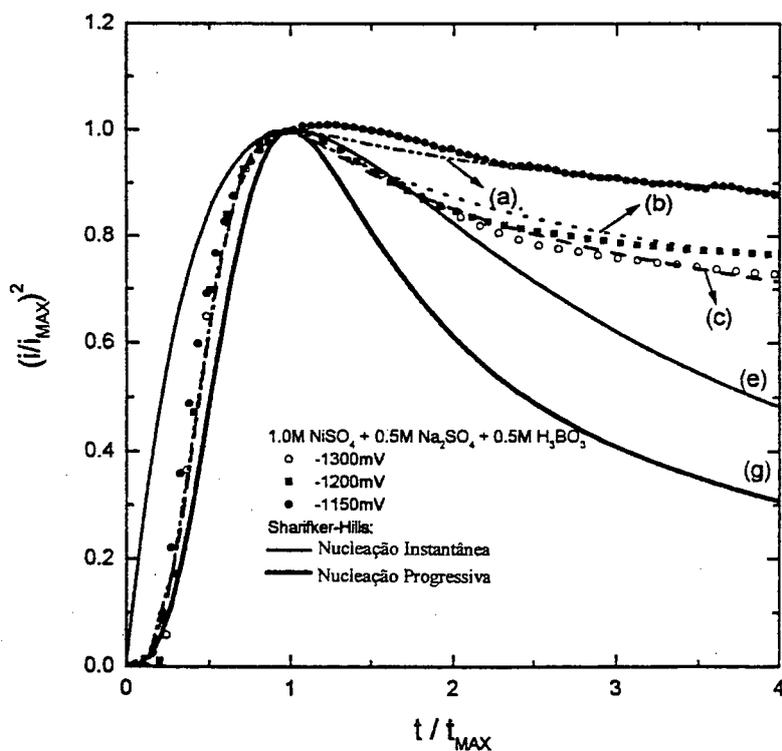


Figura (3.9): Transientes teóricos e experimentais. As curvas teóricas foram obtidas fazendo-se  $R=3,16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $n_0=0,25 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Os valores dos parâmetros  $K$ ,  $k$  e  $\alpha$  estão dados na tabela (3.1). Extraído de [39]

Function	(a)	(b)	(c)
K (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	8.5x10 <sup>-9</sup>	2.28x10 <sup>-8</sup>	3.17x10 <sup>-8</sup>
k (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	1.17x10 <sup>-4</sup>	1.01x10 <sup>-4</sup>	1.43x10 <sup>-4</sup>
2α (s <sup>-2</sup> )	2.05x10 <sup>10</sup>	1.46x10 <sup>10</sup>	2.03x10 <sup>10</sup>

Tabela (3.1): Dados dos parâmetros usados na figura (3.9). Extraído de [39].

É importante observar que, mais que um bom ajuste, estamos procurando identificar um comportamento que torne evidente que as curvas de corrente são definidas por contribuições instantânea ( $n_0 \neq 0$ ) e também progressiva ( $\alpha \neq 0$ ), o que chamamos de nucleação mista.

Na figura (3.9) mostramos três curvas obtidas da equação (3.49). Elas são desenhadas junto com três outras curvas identificadas por símbolos e obtidas em realizações experimentais. Na figura, aparecem ainda as curvas de Sharifker-Hills. As curvas experimentais são as mesmas mostradas à figura (3.7), no entanto existe uma diferença básica no que se refere aos resultados teóricos. Agora estamos utilizando a expressão (3.47) para representar as reações sobre a superfície do eletrodo, enquanto na seção (3.2) (que contém a figura (3.7)) os resultados teóricos eram obtidos utilizando-se a equação (3.17). Talvez a principal diferença entre os dois tratamentos seja o comportamento das

curvas teóricas entre  $\frac{t}{t_{max}} = 0$  e  $\frac{t}{t_{max}} = 1$ . Com a correção que introduzimos nesta seção, as curvas

teóricas passam a apresentar um bom ajuste aos dados experimentais no intervalo que assinalamos. Podemos racionalizar que as deposições, ocorrendo sob controle reativo, exigem uma caracterização mais sutil do mecanismo de ativação. Nesses casos as reações se processam de forma tão lenta, com relação ao transporte de massa, que variações mínimas na cinética química provocam mudanças consideráveis sobre os transientes de corrente. Efetivamente as soluções da equação (3.43) são muito sensíveis à forma como os núcleos são ativados. Nesses casos a situação físico-química determina que ambos os regimes (instantâneo e progressivo) contribuam simultânea e equivalentemente para a ativação. Por outro lado, quando o transporte de massa regula a dinâmica, e as relações interfaciais não são importantes, o processo pode ser unicamente instantâneo ou progressivo dependendo da magnitude relativa de  $n_0 k$  e  $\frac{\alpha}{2} k$ .

Como uma última observação queremos registrar que a equação (3.47) comporta-se como um “fator de Avrami generalizado”, onde um termo linear e um termo quadrático em  $t$ , aparecem simultaneamente na definição da densidade de probabilidade.

### 3.4 – ABSORÇÃO DE ELETRÓLITOS POR MEMBRANAS BIOLÓGICAS<sup>4</sup>

O desenvolvimento do modelo de dois estágios, na forma em que o estamos operacionalizando, isto é, sem considerar explicitamente a dinâmica na região II, tem-se mostrado muito adequado na descrição das diversas situações identificadas em laboratório. Apesar deste sucesso, temos evitado discutir uma questão delicada para o modelo: - Qual a magnitude do raio de reação  $R$ ?, e: - Como ele está associado aos parâmetros experimentais?

Nesta seção esclareceremos esta questão um pouco mais. Veremos que uma escolha adequada para a dinâmica dos íons na região I pode tornar sem sentido estes questionamentos. Isto se torna possível pelo fato de podermos gerar equações, para os transientes de corrente normalizados, que não são funções explícitas de  $R$ . Este é um resultado interessante pois elimina a desvantagem inerente ao modelo (inclusão de parâmetro arbitrário) conforme discutimos na página 34. Portanto, para mostrar esta possibilidade e também para indicar a existência de outras situações, nas quais podemos desenvolver um modelo de dois estágios, vamos considerar o fluxo de íons através da superfície de uma membrana biológica.

Qualquer sistema vivo necessita manter uma interação com seu meio ambiente. Essa interação pode referir-se a uma relação entre o organismo como um todo e o mundo externo ou, a alguma espécie de conexão entre seus subsistemas. De qualquer maneira, para garantir sobrevivência, otimizando chances, alguns mecanismos regulatórios de fluxos assumem importância fundamental. Uma breve inspeção a um sistema biológico complexo, deixa evidente que o funcionamento de órgãos especializados está conectado à existência de muitos fluxos. Estes, respondem pela seleção de compósitos que fluem através das diferentes partes do sistema. Um dos exemplos é o fluxo de sódio e potássio durante a atividade neuronal [56]. Neste caso, a absorção

---

<sup>4</sup> Os resultados apresentados nesta seção fazem parte de um artigo submetido a publicação no *Biophysical Journal*, referência [55].

seletiva de íons é ilustrada através das medidas de corrente efetuadas em neurônios talamocorticais sob controle de tensão [57-61]. Situações como esta têm sido analisadas utilizando-se como suporte teórico o modelo de Hodgkin-Huxley (HH) [62] que descreve os transientes de corrente para essas configurações experimentais. Não obstante sua importância, o modelo HH só é resolvido por meio de procedimentos numéricos, não oferecendo expressões analíticas que descrevam as densidades de corrente obtidas em experimentos com controle potencioestático de membrana. Falha também ao tentar relacionar suas previsões com uma dinâmica simples e inteligível, que relacione os fenômenos de transporte que ocorrem na solução fisiológica e as reações catalíticas heterogêneas que aí se desenvolvem. Na realidade esse modelo enfatiza o papel desempenhado pelas propriedades elétricas do meio. Os processos difusivos e reativos assumem caráter secundário neste modelo.

Em organismos vivos as soluções fisiológicas são constituídas por elementos altamente reativos e/ou por radicais orgânicos. Esses desenvolvem movimentos que podem ser afetados por campos elétricos, por gradientes de concentração e por gradiente de potencial químico. Portanto, qualquer descrição realística do transporte de matéria no interior de cavidades biológicas, deve representar um sistema complexo que resulte da competição de um grande número de mecanismos e processos.

Utilizaremos nosso modelo para reproduzir os sinais de densidade de corrente, medidos em experimentos utilizando fibras neuronais, sob controle de potencial de membrana. Claro está que o modelo é uma simplificação e uma idealização. Através dele reconhecemos a teoria celular, mas a idealizamos num espaço contínuo, onde alguns pontos estão associados a células particulares. A matéria dentro do organismo também é suposta ser continuamente distribuída dentro da região de interesse. O sistema é visualizado como uma célula eletroquímica ocupada por uma solução composta por muitas substâncias químicas diluídas em água. Entre os compósitos uma espécie em particular é investigada e seu movimento e absorção, em canais específicos, sobre a membrana celular são descritos.

Organismos biológicos são protótipos de sistemas termodinâmicos fora do equilíbrio e a existência de processos dependentes do tempo em um meio heterogêneo é uma de suas principais características. No entanto, sistemas biológicos são muito bem regulados em cada uma de suas partes. De tal forma que mudanças agudas, que ocorrem em curtos intervalos de tempo, são freqüentemente uma evidência de patologia ou desenvolvimento de um processo de risco a sua integridade. Portanto, para considerar uma situação salutar, vamos supor que nosso sistema é muito pequeno se comparado

ao organismo como um todo. Assim os gradientes no seu interior serão considerados muito discretos em distâncias menores que  $900 \mu m$  (distância equivalente a umas 30 células). Isto significa que consideraremos um meio no qual um grande número de partículas estão diluídas em uma solução fisiológica basicamente constituída por moléculas de água. O conjunto de partículas possui diferentes espécies, tendo diferentes massas, diferente constituição química e diferentes estados iônicos. Entre a miríade de espécies centralizamos nossa atenção em um tipo particular, considerado como um íon hidratado possuindo distribuição homogênea no volume do sistema. Esse íon, encapsulado por moléculas de água, devido à atração polar, move-se no meio eletrolítico realizando uma difusão com movimento convectivo. O meio quase homogêneo, sofre uma quebra de simetria no instante  $t = 0$ , quando uma diferença de potencial elétrico é estabelecida. A natureza do mecanismo que dispara este potencial, ou as condições necessárias para manter sua influência, é irrelevante para a teoria neste momento. Nosso interesse reside no fato de que, quando a simetria é quebrada, uma superfície biológica é precisamente definida. Sobre essa superfície concentramos nossa atenção, pois justamente aí ocorrerá a absorção seletiva dos íons. Podemos considerar uma única célula, isto realmente não é importante. Entretanto, para obter sinais macroscópicos, parece natural considerar um conjunto de células, constitutivas da superfície a que nos referimos. Olhamos então para um plano de células que funciona como um eletrodo em uma célula eletroquímica. Para identificar a situação com o esquema que temos considerado, supomos que sobre o eletrodo (o plano de células) existem muitos pontos eletroativos que chamamos de núcleos (para recairmos na nomenclatura utilizada ao longo do capítulo). Na figura (3.10) mostramos uma representação esquemática dessa concepção onde a seção de um plano de células é visualizada em dois instantes sucessivos no tempo. Nessa figura as duas camadas mais externas do plano de células são mostradas. Aquela mais à direita é a camada mais externa e sobre ela se encontram os núcleos/canais através dos quais os íons serão absorvidos.

Se focalizarmos uma pequena porção sobre esse plano mais externo poderemos desenhar a região que viemos utilizando, conforme esquematizado na figura (3.1), só que agora sem o hemisfério de depósitos pois os íons, neste caso, são absorvidos. Estabelecida a similaridade podemos proceder como anteriormente, obtendo as densidades de corrente através da expressão,

$$I = N \cdot P(r', t) \cdot j_h(R, t), \quad (3.50)$$

correspondente à equação (3.1) (renumerada). A densidade de probabilidade  $P(r', t)$  é dada pela mesma expressão derivada na seção anterior, i. e:

$$P(r',t) = C_1 \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\left[n_0 kt + \frac{\alpha}{2} kt^2\right]\right) \right], \quad (3.51)$$

onde,  $C_1$  é um fator constante, adimensional,  $k$  é a taxa com que os íons são neutralizados sobre a superfície eletrificada das células,  $n_0$  é o número de núcleos ativados em  $t = 0$  e  $\alpha$  é a taxa com que novos núcleos são ativados ao longo do tempo. Esta expressão, como das vezes anteriores, substitui a descrição dinâmica dentro da região II especificada na figura (3.1).

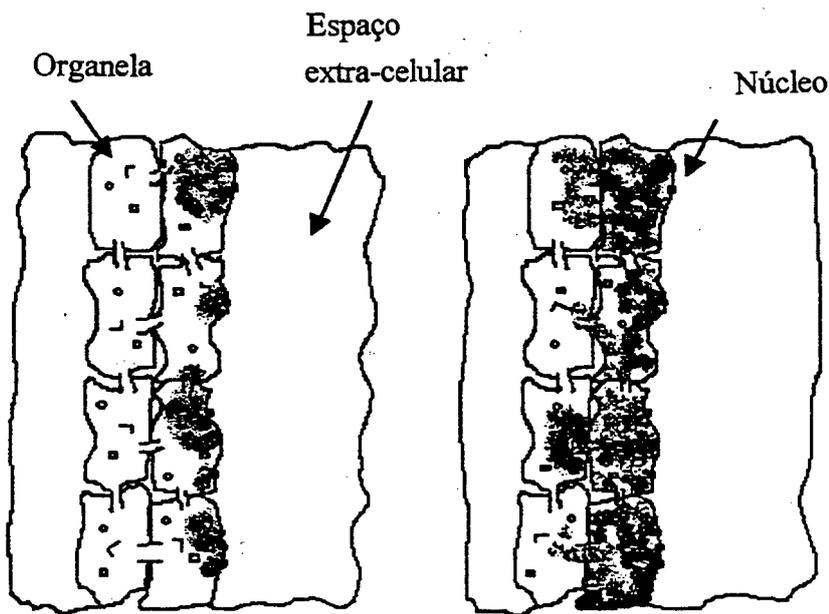


Figura (3.10): Desenho esquemático que mostra a semelhança das células e seus canais com o modelo que estamos estudando. Mostra-se o fluxo de substâncias vindas da direita e penetrando em direção à esquerda. Extraído de [55].

Assim, necessitamos determinar uma expressão para  $j_h(R,t)$  i.e, o fluxo de íons através da superfície do primeiro hemisfério de reação. Vamos supor, neste caso, que o movimento dos íons na região I é representado por uma lei de transporte com uma contribuição convectiva, ou seja:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C + \phi. \quad (3.52)$$

Nesta equação,  $C$  significa concentração local,  $t$  o tempo,  $D$  o coeficiente de difusão das espécies e  $\vec{V}$  a velocidade do eletrólito relativa a algum sistema de coordenadas. O símbolo  $\phi$  representa variações na concentração, causadas por reações químicas no volume da solução fisiológica. Para resolver a equação (3.52), considerando reações sobre a superfície, escolhemos trabalhar com

coordenadas esféricas, cuja origem se encontra sobre um núcleo. Assim a equação (3.52) pode ser reescrita como,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) - v(r, \theta, \varphi) \frac{\partial C}{\partial r} + \phi, \quad (3.53)$$

onde  $r$  é a coordenada radial,  $v$  é a velocidade e  $\theta, \varphi$  são as coordenadas angulares. Como a solução desta equação, em sua forma mais geral, é impossível de ser obtida de maneira analítica, precisamos efetuar algumas simplificações. Primeiramente desconsideramos  $\phi$ , o que é equivalente a supor a não existência de fontes ou sumidouros de reagentes que possam interferir sobre a concentração local. Segundo, desconsideraremos qualquer dependência angular tanto na concentração como na velocidade do eletrólito. Dessa maneira a equação (3.53) reduz-se a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[ \frac{2D}{r} - v(r, t) \right] \frac{\partial C}{\partial r} + D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}. \quad (3.54)$$

Antes de continuar efetuemos uma última simplificação, consideremos o caso particular:

$$\frac{2.D}{r} - v(r) = a, \quad (3.55)$$

onde  $a$  é chamado de parâmetro (velocidade) convectivo.

Assumindo válida a equação (3.55) e multiplicando a equação (3.54) por  $\left( \frac{1}{C_0} \right)$ , onde  $C_0$  é

a concentração inicial do eletrólito, obtém-se:

$$\frac{\partial p(r, t)}{\partial t} = a \frac{\partial p(r, t)}{\partial r} + D \frac{\partial^2 p(r, t)}{\partial r^2}. \quad (3.56)$$

A equação (3.56), embora não tenha sido obtida através de uma formulação de Langevin, é uma equação do tipo Fokker-Planck. Descreve a evolução temporal da densidade de probabilidade

$$p(r, t) = \frac{C(r, t)}{C_0}.$$

Para resolver a equação (3.56) definimos as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} p(r, 0) &= 1 & \forall r \geq R, \\ p(R, t) &= 0 & \forall t > 0, \\ p(\infty, t) &= 1 & \forall t. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Sob estas condições obtemos a solução:

$$p(r,t) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{r - R + at}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] - \exp \left( -\frac{a(r-R)}{D} \right) \cdot \operatorname{cerf} \left( \frac{r - R - at}{\sqrt{4Dt}} \right), \quad (3.58)$$

onde  $\operatorname{erf}(u)$  é a função erro e  $\operatorname{cerf}(u)$  a função erro complementar. Utilizando a relação,

$$j_h(R,t) = 2\pi \cdot R^2 \cdot z \cdot F \cdot D \cdot C_0 \cdot \frac{\partial}{\partial r} p(r,t) \Big|_{r=R}, \quad (3.59)$$

obtém-se a densidade de partículas através do primeiro hemisfério de reação. Como nos casos anteriormente considerados  $z$  é o número de elétrons transferidos por íon e  $F$  a constante de Faraday.

Inserindo-se a equação (3.58) na equação (3.59) obtemos a expressão para a densidade de corrente:

$$j_h(R,t) = 2\pi \cdot R^2 \cdot z \cdot F \cdot D \cdot C_0 \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot Dt} \exp \left( -\frac{a^2 t}{4D} \right) + \frac{a}{2D} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{a}{2} \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right) \right]. \quad (3.60)$$

O conhecimento de  $j_h(R,t)$  e  $P(r',t)$  (expressões (3.60) e (3.51), respectivamente) permite-nos escrever o fluxo de corrente macroscópica prescrita pela equação (3.50), isto é:

$$I = C_2 \left[ 1 - \exp \left( - \left\{ n_0 k t + \frac{\alpha}{2} k t^2 \right\} \right) \right] \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot Dt} \exp \left( -\frac{a^2 t}{4D} \right) + \frac{a}{2D} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{a}{2} \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right\} \right], \quad (3.61)$$

onde,  $C_2 = 2\pi \cdot R^2 \cdot z \cdot F \cdot D \cdot N \cdot C_0 \cdot C_1$  é uma constante.

A expressão (3.61) representa a densidade de corrente associada à passagem de íons através da membrana biológica. O transporte de íons através da membrana é equivalente (no modelo) ao fluxo de cargas, fornecidas pela membrana, para neutralizar os íons antes de sua absorção. Para avaliar os resultados do modelo vamos desenhar algumas curvas obtidas pelo uso da expressão (3.61). Essas curvas, são geradas efetuando-se variações nos parâmetros  $n_0 k$ ,  $\alpha k$  e  $a$ . Para realizarmos uma comparação qualitativa com os resultados experimentais vamos manipular os parâmetros de forma a obter alguns padrões típicos verificados na literatura. Nossa intenção é mostrar a plasticidade do modelo e sua habilidade na reprodução dos transientes de corrente observados experimentalmente. Para gerar as curvas teórica fixamos o valor do coeficiente de difusão em  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

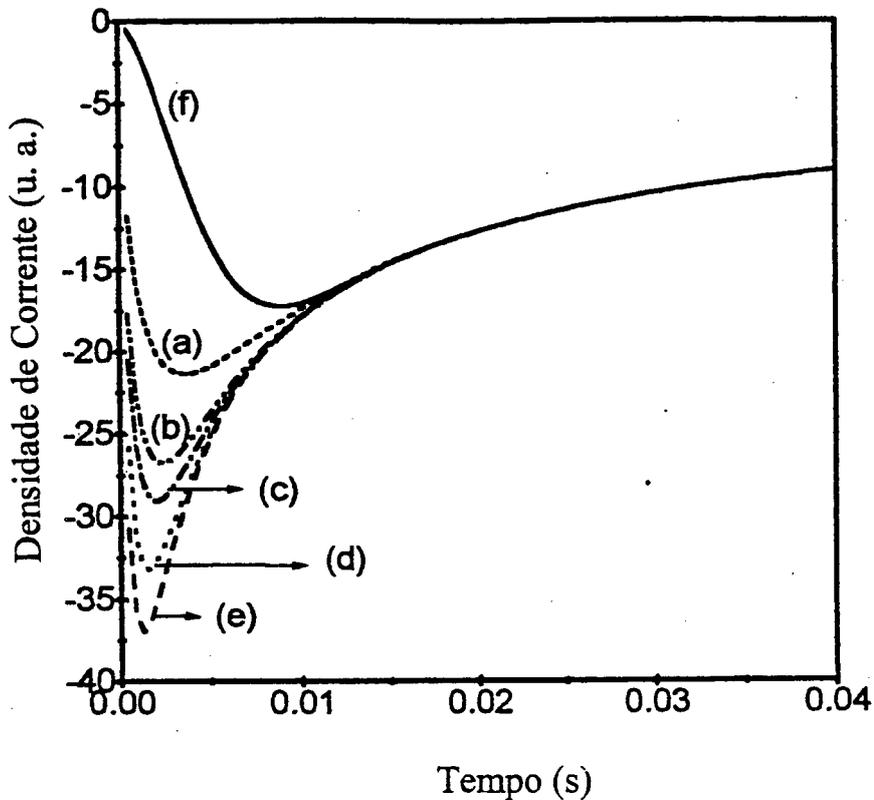


Figura (3.11): Conjunto de curvas teóricas da densidade de corrente, obtidas da equação (3.61) supondo  $D=1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\frac{\alpha k}{2} = 0$  e  $a = 1 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ .  $n_0 k$  adota os seguintes valores: (a)  $350 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $550 \text{ s}^{-1}$ , (c)  $650 \text{ s}^{-1}$ , (d)  $850 \text{ s}^{-1}$ , (e)  $1050 \text{ s}^{-1}$ . A linha contínua foi obtida fazendo-se  $n_0 k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ . Extraído de [55].

Na figura (3.11) mostramos um conjunto de curvas, obtidas da equação (3.61) supondo  $\frac{\alpha k}{2} = 0$  e  $a = 1 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  enquanto  $n_0 k$  varia de curva para curva, desde  $350 \text{ s}^{-1}$  até  $1050 \text{ s}^{-1}$ . Nesta mesma figura mostramos uma linha contínua, obtida fazendo-se  $n_0 k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ .

Estas curvas podem ser comparadas aos resultados obtidos por Bertil Hille [63] e Weiss [56] ao analisarem o efeito do potencial elétrico sobre os sinais da corrente transiente de sódio, medidos em um nódulo de Ranvier de uma rã. Para comparação mostramos na figura (3.12) os resultados apresentados por Weiss [56]. Nessa figura observa-se a corrente iônica obtida sob controle de potencial de membrana e sua transformação quando uma neurotoxina (tetraethylammonium) é utilizada para bloquear a contribuição da corrente de potássio, eliminando-a da medida.

