JULIANA LOPES CARDOSO

**Obtenção de Ligas Au_xSn_y Utilizando Deposição Eletroquímica:
Influência dos Aditivos, Análise de Morfologia e Crescimento de
Multicamadas**

**São Paulo
2011**

JULIANA LOPES CARDOSO

**Obtenção de Ligas Au_xSn_y Utilizando Deposição Eletroquímica:
Influência dos Aditivos, Análise de Morfologia e Crescimento de
Multicamadas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

**São Paulo
2011**

JULIANA LOPES CARDOSO

**Obtenção de Ligas Au_xSn_y Utilizando Deposição Eletroquímica:
Influência dos Aditivos, Análise de Morfologia e Crescimento de
Multicamadas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientador:

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

**São Paulo
2011**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de de 20.....

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Juliana Lopes

Obtenção de ligas Au_xSn_y utilizando deposição eletroquímica: influência dos aditivos, análise de morfologia e crescimento de multicamadas / J.L. Cardoso. – ed. rev. -- São Paulo, 2011. 272p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Eletrodeposição 2. Eletroquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Aos meus avós maternos (*in memoriam*), Izaura Lanzoni Lopes e Antonio Lopes Monte, e paternos, Maria Palmira Cardoso e José Augusto Cardoso, dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador desse trabalho, Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, pela concepção do projeto e intensa contribuição e paciência ao longo de todos esses anos.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e a toda equipe técnica, pela disponibilização da infraestrutura, de materiais e de oportunidades para a realização de trabalhos de pesquisa como este.

Ao Grupo de Eletrônica Molecular (GEM), pela disponibilização do potenciostato Autolab, sem o qual não teria sido possível concluir este trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks e à equipe técnica do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos do IF-USP, pela ajuda e atenção na aplicação e interpretação da técnica de RBS.

À Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori e à Dra. Fernanda de Sá Teixeira, do Laboratório de Filmes Finos do IF-USP, pela atenção dispensada na obtenção das imagens de AFM e na sua manipulação.

À Profa. Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini, pela contribuição na interpretação dos primeiros difratogramas das amostras de Au_xSn_y .

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Poli-USP, pela disponibilização do programa de interpretação de difração de raios X e das cartas de difração nele contidas.

Ao técnico Adir José Moreira, pela atenção dispensada e pela obtenção das imagens de FEG-SEM no LSI.

À equipe técnica do Laboratório de Microscopia Eletrônica no LNLS, pelo treinamento e ajuda na obtenção de imagens FEG-SEM e BSE.

Ao Prof. Dr. Thiago Regis Longo Paixão, pela atenção dispensada em ouvir dúvidas e sugerir soluções.

A Luiz Carlos Donizetti Goncalves, pelas diversas indicações e discussões, que em muito contribuiu para o aperfeiçoamento do trabalho.

A Roberto Eduardo Bruzetti Leminski, pela ajuda com a “Protomat” na fabricação do molde de corte dos eletrodos.

Aos técnicos Marcio de Almeida Valle e João Carlos Lima, do Laboratório de Microeletrônica (LME), pelas deposições por *sputtering* de Au e Ti sobre Si e pelo corte das lâminas de Si que serviram de base para a construção dos eletrodos de trabalho.

A Fernando Luis de Almeida e Massaki de Oliveira Igarashi, pelas discussões, por seus trabalhos publicados e por muitas ideias compartilhadas.

A Marina Sparvoli de Medeiros e Larissa Rodrigues Damiani, pela ajuda e amizade.

À minha família e, em especial, ao querido Marcel Dupret Lopes Barbosa, por todo o apoio e paciência dedicados no desenvolvimento desse trabalho.

À FAPESP (proc. 07/01336-1) e ao CNPq (proc. 140627/07-3 and proc. 140304/10-0) pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho, com seu apoio e amizade ou, simplesmente, por estarem no lugar certo na hora certa.

Muito obrigada.

RESUMO

Neste trabalho, é apresentado um estudo sobre a influência de aditivos em banhos de eletrodeposição de Au, análise da morfologia dos depósitos de Au e o crescimento de multicamadas da liga Au_xSn_y por deposição eletroquímica. Os banhos de eletrodeposição estudados são baseados em uma composição, comum na literatura, formada por tetraclorourato(III) de potássio ($KAuCl_4$), cloreto de estanho(II) ($SnCl_2$), sulfito de sódio (Na_2SO_3), e citrato de amônio $[(NH_4)HC_6H_5O_7]$. Os contatos de solda da liga Au_xSn_y , aplicáveis em diversos dispositivos microeletrônicos, podem ser formadas de maneira mais econômica a partir de banhos eletroquímicos. Banhos ácidos e reagentes de baixa toxicidade são exigências comuns dos novos banhos de eletrodeposição. A formação de multicamadas permite, ainda, ampliar o uso do metal de solda em dispositivos sensíveis a altas temperaturas, devido ao baixo ponto de fusão da liga. A obtenção das ligas Au_xSn_y utilizando deposição eletroquímica, foi feita com base no estudo sobre banho de eletrodeposição e seus depósitos, a partir de um banho para deposição da liga Au_xSn_y já conhecido. O aprimoramento do banho de eletrodeposição foi focado no banho de eletrodeposição de Au, com três opções de aditivos, buscando avaliar as características dos depósitos e o tempo de estabilidade do banho. Os aditivos utilizados foram hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), metanal (HCHO) e tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), separadamente. Esses banhos foram analisados por voltametria cíclica, e os depósitos obtidos a partir de eletrodeposições foram caracterizados por Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e, em alguns casos, por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Análises de dimensão fractal e de escalamento dinâmico da rugosidade forneceram detalhes importantes sobre a morfologia superficial dos depósitos. A adição de $Na_2S_2O_3$ ao banho permitiu o desenvolvimento de um novo banho de eletrodeposição para a co-deposição de Au Au_xSn_y . O $Na_2S_2O_3$ atua como um complexante dos íons de Au(I) juntamente com o sulfito de sódio. O emprego de 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$ evita a degradação do banho durante as eletrodeposições. Finalmente, o estudo da eletrodeposição de multicamadas foi feito por controle do potencial aplicado e por controle da corrente aplicada. As multicamadas obtidas apresentaram camadas da liga Au_xSn_y com a concentração de Sn incorporado, variando entre 6 % e 49 % (em porcentagem atômica).

Palavras-chaves: liga Au_xSn_y , banho eletroquímico, eletrodeposição, multicamadas.