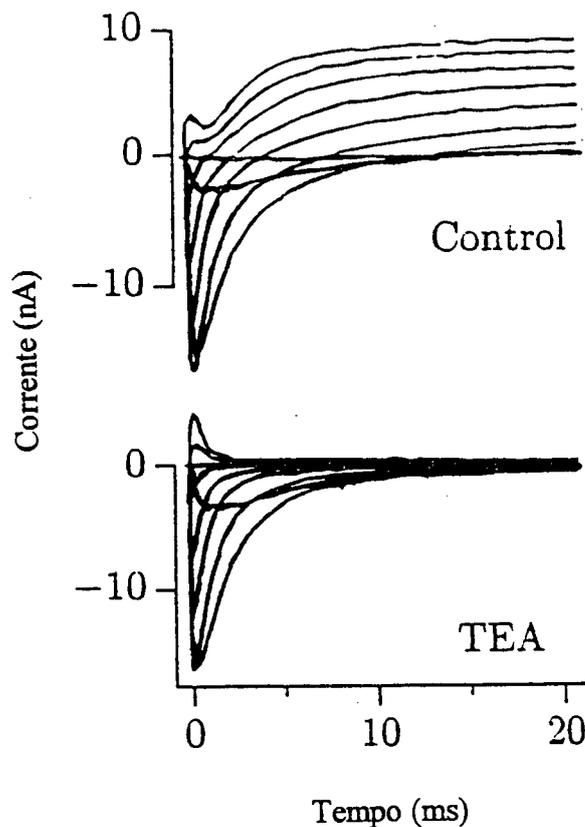


Figura (3.12): Efeito do TEA (tetraetilamonio) sobre correntes iônicas obtidas de um nodo de Ranvier de rã. Família de correntes iônicas obtidas sob voltagem constante, para seqüências desde  $-120\text{mV}$  a um potencial final entre  $-60\text{mV}$  até  $+60\text{mV}$ . A figura de cima representa a resposta normal e a de baixo é o resultado da adição de  $6\text{mmol}$  de TEA à solução. Extraído de [56].

Na figura (3.13) mostramos outro conjunto de curvas obtidos da equação (3.61). Neste caso todas as curvas são obtidas com  $n_0 k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ , enquanto o parâmetro convectivo sofre variações que alcançam duas ordens de grandeza. Este conjunto permite considerar a importância do mecanismo de transporte sobre as correntes transientes. Quanto mais intenso o fator convectivo, mais rápido o transporte de matéria e maior a tendência do processo ser controlado pela reação na superfície. Isto ocorre devido à diminuição relativa da cinética reativa se comparada ao processo de transporte. As curvas da figura (3.13) podem também ser comparadas com aquelas obtidas por Buchholtz e colaboradores [57], ao utilizar um modelo do tipo de Hodgkin-Huxley, para descrever os transientes de corrente num ganglio neuronal. O resultado de Buchholtz é mostrado na figura (3.14) e podemos observar que a polaridade da corrente está invertida uma vez que eles medem o fluxo do íon sódio e medimos o fluxo dos elétrons que são entregues ao íon, positivo, para sua neutralização.

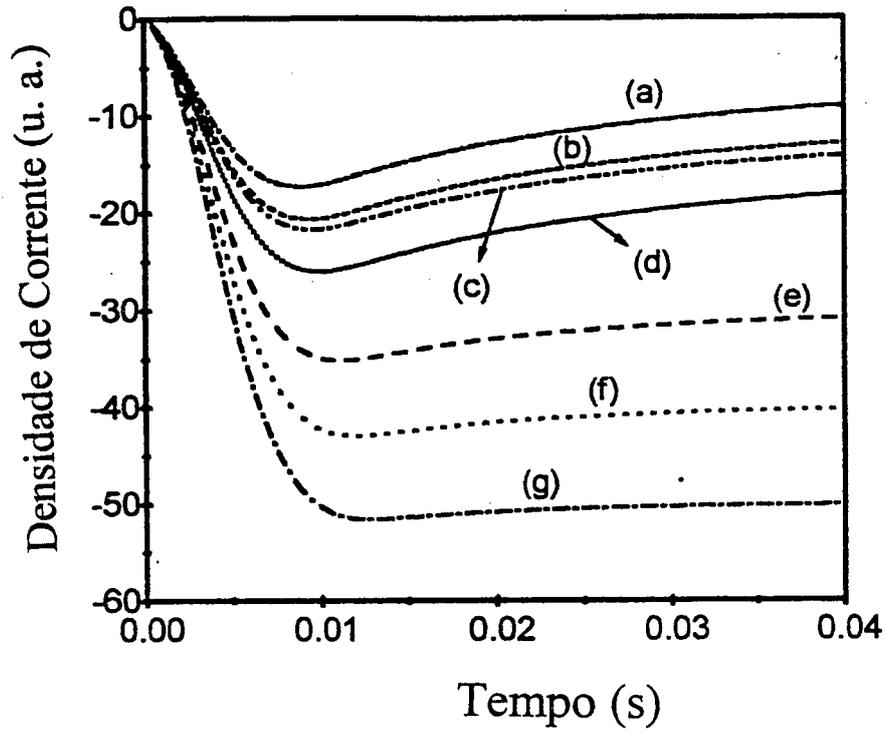


Figura (3.13): Conjunto de curvas de densidade de corrente obtidos da equação (3.61). Todas as curvas são obtidas para  $n_0 k = 0$  e  $\frac{\alpha k}{2} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$  e  $D = 1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  enquanto a constante convectiva,  $a$ , assume os seguintes valores: (a)  $1 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , (b)  $7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , (c)  $9 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ , (d)  $1 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ , (e)  $3 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ , (f)  $4 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$  e (g)  $5 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ . Extraído de [55].

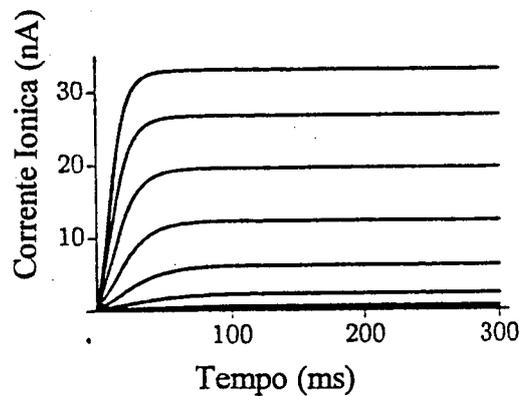


Figura (3.14): Correntes de íons de potássio no neurônio do ganglio estomagogastrico do carangueijo *Cancer Borealis*. Os potenciais variam de  $-50 \text{ mV}$  até  $30 \text{ mV}$ . Exemplos de correntes do tipo 'delayed rectifier'. Extraído de [57].

Em uma última comparação, mostramos na figura (3.15) curvas teóricas em que  $n_0 k = 30 \text{ s}^{-1}$ . Nesse caso variamos simultaneamente  $\alpha k/2$  e  $a$  conforme explicitado na legenda da figura. Novamente a família de curvas produzidas encontra similares em realizações experimentais. Na figura (3.16) mostramos resultados apresentados por Weiss[56], que correspondem a transientes de correntes iônicas a potencial constante, obtidas em um nodo de Ranvier para potenciais espaçados em 15mV.

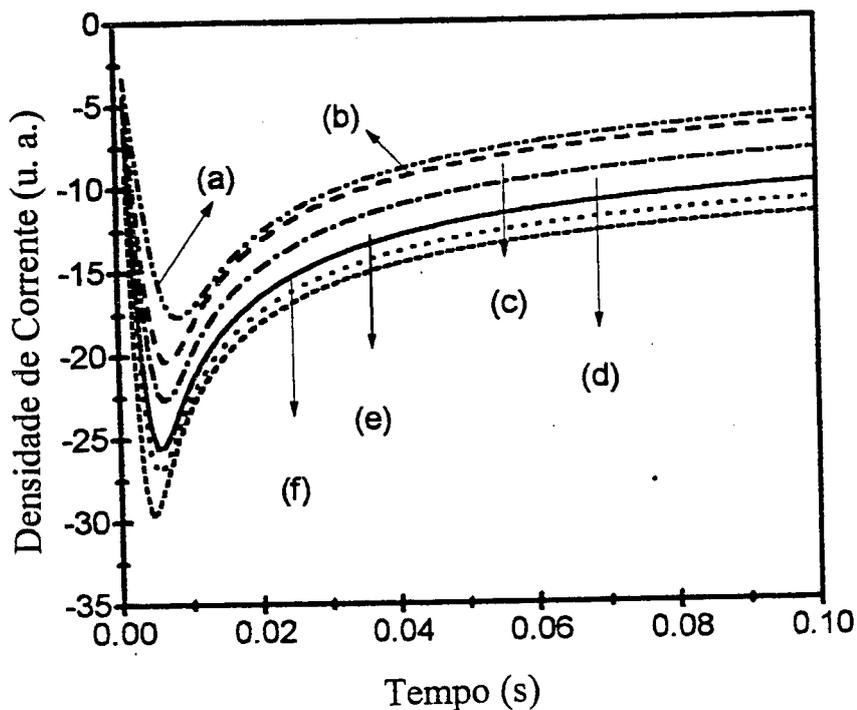


Figura (3.15): Transientes de corrente obtidos com a equação (3.61), onde  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$  e  $n_0 k=30 \text{ s}^{-1}$ . Os parâmetros  $a$  e  $\alpha \cdot k/2$  assumem os seguintes valores: (a)  $2 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ ,  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (b)  $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $5 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (c)  $4 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $6 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (d)  $7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $8 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ ; (e)  $8,5 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $9 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$  e (f)  $9,6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ,  $13 \times 10^4 \text{ s}^{-2}$ . Extraído de [55].

Nos gráficos teóricos da figura (3.15) verificamos o aumento da corrente iônica quando a taxa de ativação de núcleos e a constante convectiva crescem simultaneamente. Este resultado é esperado, uma vez que o aumento na ativação de núcleos aumenta o número das fontes de carga na unidade do tempo e, em consequência, aumenta a densidade de corrente. Uma contribuição aditiva, que incrementa a intensidade de corrente, é dada pelo aumento do transporte iônico evidenciado no

crescimento da constante convectiva. Buchholtz [57] obteve resultados que podem ser comparados com os que apresentamos aqui. Na figura (3.17) vemos as correntes transientes de íons de potássio no neurônio do ganglio estomagogastrico do carangueijo 'Cancer Borealis'. Na comparação, devemos novamente corrigir o sentido da corrente, indicado por Buchholtz, invertendo suas curvas ao comparar com as nossas.

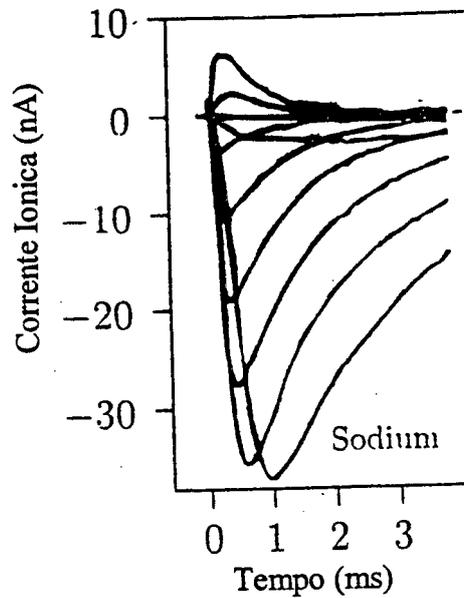


Figura (3.16): Correntes iônicas, a potencial constante, obtidas do nodo de Ranvier da rã para potenciais espaçados em 15mV entre -65mV até +70mV. Extraído de [56], que é uma adaptação de [64].

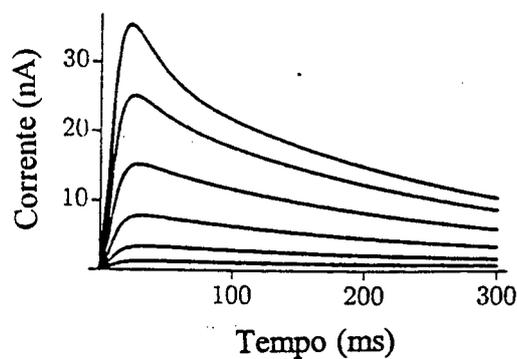


Figura (3.17): Correntes de íons de potássio no neurônio do ganglio estomagogastrico do carangueijo 'Cancer Borealis'. Os potenciais variam de -40mV até 10mV. Exemplos de corrente do tipo 'fast transient'. Extraído de [57].

Concluimos esta seção enfatizando que o raio de reação  $R$ , ingrediente fundamental na definição do modelo, tem importância menor neste caso. Efetivamente, a expressão final (equação (3.61)) é ainda função explícita de  $R$ . Entretanto,  $R$  comparece como um fator multiplicativo e, não obstante a magnitude que possa apresentar, não afeta a definição da forma das curvas dos transientes de corrente. Se, entretanto, realizarmos a dupla normalização, conforme vínhamos fazendo, este parâmetro desaparecerá totalmente da expressão descritiva dos transientes de corrente.

### 3.5 EXPLICITANDO A DINÂMICA DENTRO DA REGIÃO II

Todas as situações consideradas até o momento descrevem a contribuição à deposição advinda do movimento iônico na região I, através da solução de uma equação de difusão. Para considerar a contribuição vinda dos processos que se desenvolvem na região mais próxima do eletrodo, a região II, sempre nos servimos de uma expressão relacionada ao fator de Avrami ou a equação (3.47). Este procedimento evita que se trate o processo, no interior da região II, de forma similar àquela utilizado para considerar a região I. Embora esta metodologia singular tenha permitido considerar algumas situações comuns, o desenvolvimento do modelo de dois estágios obriga-nos a proceder na região II de forma similar àquela utilizada para tratar a região I. Veremos que esta situação é mais complexa (do ponto de vista matemático) e oferece resultados interessantes. Nesta seção, portanto, mostraremos duas tentativas de tratar a contribuição da região II, obtida por tratamento semelhante àquela que desenvolvemos ao considerar a região I.

Procederemos da seguinte maneira:

- i) Vamos admitir que para  $r \geq R$ , região I, o movimento das partículas é browniano, livre de forças externas e, portanto, apresenta as soluções que já desenvolvemos através das equações (3.16) e (3.28).
- ii) Vamos assumir que próximo ao eletrodo, na região definida por  $0 \leq r \leq R$ , os íons desenvolvem uma difusão acrescida de um movimento convectivo tal que satisfaçam a equação (3.56).
- iii) Desconsideraremos o crescimento do depósito nos tempos analisados supondo que a espessura do depósito é desprezível (nos tempos considerados) quando comparada com

qualquer medida linear característica. Isto significa localizar a superfície do substrato em  $r=0$  e tomar  $R$  constante.

iv) Resumindo: o processo na região II fica definido por:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{II}(r,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} p_{II}(r,t) + a \cdot \frac{\partial}{\partial r} p_{II}(r,t), \quad (3.62)$$

onde  $p_{II}(r,t)$  é a probabilidade de encontrar uma partícula na região II, na posição  $r$  no tempo  $t$ . Esta equação deve obedecer a condição de contorno:

$$p_{II}(0,t) = 0 \quad \text{para } t > 0, \quad (3.63)$$

e a condição inicial

$$p_{II}(r,0) = 1 \quad r \in [0, R]. \quad (3.64)$$

A definição da condição de contorno em  $r=R$  ( $p_{II}(R,t)$ ), não é tão fácil de estabelecer pois implica, necessariamente, em uma relação com o comportamento da concentração na região I. Em geral, em problemas onde temos uma superfície de separação entre dois meios com propriedades diferentes, exige-se que i) as soluções em uma e outra região sejam contínuas na interface e, ii) as derivadas das funções solução, em cada região, sejam contínuas na interface. Aqui, entretanto, por simplicidade consideraremos conhecida a solução sobre a fronteira. Faremos a suposição de que a solução na fronteira pode ser obtida de forma independente, resolvendo-se a equação de Fokker-Planck na região I. Em outras palavras, a condição de contorno  $p_{II}(R,t)$  será definida em termos da  $p_I(R,t)$  que já calculamos anteriormente (equações (3.17) e (3.28)). Este procedimento é uma aproximação aceitável se a dinâmica das partículas na região I for pouco afetada ou independente da dinâmica na região II. Neste caso, qualquer que seja o processo na região II ele sempre obedecerá um critério de causalidade estipulado pela condição de contorno em  $r=R$ .

Este exercício nos induz a considerar dois casos:

CASO 1:

$$p_{II}(R,t) = p_I(R,t), \quad (3.65)$$

onde  $p_I(R,t)$  é obtida pelo uso da equação (3.28) e

CASO 2:

$$\frac{\partial}{\partial r} p_{II}(r,t)|_{r=R} = \frac{\partial}{\partial r} p_I(r,t)|_{r=R}, \quad (3.66)$$

onde  $p_I(R,t)$  é obtida pelo uso da equação (3.17).

Definidos: a equação diferencial (3.62), as condições de contorno (3.63), (3.65) ou (3.66) e a condição inicial (3.64), poderemos obter  $p_{II}(x,t)$ . Lembramos que nosso objetivo é encontrar uma expressão teórica para a corrente que flui através do eletrodo, i. é.:

$$I(t) = -z.F.D.C_0 \cdot \frac{\partial}{\partial x} p_{II}(x,t) \Big|_{x=0} . \quad (3.67)$$

Portanto, de posse de  $p_{II}(x,t)$  poderemos, utilizando a equação (3.67), encontrar uma expressão para a corrente transiente.

### 3.5.1 REGIÃO II COM CONDIÇÃO DE CONTORNO DE DIRICHLET

O sistema que devemos resolver neste caso é composto pela equação diferencial

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{II}(r,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} p_{II}(r,t) + a \cdot \frac{\partial}{\partial r} p_{II}(r,t) , \quad (3.68)$$

e pelas condições

$$p_{II}(R,t) = p_I(R,t) , \quad (3.69)$$

$$p_{II}(0,t) = 0 \quad \text{para } t > 0 , \quad (3.70)$$

$$p_{II}(r,0) = 1 \quad \text{para todo } r \text{ entre } 0 \text{ e } R . \quad (3.71)$$

A expressão para  $p_I(R,t)$  é aquela estabelecida na seção (3.2) e numerada como equação (3.28), isto é:

$$p_{II}(R,t) = p_I(R,t) = \frac{k \cdot \gamma}{R} + k \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{D t}{\gamma^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{D t}}{\gamma}\right) . \quad (3.72)$$

Simplificando a notação podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(r,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} p(r,t) + a \cdot \frac{\partial}{\partial r} p(r,t) , \quad (3.73)$$

$$p(R,t) = \frac{k \cdot \gamma}{R} + k \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{D t}{\gamma^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{D t}}{\gamma}\right) , \quad (3.74)$$

$$p(0,t) = 0 \quad \text{para } t > 0 , \quad (3.75)$$

$$p(r,0) = 1 \quad \text{para } 0 \leq r \leq R . \quad (3.76)$$

Como uma das condições de contorno é função explícita do tempo devemos utilizar um método de solução para equações diferenciais parciais que, embora bem conhecido, é pouco usual

[66-68]. Para evitar quebra de continuidade apresentamos diretamente a solução, deixando para o apêndice 1 alguns detalhes do procedimento utilizado.

A expressão para a densidade de corrente obtida pelo uso da equação (3.67) é tão extensa, que nos obriga a escreve-la através da definição de vários termos,  $u_n$ ,  $A_n(t)$ ,  $B_n$ , etc., que apresentamos a seguir:

$$J(0,t) = -\frac{\partial}{\partial x} p(x,t)|_{x=0} = -\frac{\pi}{R} \sum_{n=1}^{\infty} u_n^2 n [A_n(t) + B_n \cdot \exp(-\lambda_n^2 t)] - \frac{p(R,t)}{R}, \quad (3.77)$$

onde,

$p(R,t)$  esta definida pela equação (3.74) e

$$u_n^2 = \frac{a \cdot [(a.R)^2 + (2\pi.n.D)^2]}{D^3 \cdot (n\pi)^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{a.R}{D}\right) \right]},$$

$$\lambda_n^2 = \frac{(a.R)^2 + (2\pi.n.D)^2}{4.D.R^2},$$

$$A_n(t) = a.E_n \cdot \frac{\gamma}{R.\lambda_n^2} \left[ 1 - \exp(-\lambda_n^2 t) \right] + \left( \frac{\gamma}{R} - 1 \right) \left( F_n \cdot \frac{D}{\gamma^2} - a.E_n \right) \frac{1}{\alpha_n} \left[ \exp\left(\frac{D.t}{\gamma}\right) - \exp(-\lambda_n^2 t) \right] + \exp(-\lambda_n^2 t) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot G_n(t) \left( \frac{\gamma}{R} - 1 \right) \left[ \frac{1}{\alpha_n \cdot \gamma} \left( F_n \cdot \frac{D}{\gamma^2} - a.E_n \right) - F_n \right]$$

e

$$B_n = E_n - \frac{k}{R} \cdot F_n.$$

Por sua vez,

$$E_n = \frac{4.D^2.R.n\pi}{(a.R)^2 + (2\pi.n.D)^2} \left[ 1 - (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{a.R}{2.D}\right) \right],$$

$$F_n = \frac{4.D^2.R^2.n\pi}{[(a.R)^2 + (2\pi.n.D)^2]^2} \left\{ 4.a.D.R - (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{a.R}{2.D}\right) \cdot [(a.R)^2 + (2\pi.n.D)^2 + 4.a.D.R] \right\},$$

e

$$G_n(t) = \frac{-i.\sqrt{\pi}}{|\lambda_n^2|} \cdot \text{erf}(i|\lambda_n^2|\sqrt{t}), \quad \text{onde } i = \sqrt{-1}$$

$$\alpha_n = \lambda_n^2 + \frac{D}{\gamma^2}.$$

Na figura (3.18) estão desenhadas algumas curvas obtidas da equação (3.77). As curvas tendem assintoticamente para  $-\infty$  quando  $t \rightarrow 0$  e evoluem, monotonamente, para um valor constante quando  $t \rightarrow \infty$ .

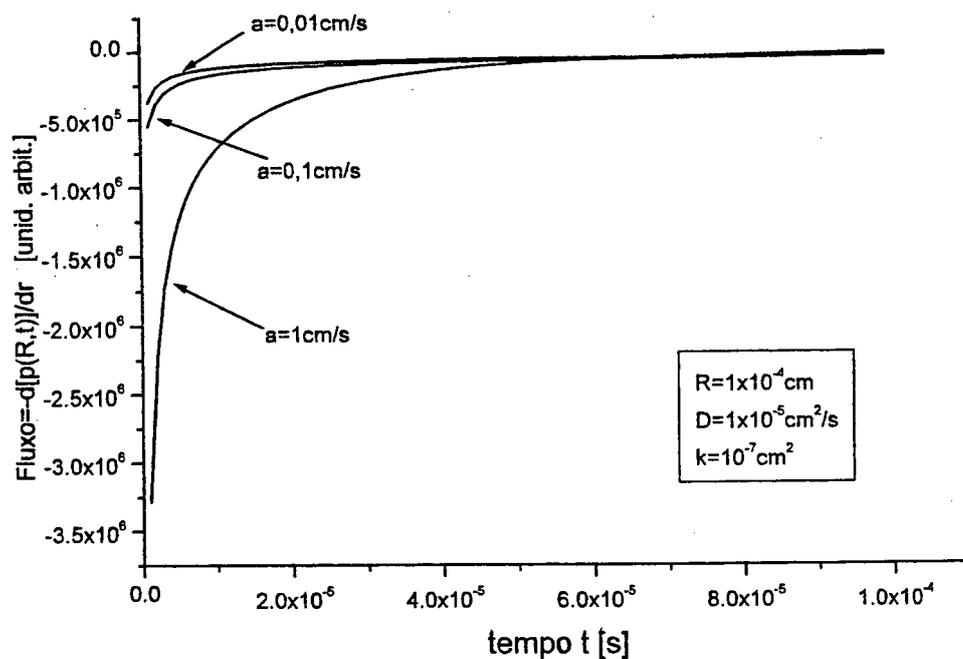


Figura (3.18) Curvas do fluxo obtidas com a equação (3.77) variando o valor de  $a$ .

Este comportamento indica que, no instante inicial, o fluxo de íons para a superfície do substrato é infinito. A razão desse comportamento, resulta da descontinuidade inerente ao conjunto de condições de contorno e inicial, estipuladas em  $r=0$ .  $p(0,t)$  passa descontinuamente desde 1, em  $t=0$ , para 0, em  $t>0$ . Esta mudança, na probabilidade, faz com que a derivada da probabilidade no instante inicial seja infinita em  $r=0$ .

O resultado que mostramos contraria os dados da realidade e cria uma situação que só pode ser contornada pela introdução de um fator de retardamento que impeça este salto na magnitude da corrente quando  $t \rightarrow 0$ . Sob esta perspectiva, podemos entender a relevância operacional do fator de Avrami e da proposição que oferecemos através da equação (3.47). Observa-se que, mesmo o procedimento elaborado que apresentamos, representado por uma equação diferencial com as respectivas condições de contorno e inicial, continua exigindo a presença de um fator que leve em conta os mecanismos reguladores presentes na interface sólido/líquido. Portanto, racionalizamos que para a descrição dos transientes de corrente é muito mais relevante estabelecer, de forma adequada, a dinâmica na interface do que sofisticar a cinética difusiva em sua proximidade.

Para confirmar esta conclusão realizamos um último estudo, no qual em lugar de trabalhar com uma condição de contorno de Dirichlet entre as regiões I e II trabalhamos com uma condição do tipo de Newmann.

### 3.5.2 - REGIÃO II COM CONDIÇÃO DE CONTORNO DE NEWMANN EM $r=R$

O sistema que devemos resolver, neste caso, é composto pela equação diferencial

$$\frac{\partial}{\partial t} p_{II}(r,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} p_{II}(r,t) + a \cdot \frac{\partial}{\partial r} p_{II}(r,t); \quad (3.78)$$

pelas condições de contorno:

$$\frac{\partial}{\partial r} p_{II}(r,t)|_{r=R} = \frac{\partial}{\partial r} p_I(r,t)|_{r=R}, \quad (3.79)$$

$$p_{II}(0,t) = 0 \quad \text{para todo } t > 0, \quad (3.80)$$

e pela condição inicial

$$p_{II}(r,0) = 1 \quad \text{para } 0 \leq r \leq R. \quad (3.81)$$

Utilizando a equação (3.16) para reescrever a condição (3.79) obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial x} p(x,t)|_{x=R} = 2 \cdot \pi \cdot R^2 \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \right) = \varphi(t). \quad (3.82)$$

Para resolver a equação (3.73) sob estas condições utilizamos o método apresentado no apêndice. Este método requer condição de contorno finita no instante inicial. No entanto, como  $\varphi(0) = \infty$  fomos obrigados a considerar o início de nossa análise em um tempo  $\varepsilon$  com  $0 < \varepsilon \ll 1$ .

Assim, em lugar de  $\varphi(0)$  consideraremos  $\varphi(\varepsilon)$  e, em lugar de escrever a condição inicial como  $p(r,0)=1$  a escreveremos como

$$p(r,\varepsilon) = 1 \quad \text{para } 0 < \varepsilon \ll 1.$$

Desta forma podemos aplicar o método do apêndice 1 para obter  $p(r,t)$  e, conseqüentemente, o fluxo através da superfície localizada em  $r=0$ . Novamente, a expressão final para o fluxo é muito extensa de forma que definimos várias funções auxiliares para apresentá-la de forma compacta:

$$J(0,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n^2 q_n \{A_n \cdot \exp[-\lambda_n^2(t-\varepsilon)] + 2\pi B_n(t)\} + \varphi(t), \quad (3.83)$$

onde

$$A_n = E_n - \varphi(\varepsilon) F_n,$$

$$B_n(t) = a E_n \frac{\{1 - \exp[-\lambda_n^2(t-\varepsilon)]\}}{\lambda_n^2} + \frac{R^2 G_n(t)}{\sqrt{\pi D}} (a E_n + \lambda_n^2 F_n) + \frac{R^2 F_n}{\sqrt{\pi D}} \left\{ \frac{\exp[-\lambda_n^2(t-\varepsilon)]}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right\}$$

$$\lambda_n^2 = \frac{4.D.q_n^2 + a^2}{4.D} \quad e$$

$$u_n^2 = \frac{4.s^2 + 4.q_n^2}{\exp(2.s.R)(2.s.\text{sen}^2(R.q_n) - q_n.\text{sen}(2.R.q_n)) + \frac{q_n^2}{s} [\exp(2.s.R) - 1]}$$

As definições de  $E_n$ ,  $F_n$  e  $G_n$  seguem abaixo:

$$E_n = \frac{\exp(s.R) [s.\text{sen}(R.q_n) - q_n.\text{cos}(R.q_n)] + q_n}{s^2 + q_n^2}$$

$$F_n = \frac{\exp(R.s) \{ \text{sen}(q_n.R) [q_n^2 - s^2 + R.s^3 + R.s.q_n^2] \}}{p^2 + q_n^2} + \frac{\text{cos}(q_n.R) [2.q_n.s - R.s^2 - R.q_n^3] - 2.s.q_n}{s^2 + q_n^2}$$

e

$$G_n(t) = -\frac{i.\sqrt{\pi}.\exp(-\lambda_n^2 t)}{|\lambda_n|} [\text{erf}(i\lambda_n.\sqrt{t}) - \text{erf}(i\lambda_n.\sqrt{\varepsilon})], \quad \text{onde } i = \sqrt{-1}.$$

Finalmente,  $s$  e  $q_n$  são definidos por:

$$s = -\frac{a}{2.D},$$

e  $q_n$  representa o conjunto de números que satisfazem a equação

$$q_n = \frac{\operatorname{arctg}\left(-\frac{q_n}{s}\right)}{R} + \frac{n\pi}{R}. \quad (3.84)$$

A equação (3.84) é uma equação transcendental. Então, para obter os  $q_n$  desenvolvemos um algoritmo utilizando o método da bissetriz [65] que permite alcançar as raízes da equação por aproximações numéricas sucessivas.

As curvas obtidas da equação (3.83) apresentam um comportamento semelhante àquele apresentado na figura (3.19), isto é, divergem em  $r=0$ , não manifestando qualquer característica diferente. Portanto, neste caso, como no precedente, a única forma de se obter as curvas típicas dos transientes de corrente é multiplicando a equação (3.82) pelo fator de Avrami ou pela equação (3.47).

Este resultado confirma as conclusões obtidas na seção precedente:

- 1) A escolha da condição de contorno na superfície  $r=R$  não afeta de forma significativa o comportamento do sistema.
- 2) Mais importante do que especificar a dinâmica dos íons, nas proximidades do eletrodo, é determinar o comportamento da superfície do eletrodo, representado pelo fator de Avrami ou pela equação (3.47).

Estas duas conclusões nos levarão a propor um redirecionamento na forma como consideramos o problema. Este será o assunto do próximo capítulo.

## CAPÍTULO 4

### DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES NA INTERFACE ELETRODO/SOLUÇÃO E PROPOSIÇÃO DE UM MODELO MAIS SIMPLES

No capítulo 3 derivamos algumas expressões que descrevem as correntes transientes observadas durante a deposição de metais sobre semicondutores, em uma célula eletrolítica. Os resultados foram comparados aos dados experimentais e diversas situações foram exploradas. Todos os resultados obtidos, no entanto, brotaram de uma mesma concepção que chamamos de 'modelo de dois estágios'. Dois aspectos merecem ser destacados nesses estudos. Primeiro, todas as situações físicas estudadas consideravam o espaço próximo ao eletrodo como uma região relevante na descrição dos transientes de corrente. Segundo, verificamos que, ao propor uma maneira de computar a contribuição dos efeitos na região II, de forma quase indiferente à dinâmica proposta para a região I, os resultados geravam curvas muito semelhantes.

O fato de diferentes processos migratórios terem sido concebidos na região I e mesmo assim terem gerado resultados tão similares, parece indicar que a cinética de reação do íon na superfície do eletrodo é determinante na descrição geral do processo. Para verificar esta suposição torna-se obrigatória uma nova abordagem, que permita ganhos em simplicidade e enfatize a adequada definição do problema. Neste capítulo trataremos de estabelecer as bases de um novo modelo, com a contribuição reativa da superfície catalítica sendo introduzida através de uma condição de contorno.

Para realizar este trabalho é conveniente fazer um breve sumário da constituição da dupla camada de Helmholtz, pois iremos basear as novas hipóteses na estrutura concebida para a dupla camada. Na figura (4.1) podemos identificá-la de forma esquemática. Aí reconhecemos a existência das seguintes regiões :

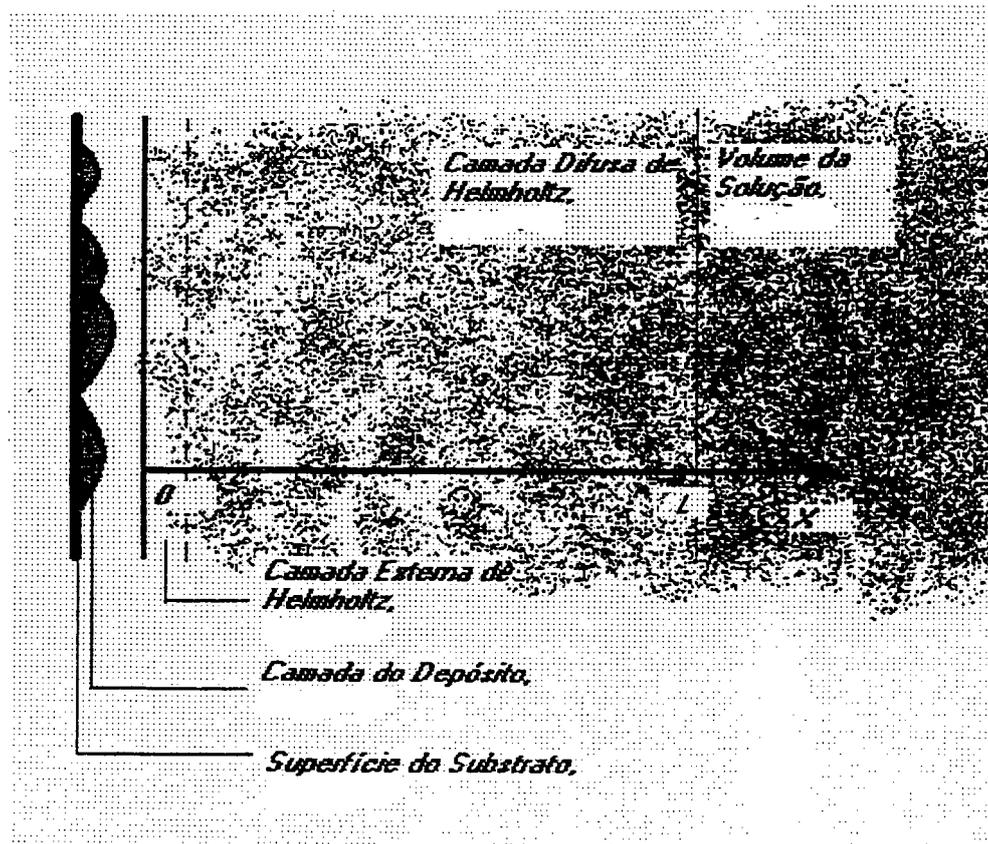


Figura (4.1): Representação esquemática, fora de escala, das 5 regiões. A densidade do pontilhado indica o grau de concentração de íons na solução.

- 1) O substrato. Região que define a superfície do eletrodo sobre o qual se efetua a eletrodeposição. Funciona como base para o depósito que crescerá com o passar do tempo. É de se esperar que as peculiaridades físico-químicas de cada substrato tenham um importante papel na definição da morfologia do depósito.
- 2) O depósito. Região do depósito propriamente dito. Fica limitada por um lado pelo substrato e por outro pela camada interna de Helmholtz. Muda com o tempo, aumentando em tamanho a medida que se desenvolvem as reações eletrolíticas.
- 3) Camada externa de Helmholtz (CEH). Como vimos no capítulo 2 é a parte da solução eletrolítica que se encontra mais próxima do depósito. Desta região partem os íons para serem adsorvidos sobre a superfície do depósito.

- 4) Camada difusa de Helmholtz. Se estende desde a camada externa de Helmholtz até uns 300 Angstrom da superfície do depósito.
- 5) Volume da solução. Esta região encontra-se além da camada difusa de Helmholtz. Em seu volume todos os gradientes termodinâmicos se anulam, de forma que nela a concentração pode ser considerada constante.

#### 4.1 ESCOLHA DO SISTEMA CARTESIANO

Para descrever a evolução temporal da concentração dos íons dentro da solução, isto é, para descrever  $C(x,t)$ , devemos definir um sistema de coordenadas para a variável espacial  $x$ . No capítulo anterior trabalhamos inicialmente com um sistema de coordenadas esféricas ao considerar o fluxo difusivo sobre cada núcleo. No entanto é possível operarmos em um sistema de coordenadas diferente, talvez mais apropriado para o tipo de problema que estamos manipulando.

A utilização de sistema de coordenadas esférico é aproximação atrelada ao problema da intersecção de volumes vizinhos (discutido no capítulo 2), e consequência da existência de numerosos centros hemisféricos para onde fluem os íons. Para resolver o problema da intersecção desses volumes hemisféricos que se interceptam, Sharifker-Hills foram obrigados a utilizar o teorema de Avrami e considerar a projeção desses volumes hemisféricos sobre um plano. Sharifker-Hills, argumentam que é possível conceber a projeção desses volumes sobre num plano, supondo que todos os íons depositados passem através de sua superfície antes de sua redução efetiva. Portanto, para computar a corrente, concluem ser suficiente conhecer o fluxo sobre esse plano, desconsiderando o fluxo sobre a superfície real com suas rugosidades. Este argumento indica que em lugar de usar coordenadas esféricas pode ser conveniente utilizar um sistema cartesiano de coordenadas.

Outro argumento pode ser desenvolvido em favor do uso de um sistema de coordenadas cartesiano. Por se encontrar em contato direto com a fase do eletrodo, a CEH deve ser paralela à superfície do depósito. Além disso, a profundidade média das rugosidades são proporcionais à espessura da dupla camada. Isso significa que a dupla camada de Helmholtz acompanha a forma da superfície do depósito. Portanto, abstraindo

essas rugosidades, o fluxo de íons, que chega à superfície deve necessariamente atravessar a dupla camada de Helmholtz. Se as variações de concentração sobre planos paralelos à superfície do substrato forem desprezíveis, podemos utilizar um sistema de coordenadas cartesiano unidimensional com origem na CEH.

Desta forma, a concentração dos íons em qualquer ponto  $x$  no tempo  $t$  será definida pela expressão  $C(x,t)$ , onde  $x$  é uma coordenada cartesiana. A origem de nosso sistema de coordenadas,  $x=0$ , se encontra na CEH e a concentração nesse plano, que demarca a CEH, será definida por  $C(0,t)$ . Na figura (4.1) representamos a CEH como sendo um plano no qual se localiza a origem do sistema cartesiano de coordenadas. Daqui para a frente ao nos referirmos à CEH estaremos considerando esse plano.

## 4.2 CONDIÇÃO DE CONTORNO SOBRE A CAMADA EXTERNA DE HELMHOLTZ (CEH).

A CEH assume importância operacional visto que todos os íons devem passar por essa região para se neutralizar no eletrodo. Assim, ao invés de atribuirmos condição de contorno sobre o eletrodo, vamos atribuí-la a este plano, identificado por  $x=0$ . Como procuramos uma condição de contorno que descreva um processo dependente do tempo, necessitamos uma linha de argumentação para evitar introduzi-la de forma arbitrária. Vejamos.

No instante inicial o volume total da solução é homogêneo e a concentração de íons de interesse é dada por  $C_0$ . Iniciada a eletrodeposição,  $C(0,t)$  deve mudar devido ao fluxo de íons para a superfície do substrato. Na realidade dois fluxos concorrem para modificar o valor da concentração sobre o plano definido em  $x=0$ . Um deles está associado à diminuição de  $C(0,t)$  devido aos íons que daí migram para serem adsorvidos, saem da CEH. Este fluxo gera um gradiente de concentração nas proximidades da CEH, criando condições para o fluxo de íons provenientes do volume da solução, que incrementa  $C(0,t)$ . Desta forma, a variação temporal de  $C(0,t)$  pode ser representada por

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = \frac{d}{dt}C(0,t)\Big|_{\text{reativo}} + \frac{d}{dt}C(0,t)\Big|_{\text{difusivo}}, \quad (4.1)$$

onde  $dC(0,t)/dt$  representa a variação líquida da concentração na CEH,  $dC(0,t)/dt|_{reativo}$  representa a diminuição da concentração na CEH devida à reação com o eletrodo e  $dC(0,t)/dt|_{difusivo}$  representa o aumento da concentração na CEH devido ao fluxo difusivo de íons. Veja a figura (4.2)

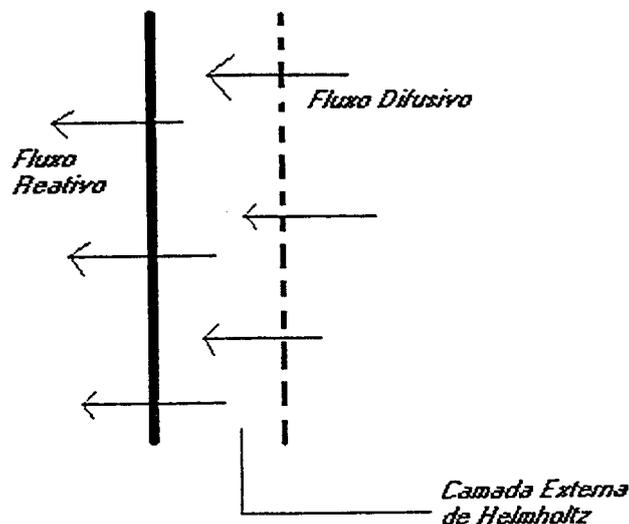


Figura (4.2): Representação da camada externa de Helmholtz que mostra a existência de dois fluxos que afetam a concentração em  $x=0$ . O fluxo difusivo aumenta a concentração na camada externa e o fluxo reativo a diminui.

Como consideramos na seção (3.3), assumimos que as reações de oxidação/redução obedecem a uma cinética de primeira ordem, do tipo



onde  $c$  é a concentração dos íons na CEH,  $ze$  são as cargas trocadas,  $n$  é a concentração de núcleos no eletrodo,  $c^0$  é a concentração dos íons neutralizados e  $k$  é a taxa de reação. A equação (4.2) implica

$$\frac{d}{dt}c(t) = -k.n(t).c(t), \quad (4.3)$$

onde  $n(t)$  é o número de núcleos (que é função do tempo). No entanto, como os íons que reagem com os núcleos são íons que se encontram na camada externa de Helmholtz  $c(t)=C(0,t)$ , e:

$$\frac{d}{dt}C(0,t)|_{\text{reativo}} = \frac{d}{dt}c(t),$$

ou, fazendo uso de (4.3)

$$\frac{d}{dt}C(0,t)|_{\text{reativo}} = -k.n(t).C(0,t). \quad (4.4)$$

Portanto, a equação (4.1) fica sendo:

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = -k.n(t).C(0,t) + F(t), \quad (4.5)$$

onde,

$$F(t) = \frac{d}{dt}C(0,t)|_{\text{difusivo}},$$

é uma função que representa a contribuição vinda da difusão dos íons, para o balanço da concentração em  $x=0$ . Esta é uma função que devemos determinar.

A seguir trataremos de encontrar uma solução para a equação (4.5). Isto nos fornecerá o comportamento temporal da concentração na CEH. Como não conhecemos a forma de  $F(t)$  vamos proceder da seguinte maneira:

1) Vamos iniciar desconsiderando  $F(t)$  em (4.5), depois iremos corrigir esta aproximação.

Para isto, assumiremos que  $|F(t)| \ll |k.n(t).C(0,t)|$  o que significa fluxo difusivo nulo ou muito fraco quando comparado com o fluxo reativo. Nesse caso, a equação (4.5) pode ser aproximada por

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = -k.n(t).C(0,t). \quad (4.6)$$

Para podermos integrar (4.6) precisamos conhecer a forma explícita de  $n(t)$ . Na seção (3.3) propusemos uma expressão para  $n(t)$  que mistura em uma única expressão a nucleação instantânea e progressiva:

$$n(t) = n_0 + n_{\infty}.At, \quad (4.7)$$

onde  $n_0$  é a concentração dos núcleos durante uma nucleação instantânea,  $n_{\infty}$  é a concentração de saturação de núcleos durante uma nucleação progressiva e  $A$  é a taxa de nucleação progressiva.

Substituindo (4.7) em (4.6) resulta:

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = -k.[n_0 + n_\infty .At].C(0,t),$$

cuja solução é

$$C(0,t) = C_0 . \exp(-\alpha t - \beta t^2). \quad (4.8)$$

Em (4.8) utilizamos as seguintes definições:

$$\alpha = k.n_0,$$

$$\beta = \frac{1}{2}.k.n_\infty .A.$$

2) Se observarmos a equação (4.8) veremos que, quando  $t$  for muito grande, a concentração  $C(0,t)$  tende a 0. Isto verifica o fato de termos desconsiderado  $F(t)$  em (4.6). Ora, sabemos que  $F(t) \neq 0$  em consequência do gradiente de concentração que se estabelece após o início do processo reativo. Portanto, se  $F(t) \neq 0$ ,  $C(0,t)$  tenderá a algum valor diferente de 0, dependendo da magnitude do fluxo difusivo  $F(t)$ . A forma da função  $F(t)$  pode efetivamente ser muito complexa, mas desconsideraremos sua forma específica com o seguinte argumento. Inicialmente  $F(t)$  deve ser fraco, aumentando à medida que o gradiente de concentração se torna mais intenso. Também parece razoável supor que no regime estacionário (quando  $t$  é muito grande) se produza um equilíbrio entre o fluxo reativo e o fluxo difusivo. Portanto, se chamamos de  $h$  o valor da concentração na CEH, no regime estacionário, podemos corrigir a equação (4.8) adicionando  $h$ , i. e:

$$C(0,t) = C_0 . \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h. \quad (4.9)$$

Assim, quando  $t \rightarrow \infty$  temos:

$$C(0,\infty) = h.$$

Agora (4.9) continua incorreta por deixar de satisfazer a condição inicial  $C(x,0) = C_0$ .

Podemos, no entanto, efetuar uma correção à equação (4.9) reescrevendo-a como:

$$C(0,t) = [C_0 - h]. \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h. \quad (4.10)$$

A equação (4.10) é uma solução da equação (4.5) como pode ser verificado por uma simples substituição da (4.10) na (4.5). Satisfaz também os requisitos que impusemos ao problema, em  $t=0$  e  $t=\infty$ .

Podemos deduzir o comportamento da função  $F(t)$  derivando a expressão (4.10) em relação ao tempo. Vejamos:

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = -[C_0 - h].(\alpha + 2.\beta t).\exp(-\alpha t - \beta t^2). \quad (4.11)$$

Somando e subtraindo  $(\alpha + 2.\beta t)h$  de (4.11) obtemos,

$$\frac{d}{dt}C(0,t) = -[C_0 - h].(\alpha + 2.\beta t).\exp(-\alpha t - \beta t^2) - (\alpha + 2.\beta t)h + (\alpha + 2.\beta t)h,$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}C(0,t) &= -(\alpha + 2.\beta t)\{[C_0 - h].\exp(-\alpha t - \beta t^2) - h\} + (\alpha + 2.\beta t)h = \\ &= -k.n(t).C(0,t) + (\alpha + 2.\beta t)h \end{aligned}$$

Comparando esta expressão com a equação (4.5) inferimos que a função  $F(t)$  pode ser representada por:

$$F(t) = (\alpha + 2.\beta t)h = k.n(t).h. \quad (4.12)$$

Observemos que  $F(t)$  cresce linearmente com o tempo. Isto parece pouco natural pois se espera a estabilidade do fluxo difusivo quando o sistema atinge o regime estacionário. Este comportamento tem origem na aproximação que fizemos para  $n(t)$ , equação (4.7), que é função linear do tempo.

Outra observação que podemos fazer sobre  $F(t)$  é que  $F(0) = \alpha h$  o que também contraria a expectativa natural de  $F(0)$  ser 0 quando o gradiente é nulo e impossibilita o fluxo difusivo. Este comportamento de  $F(0)$  decorre da forma em que deduzimos a equação (4.9) após considerarmos  $C(0, \infty) = h$ . Na realidade esta suposição não consegue elaborar a descontinuidade em  $t=0$ , no que se refere a  $F(t)$ . No entanto, nosso interesse está centrado na obtenção de uma expressão para  $C(0,t)$ , o que significa que podemos conviver com certa imprecisão na definição de  $F(t)$ . Nesse sentido a dedução de (4.9) deve ser considerada como uma primeira aproximação para o problema que estamos tratando.

Com os devidos cuidados, podemos desenvolver uma analogia para entender a competição entre os fluxos que se manifestam na CEH. Este processo pode ser comparado

com o vazamento da água, acumulada em uma pia, através de um ralo. O ralo é semelhante ao núcleo. A CEH corresponderia a uma pequena região, no volume da água, ao redor do ralo. O vazamento de água representa o fator reativo. O fluxo de água para o ralo, vindo do volume de água na pia, representa o fator difusivo que conduz água ao ralo. Inicialmente, quando não há vazamento, o fluxo é zero. A medida que aumenta a vazão também aumenta o fluxo devido ao gradiente de concentração, curvando a coluna líquida sobre o ralo. Esta curvatura muda até que se estabeleça o equilíbrio entre a água que escorre pelo ralo e aquela que a ele chega. Esse estado corresponde ao regime estacionário. A medida que este jogo de fluxos se desenvolve verificamos um redemoinho sobre o ralo. A superfície da água se curva assumindo a forma cônica. Em nossa analogia, a altura da superfície corresponde à concentração dos íons e a altura do vértice do redemoinho formado sobre o ralo no regime estacionário (medido a partir do ralo), é equivalente ao  $h$  definido na equação (4.9).