ABSTRACT

It is shown in this work a study about the influence of additives in baths for electrodeposition of Au, analysis of morphology of gold deposits and the growth of multilayered Au_xSn_y alloys from improved electrodeposition baths based on a common composition of the literature containing potassium gold(III) chloride (KAuCl_4), tin(II) chloride (SnCl_2), sodium sulfite (Na_2SO_3) and ammonium citrate dibasic $[(\text{NH}_4)\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$. The Au_xSn_y solders are commonly used in microelectronic devices. These solders can be applied in a number of ways, and electrochemical deposition is an attractive alternative due to the low cost process. Acidic baths and low toxicity reagents are common requirements of new electrochemical baths. The multilayered Au_xSn_y alloys are applicable to temperature sensitive materials due to its reduced melting point temperature. Therefore, the study of electrodeposition of Au_xSn_y alloys began with an already known bath and aiming its improvement. The focus of interest was the gold bath, which received additives to improve control of the deposits and their stability. The additives used were sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), methanal (HCHO) and sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), one of each time. These baths were analyzed by cyclic voltammetry and the deposits obtained from these baths were analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and, in some cases, Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Fractal dimension and dynamic scaling of the surface width analysis allowed one to quantify the surface morphology details. The addition of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ to the bath allowed the development of a new electrodeposition bath for co-deposition of Au_xSn_y . The $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ acts as complexing agent of $\text{Au}(\text{I})$ ions together with sodium sulfite. The use of 3 g L^{-1} of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ avoids bath degradation during the electrodepositions. Potential-controlled and current-controlled electrodepositions were employed to obtain multilayers of Au_xSn_y alloys. The multilayer deposits obtained presented between 6 atomic % and 49 atomic % of tin.

Keywords: Au_xSn_y alloy, plating bath, electrodeposition, multilayer deposits.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1– Diagrama dos diversos métodos de deposição eletroquímica.....	41
Figura 2.2 – Provável estrutura do quelato μ -estanho(II)-bis[citratoestanho(II)] [61].....	49
Figura 2.3 – Diagrama de fases da liga Au_xSn_y [76].....	53
Figura 2.4 – Locais de incorporação de átomos durante uma deposição eletroquímica [114]...	68
Figura 2.5 – Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos de depósitos policristalinos feitos por deposição eletroquímica [113].....	69
Figura 2.6 – Modelo balístico de deposição [118].	71
Figura 2.7 – Evolução da largura de superfície com o tempo. Notam-se dois regimes característicos: região (a), regida por dependência do tempo (t^β), representada por uma linha reta no gráfico log-log, e região (b), regida por saturação característica de independência com o tempo [118].	72
Figura 2.8 – Modelo de deposição aleatória de partículas com suavização da superfície [118].	73
Figura 2.9 – Efeito da mudança de escala isotrópica (a) e anisotrópica (b) em um objeto simples [118].	77
Figura 2.10 – Construção de um objeto determinístico de autoafinidade. A diagonal em (a) é dividida horizontalmente em quatro partes iguais e substituída pela estrutura mostrada em (b). Na iteração seguinte é repetido o mesmo procedimento para os quatro segmentos, gerando a estrutura exibida em (c). Na região destacada pela linha pontilhada, se for feita uma reescala isotrópica, será obtida a imagem abaixo ampliada, que é diferente do objeto exibido em (b).	78
Figura 3.1 – Molde para corte da fita de delimitação do eletrodo de trabalho. À esquerda, foto do molde em perspectiva e, à direita, visão superior.....	82
Figura 3.2 – Eletrodo de Au feito sobre Si, com dimensão aproximada de 1 cm^2	83
Figura 3.3 – Espectro RBS de uma lâmina de Si com filmes de Ti e de Au, utilizada como eletrodo de trabalho.....	86
Figura 3.4 – Difrátogramas de uma amostra de Si, outra de Si com um filme de Ti, e outra com um filme de Au sobre o filme de Ti, que formam o eletrodo no qual foram eletrodepositados os filmes em estudo.....	87
Figura 3.5 – Imagens de (a) FEG-SEM e (b) AFM modo contato, do eletrodo de trabalho que foi utilizado nas análises por voltametria cíclica e nas eletrodeposições realizadas neste trabalho.....	89
Figura 3.6 – Potencial aplicado (à esquerda) e voltamograma cíclico típico (à direita), em que t_λ é o instante da mudança do potencial [124].....	92
Figura 3.7 – Representação da aplicação de potencial: (a) cronoamperometria, sendo que em E_1 não ocorre reação de oxirredução e, em E_2 , as espécies são reduzidas em uma taxa limitada por difusão; (b) cronoamperometria reversa, em que ocorre a aplicação de um pulso de potencial, e ambos os patamares, E_f e E_r , provocam reações de oxirredução das espécies eletroativas. À direita, estão as representações da resposta de corrente <i>versus</i> tempo obtida em decorrência da aplicação do potencial [124].	95

Figura 3.8 – Representação dos diferentes métodos de aplicação de corrente: (a) corrente constante e (b) corrente cíclica. Representação da resposta de potencial <i>versus</i> tempo, obtida em decorrência da aplicação de corrente, indicando o tempo de transição do potencial [124].	97
Figura 3.9 – Representação esquemática da extração dos expoentes das curvas $w(L,t)$.	100
Figura 3.10 – Exemplo gráfico de aplicação do método de Área da Superfície por Prismas Triangulares [165].	101
Figura 4.1 – <i>Eppendorfs</i> (cápsulas poliméricas) contendo (a) Banho de KAuCl_4 e Na_2SO_3 , logo após o preparo; (b) banho contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 após 300 dias; (c) banho contendo KAuCl_4 , Na_2SO_3 e NaH_2PO_2 após 100 dias.	113
Figura 4.2 – Voltamograma cíclico de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 em 37 g L^{-1} de KCl , com dois ciclos consecutivos.	116
Figura 4.3 – Voltamograma cíclico de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , com dois ciclos consecutivos.	117
Figura 4.4 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em 37 g L^{-1} KCl . É exibido o primeiro ciclo de cada medida.	120
Figura 4.5 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , na ausência e com adições de 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em água DI. São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.	122
Figura 4.6 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 ou 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ou $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.	125
Figura 4.7 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 ou 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , em potencial de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Eletrodeposições realizadas durante 30 min.	126
Figura 4.8 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 .	126
Figura 4.9 – Voltamogramas cíclicos de soluções contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO em 37 g L^{-1} de KCl . São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.	130
Figura 4.10 – Voltamogramas cíclicos de soluções contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 e 60 g L^{-1} Na_2SO_3 , na ausência e com adições de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO . São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.	131
Figura 4.11 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO ou 11 mg L^{-1} de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ou $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.	133
Figura 4.12 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO ou 11 mg L^{-1} de HCHO , em potencial de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Eletrodeposições realizadas durante 30 min.	134

Figura 4.13 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO	135
Figura 4.14 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L^{-1} , 6 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 37 g L^{-1} de KCl . São exibidos os primeiros ciclos, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}	139
Figura 4.15 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L^{-1} , 6 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 . Velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}	140
Figura 4.16 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ou $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 minutos. ...	142
Figura 4.17 – Espectros RBS do eletrodo de trabalho após eletrodeposição durante 30 min em banho contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e diversas concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	143
Figura 4.18 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	144
Figura 4.19 – Detalhe dos espectros RBS do eletrodo de trabalho, após eletrodeposição durante 30 min, em banho contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	145
Figura 4.20 – Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au eletrodepositado a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 10 g L^{-1} NaH_2PO_2 , a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Área da superfície <i>versus</i> L^2 calculada, nessa imagem, com utilização do método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala a partir de 2 pixels da imagem.	148
Figura 4.21 – Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} ou 10 g L^{-1} NaH_2PO_2 , durante 30 min.	149
Figura 4.22 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.....	149
Figura 4.23 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados, a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.....	149
Figura 4.24 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2	150