Dessa forma concluímos o raciocínio que, embora não seja matematicamente rigoroso, oferece uma hipótese de trabalho para descrevermos o comportamento da concentração na Camada Externa de Helmholtz, isto é, adotamos como condição de contorno, em  $x=0$  a expressão:

$$C(0,t) = [C_0 - h] \cdot \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h, \quad (4.13)$$

onde

$$\alpha = k \cdot n_0,$$

$$\beta = \frac{1}{2} \cdot k \cdot n_\infty \cdot A.$$

Resta um último comentário ao respeito de  $h$ . A constante  $h$  tem dimensões de concentração. Representa a concentração da CEH no regime estacionário, isto é,  $h = C(0, \infty)$ . Em princípio, para podermos utilizar a equação (4.13) deveríamos conhecer o valor de  $h$  e de  $C_0$ . Conhecemos apenas o valor de  $C_0$ . Apesar disto, quando o processo for dominado pela difusão, ou for fracamente dominado pela reação, é de se esperar que no regime estacionário a concentração na CEH seja muito baixa, isto é,  $C(0, \infty) \approx 0$ . Nestes casos a taxa com que os íons são consumidos é muito maior do que aquela com que eles chegam por difusão. Então, para estes processos, podemos fazer a aproximação

$$h \approx 0. \quad (4.14)$$

Esta aproximação nos permitirá utilizar a equação (4.13) mesmo sem conhecer o valor exato de  $h$ .

### 4.3 A CAMADA DIFUSA DE HELMHOLTZ

Considerar a camada difusa de Helmholtz significa definir o mecanismo de transporte dos íons em solução. Devido à existência de potenciais, fontes, sumidouros e perturbações a equação de balanço para a concentração na camada difusa de Helmholtz, em sua forma mais geral, pode ser concebida na forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D(x,t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t) + a(x,t) \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) + b(x,t) C(x,t) + g(x,t), \quad (4.15)$$

onde  $D(x,t)$  é o coeficiente de difusão,  $a(x,t)$  o coeficiente de convecção,  $b(x,t)$  é fator associado ao sumidouro de íons e  $g(x,t)$  é termo de fonte.

Vamos nos restringir à análise da situação física mais simples. Consideraremos que não existe movimento convectivo na solução ( $a(x,t)=0$ ), não existe reação seletiva envolvendo os íons no interior da solução ( $b(x,t)=0$ ) e não existe fonte de íons no interior dessa região ( $g(x,t)=0$ ). Consideraremos, também, que o coeficiente de difusão,  $D$ , é constante. Dessa maneira estamos limitados a considerar a equação da difusão escrita em coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t). \quad (4.16)$$

O problema será tratado em uma dimensão, uma vez que estamos supondo quebra de homogeneidade no meio como consequência das reações sobre o eletrodo. Veremos também que o sistema é finito com dimensão longitudinal (perpendicular ao plano do eletrodo) menor que as dimensões características da superfície catalítica (eletrodo). Assim sendo, parece natural considerar homogeneidade sobre qualquer plano paralelo ao substrato e, portanto, descrever variações em uma única direção.

A equação (4.16) descreve o transporte iônico na solução eletrolítica e as condições inicial,  $C(x,0)=C_0$  e de contorno, equação (4.13) já estão definidas. Falta estabelecer ainda uma última condição de contorno para completar a definição matemática do problema.

No outro extremo da solução, onde a camada difusa de Helmholtz se funde com o volume da solução, determinamos o outro contorno. Alí, supomos que a concentração é constante e igual à concentração inicial. Portanto, se definimos  $L$  como sendo a largura da camada difusa de Helmholtz teremos:

$$C(L,t) = C_0. \quad (4.17)$$

## 4.6 REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO

Ao considerar a camada externa de Helmholtz afirmamos que todos os íons que reagem no eletrodo partem do volume da solução atravessando esta região. Assim, o fluxo de íons que passam pela camada externa de Helmholtz é proporcional à corrente elétrica medida pelo amperímetro. Isto é

$$I(t) = z.F.J(0,t), \quad (4.18)$$

onde  $z$ ,  $F$ , e  $J(0,t)$  são, respectivamente, a carga do íon, a constante de Faraday e o fluxo de íons que atravessam a CEH em direção ao eletrodo. Por sua vez, pela primeira lei de Fick sabemos que o fluxo é expresso por

$$J(0,t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \Big|_{x=0}. \quad (4.19)$$

Portanto, para termos uma expressão para a corrente transiente,  $I(t)$ , devemos encontrar uma expressão para  $C(x,t)$ , o que faremos considerando:

**A equação diferencial**

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t), \quad (4.20)$$

**a condição de contorno em  $x=0$**

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h, \quad (4.21)$$

onde:

$$\alpha = k.n_0,$$

$$\beta = \frac{1}{2} k.n_\infty . A,$$

**a condição de contorno em  $x=L$**

$$C(L,t) = C_0, \quad (4.22)$$

**a condição inicial**

$$C(x,0) = C_0. \quad (4.23)$$

Resolvendo esta equação diferencial com estas condições de contorno e a condição inicial, poderemos obter  $C(x,t)$  e, pela primeira lei de Fick (4.19), poderemos obter a corrente.

O aspecto a ser destacado neste conjunto de expressões se refere à discussão apresentada na seção (3.5). Naquela seção havíamos comentado que os dois casos ali estudados introduziam uma descontinuidade na condição de contorno sobre a parede adsorvente. A probabilidade passava instantaneamente de 1 (condição inicial  $p(x,0)=1$ ) para 0 (condição de contorno adsorvente  $p(0,t)=0$  para todo  $t>0$ ). Esse salto na probabilidade tinha como consequência a divergência da derivada da probabilidade no instante inicial. O conjunto das expressões (4.20-4.22) não apresenta este problema. Observe que a condição de contorno (4.21) assume

$$C(0,0) = C_0,$$

que coincide com a condição inicial (4.23). Por outra parte, a condição de contorno (4.21) tende suavemente a 0 para tempos grandes, o que torna a parede  $x=0$  adsorvente em um tempo infinito, como era de se esperar.

Portanto, do ponto de vista matemático, o problema consiste em encontrar  $C(x,t)$  para obtermos a corrente. Apesar da equação ser muito conhecida, temos aqui uma dificuldade adicional: uma de nossas condições de contorno depende do tempo.

Uma boa parte do tempo que dedicamos a esta tese foi utilizado para explorar os métodos matemáticos que nos permitam resolver equações diferenciais com condições de contorno dependentes do tempo. Basicamente exploramos 3 métodos: 1) o método de Green [66, 67], 2) um método que opera sobre as condições de contorno dependentes do tempo de forma a recuperar condições homogêneas [41, 68] e 3) métodos numéricos [69, 70]. O método de Green é muito poderoso, mas inapropriado para este tipo de problema por envolver procedimentos demasiado complexos. O segundo método citado foi extensamente usado e está desenvolvido no apêndice 1 desta tese. É um método bastante prático, embora

nem sempre tenha sido suficiente para encontrarmos a solução operacional. Para utilizar este método devemos recorrer a um desenvolvimento em séries de Fourier, que inclui fatores exponenciais dificultando o traçado das curvas solução ao operarmos sobre as expressões analíticas. Nesses casos recorreremos aos métodos numéricos.

No próximo capítulo, apresentaremos a solução matemática de nossa equação diferencial fazendo uso do método do apêndice 1.

## CAPÍTULO 5

### TRANSIENTES DE CORRENTE EM SISTEMAS FINITOS COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO

No capítulo anterior ressaltamos as características fenomenológicas da interface eletrodo/solução e daí obtivemos um modelo simples para gerar os transientes de corrente. Concebemos que estes podem ser modelados por uma equação da difusão submetida a condições de contorno apropriadas. Uma destas condições de contorno é dependente do tempo e reflete o comportamento reativo na superfície catalítica (eletrodo). Em resumo, vamos obter as correntes transientes a partir da seguinte proposição matemática:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t), \quad (5.1a)$$

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h, \quad (5.1b)$$

com:

$$\alpha = n_0 \cdot k$$

$$\beta = \frac{1}{2} \cdot n_\infty \cdot A \cdot k$$

e

$$C(L,t) = C_0, \quad (5.1c)$$

$$C(x,0) = C_0. \quad (5.1d)$$

Para resolver a equação diferencial (5.1), e obter uma expressão para  $C(x,t)$ , faremos uso do método apresentado no apêndice 1 que resolve equações diferenciais sob condições de contorno dependentes de tempo. Uma vez conhecida a expressão para  $C(x,t)$  obteremos o fluxo em  $x=0$  através da expressão:

$$J(t) = -D \cdot \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Este se relaciona com as correntes transientes por meio da relação

$$I(t) = z.F.J(t) = -z.F.D.\left.\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right|_{x=0}.$$

## 5.1 OBTENÇÃO DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E CORRENTES TRANSIENTES

Consideraremos de forma independente cada uma das três possíveis situações associadas aos valores de  $\alpha$  e  $\beta$  definidos em (5.1). Cada caso corresponde a um tipo particular de desenvolvimento para a nucleação, conforme indicamos a seguir.

1) Nucleação instantânea:

$$\alpha \neq 0 \text{ e } \beta = 0,$$

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\alpha t) + h.$$

2) Nucleação progressiva:

$$\alpha = 0 \text{ e } \beta \neq 0,$$

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\beta t^2) + h.$$

3) Nucleação mista:

$$\alpha \neq 0 \text{ e } \beta \neq 0,$$

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\alpha t - \beta t^2) + h.$$

## 5.2 NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA

Neste caso, a condição de contorno (5.1b) reduz-se a

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\alpha t) + h.$$

Resolvendo as equações (5.1) pelo método apresentado no apêndice, obtém-se a solução:

$$C(x,t) = \frac{2\alpha(C_0 - h)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen}(n\pi \frac{x}{L}) T_n(t) + \frac{L-x}{L} [(C_0 - h)\exp(-\alpha t) + h] + \frac{x}{L} C_0, \quad (5.2)$$

onde

$$T_n(t) = \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha},$$

e

$$\lambda_n^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D.$$

Operando sobre a equação (5.2) obtemos o fluxo:

$$J_{ins}(t) = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D \cdot \frac{C_0 - h}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t) + 1 \right], \quad (5.3)$$

A corrente é obtida multiplicando (5.3) por  $-z.F$ , resultando:

$$I_{ins}(t) = -z.F.D \cdot \frac{C_0 - h}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t) + 1 \right]. \quad (5.4)$$

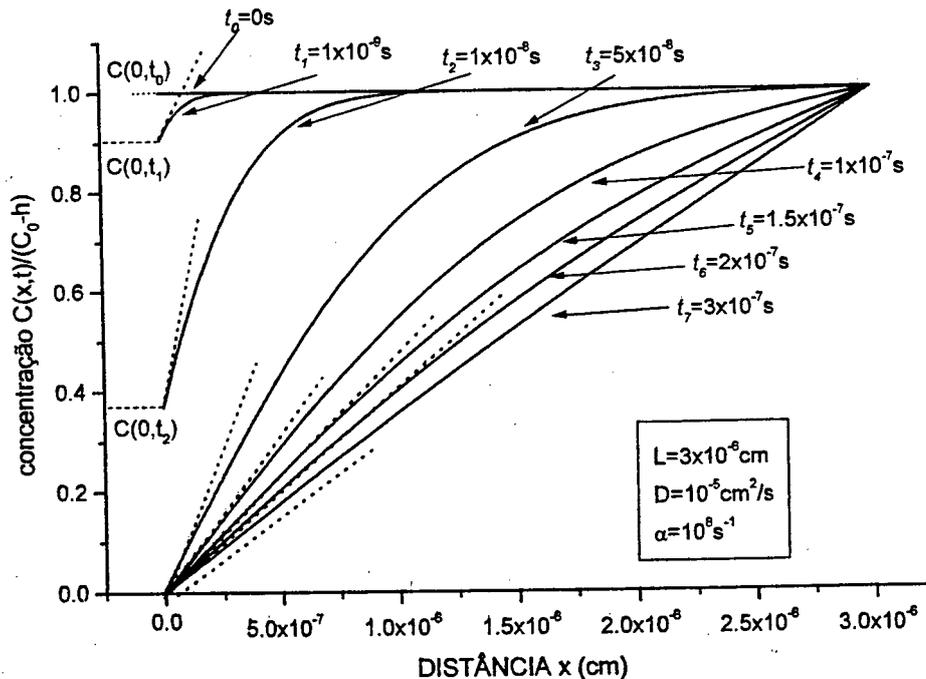


Figura (5.1). Representação da concentração  $C(x,t)$  obtida com a equação (5.5) para diferentes tempos. A unidade do tempo é arbitrária. Deve-se observar a evolução da derivada da concentração em  $x=0$ .

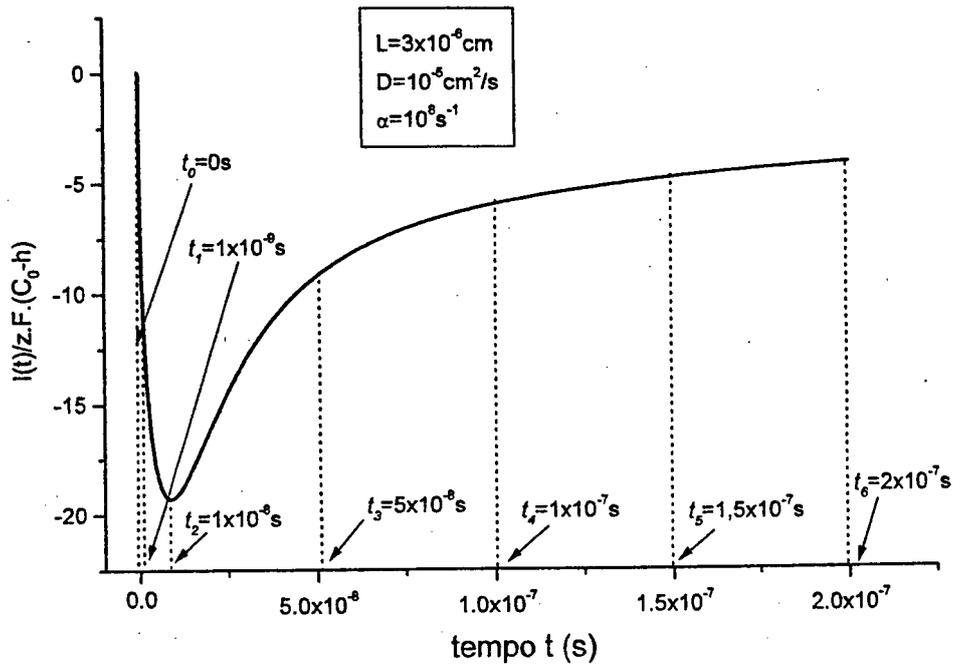


Figura (5.2): Transiente de corrente que resulta do processo desenhado na figura (5.1). A derivada da concentração em  $x=0$  determina o valor da corrente em cada instante.

Para simplificar nossa análise normalizaremos a equação (5.2), dividindo-a por  $(C_0-h)$ . Tomando  $h=0$ , a equação (5.2) transforma-se em

$$\frac{C(x,t)}{C_0-h} = \frac{2\alpha}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \text{sen}(n\pi \frac{x}{L}) \left[ \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha} \right] + \frac{L-x}{L} \exp(-\alpha t) + \frac{x}{L}. \quad (5.5)$$

Na figura (5.1) apresentamos um conjunto de curvas que representam  $C(x,t)/(C_0-h)$  obtidas da equação (5.5) em diferentes instantes de tempo. Podemos verificar que a concentração em  $x=0$  evolui suavemente desde o valor 1 até 0, como era de se esperar dada a forma da condição de contorno escolhida. Dessa maneira, evitamos a descontinuidade na condição de contorno (no instante inicial), que observamos na seção (3.5). Da mesma forma o fluxo, que é proporcional à derivada da concentração, varia continuamente. Isto pode ser verificado na figura (5.2) onde apresentamos a corrente em função do tempo para o plano definido por  $x=0$ . Nas abscissas destacamos os valores de tempo que se ajustam às curvas mostradas na figura (5.1).

Comparando a curva da figura (5.2) com aquelas da figura (5.1) verificamos que o fluxo (a derivada da concentração) é nulo em  $t=0$ . Aumenta em magnitude até atingir um máximo em um determinado instante de tempo ( $t_{max}=t_2$  neste caso). Diminui, então, até alcançar um valor estacionário, em um instante de tempo que chamamos de  $t_{est}$  ( $t_{est}=t_7$  neste caso). Para tempos maiores que  $t_{est}$  a corrente permanece constante.

Este comportamento é típico dos transientes de corrente e sugere uma indagação sobre os fatores que determinam o valor de  $t_{max}$  (que localiza o máximo da corrente) e  $t_{est}$  (que localiza o tempo em que tem início o regime estacionário). Em outras palavras: serão esses tempos dependentes de variações dos parâmetros  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$ ? Antes de experimentarmos variações de  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$  na equação (5.2) e tentarmos uma resposta a esta pergunta, devemos considerar alguns aspectos do fenômeno que descrevemos.

Estamos tratando um problema em que ocorre uma reação catalítica sobre a superfície do eletrodo. Entretanto, a reação heterogênea não aparece explicitamente, na proposição do modelo, como ocorria na descrição desenvolvida no capítulo 3. Podemos, no entanto, considerar que a contribuição está presente através da condição de contorno  $C(0,t)=C_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t)$ . Por outro lado o transporte de partículas portadoras de carga (em solução) está explicitado pela equação de difusão (equação (5.1)). A existência de dois mecanismos regulando o processo, implica em uma interação entre os mesmos e num jogo de tendências que são, em certo sentido, opostas.

O transiente principia em  $t=0$  transformando o substrato em um sumidouro de partículas. Em conseqüência desenvolve-se um gradiente de concentração, entre os extremos  $x=0$  e  $x=L$ , que tende a se intensificar com o passar do tempo. As reações na superfície do substrato geram uma distribuição de concentração na solução. Como pode-se observar pelos perfis de concentração entre os tempos  $t_1$  e  $t_4$  na figura (5.1). Nessa figura podemos ver que o perfil da concentração começa a sofrer deformações nas proximidades do substrato. Quanto mais rápida for a velocidade da reação na superfície (quanto maior for  $\alpha$ ), maior será a curvatura no perfil da concentração junto a  $x=0$ . Portanto, o efeito da reação na parede, sobre o perfil de concentração, é quebrar a simetria da distribuição inicial de partículas.

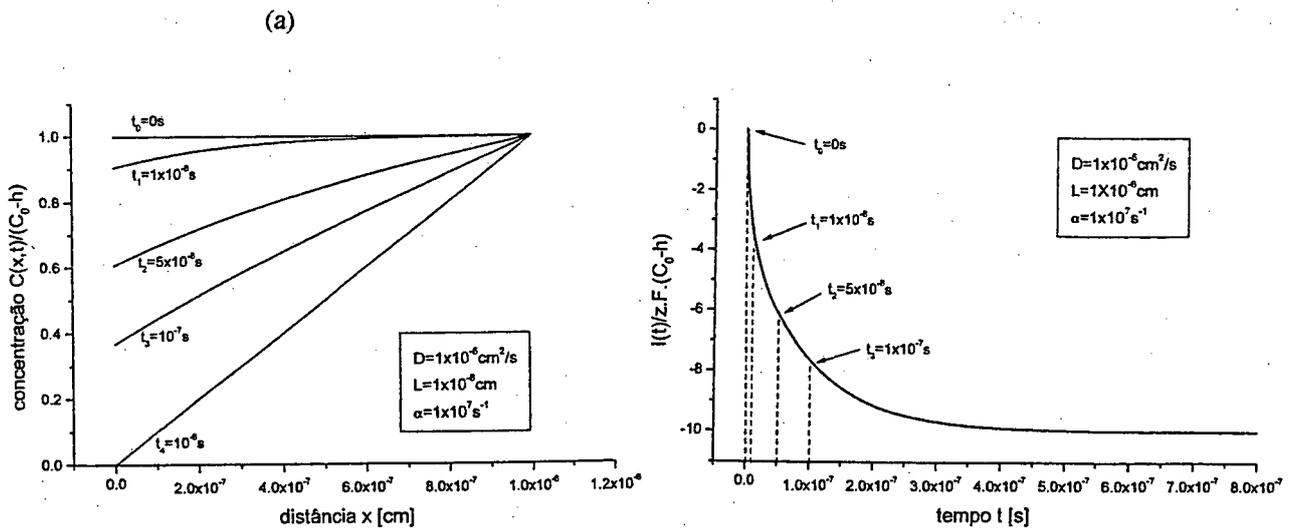
Como é natural de se esperar, a difusão se processa de forma a minimizar a não homogeneidade do meio. Como, para tempos grandes  $C(0,t)$  assume valor constante e igual

a zero em um extremo, e no outro extremo (em  $x=L$ ), definimos uma concentração fixa,  $C(L,t)=C_0$ , resulta que, após estabilizar a concentração em  $x=0$  ( $t_3$  na figura (5.1)), a difusão conduzirá o sistema a um regime estacionário em um tempo característico  $(t_7-t_3)=t_c$ . Nessa situação final, teremos:

$$C(x,t) = \frac{C(L,t) - C(0,t)}{L - 0} x + C(0,t) = \frac{C_0 - C(0,t)}{L} x + C(0,t),$$

onde  $C_0$  é a concentração em  $x=L$ .

Ora, o tempo que o sistema demora para alcançar o estado estacionário,  $t_{est}$ , dependerá da magnitude relativa de  $D$  e  $\alpha$ . Se  $\alpha$  for muito pequeno o processo tende a ser controlado pela reação. Em tal caso, espera-se que  $t_{est}$  seja muito grande e, sendo a difusão muito intensa, o perfil de concentração deixará de ser linearmente dependente de  $x$  somente nas proximidades do eletrodo. Esta situação pode ser observada na figura (5.3a), onde utilizamos um  $\alpha$  pequeno e  $D$  arbitrariamente grande. A derivada da concentração neste caso começa em 0 e cresce até atingir um valor fixo como pode ser visto na figura (5.3b).



Figuras (5.3): (a) Perfis de concentração durante um processo dominado pela reação ( $D$  foi escolhido grande e  $\alpha$  propositalmente pequeno). O perfil da concentração tende a ficar linearizado rapidamente. (b) A corrente transiente é o resultado da derivada da concentração, mostrando o transiente resultante típico de um processo dominado pela reação.

Este é um aspecto interessante que não estava presente no modelo explorado no capítulo 3 (espaço semi-infinito). O resultado, que aqui parece irreal, pode e deve ser comparado com realizações experimentais. Se for possível identificar um perfil de concentração que dependa linearmente da distância ao eletrodo (pelo menos em um intervalo de tempo apreciável), então poderemos extrair informações sobre os valores de  $L$ ,  $D$  e finalmente de  $\alpha$ . Se, por outro lado este comportamento não for verificado, para a concentração, a teoria deverá receber correções para se ajustar à realidade.

Na seção (5.2.1) desenvolveremos variações nos parâmetros  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$  e veremos o efeito provocado sobre a equação (5.5). Para finalizar esta seção vamos, mais uma vez, utilizar a equação (5.4) para obter a magnitude da corrente no regime estacionário, quando  $t \rightarrow \infty$ , então:

$$I_{est} = -z.F.D. \frac{\partial}{\partial x} C(x, \infty) \Big|_{x=0} = -z.F.D. \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{C_0 - h}{L} x \right) = -z.F.D. \frac{C_0 - h}{L} \quad (5.6)$$

A equação (5.6) nos diz que a corrente estacionária depende de  $z$ ,  $D$ ,  $C_0$ ,  $h$  e  $L$ . Com exceção de  $L$  todos estes parâmetros são facilmente determinados, uma vez definidas as condições experimentais. Em consequência  $I_{est}$  pode ser determinado a cada situação experimental, nos permitindo realizar estimativas de  $L$ , pelo uso da equação (5.6).