Figura 4.25 - Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au eletrodepositado, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ de HCHO a -700 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min. Área da superfície <i>versus</i> L ² calculada nessa imagem, utilizando o método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala, a partir de 2 pixels da imagem.	151
Figura 4.26 - Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ ou 11 mg L ⁻¹ de HCHO, durante 30 min.	152
Figura 4.27 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ de HCHO a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	153
Figura 4.28 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados, a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 11 mg L ⁻¹ de HCHO a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	153
Figura 4.29 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ e 11 mg L ⁻¹ de HCHO.	154
Figura 4.30 – Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au, eletrodepositado a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ a -700 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min. Área da superfície calculada nessa imagem, utilizando o método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala, a partir de 2 pixels da imagem.	155
Figura 4.31 – Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ ou 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ , durante 30 min.	155
Figura 4.32 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	156
Figura 4.33 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	156
Figura 4.34 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ e 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	157
Figura 4.35 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos, obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ e 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	159
Figura 4.36 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até 3 µm, e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ e 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	159

Figura 4.37 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos, obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 1 g L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	161
Figura 4.38 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até 3 µm, e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 1 g L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	161
Figura 4.39 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ de HCHO, eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	162
Figura 4.40 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até 3 µm e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ de HCHO, eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	163
Figura 4.41 - Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	164
Figura 4.42 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até 3 µm e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ , eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl} , em diversos tempos de deposição.	165
Figura 4.43 – Taxa de deposição dos filmes de Au a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ com e sem aditivos (1 g L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ , 1,1 mg L ⁻¹ de HCHO e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃), eletrodepositados a -800 mV _{Ag/AgCl}	165
Figura 4.44 – Representação esquemática da extração dos expoentes das curvas w(L,t).....	166
Figura 4.45 – Voltamograma cíclico da solução contendo 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ em 37 g L ⁻¹ de KCl, com dois ciclos consecutivos.	168
Figura 4.46 – Voltamograma cíclico da solução 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ em 200 g L ⁻¹ de citrato de amônio, com dois ciclos consecutivos.	169
Figura 4.47 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L ⁻¹ e 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ em 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ . Velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹	170
Figura 4.48 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 15 g L ⁻¹ , 30 g L ⁻¹ , 60 g L ⁻¹ e 90 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ com 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 15 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ . Eletrodeposições realizadas a -600 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	172
Figura 4.49 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 2,5 g L ⁻¹ , 5 g L ⁻¹ , 10 g L ⁻¹ e 20 g L ⁻¹ de SnCl ₂ com 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ . Eletrodeposições realizadas a -600 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	173
Figura 4.50 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 3 g L ⁻¹ , 6 g L ⁻¹ , 12 g L ⁻¹ e 24 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ com 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ . Eletrodeposições realizadas a -600 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	174

Figura 4.51 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 25 g L ⁻¹ , 50 g L ⁻¹ , 100 g L ⁻¹ e 150 g L ⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ . Eletrodeposições realizadas a -600 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	175
Figura 4.52 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio, 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ . Eletrodeposições realizadas em diversos potenciais durante 30 min.	176
Figura 4.53 – Imagens SEM dos filmes de Au _x Sn _y , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio. Eletrodeposições realizadas em diversos potenciais, durante 30 min.	177
Figura 4.54 – Imagens FEG-SEM em modo SE com vista panorâmica da superfície dos filmes de Au _x Sn _y , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ e 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio. Eletrodeposição realizada em -600 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	177
Figura 4.55 – Densidade de corrente medida durante a eletrodeposição da liga Au _x Sn _y , a partir do banho contendo 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ em 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , em potenciais de -450 mV _{Ag/AgCl} e -800 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	179
Figura 4.56 – Imagens obtidas de FEG-SEM de amostras eletrodepositadas por controle do potencial durante 30 min, a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	180
Figura 4.57 – Imagens obtidas de FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita), de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre -450 mV _{Ag/AgCl} (camada 1) e -800 mV _{Ag/AgCl} (camada 2), 900 s cada, a partir de banho contendo 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ em 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂	180
Figura 4.58 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas com potenciais de -450 mV _{Ag/AgCl} e -800 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min. Deposições feitas a partir de um banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ em 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	181
Figura 4.59 – Difrátogramas obtidos da amostra eletrodepositada a -450 mV _{Ag/AgCl} e a -800 mV _{Ag/AgCl} durante 30 min. Foram obtidos a partir de amostra em banho contendo 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ em 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂	182
Figura 4.60 – Corrente medida durante a deposição de multicamadas, realizada por meio da variação entre os potenciais de -450 mV _{Ag/AgCl} e -800 mV _{Ag/AgCl} , em pulsos de 300 s, a partir do banho contendo 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ em 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ . O tempo total de deposição foi de 30 min.	184

- Figura 4.61 – Imagens obtidas por FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita) de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 185
- Figura 4.62 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 186
- Figura 4.63 – Difractogramas obtidos das amostras de multicamadas eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 187
- Figura 4.64 – Potencial medido durante a eletrodeposição da liga Au_xSn_y a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em correntes de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} 188
- Figura 4.65 – Imagens obtidas por FEG-SEM de amostras eletrodepositadas por controle da corrente durante 30 min, a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 200 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 189
- Figura 4.66 – Imagens obtidas por FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita), de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (camada 1) e -12 mA cm^{-2} (camada 2), 900 s cada, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 190
- Figura 4.67 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas com densidade de corrente de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ou -12 mA cm^{-2} , durante 30 min. Deposições feitas a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 191
- Figura 4.68 – Difractogramas obtidos da amostra eletrodepositada com densidade de corrente de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ou -12 mA cm^{-2} , durante 30 min. Foram obtidos a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 192
- Figura 4.69 – Potencial medido durante a deposição de multicamadas, feita por meio da variação das densidades de corrente de -12 mA cm^{-2} e $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pulsos de 300 s, a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em eletrodo de trabalho de Au. 194
- Figura 4.70 – Imagem obtida por FEG-SEM, em modo SE à esquerda e em modo BSE à direita, de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^2$ e -12 mA cm^2 , em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $3,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 194

Figura 4.71 – Espectro RBS de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com corrente variando entre -12 mA cm^{-2} e $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2	195
Figura 4.72 – Difractogramas obtidos das amostras de multicamadas eletrodepositadas de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} , em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2	196
Figura 4.73 – Exemplo de pulsos de corrente para a eletrodeposição da liga Au_xSn_y , a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em correntes de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -40 mA cm^{-2}	197
Figura 4.74 – Imagem obtida por FEG-SEM, em modo SE, à esquerda, e em modo BSE, à direita, de amostra eletrodepositada com pulsos de corrente, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^2$ e -40 mA cm^2 , em pulsos de 0,2 ms, com aplicação de corrente, e 0,8 ms, sem aplicação de corrente, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . O tempo total de deposição foi de 30 min.	197
Figura 4.75 – Espectro RBS de amostra eletrodepositada com pulsos de corrente, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^2$ e -40 mA cm^2 , em pulsos de 0,2 ms, com aplicação de corrente, e 0,8 ms, sem aplicação de corrente, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . O tempo total de deposição foi de 30 min.	198
Figura F.1 – Painel frontal do instrumento virtual implementado para realizar os cálculos necessários ao método ASPT de análise de fractal e também da análise de rugosidade cinética.	265

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos verificados nos difratogramas obtidos para amostras de Si com filme de Ti e de Si com filmes de Ti e Au, que formam os eletrodos utilizados.	88
Tabela 2 – Força iônica e concentração das espécies em equilíbrio na solução de 60 g L ⁻¹ (476,0 mmol L ⁻¹) de Na ₂ SO ₃ , obtidas a partir da simulação do equilíbrio químico nos programas <i>Mathcad</i> e <i>Cheaqs Pro</i>	104
Tabela 3 – Concentração das espécies em equilíbrio no banho contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ e 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , obtidas através de simulação com o <i>Cheaqs Pro</i>	106
Tabela 4 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1 g L ⁻¹ , 10 g L ⁻¹ ou 20 g L ⁻¹ NaH ₂ PO ₂ , obtidas a partir da simulação com o <i>Cheaqs Pro</i>	107
Tabela 5 – Valores da força iônica obtidos através de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo NaH ₂ PO ₂ nas concentrações de 1 g L ⁻¹ , 10 g L ⁻¹ e 20 g L ⁻¹	108
Tabela 6 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ , 11 mg L ⁻¹ e 110 mg L ⁻¹ HCHO, obtidas a partir de simulação com o <i>Cheaqs Pro</i>	109
Tabela 7 – Valores da força iônica obtidos a partir de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo HCHO, nas concentrações de 1,1 mg L ⁻¹ , 11 mg L ⁻¹ e 110 mg L ⁻¹	110
Tabela 8 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L ⁻¹ KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ , 6 g L ⁻¹ e 12 g L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₃ , obtidas a partir de simulação com o <i>Cheaqs Pro</i>	111
Tabela 9 – Valores da força iônica obtidos a partir de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo Na ₂ S ₂ O ₃ , nas concentrações de 3 g L ⁻¹ , 6 g L ⁻¹ e 12 g L ⁻¹	112
Tabela 10 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com NaH ₂ PO ₂	114
Tabela 11 – Parâmetros característicos, extraídos com o uso das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de Au, para diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de NaH ₂ PO ₂	125
Tabela 12 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com HCHO.....	128
Tabela 13 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização de técnicas SEM e RBS, dos depósitos obtidos em diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de HCHO.....	134
Tabela 14 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com Na ₂ S ₂ O ₃	137
Tabela 15 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de Au, para diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de Na ₂ S ₂ O ₃	143

Tabela 16 – Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos por análise das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1 g L ⁻¹ ou 10 g L ⁻¹ de NaH ₂ PO ₂ a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.....	150
Tabela 17 – Comparação entre os valores de dimensão fractal, obtidos a partir das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 1,1 mg L ⁻¹ ou 11 mg L ⁻¹ de HCHO a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.....	153
Tabela 18 – Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos através das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ e 3 g L ⁻¹ ou 12 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃ a -700 mV _{Ag/AgCl} , -800 mV _{Ag/AgCl} e -900 mV _{Ag/AgCl} , durante 30 min.	157
Tabela 19 – Valores dos expoentes de escalamento medidos em amostras eletrodepositadas em banhos de diferentes composições.	166
Tabela 20 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização da técnica RBS, dos depósitos de Au _x Sn _y , para diversas concentrações de Na ₂ SO ₃ , SnCl ₂ , Na ₂ S ₂ O ₃ e citrato de amônio e também em relação ao potencial de deposição, em banhos contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ . As concentrações em destaque indicam os valores de partida, mantidos fixos durante a investigação dos outros componentes do banho, em potencial de deposição de -600 mV _{Ag/AgCl}	171
Tabela 21 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos da liga Au _x Sn _y obtidos em diversos potenciais de eletrodeposição, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	181
Tabela 22 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos relativos às ligas Au _x Sn _y verificados nos difratogramas obtidos nos filmes e das multicamadas , eletrodepositados a -450 mV _{Ag/AgCl} e a -800 mV _{Ag/AgCl} , a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ em 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 1,5 g L ⁻¹ e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	183
Tabela 23 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização de técnicas SEM e RBS, dos depósitos de multicamadas da liga Au _x Sn _y , depositadas por controle do potencial, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 1,5 g L ⁻¹ ou 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	187
Tabela 24 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos da liga Au _x Sn _y obtidos em duas densidades de corrente, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ , 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	191
Tabela 25 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos relativos às ligas Au _x Sn _y verificados nos difratogramas obtidos nos filmes e das multicamadas eletrodepositados a -1,1 mA cm ⁻² e a -12 mA cm ⁻² , a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de KAuCl ₄ , 5 g L ⁻¹ de SnCl ₂ em 60 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₃ , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₃	193

Tabela 26 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, de multicamadas da liga Au_xSn_y depositada por controle da densidade de corrente, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de $KAuCl_4$, 5 g L ⁻¹ de $SnCl_2$, 60 g L ⁻¹ de Na_2SO_3 , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de $Na_2S_2O_3$	195
Tabela 27 – Variação da composição dos depósitos de Au_xSn_y obtidos a partir de deposição por aplicação de corrente, para diversos valores de corrente aplicadas, para um banho contendo 3 g L ⁻¹ de $Na_2S_2O_3$ em 5 g L ⁻¹ de $KAuCl_4$, 60 g L ⁻¹ de Na_2SO_3 , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L ⁻¹ de $SnCl_2$	196
Tabela 28 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de multicamadas da liga Au_xSn_y , por pulsos de corrente, depositada por controle da corrente, a partir de banho contendo 5 g L ⁻¹ de $KAuCl_4$, 5 g L ⁻¹ de $SnCl_2$, 60 g L ⁻¹ de Na_2SO_3 , 100 g L ⁻¹ de citrato de amônio e 3 g L ⁻¹ de $Na_2S_2O_3$	198

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A, α

a_i	Atividade da espécie i
A	Constante na equação de Debye-Hückel
A_e	Área do eletrodo
AFM	Microscopia de força atômica (em inglês: <i>Atomic Force Microscopy</i>)
ASPT	Área da Superfície utilizando Prismas Triangulares
α	Expoente de rugosidade

B, β

B	Constante na equação de Debye-Hückel
BD	Deposição balística (em inglês: <i>Ballistic Deposition</i>)
BR	Reprodução orientada na base (em inglês: <i>Basis-oriented Reproduction</i>)
BSE	Elétrons retroespalhados (em inglês: <i>Backscattered Electrons</i>)
β	Expoente de crescimento
β_{local}	Expoente de crescimento local no escalamento dinâmico