Vemos também que  $I_{est}$  não depende explicitamente de  $\alpha$  (embora seja possível que  $L$  dependa de  $\alpha$  em forma indireta). Esta possível dependência de  $L$  em função de  $\alpha$ , pode ser investigada através de variações no valor de  $\alpha$  e suas implicações na magnitude de  $I_{est}$ .

O fato de obtermos um valor de  $I_{est} \neq 0$  merece destaque se lembramos que o modelo de Sharifker-Hills fornece informação diferente a respeito da corrente estacionária.

As equações de Sharifker-Hills

$$\frac{I_{ins}^2(t)}{I_{max}^2} = 1.9542 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (5.7)$$

$$\frac{I_{prog}^2(t)}{I_{max}^2} = 1.2254 \left( \frac{t}{t_{max}} \right)^{-1} \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2, \quad (5.8)$$

têm validade apenas no regime transiente. No regime estacionário, quando  $t \rightarrow \infty$ , elas tendem a zero. As razões desse comportamento não são claras, mas é provável que isto decorra da utilização da condição de contorno, proposta por Cottrell,

$$C(\infty, t) = C_0, \quad (5.9)$$

que considera um sistema semi-infinito. Aqui, entretanto, adotamos um modelo definido num espaço finito em que a condição de contorno equivalente é dada por:

$$C(L, t) = C_0. \quad (5.10)$$

Como a corrente estacionária que obtivemos varia com  $L^{-1}$ , se tomarmos  $L \rightarrow \infty$  obteríamos o mesmo resultado de Sharifker-Hills. O fato de existirem correntes estacionárias finitas, diferentes de zero, nas realizações experimentais, parece refletir a adequação da hipótese de  $L$  finito.

## 5.2.1 EFEITO DE VARIAÇÕES EM $L$ , $D$ E $\alpha$ SOBRE OS TRANSIENTES DE CORRENTE.

Nesta seção examinaremos o comportamento da densidade de corrente transiente em função de variações nos parâmetros  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$ . Este exame será feito utilizando-se a expressão da corrente dada pela equação (5.4). Não efetuaremos a dupla normalização porque, como ficará evidente no capítulo 6, ela obscurece a análise do transiente.

Assim sendo, consideremos a expressão para a densidade da corrente na forma

$$\frac{I_{ms}(t)}{z.F.(C_0 - h)} = -D \cdot \frac{1}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t) + 1 \right]. \quad (5.11)$$

Na figura (5.4) apresentamos diversos transientes obtidos a partir da equação (5.11), mantendo fixos  $D$  e  $\alpha$  e variando o valor de  $L$ . Observa-se que para os instantes iniciais do transiente, isto é, para  $t < t_{max}$ , as curvas tem o mesmo comportamento, independente do valor atribuído a  $L$ . O aspecto notável está na mudança do valor da corrente estacionária e na forma como essas correntes tendem aos valores estacionários. Um aumento em  $L$  significa um aumento no espaço em que o mecanismo difusivo deve operar de forma a linearizar a concentração. É de se esperar que quanto maior seja  $L$ , maior

o tempo necessário para atingir o regime estacionário no qual o gradiente da concentração é mínimo.

Na figura (5.5) desenhamos diversos transientes utilizando a equação (5.11). Nesta figura variamos  $D$  e fixamos os valores de  $L$  e  $\alpha$ . Ao aumentar  $D$ , o valor da corrente

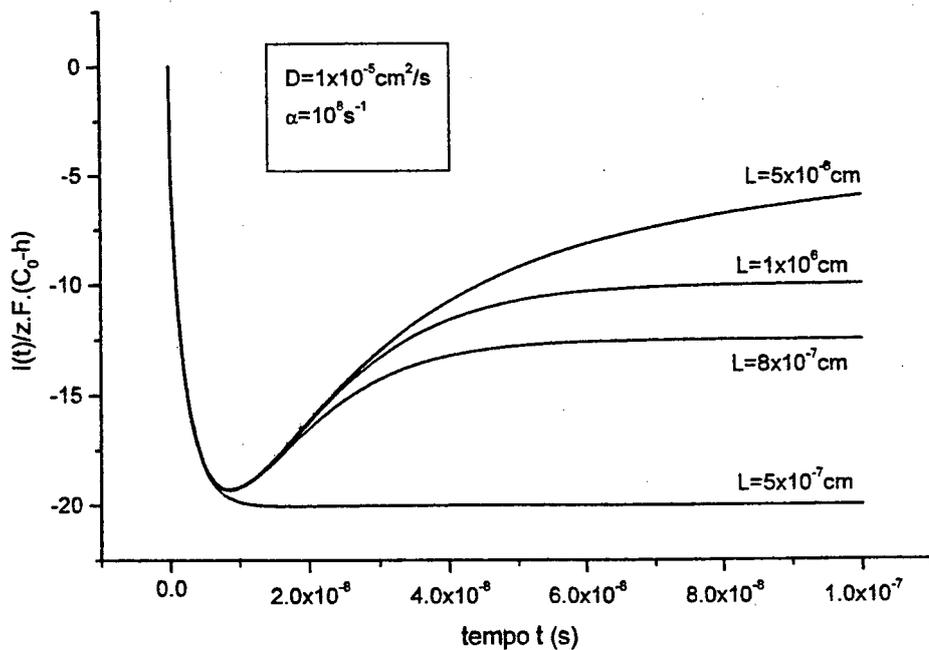


Figura (5.4) Transientes de corrente instantâneo, sem normalizar, obtidos com a equação (5.11) variando o valor de  $L$ . Observe que  $L$  afeta basicamente o valor da corrente estacionária.

estacionária tende ao valor da corrente máxima. Este comportamento indica que, ao aumentarmos  $D$  aumentamos também a contribuição da reação no controle dos transientes. Esta tendência pode ser entendida considerando-se que o mecanismo mais rápido tende a ser dominado pelo mecanismo mais lento. Também podemos comprovar que a corrente estacionária aumenta em magnitude, quando aumentamos  $D$ .

Na figura (5.6) traçamos gráficos da equação (5.11) para diversos valores de  $\alpha$  mantendo fixas  $D$  e  $L$ . Verificamos que quando  $\alpha$  aumenta, o processo tende a ser

dominado pela difusão. Esta figura apresenta um resultado interessante, identificado no cruzamento das curvas transientes em diferentes pontos, fato este que não é observado ao variarmos os outros parâmetros. Comportamento similar é verificado em realizações experimentais como pode-se observar à figura (5.7). Este desempenho não foi possível reproduzir através dos modelos explorados no capítulo 3. Esta possibilidade torna-se importante ao permitir um critério para identificar, num conjunto de curvas transientes, se o fator reativo está sendo alterado por influência de mudanças em algum parâmetro de controle específico. É importante salientar que o tempo  $t_{max}$  em que ocorre o máximo da corrente,  $I_{max}$ , depende fortemente da magnitude de  $\alpha$ . Quando  $\alpha$  aumenta  $t_{max}$  diminui e vice versa. Outro detalhe importante está na convergência das correntes estacionárias em um único valor devido à constância de  $L$  e  $D$  e também, em conformidade com a equação (5.6).

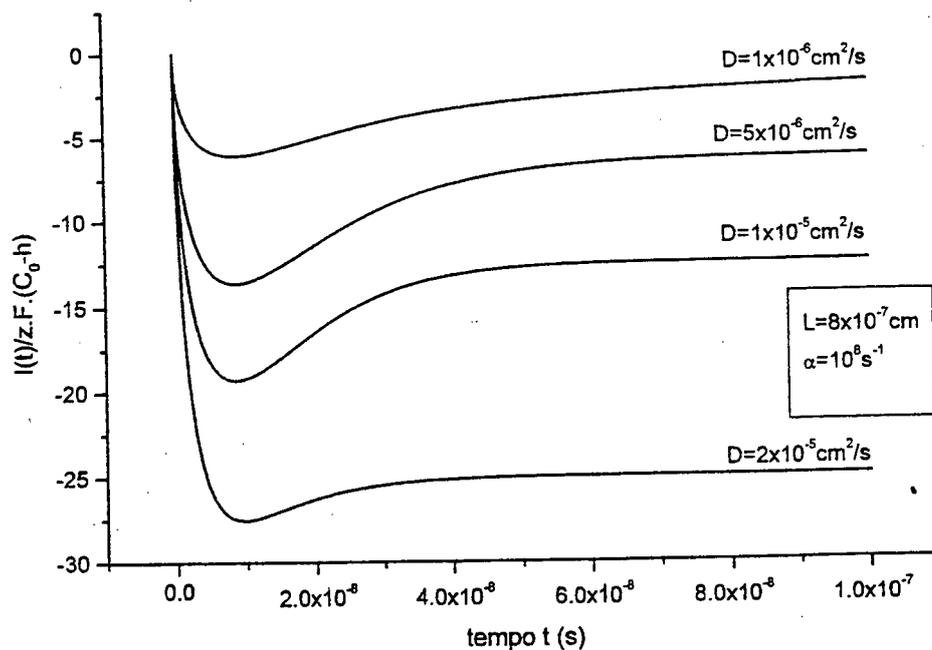


Figura (5.5) Conjunto de transientes instantâneos obtidos da equação (5.11). Para obtê-los variamos os valores de  $D$  e mantivemos fixos os outros parâmetros. Podemos perceber que ao aumentar  $D$  o transiente tende a ser dominado pela reação.

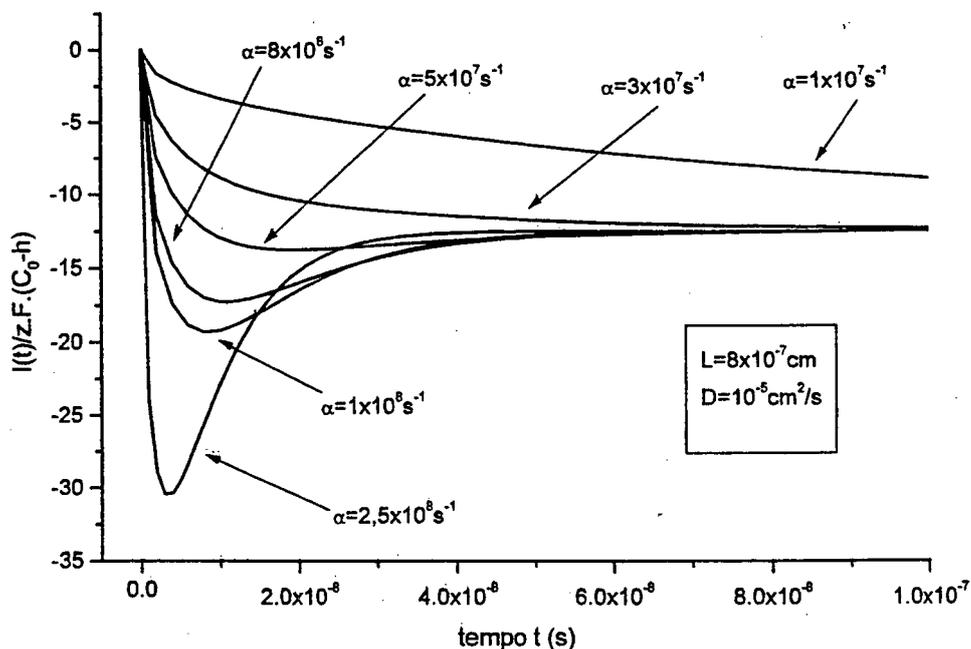


Figura (5.6): Conjunto de transientes instantâneos obtidos com a equação (5.11) nos quais foram variados os valores de  $\alpha$  e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar  $\alpha$  o transiente tende a ser dominado pela difusão. Observe o comportamento destas curvas, que tendem a se cruzar em diferentes pontos.

A dependência das correntes transientes em relação às variáveis  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$  mostrada nas figuras (5.4), (5.5) e (5.6) pode ser usada como forma de identificar, em um conjunto de transientes experimentais, qual a variável que está sendo afetada pela ação de algum parâmetro de controle. Por exemplo, se tivermos um conjunto de curvas experimentais, nas quais foi modificado sistematicamente um certo parâmetro e verificarmos a existência de um cruzamento das curvas de corrente, como o apresentado na figura (5.6), então teremos indício de que esse parâmetro externo afeta o processo reativo no eletrodo. Se a corrente estacionária muda em magnitude, este será um indicativo de que  $L$  ou  $D$  estão mudando. Esta análise pode ser desenvolvida na figura (5.7) onde as curvas se cruzam, indicando que

o sobrepotencial afeta a reação no eletrodo. Similarmente, como todas as curvas dessa figura tendem a um mesmo valor, temos um indício de que nem  $D$  nem  $L$  são afetados pelo sobrepotencial. Neste experimento, portanto, viscosidade e mobilidade não estão sendo alteradas na solução eletrolítica.

Não obstante as semelhanças entre resultados teóricos e experimentais, a comparação é qualitativa. Basta observar a diferença em magnitude, para os tempos considerados nas figuras (5.6) e (5.7).

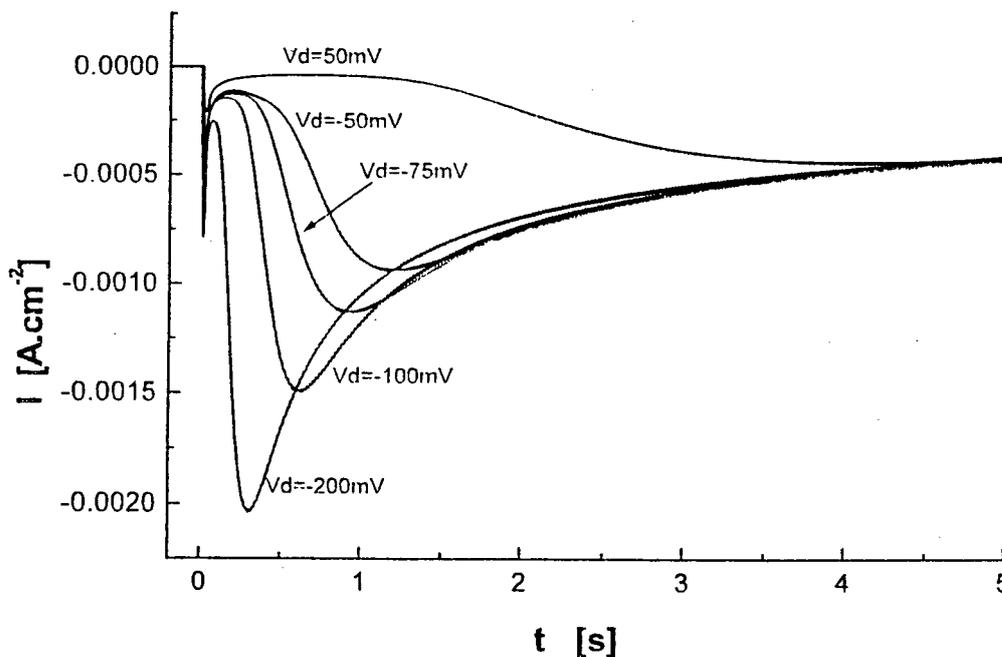


Figura (5.7): Conjunto de curvas experimentais obtidas pela deposição de  $Au$  sobre  $Si(111)$  nas quais o valor do sobrepotencial foi variado. Observe que as curvas transientes se cruzam, o que em nosso modelo indicaria que a variação do sobrepotencial afeta o valor de  $\alpha$ . Podemos verificar que todas as curvas tendem a um único valor da corrente estacionária, o que indica que nem  $L$  e nem  $D$  são afetados pelo sobrepotencial neste caso. Extraído de [39].

### 5.3 TRANSIENTES DE CORRENTE PARA NUCLEAÇÃO PROGRESSIVA.

Na seção 5.2 analisamos o comportamento do sistema durante uma nucleação puramente instantânea. Nesta seção faremos um estudo semelhante considerando a nucleação progressiva.

Durante uma nucleação progressiva, a condição de contorno (5.1b) reduz-se a

$$C(0,t) = (C_0 - h) \exp(-\beta t^2) + h.$$

Resolvendo as equações (5.1), com esta condição de contorno, e utilizando o método apresentado no apêndice 1, obtém-se a solução:

$$C(x,t) = \frac{(C_0 - h)}{\pi \cdot \beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right) T_n(t) + \frac{L-x}{L} [(C_0 - h) \exp(-\beta t^2) + h] + \frac{x}{L} \cdot C_0, \quad (5.12)$$

onde:

$$T_n(t) = 1 - \exp(-\lambda_n^2 t) + \frac{\sqrt{\pi} \lambda_n^2}{2 \cdot \beta^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{\lambda_n^4}{4 \cdot \beta} - \lambda_n^2 t\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_n^2}{2 \cdot \sqrt{\beta}}\right) - \exp(\beta t^2) \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_n^2 - 2 \cdot \beta t}{2 \cdot \sqrt{\beta}}\right) \right] \quad (5.13)$$

e

$$\lambda_n^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot D.$$

Operando sobre a equação (5.12) e rearranjando termos obtemos a corrente através da área localizada em  $x=0$ :

$$\frac{I_{prog}(t)}{z \cdot F \cdot (C_0 - h)} = -\frac{D}{L} \left[ \frac{2}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) - \exp(-\beta t^2) + 1 \right]. \quad (5.14)$$

A seguir deveríamos realizar um estudo semelhante ao que desenvolvemos na seção anterior, isto é, variar um parâmetro por vez na equação (5.14), e verificar o efeito desta variação no transiente. No entanto, na prática, não foi possível fazer a análise desta forma. O problema se origina num fator que aparece no termo  $T_n(t)$ , e tem a forma

$$\exp\left[\frac{\lambda_n^4}{4\beta} - \lambda_n^2 t\right] = \exp\left[\frac{\left(\frac{n\pi}{R}\right)^4 \cdot D^2}{4\beta} - \left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 \cdot Dt\right]. \quad (5.15)$$

Este fator diverge rapidamente porque os tempos que estamos considerando são pequenos. O crescimento se deve à dependência em  $n^4$  que aumenta rapidamente à medida que tomamos mais termos da série. Como  $R$  é da ordem de  $10^{-7}$ ,  $D$  da ordem de  $10^{-5}$  e  $\beta$  da ordem de  $10^{15}$  a contribuição do termo em  $\lambda_n^4$  na expressão (5.15) é dominante para os tempos iniciais. O *FORTRAN* calcula um termo por vez, para depois multiplicá-los, em consequência, ao calcular (5.15) ultrapassa rapidamente o limite de precisão tolerável, sem chegar a verificar a convergência da série. Também tentamos com o *MAPLE*, que tolera expoentes maiores, mas seu limite também é ultrapassado. Obviamente, para tempos maiores é possível utilizar a equação (5.14).

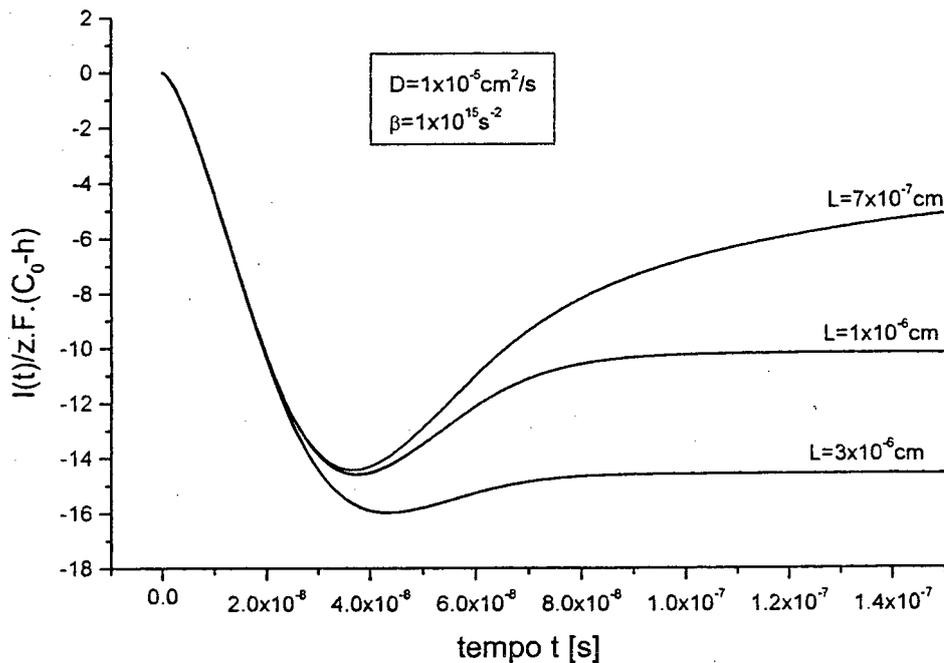


Figura (5.8) Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de  $L$  e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar  $D$  o transiente tende a ser dominado pela reação.

Para traçar gráficos do transiente progressivo não conseguimos fazer uso da equação (5.14). O mesmo problema se manifestou ao tratarmos com o transiente misto. Por essa razão, optamos por resolver numericamente a equação (5.1). Portanto, todas as análises feitas a seguir, para comportamento dos transientes progressivos, foram feitas resolvendo numericamente as respectivas equações diferenciais.

O resultado que se obtém para a corrente transiente em função de mudanças nas variáveis  $L$  e  $D$  é semelhante ao discutido na seção anterior, para uma nucleação instantânea. Assim ao aumentarmos  $L$  o transiente tende a ser dominado pela difusão e ao aumentarmos  $D$  o transiente tende a ser dominado pela reação (veja as figuras (5.8) e (5.9)).

Em relação a  $\beta$  o que se observa é que seu aumento faz com que o transiente tenda a ser dominado pela difusão e, ao diminuir  $\beta$  o transiente tenda a ser dominado pela reação, figura (5.10). Desta forma, o efeito de  $\beta$ , sobre o transiente progressivo, é semelhante ao efeito de  $\alpha$ , no transiente instantâneo. Neste caso verifica-se também o cruzamento das curvas de corrente ao variarmos  $\beta$ , de forma similar ao que observamos no caso instantâneo.

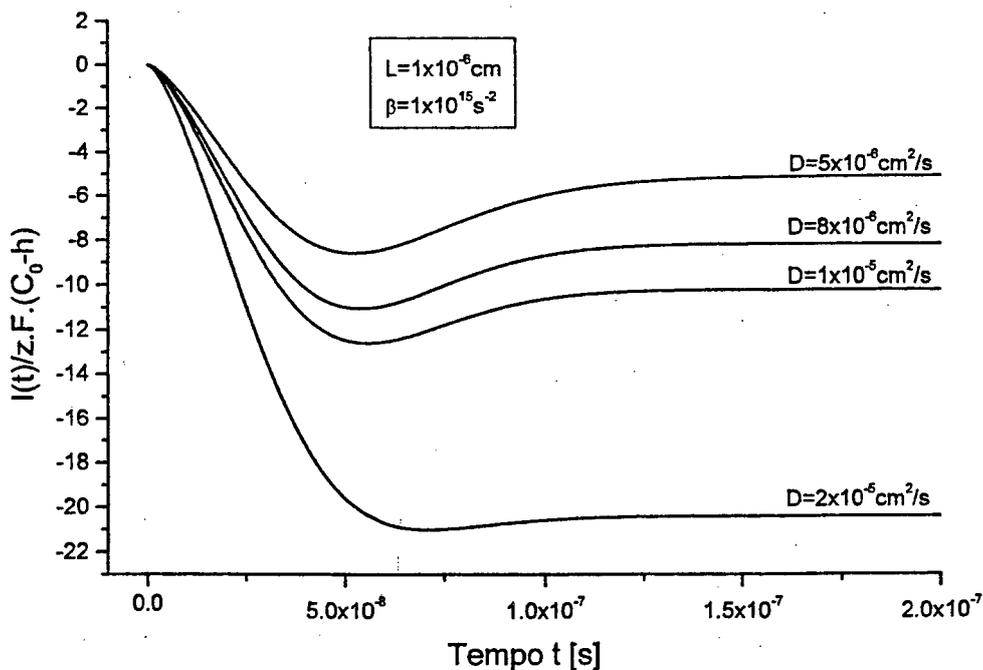


Figura (5.9) Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de  $D$  e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar  $D$  o transiente tende a ser dominado pela reação.