C

c	Dimensão do íon
C	Concentração
C_{Me^+}	Concentração dos íons metálicos em solução
CV	Voltametria cíclica (em inglês: <i>Cyclic Voltammetry</i>)

D, Δ , δ

d	Espaçamento interplanar
d_e	Dimensão raiz (em inglês: <i>Embedding dimension</i>)
d_f	Dimensão fractal
1 D	Uma dimensão
2 D	Duas dimensões
3 D	Três dimensões
D	Constante de difusão
D-HF	Ácido fluorídrico diluído
DI	Deionizada (água que passou por filtro de troca iônica para a remoção dos metais)

DME-R12	Modelo comercial do eletrodo de referência comercial empregado
ΔG^0	Variação da energia livre de Gibbs padrão
δ	Fase cristalográfica hexagonal tipo NiAs

E, ϵ , η

e^-	Representação do elétron carregado negativamente
E^0	Potencial padrão de eletrodo
EA	Eletrodo Auxiliar
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado ($E = 0,2412 V_H$)
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios X (em inglês: <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>)
ENH	Eletrodo de referência Normal de Hidrogênio
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, campus São Paulo
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
EW	Equação de Edwards-Wilkinson
ϵ	Fase cristalográfica h. c.
η	Fase cristalográfica h.c. ortorrômbica centrada
$\eta(x,t)$	Ruído que incorpora a característica estocástica do processo de deposição de partículas

F

f_i	Coeficiente de atividade da espécie i
F	Constante de Faraday ($96\,487\text{ C mol}^{-1}$)
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (em inglês: <i>Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy</i>)
FI	Cristais isolados orientados pelo campo (em inglês: <i>Field Isolated</i>)
FT	Textura orientada pelo campo (em inglês: <i>Filled oriented Texture</i>)
FWHM	Largura a meia-altura do pico de máxima intensidade (em inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>)

H

h k l	Índices de plano cristalino nas direções x, y e z, respectivamente
h.c.	Estrutura cristalina hexagonal compacta

$\bar{h}$	Altura média da superfície
$h(i,t)$	Altura da coluna i no instante t
H	Expoente de Hurst

I

i	Corrente
i_0	Densidade de corrente de troca
i_c	Densidade de corrente catódica
i	
i_f	Corrente faradáica
i_L	Densidade de corrente limite
$i_p R_s$	Termo relativo à queda ôhmica de uma solução, sendo i_p a corrente de pico e R_s a resistência da solução
ICDD	Centro internacional de informações sobre difração (em inglês: <i>International Centre for Diffraction Data</i>)
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (em inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)

J

j	Densidade de corrente
-----	-----------------------

K

k^0	Velocidade padrão heterogênea de transferência do elétron
K	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_d	Constante de equilíbrio associado à dissociação de solutos
K_f	Constante de equilíbrio associado à formação dos solutos
K_i	Constante de equilíbrio da espécie i
K_s	Produto de solubilidade

L, λ

L	Comprimento de escala em uma superfície
L_x	Máxima extensão da correlação de crescimento lateral
LAMFI	Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica

LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas - SP
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
λ	Comprimento de onda ou coeficiente do termo não linear da equação KPZ
<hr/>	
M, μ	
μ	Força iônica
<hr/>	
N, v, ∇	
n	Elétrons envolvidos em uma reação de oxirredução
n_i	Número de carga de uma espécie iônica i
v	Tensão de superfície
$(\nabla h)^2$	Termo que define a presença do crescimento lateral
<hr/>	
O	
Ox	Espécie oxidada
<hr/>	
P, π	
pH	Potencial hidrogeniônico
PC	Corrente pulsada (em inglês: <i>Pulsed Current</i>)
PDF	Arquivos de difração do pó (em inglês: <i>Powder Diffraction Files</i>)
π	Constante pi (3,14159...)
<hr/>	
Q, $\square$	
q	Carga elétrica
$\square$	Quadrado, referente a espaço físico
<hr/>	
R	
r	Distância entre cargas elétricas
RMS	Valor médio quadrático (em inglês: <i>Root Mean Square</i>)
rpm	Rotações por minuto
R	Constante universal dos gases ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (em inglês: <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
RCA	Limpeza padrão de lâminas de silício (desenvolvida pela empresa <i>Radio Corporation of America</i> na década de 1960)

Red	Espécie reduzida
RG	Método da renormalização de grupo (em inglês: <i>Renormalization Group method</i>)

S

SC-1	Limpeza padrão 1 (em inglês: Standard Clean 1)
SCEL	Processo de deposição química catalisada pelo substrato (em inglês: <i>Substrate-Catalyzed Electroless</i>)
SE	Elétrons secundários (em inglês: <i>Secondary Electrons</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (em inglês: <i>Scanning Electron Microscopy</i>)

T, τ , θ

t	Tempo
t_x	Tempo de cruzamento entre dois regimes de crescimento de interface
t_λ	Instante da mudança do potencial
T	Temperatura
τ	Tempo de transição do potencial
θ	Ângulo de incidência da radiação em um cristal

U

u. a.	Unidades arbitrárias
u.m.a.	Unidades de massa atômica
UD	Dispersão não orientada (em inglês: <i>Unoriented Dispersion</i>)
UPD	Deposição em regime de subtensão (em inglês: <i>Underpotential Deposition</i>)

V

v	Velocidade de varredura
VI	Instrumento virtual (em inglês: <i>Virtual Instrument</i>)
V(L)	Volume de um objeto arbitrário

W

w(L,t)	Largura de superfície, função do comprimento de escala e do tempo de deposição
w_{sat}	Valor de saturação da largura de superfície

X

XRD Difração de raios X (em inglês: *X-Ray Diffraction*)

Z, ζ

z Expoente dinâmico do crescimento da rugosidade

Z Geminação intermediária (em inglês: *twinning intermediated*)

ζ Fase cristalográfica h. c.

LISTA DE ÍONS E REAGENTES

Espécie	Nome
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	Diciano-ourato(I)
$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	Tetraciano-ourato(III)
$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	Di-hidrogeno-sulfetourato(I)
$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	Diamino-ouro(I)
$\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$	Tetra-amino-ouro(III)
$\text{Au}(\text{OH})$	Hidróxido de ouro(I)
$\text{Au}(\text{OH})_2^-$	Di-hidroxourato(I)
$\text{Au}(\text{OH})^{2+}$	Hidroxo-ouro(III)
$\text{Au}(\text{OH})_2^+$	Di-hidroxo-ouro(III)
$\text{Au}(\text{OH})_3$	Hidróxido de ouro(III)
$\text{Au}(\text{OH})_4^-$	Tetra-hidroxourato(III)
$\text{Au}(\text{OH})_5^{2-}$	Penta-hidroxourato(III)
$\text{Au}(\text{OH})_6^{3-}$	Hexa-hidroxourato(III)
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$	Tiosulfatourato(I)
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$	Dissulfito-tiosulfatourato(I)
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$	Sulfito-tiosulfatourato(I)
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	Di-tiosulfatourato(I)
$\text{Au}(\text{SO}_3)^-$	Sulfitourato(I)
$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	Dissulfitourato(I)
$\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$	Dissulfeto-diourato(I)
AuCl	Cloreto de ouro(I)
$\text{AuCl}(\text{OH})^-$	Hidroxo-clorourato(I)
$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$	Tri-hidroxo-clorourato(III)
AuCl_2^-	Diclorourato(I)
$\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$	Di-hidroxo-diclorourato(III)
AuCl_2^+	Dicloro-ouro(III)
AuCl_3	Cloreto de ouro(III)
$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$	Hidroxo-triclorourato(III)
AuCl_4^-	Tetraclorourato(III)
$\text{AuH}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)^{2+}$	Hidrogeno-ascorbato-ouro(III)

Continua

Espécie	Nome
$\text{AuH}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)_2^+$	Di-hidrogeno-diascorbato-ouro(III)
AuO_3^{3-}	Ourato(III)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Ácido di-hidroxi-butanodioico ou ácido tartárico
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	2-carboxil-2-hidroxipentanodioato ou citrato
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Hidroxibenzeno
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$	(2R)-2-[(1S)-1,2-dihidroxietil]-4-hidroxi-5-oxo-2H-furan-3-olato ou ascorbato
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	ácido L-deidroascórbico
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$	Ácido metilfenólico sulfônico
$\text{CH}_2\text{OH}\text{SO}_3^-$	Hidroximetanosulfonato
$\text{CH}_3\text{HSO}_3^-$	Metanosulfonato
Cl^-	Cloreto
CN^-	Cianeto
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Tiourea
GaAs	Arseneto de gálio
$\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	Hidrogeno-citrato
$\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)^-$	Hidrogeno-ascorbato
$\text{H}(\text{S}_2\text{O}_2)^-$	Hidrotiosulfato
$\text{H}(\text{SO}_3)^-$	Hidrossulfito
$\text{H}(\text{SO}_4)^-$	Hidrossulfato
$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	Di-hidrogeno-citrato
$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)$	2-(1,2-dihidroxietil)-4,5-di-hidroxi-furan-3-ona ou ácido L-ascórbico
$\text{H}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$	Di-hidrossulfito
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$	Metanodiol
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ácido etanodioico ou ácido oxálico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2PO_2^-	Hipofosfito
H_2PO_3^-	Di-hidrogeno-fosfito
H_2PO_4^-	Di-hidrogeno-fosfato
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_2SO_3	Ácido sulfônico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico

Continuação

Espécie	Nome
$\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	Ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico ou ácido cítrico
H_3BO_3	Ácido bórico
$\text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq})$	Ácido fosfínico
$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq})$	Ácido fosforoso
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	Ácido ortofosfórico
H_4PO_4^+	Tetra-hidrogeno-fosfato
HAuCl_4	Ácido tetraclorourico(III)
HCHO	Metanal
HCl	Ácido clorídrico
HCOOH	Ácido metanoico ou ácido fórmico
HF	Ácido fluorídrico
HNO_2	Ácido nitroso
HNO_3	Ácido nítrico
HPO_3^{2-}	Hidrogeno-fosfito
HPO_4^{2-}	Hidrogeno-fosfato
HS^-	Hidrogeno-sulfeto
I^-	Iodeto
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	Potássio 2-hidroxiopropano 1,2,3 tricarboxilato
$\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	Hidrogenofosfato de potássio
K_2PO_4^-	Di-potássio-fosfato
K_2SO_3	Sulfito de potássio
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfato de potássio
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	Dicianourato(I) de potássio
KAuCl_4	Tetraclorourato(III) de potássio
KCl	Cloreto de potássio
KCN	Cianeto de potássio
$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$	Di-hidrogeno-fosfato de potássio
KHPO_4^-	Potássio-hidrogeno-fosfato
KI	Iodeto de potássio
KNO_3	Nitrato de potássio
KNO_3	Nitrato de potássio
KOH	Hidróxido de potássio

Continuação

Espécie	Nome
KPO_4^{2-}	Potassiofosfato
KS_2O_3^-	Potássio-tiosulfato
KSO_3^-	Potassiosulfito
KSO_4^-	Potassiosulfato
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	Sódio 2-hidroxiopropano 1,2,3 tricarboxilato
$\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	Hidrogeno-fosfato de sódio
Na_2PO_4^-	Dissodiofosfato
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de sódio
Na_2SnO_2	Estanito de sódio
Na_2SnO_3	Estanato de sódio
Na_2SO_3	Sulfito de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Trissódio 2-hidroxiopropano 1,2,3 tricarboxilato ou Citrato de sódio
$\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$	Pirofosfato de sódio
NaAuCl_4	Tetraclorourato(III) de sódio
NaAuSO_3	Sulfitourato(I) de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaH_2PO_2	Hipofosfito de sódio
$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$	Di-hidrogenofosfato de sódio
NaHPO_4^-	Sodio-hidrogenofosfato
NaHS	Hidrosulfeto de sódio
NaNO_3	Nitrato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaPO_4^{2-}	Sodiofosfato
NaSO_3^-	Sodiosulfito
NaSO_4^-	Sodiosulfato
NH_3	Amônia
$\text{NH}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	Amônio 2-hidroxiopropano 1,2,3 tricarboxilato
$\text{NH}_4(\text{SO}_4)^-$	Amoniosulfato
$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	2-carboximetil-2-hidroxiutanodioato diamônio ou citrato de amônio
NH_4^+	Amônio
NH_4OH	Hidróxido de amônio

Continuação

Espécie	Nome
NiAs	Arseneto de níquel
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
OH^-	Hidróxido ou hidroxila
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Pirofosfato
PH_3	Fosfano
PO_4^{3-}	Fosfato
S^{2-}	Sulfeto
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Ditionito
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	Ditionato
$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	Fluorborato de estanho(II)
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	Citratoestanho(II)
$\text{Sn}(\text{HPO}_4)_3^{4-}$	Trifosfatoestanho(IV)
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	Di-hidroxo-estanho(II)
$\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$	Di-hidroxo-estanho(IV)
$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	Tri-hidroxo-estanho(II)
$\text{Sn}(\text{OH})_3^+$	Tri-hidroxo-estanho(IV)
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	Hidróxido de estanho(IV)
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	Hexa-hidroxo-estanho(IV)
$\text{Sn}(\text{SnO}_3)$	Estanato de estanho(II)
$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	Di-hidroxo-diestanho(II)
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfato de estanho(II)
$\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$	Tetrahidroxo-triestanho(II)
SnCl^+	Cloroestanho(II)
SnCl_2	Cloreto de estanho(II)
SnCl_3^-	Tricloroestanho(II)
SnCl_4^{2-}	Tetracloroestanho(II)
$\text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	Hidrogenocitrato de estanho(II)
$\text{SnH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^+$	Di-hidrogenocitratoestanho(II)
SnHPO_4	Hidrogenofosfato de estanho(IV)
SnNO_3^+	Nitratoestanho(II)