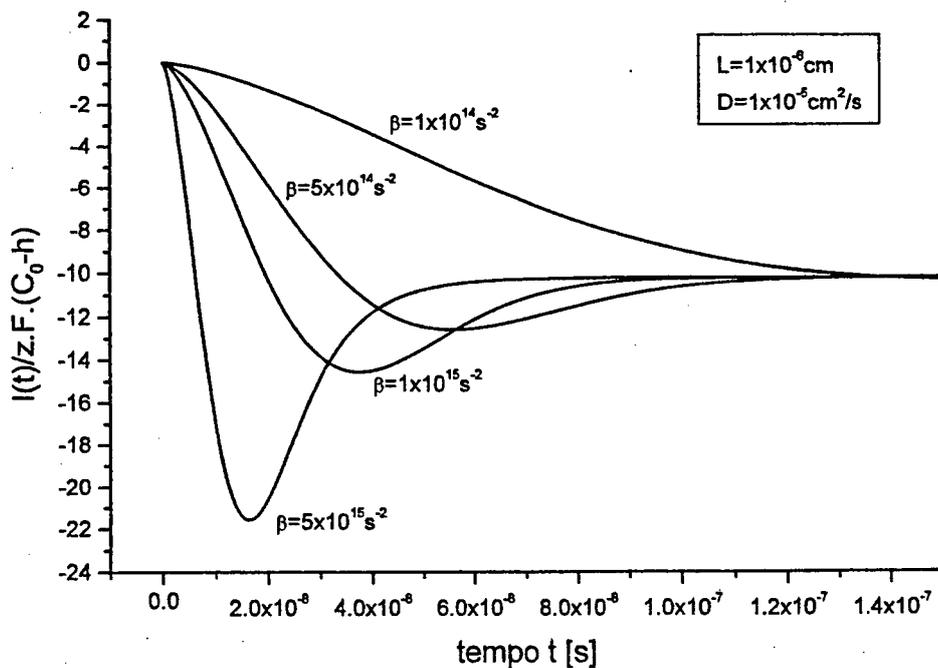


Figura (5.10): Conjunto de transientes progressivos nos quais foram variados os valores de  $\beta$  e mantido as outras variáveis fixas. Podemos perceber que ao aumentar  $\beta$  o transiente tende a ser dominado pela difusão. Observe o comportamento destas curvas que tendem a se cruzar em diferentes pontos.

#### 5.4 TRANSIENTES DE CORRENTE DURANTE A NUCLEAÇÃO MISTA

Neste caso a condição de contorno é simplesmente a condição (5.1b). Como no caso anterior, optamos por resolver as equações (5.1) de forma numérica. O algoritmo utilizado se encontra desenvolvido no apêndice 2. Para testar o algoritmo, desenvolvido para resolver a equação diferencial, utilizamos a solução obtida para o caso instantâneo, equação (5.3), cuja expressão pode ser manipulada com facilidade. Esse teste mostrou ótimo acordo entre o resultado obtido com o uso da equação (5.3) e aquele determinado numericamente. Este resultado funcionou como um teste de aprovação ao procedimento numérico.

Com relação ao comportamento das curvas de corrente em função de variações nos parâmetros  $D$ ,  $L$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , o transiente misto apresenta um comportamento que pode ser entendido como a superposição das características manifestadas pelos transientes instantâneo e progressivo. Estes, no entanto, possuem comportamento qualitativo semelhante, o que evita o surgimento de qualquer mudança significativa nos transientes, em consequência da variação dos parâmetros mencionados. Por esta razão os resultados teóricos tornam-se desinteressantes neste ponto. Nós os apresentaremos no próximo capítulo, quando desenvolveremos comparações com os resultados experimentais.

## CAPÍTULO 6

### COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TEÓRICOS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS

No capítulo anterior resolvemos a equação da difusão para os três possíveis processos de nucleação, instantânea, progressiva e mista. Nos detivemos no exame do comportamento das curvas dos transientes de corrente em função de variações nos parâmetros  $L$ ,  $D$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ . Neste capítulo desenvolveremos comparações entre os resultados teóricos e os dados experimentais. Verificaremos em que medida e sob quais condições eles se ajustam de forma adequada. Devemos assinalar que uma comparação semelhante foi desenvolvida no capítulo 3. Naquela oportunidade o modelo discutido era outro (o modelo de dois estágios), e os resultados eram satisfatórios. Agora temos um modelo mais simples pois não trabalhamos com o espaço dividido em duas regiões. O raio de reação  $R$  torna-se um conceito desnecessário, embora outro parâmetro,  $L$ , seja introduzido. Este parâmetro, entretanto, possui significado físico bem definido. Ele quantifica uma distância, a partir do eletrodo, que delimita a região no interior da cuba eletrolítica em que a concentração é afetada pelo transporte de cargas durante o transiente.

Além de realizar comparações com as correntes normalizadas, vamos realizar comparações utilizando curvas de corrente não normalizadas. Esta comparação é importante para indicar que a dupla normalização oculta informações que se explicitam na evolução das correntes sem normalização.

#### 6.1 ANÁLISES DAS CORRENTES NORMALIZADAS

Iniciaremos nosso estudo comparando curvas de transientes experimentais normalizados com transientes teóricos também normalizados. Posteriormente consideraremos as curvas não normalizadas.

### 6.1.1 CORRENTES TRANSIENTES DURANTE A NUCLEAÇÃO INSTANTÂNEA

Na figura (6.1) mostramos 3 curvas teóricas que descrevem o processo de nucleação instantâneo sob controle difusivo, obtidas da equação (6.1) apresentada abaixo. Juntamente com as curvas teóricas aparecem 5 curvas experimentais, desenhadas com símbolos. As curvas experimentais são as mesmas mostradas na figura (2.10). As curvas teóricas instantâneas foram obtidas da equação

$$\left[ \frac{I(t')}{I_{\max}} \right]^2 = \left\{ \frac{-z.F.D(C_0 - h)}{L.I_{\max}} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t') - \exp(-\lambda_n^2 t')}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t') + 1 \right] \right\}^2, \quad (6.1)$$

em que

$$t' = \frac{t}{t_{\max}}$$

e

$$I_{\max} = \frac{-z.F.D(C_0 - h)}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t_{\max}) - \exp(-\lambda_n^2 t_{\max})}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t_{\max}) + 1 \right].$$

Sobre a figura (6.1) queremos observar que:

- 1) As curvas teóricas se aproximam das curvas experimentais, na porção ascendente, mas não coincidem exatamente com elas. Mesmo realizando variações intensas nos parâmetros  $L$ ,  $D$  e  $\alpha$  não se consegue um ajuste perfeito. Variações em  $L$  e  $D$  parecem afetar as curvas apenas no valor da corrente estacionária, como já discutimos no capítulo anterior.
- 2) Fixados os valores  $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $n_0=1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  $k=1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (o que implica em  $\alpha = n_0.k = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ),  $L$  pode ser variado entre  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}$  e  $7 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ; valor razoável para a dupla camada de Helmholtz, segundo especulações experimentais [9]. Da mesma forma, o valor de  $\alpha$  se encontra dentro de valores experimentais [14, 71].

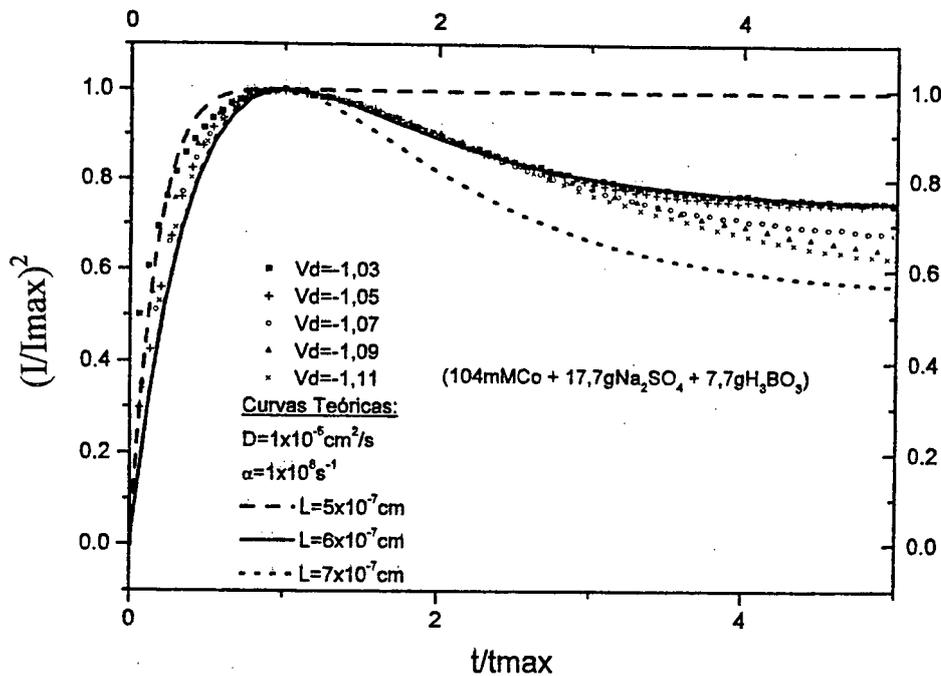


Figura (6.1) Nesta figura apresentamos as mesmas curvas experimentais da figura (2.10) juntamente com 3 transientes instantâneos normalizados obtidos com a equação (6.1).

O valor atribuído a  $D$  é característico de toda solução aquosa com baixa concentração de solutos [8,49].  $n_0$  recebe valor indicado na literatura [1, 48] e utilizado em trabalhos no laboratório de filmes finos da UFSC. O valor de  $k$  correspondente a magnitudes típicas de um processo heterogêneo, em geral várias ordens de grandeza menor que a taxa de reação química homogênea [73]. Este coeficiente é usualmente quantificado através de medidas que utilizam o método de Van't Hoff [73], o método das vidas médias [73] ou outros. Estes métodos se baseiam na análise das curvas de corrente vs. concentração. Existe também um método que se utiliza de voltametria cíclica, chamado método de Nicholson [72]. Não encontramos valores experimentais para  $k$ , que correspondam à eletrodeposição de  $\text{Cu}^{+2}$  sobre  $\text{Si}$ . No entanto, em uma tese apresentada ao Departamento de Química da UFSC [71], encontramos alguns valores, obtidos pelo método

de Nicholson, correspondentes à eletrodeposição de *Ni* e de *Co* (variando entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$   $cm^2/seg$ ). Esses valores foram obtidos para uma eletrodeposição em que as espécies encontravam-se à concentração de  $10^{-3}mM$  e sob potenciais de algumas centenas de mV. Os dados experimentais que utilizamos (figura (6.1)), referem-se à eletrodeposição de  $Cu^{+2}$  diluído em concentrações que variam de  $5mM$  a  $1200mM$  sob potenciais que variam desde  $100mV$  até  $1200mV$ . Embora as situações estudadas na tese do Departamento de Química [71] sejam diferentes das situações experimentais da figura (6.1), quantificaremos  $k$  adotando o valor encontrado nessa dissertação. Outros valores para  $k$ , que também não correspondem às situações físicas que estamos estudando, podem ser encontradas nas referências [74-77].

### 6.1.2 CORRENTES TRANSIENTES DURANTE A NUCLEAÇÃO PROGRESSIVA

Como dissemos no capítulo anterior, para traçar os transientes de corrente progressivos não podemos fazer uso da solução analítica, equação (5.14); nós os obtivemos por integração numérica.

Na figura (6.2) apresentamos um conjunto de curvas experimentais progressivas juntamente com 3 curvas teóricas. As curvas experimentais são as mesmas da figura (2.11). Para traçar as curvas teóricas fixamos o valor do coeficiente de difusão ( $D=1 \times 10^{-5} cm/s$ ) e variamos  $L$  de forma que sua magnitude assumia valores compatíveis com as estimativas experimentais para a espessura da dupla camada elétrica. Os valores de  $L$  ficam compreendidos entre 50 a 95 *Angstroms*. Valor pequeno que nos obriga a estimar um parâmetro  $\beta$  muito elevado. O conjunto de parâmetros torna as soluções da equação pouco sensíveis às variações de  $\beta$ , a não ser para tempos muito pequenos. Veremos adiante que um ajuste adequado aos dados experimentais não normalizados, implica em  $L$  significativamente maior do que os valores utilizados ao traçar as curvas da figura (6.2). Efetivamente,  $L$  não está vinculado à espessura da dupla camada mas (por concepção) à largura da região onde ocorrem alterações na concentração dos íons em consequência das reações de oxi-redução.

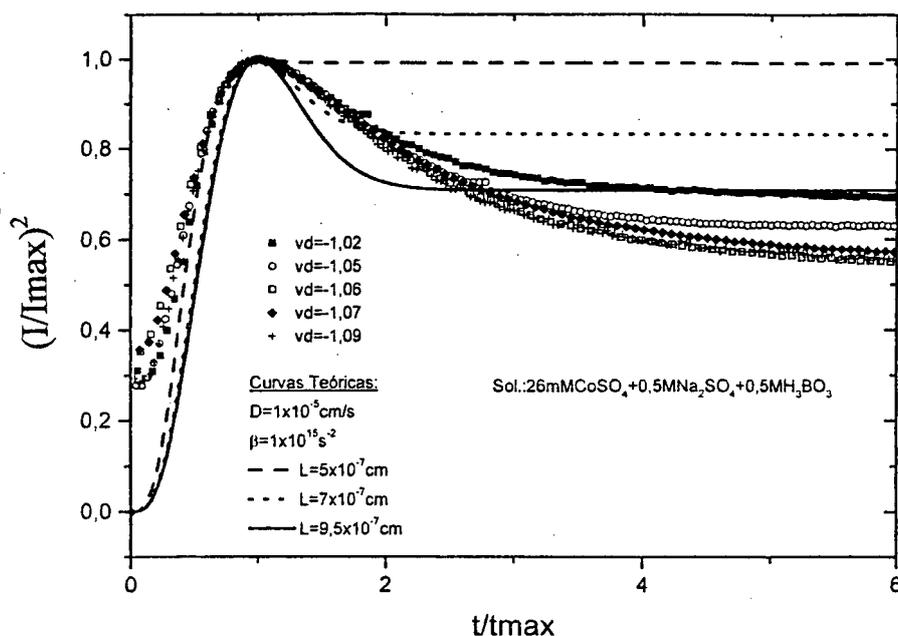


Figura (6.2): Representação dos mesmos transientes da figura (2.11), juntamente com 3 transientes progressivos normalizados obtidos numericamente com nosso modelo.

Para traçar as curvas da figura (6.2) utilizamos  $A=1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , valor obtido do artigo de Sharifker-Hills [14].  $n_\infty = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  identifica-se com valor de  $n_0$ . A análise da figura (6.2) mostra um fraco desempenho do modelo, ao ajustar as curvas teóricas às experimentais. Nessa situação o modelo do capítulo 3 oferece resultados mais adequados. Entretanto, isto não desqualifica o modelo que estamos examinando, conforme veremos adiante.

### 6.1.3 CORRENTES TRANSIENTES DURANTE A NUCLEAÇÃO MISTA

No capítulo 2 mostramos, na figura (2.12), transientes de corrente experimentais com comportamento intermediário entre o instantâneo e progressivo. É desejável que o modelo apresentado neste capítulo seja testado, para verificarmos sua capacidade de representar os transientes mistos. As nucleações mistas caracterizam-se por condições de

contorno em que  $\alpha \neq 0$  e  $\beta \neq 0$ . Por razões similares às que discutimos para o caso progressivo, obtivemos os transientes por solução numérica da equação diferencial (4.2).

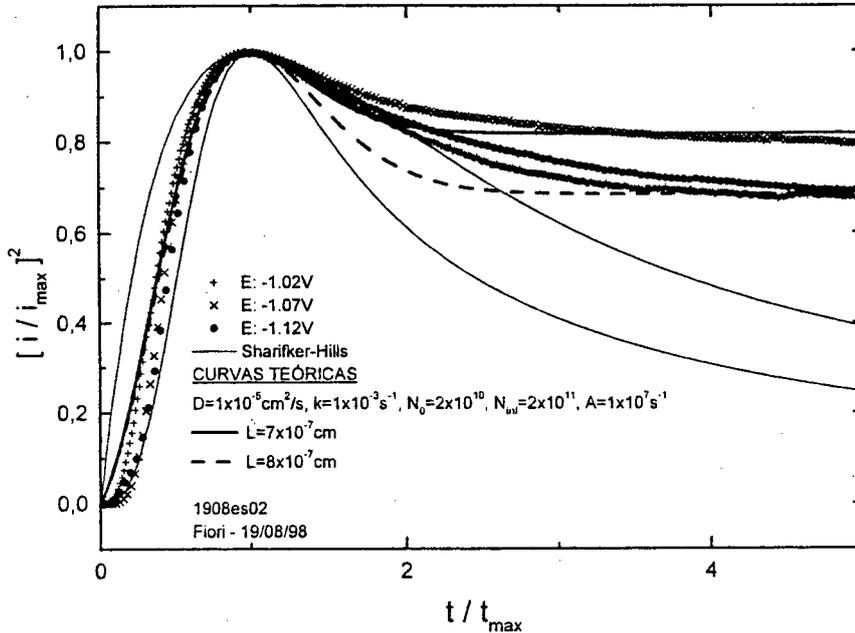


Figura (6.3) Nesta figura apresentamos as duas curvas de Sharifker-Hills instantânea e progressiva, junto a transientes mistos normalizados teóricos e curvas experimentais. As curvas experimentais são as mesmas da figura (2.12).

Na figura (6.3) estão representadas 2 curvas teóricas juntamente com 3 curvas experimentais. Os transientes experimentais são os mesmos da figura (2.12). Também desenhamos as curvas de Sharifker-Hills para destacar os transientes mistos. Na figura (6.3) podemos destacar o seguinte:

- 1) As curvas teóricas se localizam entre as curvas de Sharifker-Hills na parte ascendente dos transientes. Este fato caracteriza uma nucleação mista. Existe uma razoável concordância entre as curvas teóricas e experimentais nesta região.

- 2) Na porção descendente do transiente os resultados teóricos conseguem reproduzir o valor das correntes estacionárias, embora exista a tendência em atingir mais rapidamente o valor estacionário do que o manifestado pelas curvas experimentais.
- 3) As curvas teóricas foram obtidas utilizando-se valores, para os parâmetros, que são aceitáveis do ponto de vista experimental,

$$D=1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$A=1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$k=1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$n_0=2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$n_{\infty} = 1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

Novamente, a restrição que impusemos à magnitude de  $L$ , produziu curvas com qualidade inferior àquelas que obtivemos na seção (3.3).

## 6.2 TRANSIENTES NÃO NORMALIZADOS, UMA PRÁTICA NECESSÁRIA

Na seção anterior mostramos o ajuste entre os resultados teóricos e experimentais, operando com transientes de corrente normalizados em que o parâmetro  $L$  assumia valores próximos a  $50 \text{ Angstrom}$ . Cabe perguntar se o modelo oferece bons resultados ao tratar transientes de corrente experimentais não normalizados e ao permitir-se maior liberdade ao definir a magnitude de  $L$ . Nesta seção exploraremos esta questão.

Na figura (6.4) apresentamos um conjunto de transientes não normalizados obtidos pela eletrodeposição de  $Co$  sobre substrato de  $Si$ . As diferentes curvas foram obtidas através de variações no sobrepotencial. Utilizando-se o processo da dupla normalização verificou-se que essas curvas correspondem a nucleações instantâneas. De forma similar, a figura (6.5) mostra outro conjunto de transientes não normalizados, obtidos pela eletrodeposição de  $Co$  sobre  $Si$ , em regime progressivo. Essas curvas são as mesmas que foram utilizadas para gerar os transientes normalizados que apareceram na figura (6.2). Vale a pena destacar que a mudança no regime de nucleação (instantâneo ou progressivo) mostrados nas figuras (6.4) e (6.5) foi obtida através de alteração na concentração do  $Co$  ( $104 \text{ mM CoSO}_4$  para o

regime instantâneo e 26mM  $CoSO_4$  para o regime progressivo), mantendo-se constante os demais componentes da solução eletrolítica.

As curvas dos transientes de corrente não normalizados revelam as seguintes características:

Apresentam grandes flutuações nos primeiros instantes de tempo; o que não se verifica nas curvas normalizadas. Estas flutuações provavelmente têm origem na instabilidade inicial do sistema de registro do arranjo experimental. Como o modelo não considera este tipo de efeito, para poder aproximar curvas teóricas não normalizadas a curvas experimentais, deveremos adotar algum critério para desprezar a parte do transiente que incorpora essas flutuações. Outra característica observada refere-se aos máximos dos transientes; que ocorrem com diferente intensidade e em diferentes instantes, em consequência da magnitude do potencial estático utilizado na realização da medida.

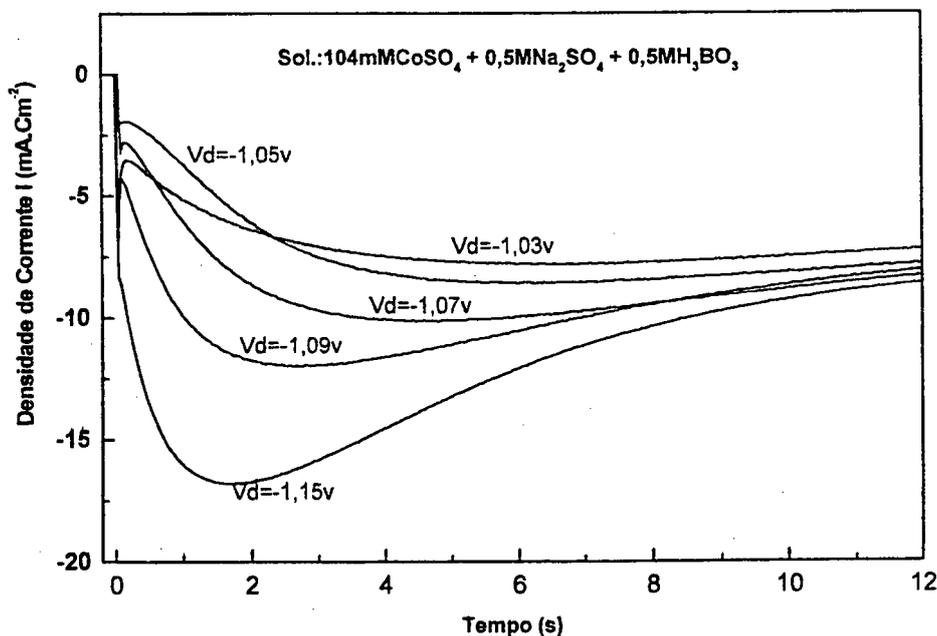


Figura (6.4) Transientes de corrente experimentais, instantâneos, obtidos pela eletrodeposição de  $Co$  sobre  $Si$  com diferentes potenciais aplicados. A concentração do  $Co$  é 104mM. Observe as flutuações da corrente nos primeiros instantes de tempo.

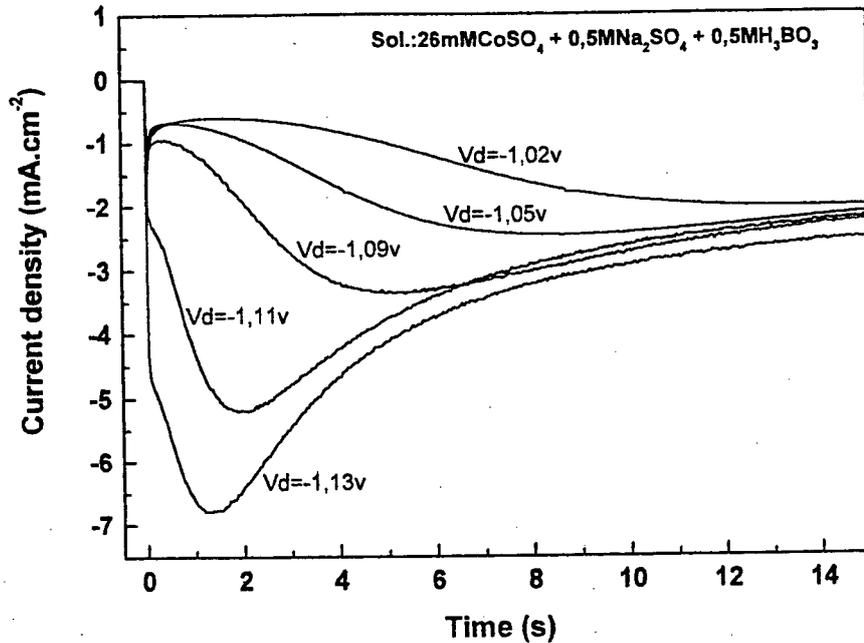


Figura (6.5) Transientes de corrente experimentais, progressivos, obtidos pela eletrodeposição de *Co* sobre *Si* com diferentes potenciais aplicados. A concentração do *Co* é 26mM. Observe as flutuações de corrente nos primeiros instantes de tempo.