Continuação

Espécie	Nome
SnO	Óxido de estanho(II)
SnO ₃ ²⁻	Estanato
SnOH ⁺	Hidroxo-estanho(II)
SnOH ³⁺	Hidroxo-estanho(IV)
SnS	Sulfeto de estanho(II)
SnSO ₄	Sulfato de estanho(II)
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃ ²⁻	Sulfito
SO ₄ ²⁻	Sulfato
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
Conclusão	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	39
2	DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS Au_xSn_y E PARÂMETROS DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL.....	41
2.1	Histórico.....	42
2.2	Deposição eletroquímica de Au.....	44
2.3	Deposição eletroquímica de Sn.....	47
2.4	Deposição eletroquímica de ligas Au_xSn_y	50
2.5	Deposição eletroquímica de multicamadas metálicas.....	53
2.6	Aplicações da liga Au_xSn_y	55
2.7	Equilíbrio iônico em soluções aquosas.....	56
2.7.1	Ionização e condutividade em soluções aquosas.....	57
2.7.2	Atividade iônica.....	58
2.7.3	Constantes de equilíbrio.....	60
2.8	Interações em banhos eletroquímicos.....	64
2.8.1	Íons sulfito como sequestrantes de oxigênio	64
2.8.2	Cristalinidade do eletrodo e o comportamento dos íons hipofosfito	65
2.8.3	Coordenação de íons sulfito pelo metanal.....	66
2.9	Morfologia de superfície em ligas depositadas eletroquimicamente	67
2.9.1	Escalamento dinâmico da rugosidade.....	70
2.9.2	Fractais	75
3	MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1	Reagentes, eletrodos e metodologia	81
3.2	Caracterização do eletrodo de trabalho.....	85
3.3	Simulador do equilíbrio iônico dos banhos de deposição eletroquímica	89
3.4	Métodos eletroquímicos: Voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria	91
3.4.1	Análise qualitativa de soluções químicas por voltametria cíclica	92
3.4.2	Eletrodeposição de metais por cronoamperometria	94
3.4.3	Eletrodeposição de metais por cronopotenciometria	96
3.5	Preparação de amostras de multicamadas	98

3.6	Determinação da largura de superfície para o estudo do escalamento dinâmico da rugosidade	98
3.7	Determinação da dimensão fractal.....	99
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	103
4.1	Simulações de equilíbrio químico	103
4.1.1	Cálculo do equilíbrio iônico de solução de sulfito de sódio	103
4.1.2	Estudo do equilíbrio iônico de solução contendo tetraclorourato(III) de potássio....	104
4.1.3	Estudo do equilíbrio iônico de soluções contendo aditivos	106
4.1.3.1	Hipofosfito de sódio	106
4.1.3.2	Metanal.....	108
4.1.3.3	Tiosulfato de sódio.....	110
4.2	Investigação de aditivos em banhos para eletrodeposição Au e Au_xSn_y.....	112
4.2.1	Hipofosfito de sódio.....	113
4.2.1.1	Testes de tempo de estabilidade dos banhos	113
4.2.1.2	Análise eletroquímica dos banhos de deposição de Au	115
4.2.1.3	Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com hipofosfito de sódio	123
4.2.2	Metanal	127
4.2.2.1	Testes de tempo de estabilidade dos banhos	127
4.2.2.2	Análise eletroquímica dos banhos de deposição de Au	129
4.2.2.3	Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com metanal	132
4.2.3	Tiosulfato de sódio	135
4.2.3.1	Testes de tempo de estabilidade dos banhos	136
4.2.3.2	Análise eletroquímica dos banhos para deposição de Au	138
4.2.3.3	Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com tiosulfato de sódio	141
4.3	Análise da morfologia superficial e do escalamento dinâmico da rugosidade	146
4.3.1	Análise da dimensão fractal e do expoente de Hurst nos depósitos de Au	146
4.3.2	Análise do escalamento dinâmico da rugosidade nos depósitos de Au	158
4.4	Obtenção de multicamadas de Au_xSn_y	167
4.4.1	Análise eletroquímica dos banhos para deposição de Au_xSn_y	167
4.4.2	Eletrodeposição e caracterização de filmes de Au_xSn_y	170

4.4.3	Deposição de multicamadas de ligas Au_xSn_y por controle do potencial.....	178
4.4.4	Deposição de multicamadas de ligas Au_xSn_y por controle da corrente.....	188
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	200
	REFERÊNCIAS	204
	APÊNDICE A – Publicações e Premiações	217
	APÊNDICE B – Lista de constantes de estabilidade	219
	APÊNDICE C – Padronização dos valores de log (K).....	223
	APÊNDICE D – Determinação das atividades das espécies em equilíbrio de solução contendo 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ utilizando <i>Mathcad</i>	229
	APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa <i>Cheaq Pro</i>	233
	APÊNDICE F – Instrumento virtual de análise fractal e rugosidade cinética	265
	ANEXO A – Fichas cristalográficas da liga Au_xSn_y consultadas.....	267

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE

As soldas realizadas com liga Au_xSn_y , aplicáveis em conexões de diversos dispositivos microeletrônicos [1-4], podem ser geradas de maneira mais econômica sobre ligas Au_xSn_y obtidas a partir de banhos eletroquímicos [5]. Banhos ácidos e reagentes de baixa toxicidade são exigências que permitem facilitar a utilização do banho de eletrodeposição [6-8]. A formação de multicamadas permite, ainda, ampliar o uso desse metal de solda em dispositivos sensíveis a altas temperaturas [9-11]. Sendo assim, um dos objetivos do presente trabalho foi a obtenção de multicamadas da liga Au_xSn_y utilizando deposição eletroquímica, partindo de um banho para deposição da liga Au_xSn_y já conhecido [5] e buscando seu aprimoramento.

O trabalho foi focado em dois objetivos: obtenção de filmes de Au utilizando deposição eletroquímica e a análise da influência de aditivos nos banhos de eletrodeposição e da morfologia dos depósitos obtidos; e obtenção de multicamadas de ligas Au_xSn_y utilizando técnicas de controle de tensão e corrente.

No desenvolvimento ou aprimoramento de banhos para a eletrodeposição de metais utilizou-se o conhecimento sobre as funções de cada componente do banho, sua participação na manutenção do equilíbrio químico e sua influência sobre os depósitos obtidos. O processo de deposição exigiu a escolha, manipulação e manutenção de eletrodos, equipamentos e técnicas eletroquímicas para se obter o filme metálico. Os depósitos resultantes foram estudados por diferentes técnicas de caracterização física de filmes finos.

No presente capítulo são apresentados uma breve introdução e os principais objetivos. Os capítulos seguintes estão organizados como segue.