Para obter as curvas teóricas de transientes instantâneos, que se ajustem às curvas experimentais, faremos uso da equação (6.2) (ou (5.4)). Variaremos os parâmetros  $L$ ,  $D$ ,  $\alpha$  e  $I_{est} = -z.F.D.(C_0-h)/L$  procuraremos obter o resultado que melhor se aproxime às curvas experimentais:

$$I(t) = \frac{-z.F.D.(C_0 - h)}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha.t) - \exp(-\lambda_n^2.t)}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha.t) + 1 \right]. \quad (6.2)$$

Na figura (6.6) desenhamos as mesmas curvas da figura (6.4) (linhas tracejadas), junto com três curvas teóricas obtidas da equação (6.2). Nesta figura podemos observar que as curvas teóricas se ajustam bastante bem às curvas experimentais. A grande dificuldade está, como era de se esperar, na primeira porção do transiente. O ajuste, neste caso, é muito mais qualificado que aqueles obtidos nas seções precedentes.

Um outro teste para o modelo consiste em comparar os valores teóricos e experimentais obtidos para a corrente estacionária. Do ponto de vista teórico, essa corrente é obtida fazendo-se  $t \rightarrow \infty$  na equação (6.2). Então;

$$I_{est} = \frac{-z.F.D(C_0 - h)}{L} \quad (6.2')$$

Podemos verificar nas figuras (6.4) e (6.5) que a corrente estacionária vale  $1 \text{ mA/cm}^2$  no caso progressivo e  $10 \text{ mA/cm}^2$  no caso instantâneo. Por outro lado, as concentrações de  $C_0$  assumem os valores  $26 \text{ mM/l}$  (progressivo) e  $104 \text{ mM/l}$  (instantâneo). Além disso, temos  $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $z=2$  e  $F \approx 10^5 \text{ C/M}$ . Se assumimos que  $h \approx 0$  e substituirmos todos estes valores na equação (6.2') obteremos os seguintes valores para  $L$ :

$$L_{insta} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ cm},$$

$$L_{prog} \approx 5 \times 10^{-2} \text{ cm}.$$

Valores altos se comparados à espessura atribuída à dupla camada de Helmholtz.

Finalmente, uma última consideração sobre a adequação de se trabalhar sobre as curvas de transientes de corrente não normalizados. A flutuação inicial no sinal da corrente, introduz uma grande imprecisão na determinação do tempo que localiza a corrente máxima. Como as oscilações de corrente próximo a  $t=0$  são intratáveis, do ponto de vista operacional, é comum deslocar o zero (na escala do tempo) para aquele valor (de tempo) que localiza a máxima flutuação, o que introduz uma arbitrariedade na localização do eixo dos tempos. Este deslocamento não pode deixar de ser arbitrário porque os acontecimentos associados à flutuação da corrente tem causas incontroláveis e podem estar relacionados a processos de relaxação em circuitos detectores. A consequência da imprecisão na determinação de  $t_{max}$  torna os transientes normalizados grandemente imprecisos e pouco reprodutíveis. Uma das consequências mais graves consiste justamente na alteração significativa na forma das curvas, nos instantes iniciais (em torno de  $t=0$ ). É nessa região em que a magnitude relativa entre  $t_{max}$  e o tempo que se está a normalizar são mais acentuadas, provocando severas anomalias, como discutiremos na próxima seção.

Por essa mesma razão, ao trabalhar com curvas não normalizadas é possível obter-se (através de ajustes) a magnitude dos parâmetros utilizados nas situações experimentais. O mesmo não é possível se operarmos sobre as curvas normalizadas. Em outras palavras,

concluimos que as curvas normalizadas não podem ser utilizadas para avaliar os valores dos parâmetros físicos que afetam os transientes.

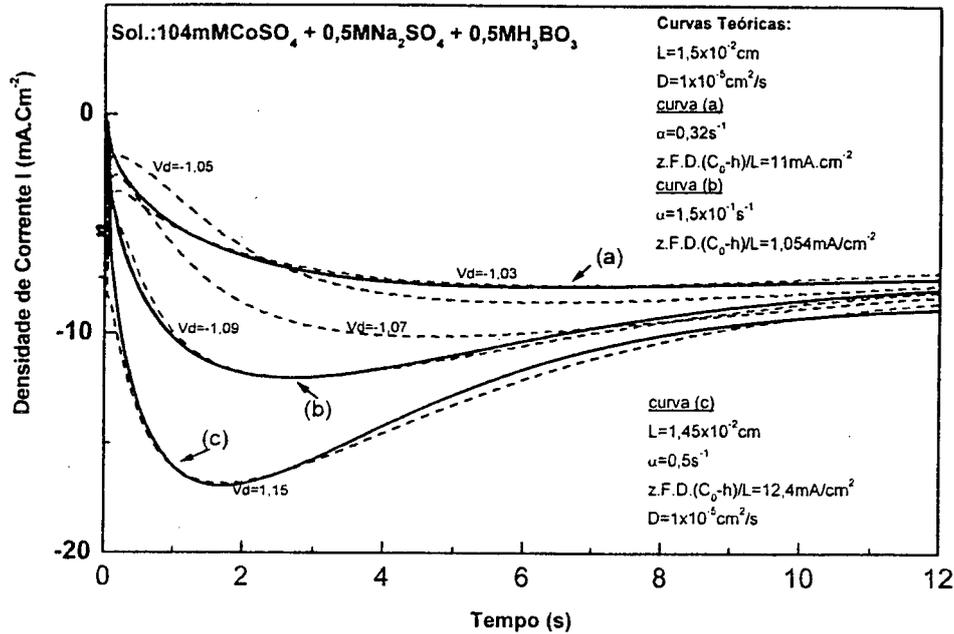


Figura (6.6): As mesmas curvas experimentais da figura (6.4) juntamente com 3 curvas teóricas obtidas com a equação (6.2). Na figura aparecem os valores teóricos assumidos pelos parâmetros para a realização de cada curva.

### 6.3 CRITÉRIO IDENTIFICADOR DO TIPO DE NUCLEAÇÃO POR INSPEÇÃO DE TRANSIENTES DE CORRENTE NÃO NORMALIZADOS

Para classificar o tipo de nucleação correspondente a um transiente de corrente utiliza-se a dupla normalização ao comparar as curvas experimentais com as curvas de Sharifker-Hills. A questão que nos propusemos considerar nesta seção consiste em investigar um possível critério que permita identificar o tipo de nucleação por inspeção das curvas de transientes de corrente não normalizados.

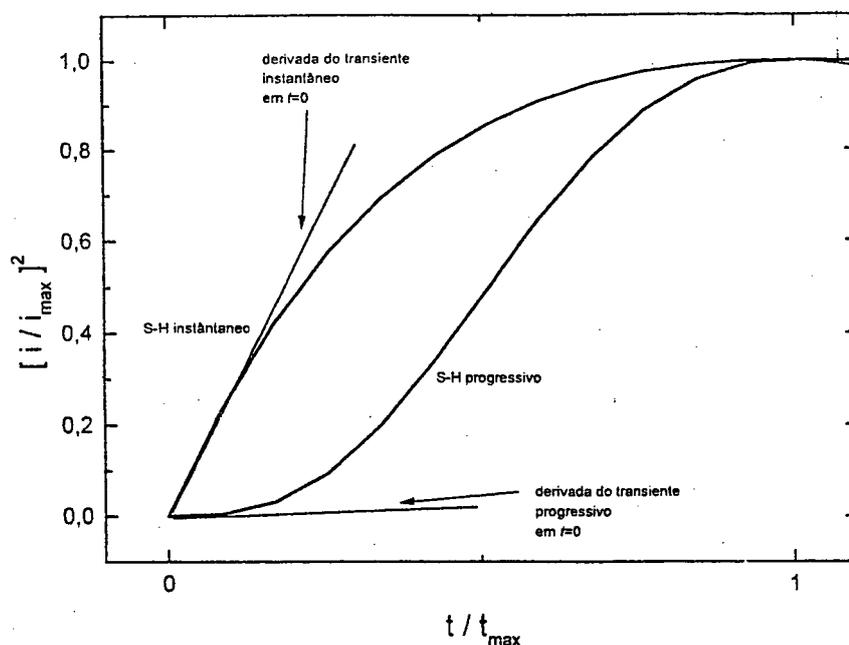


Figura (6.7): Porção ascendente das curvas de Sharifker-Hills ampliada. É possível verificar que no instante inicial a derivada da curva instantânea é grande enquanto que a derivada da curva progressiva é muito pequena.

Para isto vamos, primeiramente, examinar as razões que tornam o uso das curvas de Sharifker-Hills num método bem sucedido para identificar curvas instantâneas e progressivas. Na figura (6.7) apresentamos uma ampliação dos transientes normalizados próximos a  $t=0$ , resultantes do modelo de Sharifker-Hills. Nessa figura desenhamos a derivada das curvas em  $t=0$  verificando que a derivada do transiente instantâneo é grande, enquanto que a derivada do transiente progressivo é muito pequena. Esta observação sugere que a maneira como se comporta a corrente, nos primeiros instantes de tempo, determina a diferença entre nucleação instantânea e progressiva.

Se o valor da derivada for pequeno, isto significa que a velocidade com que aumenta a corrente também é pequena. Por outro lado, se o valor da derivada for grande a velocidade com que aumenta a corrente é grande. Este comportamento é justificável uma

vez que, na nucleação progressiva, o número de núcleos cresce lentamente. Então, como os núcleos são as fontes de carga, a taxa de variação da corrente deve aumentar lentamente em proporção ao aumento do número de núcleos. Por outro lado, durante uma nucleação instantânea todos os núcleos são ativados ao mesmo tempo criando uma grande taxa de variação da corrente em um curto intervalo de tempo próximo a  $t=0$ .

O estudo da derivada da corrente em gráficos como os da figura (6.7) sugerem um método para determinar o tipo de nucleação à partir das curvas não normalizadas. Se essa derivada for grande, a nucleação é instantânea. Se essa derivada for pequena, a nucleação é progressiva. Casos intermediários indicam nucleação mista. Basta quantificar os valores característicos associados às taxas de variação da corrente em cada caso.

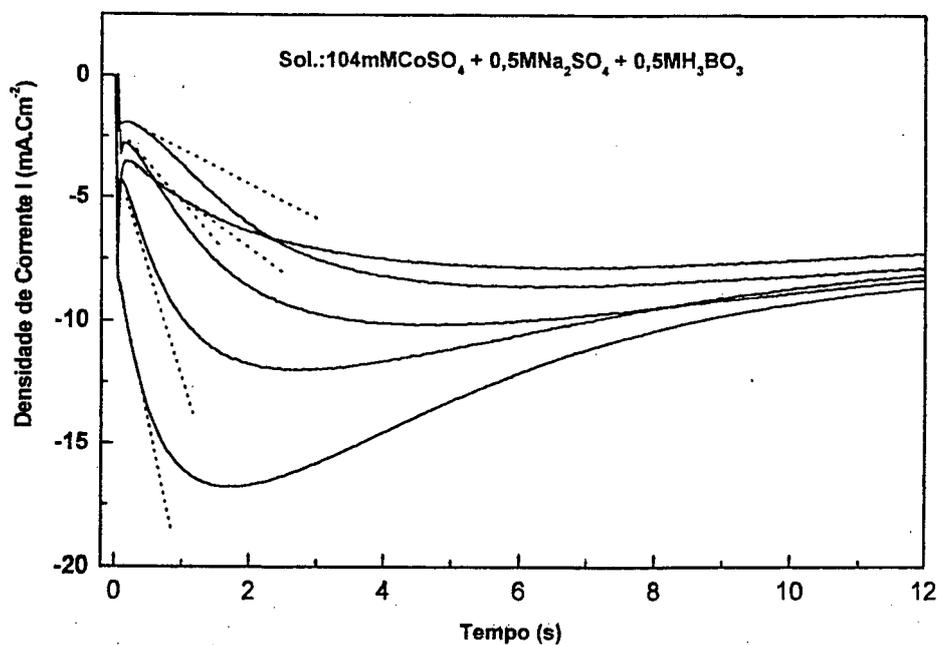


Figura (6.8): As mesmas curvas transientes instantâneas da figura (6.4). Temos desenhado algumas derivadas dessas curvas no instante inicial.

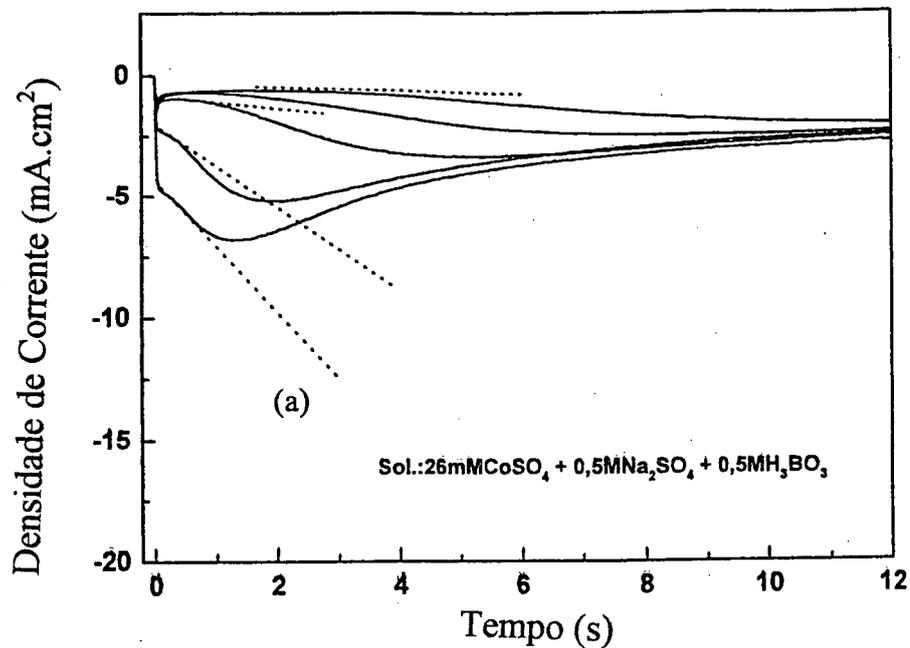


Figura (6.9): As mesmas curvas transientes progressivas da figura (6.5). As escalas dos eixos  $X$  e  $Y$  foram escolhidas de forma a serem iguais às escalas da figura (6.8) para poder-mos comparar visualmente o comportamento de suas derivadas.

Vejamos o que se pode extrair deste critério analisando as figuras (6.8) e (6.9). Essas figuras representam os mesmos transientes de corrente mostrados nas figuras (6.4) e (6.5), só que desta vez utilizamos a mesma escala para as duas figuras, o que facilita a comparação visual das derivadas. Nestas figuras traçamos as derivadas para cada curva, no instante inicial. Comparando ambas figuras pode-se verificar que as derivadas das curvas instantâneas (figura (6.8)) são maiores do que as derivadas das curvas progressivas (figura (6.9)), com exceção daquela indicada pela letra (a) na figura (6.9)

Fica claro que embora potencialmente válido, este critério demanda um exame mais demorado e a análise de um conjunto muito maior, e variado, de situações. Portanto, no estágio atual do desenvolvimento de nosso trabalho, a conclusão que podemos chegar não é definitiva.

Desde uma perspectiva teórica, o critério pode ser confirmado pelo modelo. Se tomamos a derivada temporal do fluxo instantâneo, isto é

$$J'_{ins}(t)|_{t=0} = \frac{d}{dt} J_{ins}(t)|_{t=0}, \quad (6.3)$$

onde

$$J'_{ins}(t) = -D. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D. \frac{C_0 - h}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-\lambda_n^2 t)}{\lambda_n^2 - \alpha} - \exp(-\alpha t) + 1 \right], \quad (6.4)$$

obtemos

$$J'_{ins}(0) = -\frac{D.(C_0 - h)}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-\alpha + \lambda_n^2}{\lambda_n^2 - \alpha} + \alpha \right] = -\frac{D.(C_0 - h)}{L} \left[ 2\alpha \sum_{n=1}^{\infty} (-1) + \alpha \right] = \infty. \quad (6.5)$$

A equação (6.5) confirma o critério ao definir a tendência da taxa de variação da corrente no caso instantâneo.

Por outro lado se derivarmos a corrente progressiva obteremos

$$J'_{prog}(t) \Big|_{t=0} = \frac{d}{dt} J_{prog}(t) \Big|_{t=0}, \quad (6.6)$$

onde

$$J_{prog}(t) = -D. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D. \frac{C_0 - h}{L} \left[ \frac{2}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) - \exp(-\beta t^2) + 1 \right]. \quad (6.7)$$

Em (6.7),  $T_n(t)$  é dado por

$$T_n(t) = 1 - \exp(-\lambda_n^2 t) + \frac{\sqrt{\pi} \lambda_n^2}{2 \cdot \beta^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{\lambda_n^4}{4 \cdot \beta} - \lambda_n^2 t\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_n^2}{2 \cdot \sqrt{\beta}}\right) - \exp(\beta t^2) \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_n^2 - 2 \cdot \beta t}{2 \cdot \sqrt{\beta}}\right) \right].$$

Derivando (6.7) e tomando  $t=0$ , obtemos

$$J'_{prog}(0) = 0. \quad (6.8)$$

Este resultado confirma o critério ao definir a tendência da derivada da corrente transiente progressiva no instante inicial.

Portanto, as equações (6.5) e (6.8) mostram que, do ponto de vista teórico, pode-se afirmar que a corrente transiente não normalizada tem um comportamento bem diferenciado que pode ser identificado tomando-se a derivada temporal da corrente no instante inicial.

Para avaliar a necessidade de tratarmos com as correntes não normalizadas observemos a figura (6.10), que é uma ampliação da figura (6.3). Essas curvas correspondem a transientes mistos. Das três curvas experimentais dessa figura (símbolos), a que parece ter um comportamento mais afastado do comportamento progressivo é a curva desenhada com o símbolo (+). É a curva que mais rapidamente cresce. Esperaríamos que essa curva apresentasse um comportamento semelhante quando não normalizada, isto é,

esperaríamos que essa curva fosse a de crescimento mais rápido, dentre as três curvas apresentadas. No entanto, verifica-se o contrário. Observando a figura (6.11) podemos ver que a curva que mais lentamente cresce é a desenhada com (+).

O que permite que a mesma curva pareça ser a mais próxima do comportamento progressivo na figura (6.11) e a mais afastada deste, na figura (6.10), está na dupla normalização que modifica as escalas do tempo e as escalas de corrente em forma diferente para cada curva. Essa mudança de escala é feita em cada curva a partir da definição de  $I_{max}$ , e do tempo máximo,  $t_{max}$ . A definição de  $I_{max}$  é livre de interpretações, mas o valor de  $t_{max}$  é muito suscetível a erros, devido às flutuações iniciais que mascaram a localização da medida de corrente no tempo. Existe enorme imprecisão na localização de  $t_0$  nas curvas experimentais. Assim, por exemplo, na figura (6.11) a curva (+) tem seu máximo num tempo muito maior que o tempo em que ocorre o máximo das outras curvas. Portanto, ao dividir a escala de tempo real,  $t$ , dessa curva por seu  $t_{max}$  tudo se passa na curva (+) como se no tempo normalizado

$$t' = \frac{t}{t_{max}}$$

todos os acontecimentos ocorressem mais rapidamente (pois  $t'$  é menor). Portanto, podemos concluir que a dupla normalização afeta as escalas de cada curva de forma diferente provocando distorções que inviabilizam a análise dos transientes.

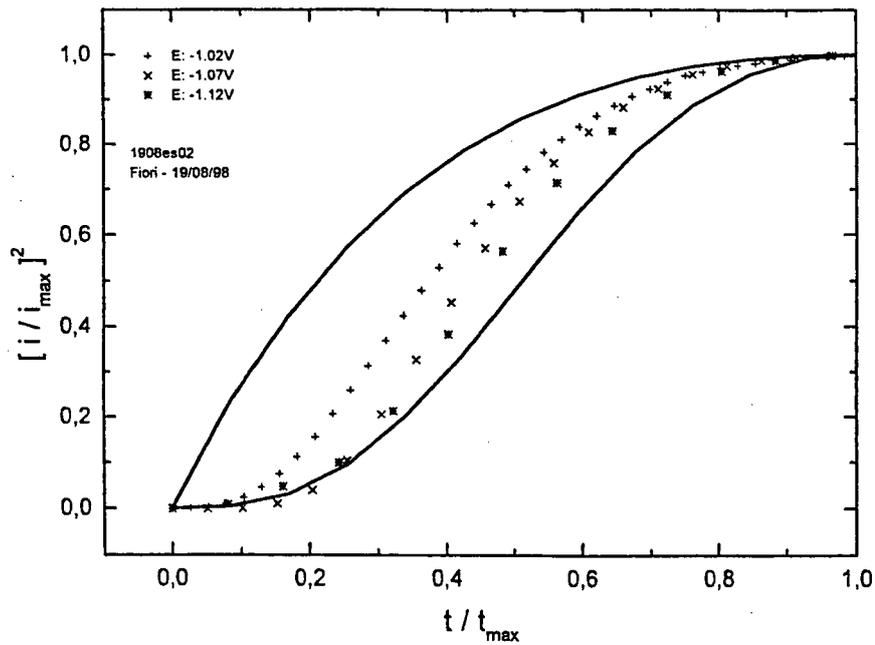


Figura (6.10): Ampliação da figura (6.3).

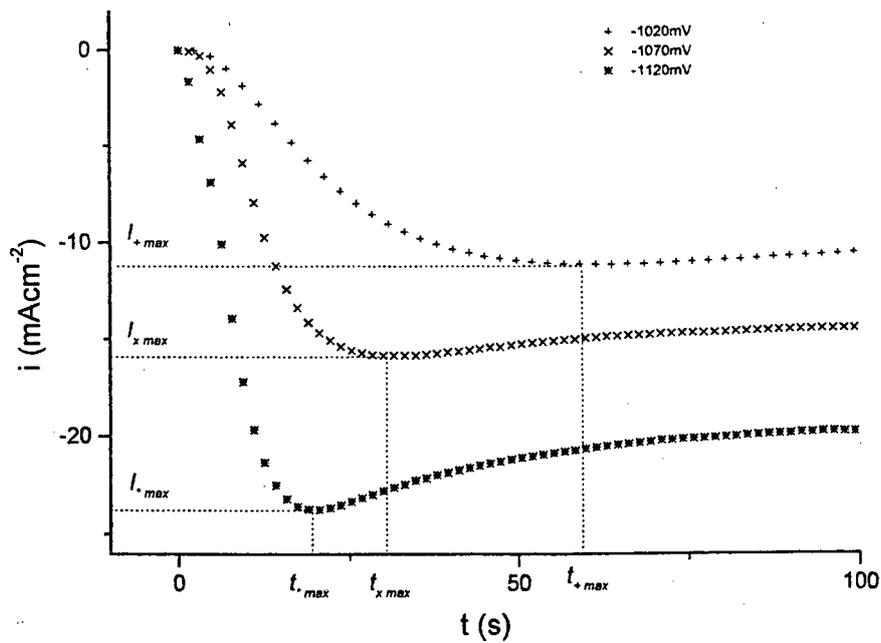


Figura (6.11): As mesmas curvas da figura (6.10) sem normalizar. Podemos ver que a curva (+) é a que parece ter um comportamento mais próximo de uma curva progressiva. Observe que os tempos  $t_{max}$  e as correntes  $I_{max}$  de cada curva independe das demais, não havendo uma relação clara entre eles.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES

Desenvolvemos um modelo para descrever os transientes de corrente durante a produção de filmes finos pelo método da eletrodeposição. O modelo inicial, chamado modelo de dois estágios, foi explorado sob diversos pontos de vista. Sempre que possível comparamos os resultados teóricos com os dados experimentais. Não obstante seus acertos, propusemos um modelo mais simples, em que uma condição de contorno dependente do tempo mimetizava o comportamento reativo da superfície. Neste momento parece interessante explicar porque o segundo modelo, sem chegar a desqualificar o modelo de dois estágios, nos parece produzir um avanço em conhecimento. Embora o modelo de dois estágios funcionasse como um esquema simplificador para tratar sistemas complexos se servia de argumentos demasiado intrincados e bastante controversos. Um esquema mais simples, direto e regular se constitui em avanço.

Embora não possamos, ainda, afirmar que os resultados do último modelo sejam melhores, podemos afirmar que ele parece ser mais vantajoso. Entendemos que ele oferece maiores possibilidades na exploração do fenômeno. Uma dessas possibilidades está em podermos transformar os transientes de corrente potenciostáticos (equações (5.4) e (5.14)) em voltamogramas cíclicos, e assim traçar curvas de corrente vs. potencial como aquelas mostradas na figura (1.3). Basta estabelecer um compromisso entre  $\alpha$  ou  $\beta$  e a diferença de potencial e lembrar que o potencial, nesses casos, é função linear do tempo. Só esta possibilidade já indicaria que o desenvolvimento do segundo modelo representa progresso.

Com relação a este modelo final podemos concluir que:

- 1) O modelo propõe uma descrição dos transientes de corrente evitando fazer uso dos conceitos relacionados com a área de depleção e intersecção de volumes, como faz, por exemplo o modelo de Sharifker-Hills.
- 2) Explicita o processo que acontece na interface eletrodo/solução, o que representa uma contribuição que não se inclui em outros modelos [14-23, 27-29, 32-37, 45, 48, 52].

- 3) Justifica a existência da corrente estacionária assumindo que os processos difusivos acontecem dentro de uma região limitada do espaço, isto é,  $L$  é finito.
- 4) Oferece uma visão fenomenológica que permite entender a forma típica dos transientes de corrente como o resultado de um processo reativo-difusivo.
- 5) É desenvolvida uma expressão para os transientes com nucleação instantânea, progressiva e mista. Destacamos que o modelo de Sharifker-Hills não desenvolve uma descrição para a nucleação mista.
- 6) Analisamos o comportamento do modelo em função de variações de seus parâmetros. Isto nos permite definir um critério para determinar, à partir da forma dos transientes experimentais, qual é o parâmetro que está sendo afetado por alguma alteração nas condições experimentais.
- 7) Ao estudarmos os transientes experimentais não normalizados, mostramos que o modelo tem razoável capacidade para ajustar as curvas teóricas às experimentais.
- 8) Sugerimos um critério para identificar o tipo de nucleação à partir das curvas não normalizadas, embora esse critério não tenha sido completamente desenvolvido nesta tese.

As conclusões acima numeradas identificam um modelo com potencial para descrever os transientes de corrente. No entanto, no estágio atual de seu desenvolvimento algumas questões merecem futuras indagações, quais sejam:

- 1) É necessário investigar a relação existente entre as variáveis  $L$ ,  $D$ ,  $k$ ,  $n_0$ ,  $A$  e  $n_\infty$  e as variáveis de controle em realizações experimentais, sobrepotencial,  $\phi$ , concentração, tipo de íon, tipo de substrato, temperatura, impurezas, etc.
- 2) É necessário explorar outros tipos de transporte para os íons nas proximidades do eletrodo. Imaginar que uma simples difusão possa responder por esse transporte requer um pouco mais de estudo.
- 3) No modelo dos dois estágios conseguimos introduzir um parâmetro,  $K$ , (sobre o primeiro hemisfério de reação) que respondia pela possibilidade de íons alcançarem uma região crítica e não efetivarem uma redução na sequência. Uma continuação a este trabalho deveria procurar uma alternativa para incluir este tipo de condição no modelo que apresentamos ao final.

4) A proposta mais evidente de continuidade deste trabalho parece ser a de estabelecer uma relação entre  $\alpha$  e/ou  $\beta$  com o potencial aplicado entre os eletrodos e transformar as curvas de transientes de corrente potencioestáticos em voltamogramas. Como aqueles mostrados na figura (1.3). Isto é possível uma vez que sabemos haver, nesses casos, uma relação linear entre tempo e diferença de potencial elétrico.

## APÊNDICE 1

### MÉTODO PARA RESOLVER EQUAÇÕES DIFERENCIAIS COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO.

Neste apêndice apresentaremos um método matemático que permite resolver equações diferenciais com condições de contorno dependentes do tempo. Para obter mais informações pode-se consultar as referências [66, 68]. Aqui, de forma simplificada, explicaremos o procedimento necessário para resolver equações diferenciais do tipo:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) + a(x) \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) + b(x) C(x, t) + G(x, t), \quad (\text{A.1})$$

que podemos reescrever como

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = M.C(x, t) + G(x, t), \quad (\text{A.1}')$$

definindo o operador  $M$ ,

$$M = D(x) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + a(x) \cdot \frac{\partial}{\partial x} + b(x); \quad (\text{A.1}'')$$

dadas as condições de contorno na forma de Dirichlet

$$\begin{aligned} C(0, t) &= f(t), \\ C(L, t) &= g(t), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

e a condição inicial

$$C(x, 0) = k(x). \quad (\text{A.3})$$

O método consiste em utilizar um artifício para simplificar o problema. Esse artifício se resume na redefinição de  $C(x, t)$  pela introdução de uma função  $W(x, t)$  que, embora modifique a equação diferencial original, garante que essa nova equação, aplicada sobre  $W(x, t)$ , tenha condições de contorno homogêneas. Esta transformação é feita definindo-se:

$$C(x,t) = W(x,t) + \frac{L-x}{L}C(0,t) + \frac{x}{L}C(L,t) = W(x,t) + \frac{L-x}{L}f(t) + \frac{x}{L}g(t). \quad (\text{A.4})$$

Redefinindo  $C(x,t)$  podemos verificar que

$$1) \quad C(0,t) = W(0,t) + f(t) = W(0,t) + C(0,t),$$

o que implica em

$$W(0,t) = 0.$$

$$2) \quad C(L,t) = W(L,t) + g(t) = W(L,t) + C(L,t),$$

o que implica em

$$W(L,t) = 0.$$

$$3) \quad C(x,0) = W(x,0) + \frac{L-x}{L}f(0) + \frac{x}{L}g(0) = k(x),$$

o que implica em

$$W(x,0) = k(x) - \frac{L-x}{L}f(0) - \frac{x}{L}g(0).$$

Desta forma, podemos verificar que  $W(x,t)$  é uma função que se anula nos pontos  $x=0$  e  $x=L$ . Seria interessante para nós se pudéssemos expressar a equação (A.1) em função de  $W(x,t)$  em lugar de  $C(x,t)$ . Esta mudança é feita substituindo a equação (A.4) na equação (A.1') resultando em:

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} + \left\{ \frac{(L-x)}{L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} f(t) + \frac{x}{L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} g(t) \right\} = M.W(x,t) + G(x,t), \quad (\text{A.5})$$

chamando de  $F(x,t)$  a

$$F(x,t) = -\frac{(L-x)}{L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} f(t) - \frac{x}{L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} g(t) + G(x,t),$$

podemos reescrever (A.5),

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x,t) = M.W(x,t) + F(x,t). \quad (\text{A.6})$$

Assim, a equação original se transformou na equação (A.6) com condições de contorno

$$W(L,t) = 0,$$

$$W(0,t) = 0,$$

e condição inicial

$$W(x,0) = W_0(x) = k(0) - \frac{L-x}{L}f(0) - \frac{x}{L}g(0). \quad (\text{A.5'})$$

A equação (A.6) pode ser resolvida se assumirmos que ela possui uma solução em série de Fourier. Para obter essa solução devemos desenvolver o processo que indicaremos a seguir:

Primeiramente, assumimos que existe uma solução de (A.6) na forma de uma série, isto é, existe  $W(x, t)$  que satisfaz (A.6) dada por:

$$W(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) \cdot X_n(x). \quad (\text{A.7})$$

Em (A.7) o conjunto de funções  $X_n(x)$  é formado pelos autovetores do operador (A.1'')

$$M \cdot X_n(x) + \lambda_n^2 \cdot X_n(x) = 0, \quad (\text{A.8})$$

sendo  $\lambda_n^2$  o autovalor do operador  $M$

e

$$X_n(0) = X_n(L) = 0.$$

Para definir completamente  $W(x, t)$ , precisamos encontrar  $T_n(t)$ . Para isso substituímos a equação (A.7) na equação (A.6) obtendo

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dt} T_n(t) \cdot X_n(x) - M \cdot \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) \cdot X_n(x) = F(x, t).$$

Como o operador  $M$  só age sobre a variável  $x$  e, pela utilização da equação (A.8) temos:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{d}{dt} T_n(t) + \lambda_n^2 T_n(t) \right] X_n(x) = F(x, t).$$

Podemos multiplicar esta expressão por  $X_m(x)$  e integrar sobre todo  $x$ , ficando com:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{d}{dt} T_n(t) + \lambda_n^2 T_n(t) \right] \int_0^L X_n(x) \cdot X_m(x) dx = \int_0^L F(x, t) \cdot X_m(x) dx.$$

Como as funções  $X_n$  são ortonormais resulta

$$\frac{d}{dt} T_n(t) + \lambda_n^2 T_n(t) = \int_0^L F(x, t) \cdot X_n(x) dx = H_n(t).$$

Portanto, devemos resolver a equação

$$\frac{d}{dt} T_n(t) + \lambda_n^2 T_n(t) = H_n(t),$$

cuja solução é

$$T_n(t) \cdot \exp\left(\int_0^t \lambda_n^2 ds\right) = \int_0^t H_n(s) \cdot \exp\left(\int_0^s \lambda_n^2 d\tau\right) ds + T_n^0,$$

onde  $T_n^0$  é uma constante. Integrando e re-arranjando os termos obtemos

$$T_n(t) = \int_0^t H_n(s) \cdot \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + T_n^0 \cdot \exp(-\lambda_n^2 t). \quad (\text{A.9})$$

Logo substituindo a equação (A.9) na equação (A.7) obtemos

$$W(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \int_0^t H_n(s) \cdot \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + T_n^0 \cdot \exp(-\lambda_n^2 t) \right] X_n(x). \quad (\text{A.10})$$

Precisamos determinar o valor das constantes  $T_n^0$ . Para isso faremos uso da condição inicial (A.5'). Observemos que

$$W(x,0) = W_0(x) = \sum T_n^0 \cdot X_n(x).$$

Logo, multiplicando-se por um  $X_m(x)$  e integrando sobre todo  $x$  resulta, pela ortonormalidade dos autovetores:

$$\int_0^L W_0(x) \cdot X_m(x) \cdot dx = T_m^0.$$

Substituindo este resultado na equação (A.9) resulta

$$T_n(t) = \int_0^t H_n(s) \cdot \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + \int_0^L W_0(x) \cdot X_n(x) \cdot dx \cdot \exp(-\lambda_n^2 t). \quad (\text{A.11})$$

E, desta forma, substituindo (A.11) na equação (A.7) obtemos o resultado procurado

$$W(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) \cdot \left[ \int_0^t H_n(s) \cdot \exp(-\lambda_n^2(t-s)) ds + \int_0^L W_0(z) \cdot X_n(z) \cdot dz \cdot \exp(-\lambda_n^2 t) \right],$$

ou, reescrevendo esta equação:

$$W(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x) \exp(-\lambda_n^2 t) \left[ \int_0^t \exp(\lambda_n^2 s) \int_0^L F(z,s) X_n(z) dz ds + \int_0^L W_0(z) X_n(z) dz \right]. \quad (\text{A.12})$$

Realizando as integrais da equação (A.12) podemos obter a forma explícita de  $W(x,t)$  e substituindo este resultado na equação (A.4) obtemos a solução  $C(x,t)$  que estamos procurando. Este método permite resolver uma equação diferencial com condições de contorno dependentes do tempo transformando-a no problema, em geral mais simples, em que basta resolver um conjunto de integrais. A única dificuldade do método é encontrar os

autovetores  $X_n(x)$  e os autovalores  $\lambda_n^2$  do operador  $M$ . Em geral não é simples encontrar essas autofunções e autovalores. Uma vez que se as tenha encontrado o método não oferece dificuldades.

Se uma das condições de contorno é uma condição de Newmann o artifício muda um pouco. Suponhamos que em lugar da condição

$$C(0,t)=f(t),$$

tivéssemos a condição

$$\frac{\partial}{\partial x}C(x,t)|_{x=0}=f(t),$$

neste caso a equação (A.4) deve ser assim

$$C(x,t) = W(x,t) + (x-L).C(0,t) + C(L,t) = W(x,t) + (x-L).f(t) + g(t). \quad (\text{A.4}')$$

Observe que se definirmos desta forma  $C(x,t)$ , derivando obtemos

$$\frac{\partial}{\partial x}C(x,t)|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x}W(x,t)|_{x=0} + f(t),$$

o que implica

$$\frac{\partial}{\partial x}W(x,t)|_{x=0} = 0,$$

e, desta forma,  $W(x,t)$  tem condições de contorno homogêneas mesmo quando o sistema tem condições de contorno de Newmann.

Em termos gerais, se tivéssemos uma condição de contorno mista deveremos fazer o seguinte artifício

$$C(x,t) = W(x,t) + (m+n.x).C(0,t) + (r+s.x).C(R,t) = W(x,t) + (m+n.x).f(t) + (r+s.x).g(t)$$

com valores para  $m$ ,  $n$ ,  $r$  e  $s$  constantes e apropriados ao problema.

## APÊNDICE 2

### PROGRAMA *FORTRAN* PARA RESOLVER NUMERICAMENTE A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO COM CONDIÇÕES DE CONTORNO DEPENDENTES DO TEMPO

Neste apêndice escrevemos o programa, em *FORTRAN*, onde desenvolvemos o algoritmo que realiza a solução numérica da equação da difusão com condições de contorno dependentes do tempo. O algoritmo se utiliza do método das diferenças finitas. Nas referências [69, 70] podem ser encontradas maiores informações a respeito desse método.

As variáveis  $L, D, C_0, k, A, N_0(=n_0)$  e  $N_{inf}(=n_\infty)$  que aparecem no programa tem os mesmos significados atribuídos a esses parâmetros ao longo da tese.

```
PROGRAM NUMSH

C Este programa calcula a corrente em x=0 da equação
C  $dP/dt = Dd^2P/dx^2$ ,  $P(0,t) = \text{EXP}(-N_0 \cdot K \cdot t - N_{inf} \cdot K \cdot A / 2 \cdot t^2)$ 
C e  $P(L,t) = 1$ ,  $P(x,0) = 1$  normalizado, pelo metodo numerico.
C K (const de reacao)
C Ctes=z.F. (C0-h)/L
C SALTO e definida apenas para diminuir o
C numero de dados de NUMSH.DAT

DOUBLE PRECISION PI, D, L, T, PANTE, DT, DX, A, FLUXO, TEMPO
DOUBLE PRECISION K, FLUJO, DERIV, C, N0, NINF, DERMAX, TMAX, Ctes
INTEGER NDIV, I, J, M, NT, L, SALTO

DIMENSION PANTE(10000), FLUJO(1000000), TEMPO(1000000)

PARAMETER (PI = 3.141592653589793238462643)

Open (1, file='NUMSH.DAT')

24 FORMAT (2D14.6)

C definicoes dos valores dos parametros fisicos

L=8.E-7
D=1.E-5
K=1.E-3
Ctes=1.
NDIV=50
A=1.E7
```

```

C=0.5
N0=2.e10
NINF=2.E11

DX=L/NDIV
DT=2.*C*DX**2./D

DO 100 I=1,NDIV
    PANTE(I)=1.

100  CONTINUE
    DERMAL=0.
    TMAX=0.
    L=0
    WRITE(1,24) TMAX, DERMAL
    SALTO=10
C     T=0.
C     WRITE(1,24) T, FLUJO
    NT=10000
    I=0

C aqui comeca a rotina do calculo numerico da eq. diferencial

    DO 300 J=1,NT
        L=L+1
        DO 200 M=2, (NDIV-1)
            PANTE(M)=C*PANTE(M+1)+C*PANTE(M-1)+(1.-2.*C)*PANTE(M)
200  CONTINUE
        PANTE(1)=EXP(-N0*K*J*DT-NINF*K*A/2.*(J*DT)**2.)

C aqui calcula o fluxo
    DERIV=(PANTE(2)-PANTE(1))/DX

C aqui comeca um algoritmo para normalizar a corrente

    IF (DERIV .GT. DERMAL) THEN
        DERMAL=DERIV
        TMAX=J*DT
    ELSE
        ENDIF

C se nao quiser normalizar deve comecar aqui e tomar cuidado com
C o que vem a seguir

    IF (L .GT. SALTO) THEN
        I=I+1
        FLUJO(I)=DERIV
        TEMPO(I)=J*DT
        L=0
    ELSE
        END IF
300  CONTINUE
    DO 500 J=1,I

C se nao quiser normalizar deve fazer as operacoes que seguem e pular a normalizacao
c   fluxo=-Ctes*D*flujo(j)
c   T=tempo(j)

C Aqui se faz a dupla normalizacao
    FLUXO=(FLUJO(J)/DERMAL)**2.
    T=TEMPO(J)/TMAX
    WRITE(1,24) T, FLUXO
500  CONTINUE

    CLOSE(1)

    STOP
    END

```

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, and P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1927 (1998).
- [2] P. C. Saerson and T. P. Moffat, *Cri. Rev. Surf. Chem.*, **3**, 171 (1994).
- [3] W. Schwarzacher and D. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3133 (1996).
- [4] A. P. O'Keeffe, O. I. Kasyuritch, W. Schwarzager, L. S. de Oliveira and A. A. Pasa, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1002 (1998).
- [5] A. A. Pasa and W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **173**, 73, (1999).
- [6] Luiz Felipe de Oliveira Martins, '*Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n monocristalino*', Dissertação de mestrado em Física, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, (1996).
- [7] M. L. Munford, '*Eletrodeposição de Nanoestruturas em Silício*', Tese de Doutorado em Física do Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, (em andamento).
- [8] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, '*Modern Electrochemistry*', 3<sup>rd</sup> ed. 1977, Plenum/Rossetta edit.
- [9] Bard Faulkner, '*Electrochemical Methods*', 1<sup>st</sup> ed., Wiley, 1980.
- [10] V. Helmholtz, *Wied. Ann.*, **7**, 337 (1879).
- [11] G. Gouy, *J. Chim. Phys. (Paris)*, **29**[7], 145 (1903).
- [12] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**[6], 475 (1913).
- [13] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
- [14] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138**, 225 (1982).
- [15] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
- [16] P. C. T. D'Ajello, M. A. Fiori and A. A. Pasa, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4267 (1999).
- [17] P. C. T. D'Ajello, M. L. Munford, A. A. Pasa and Z. G. Kipervaser, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 12 (2000).

- [18] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 1 (1987)
- [19] M. V. Mirkin and A. P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283**, 35 (1990).
- [20] R. L. Deutscher and S. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **94**, 3527 (1998).
- [21] B. Sharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, and I. Gonzalez, *J. of the Electrochem. Soc.*, **146** (3) 1005 (1999).
- [22] B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 13 (1984).
- [23] B. Sharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **29**, 879 (1983).
- [24] Edson Osvaldo Fuckner, '*Nucleação e crescimento de Cobre Eletrodepositado em Silício*', Dissertação de mestrado em Física, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, (2000).
- [25] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
- [26] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
- [27] L. Heerman and A. Tarallo, *Electrochem. Communic.*, **2**, 85 (2000).
- [28] A. Serruya, J. Mostany, and B. Sharifker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 255 (1993).
- [29] P. A. Bobbert, M. M. Wind, and J. Vlieger, *Physica*, **146A**, 69 (1987).
- [30] M. Tokuyama, *Physica*, **146A**, 147 (1990).
- [31] M. Tokuyama and Y. Enomoto, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8234 (1991).
- [32] G. Nagy, Y. Sugimoto, and G. Denault, *J. Electroanal. Chem.* **433**, 167 (1997)
- [33] A. Milchev, W. S. Kruist, M. Sluyters-Renbach, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **362**, 21 (1993).
- [34] W. S. Kruist, M. Sluyters-Renbach, J. H. Sluyters, and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **371**, 13 (1994).
- [35] M. Y. Abyaneh and Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* **119**, 187 (1981).
- [36] V. A. Isaev and A. N. Baraboshkin, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 33 (1994).
- [37] S. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **79** (1), 467 (1983).
- [38] M. R. Spiegel, '*Transformada de Laplace*', Série Scahum. (1992)
- [39] P. C. T. D'Ajello, M. L. Sartorelli, I. Mozolevsky and Z. G. Kipervaser, *J. of Electrochem. Soc.*, (artigo submetido).
- [40] R. Serra, M. Andretta, M. Compiani and G. Zanarini, '*Introduction to the Physics of Complex Systems*', Pergamon Press. (1986).

- [41] H. Risken, *'The Fokker-Planck Equation'*, Edit. Springer-Verlag, second edition, (1988).
- [42] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer Verlag, 2<sup>nd</sup> edition, (1980).
- [43] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- [44] H. Haken, *Synergetics* (Springer-Verlag, New York, 1978).
- [45] M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 316 (1917).
- [46] G. E. Villar, *Cinética de los Sistemas Dispersos*, Edit. EUDEBA. (1950).
- [47] M. R. Spiegel, *'Análise de Fourier'*, Série Schaum. (1988).
- [48] P. Allongue and E. Souteyrand, *J. Electroanal. Chem.* **269**, 361 (1989).
- [49] R. K. Hobbie, *Intermediate Physics for medicine and Biology*, University of California, Minnesota. John Wiley & Sons. (1986).
- [50] M. L. Munford, M. A. Fiori, W. Schwarzacher, and A. A. Pasa, *Meeting Abstracts of the 193<sup>rd</sup>. Meeting of the Electrochemical Society*, Vol 98-1, Abstract No. 270 (1998).
- [51] M. L. Munford, S. G. dos Santos Filho, W. Schwarzacher, and A. A. Pasa (não publicado).
- [52] F. C. Collins and G. E. Kimball, *J. Colloid Sci.*, **4**, 425 (1949).
- [53] S. H. Northrup, F. Zarrin, and J. A. McCammon, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2314 (1982).
- [54] B. H. Mahan, *'University Chemistry'*. Addison Wesley Publishing Company. 2<sup>nd</sup>. Edition. (1975).
- [55] P. C. T. D'Ajello, P. R. Hauser and Z. G. Kipervaser, *Biophysical Journal*, (submetido).
- [56] T. F. Weiss, *'Cellular Biophysics'* Vol.2. A Bradford Book, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, England (1996).
- [57] F. Buchholtz, J. Golowasch, I. R. Epstein and E. Marder, *J. Neurophys.*, **67**, 332 (1992).
- [58] J. Golowasch, F. Buchholtz, I. R. Epstein and E. Marder, *J. Neurophys.*, **67**, 341 (1992).
- [59] B. Rudy, *Neurosciences*, **25**, 729, (1988).
- [60] B. S. Pallota, and P. K. Wagner, *Physiol. Rev.*, **72**, s49 (1992).
- [61] M. A. Rogawski, *Trends Neurosci*, **8**, 214 (1985).

- [62] A. L. Hodgkin and A. F. Huxley. *J. Physiol. Lond.* **117**: 500 (1952).
- [63] B. Hille (1992). '*Ionic Channels of Excitable Membranes.*' Sinauer, Sunderland, MA.
- [64] B. Hille. *J. Gen. Physiol.*, **51**: 599 (1971).
- [65] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery. '*Numerical Recipes in FORTRAN. The Art of Scientific Computing*'. Cambridge University Press, Second Edition (1987).
- [66] G. F. Roach. '*Green's Functions*'. Cambridge University Press, 2da. Edição. (1992).
- [67] Butkov, *Física Matemática*, Livros Técnicos e Científicos Editora (1988).
- [68] P. W. Berg, Mc. Gregor. '*Elementary Partial Differential Equations*'. Holden Day Series in Mathematics, S. Francisco, 1966.
- [69] J. S. Chang, G. Cooper, *Jour. Of Comp. Phys.*, **6**, 1 (1970).
- [70] Clovis R. Maliska, '*Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*'. Livros Técnicos e Científicos Editora. (1995).
- [71] Darcy de Souza, Ademir Neves, '*Determinação experimental das constantes de transferência heterogênea de elétrons ( $k^e$ ) para os complexos  $[Ni(TACN)_2]^{3+}$  e  $[Co(TACN)_2]^{3+}$  com técnica de impedância eletroquímica A. C.*' Tese de doutoramento em química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
- [72] R. S. Nicholson, *Analytical Chemistry*, **37** (11), 1351 (1965).
- [73] Coleção de Livros Técnicos da O. E. A., '*Cinética Química*'. (1980).
- [74] J. E. Brandy, G. E. Humiston, '*Química Geral*'. Livros Técnicos e Científicos Editora. 2ª edição (1980).
- [75] P. M. Hoffmann, A. Radisic, and P. C. Searson, *J. of the Electrochem. Soc.*, **147** (7) 2576-2580 (2000).
- [76] J. I. Waters, J. Mason, and A. Aron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5212 (1953)
- [77] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- [78] *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, The chemical Society, London (1964).