No capítulo 2 são apresentados os banhos de eletrodeposição, e tratados brevemente o seu histórico e suas aplicações. Também são apresentadas, de forma resumida, as características de microestruturas de filmes eletrodepositados. São citados os principais conceitos necessários à compreensão do equilíbrio químico de soluções aquosas, incluindo algumas especificidades dos banhos eletroquímicos estudados.

O capítulo 3 trata detalhadamente da metodologia adotada para o desenvolvimento deste estudo, especificando todos os materiais, modelos e técnicas utilizados. Também são tratados os meios utilizados para a determinação do escalamento dinâmico da rugosidade e da dimensão fractal da superfície dos depósitos de Au obtidos.

Os resultados são apresentados no capítulo 4, divididos de acordo com o reagente empregado como aditivo, além de uma discussão específica baseada principalmente em

referências sobre investigações semelhantes. Ao longo da discussão apresenta-se a comparação entre os conjuntos de dados obtido, que é sumariada no capítulo 5.

2 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS Au_xSn_y E PARÂMETROS DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos sobre a evolução histórica da deposição eletroquímica e o surgimento do interesse pelas ligas Au_xSn_y . As deposições eletroquímicas de Au e de Sn serão tratadas separadamente, seguindo-se um resumo sobre o estado da arte e aplicações da deposição de ligas Au_xSn_y . Análise do escalamento da rugosidade, análise de dimensão fractal, estudo do equilíbrio iônico de soluções aquosas e algumas interações em banhos eletroquímicos são assuntos que encerrarão a presente revisão bibliográfica.

Entende-se por deposição eletroquímica a deposição feita a partir de banhos eletroquímicos com ou sem aplicação de estímulos elétricos externos. Quando um estímulo externo é aplicado, utiliza-se o termo eletrodeposição. A eletrodeposição, por sua vez, pode ser potenciostática (com o controle do potencial aplicado no eletrodo de trabalho) ou galvanostática (com o controle da corrente aplicada no eletrodo de trabalho) [12]. Quando nenhum estímulo externo é aplicado, utiliza-se normalmente o termo deposição química. A deposição química pode ocorrer segundo três processos: a troca galvânica, o autocatalítico e o catalisado pelo substrato [13]. Todos esses tipos são apresentados no diagrama da Figura 2.1.

Figura 2.1– Diagrama dos diversos métodos de deposição eletroquímica.

A troca galvânica ou deslocamento galvânico é um processo de deposição que envolve consumo do substrato, uma vez que o íon metálico presente no banho sofre a deposição catódica ao mesmo tempo em que ocorre a dissolução anódica do eletrodo imerso, ou substrato. A deposição catalisada pelo substrato, por outro lado, ocorre somente na superfície

do eletrodo, gerando depósitos finos, com espessura da ordem de nanômetros. Quando a deposição química não se classifica em nenhum desses dois processos passa a ser considerada como autocatalítica, isto é, um agente redutor no banho fornece elétrons para que o metal a ser depositado seja reduzido preferencialmente em sítios catalíticos sobre a superfície da amostra onde ocorre a deposição [13, 14].

O termo “banho”, ou a expressão “banho eletroquímico”, é usado para caracterizar soluções específicas de deposição eletroquímica [15], enquanto o termo genérico “solução” é usado nos demais casos, quando a solução química não estiver especificamente relacionada a um processo de deposição eletroquímica.

Outras expressões também são encontradas na literatura para definir eletrodeposição e deposição química. Eletrodeposição também pode ser considerada uma deposição eletrolítica, devido à aplicação de um potencial externo, enquanto que deposição química é uma deposição não eletrolítica, sem aplicação de potencial externo [16, 17].

Uma definição importante que deve ser esclarecida está relacionada com o solvente, a água. Sabe-se que uma das mais importantes propriedades químicas da água é sua habilidade de agir tanto como ácido de Bronsted-Lowry (doador de prótons) quanto como base de Bronsted-Lowry (receptor de prótons), dependendo das circunstâncias. Assim, uma molécula de água pode doar próton para outra molécula de água, sendo esse processo chamado de auto-ionização da água. A auto-ionização da água é um processo de equilíbrio, dada pela seguinte reação [18]:

O íon H_3O^+ indica a interação de um próton com uma molécula de água, sendo chamado de íon oxônio. Segundo a recomendação da IUPAC [19], o íon oxônio deve ser utilizado para indicar a formação de prótons em meio aquoso. Porém, neste trabalho, para a representação de reações que envolvam a liberação de prótons, por simplicidade e conveniência, será adotado o íon H^+ , também conhecido como íon hidrônio. Entretanto, vale ressaltar que o íon oxônio representa o que atualmente é adotado como sendo o que ocorre na realidade [18].

2.1 Histórico

A história da eletroquímica inicia-se por volta de 1800. Luigi Valentino Brugnatelli (1761-1818), professor universitário e químico, é considerado a primeira pessoa a aplicar um

processo de eletrodeposição para obter revestimentos de ouro [20, 21]. Brugnatelli era amigo de Alessandro Volta (cujo nome foi homenageado em uma unidade elétrica, o *volt*) que, pouco tempo antes, havia descoberto o princípio químico que tornaria possível o desenvolvimento das “células eletrovoltáicas”. A demonstração desse princípio por Volta recebeu o nome de “pilha voltaica” e, como consequência desse trabalho, Brugnatelli conseguiu realizar experimentos utilizando diversos banhos eletroquímicos. Em 1805, ele aperfeiçoou seu processo o bastante para depositar uma fina camada de ouro sobre grandes objetos de prata [22, 23].

Infelizmente, Brugnatelli não pôde publicar seus trabalhos nos periódicos de sua época e o conhecimento de seu trabalho ficou limitado a um pequeno grupo de colaboradores. Por outro lado, em 1839, cientistas da Grã-Bretanha e da Rússia desenvolveram, independentemente, um processo de deposição similar ao proposto por Brugnatelli para eletrodeposição de cobre utilizada em padrões de estampagem. Em 1840, essa descoberta foi adaptada e melhorada por Henry e George Elkingtons em Birmingham, Inglaterra, para deposição de ouro e prata. Os Elkingtons, em colaboração com seu colega John Wright, conseguiram a primeira patente viável para eletrodeposição de ouro e prata, que foi batizada com o nome deles. A partir da Grã-Bretanha, o processo de eletrodeposição de ouro e prata rapidamente se popularizou no restante da Europa e depois nos Estados Unidos [22].

Com o rápido crescimento do conhecimento dos mecanismos eletroquímicos e o consequente amadurecimento no entendimento do processo de eletrodeposição, conseguiu-se ampliar a gama de metais que poderiam ser eletrodepositados. Em 1850, métodos de eletrodeposição de níquel, estanho e zinco eram comercializados e aplicados na engenharia [22]. Com o passar do tempo, a era industrial e o capital financeiro expandiram-se da Grã-Bretanha para o restante do mundo e, como resultado, o processo de eletrodeposição e suas aplicações tornaram-se ainda mais difundidos. Durante essa expansão, pouco se evoluiu cientificamente, até a chegada da indústria eletrônica, na metade da década de 1940. Uma exceção foram as melhorias feitas nas fontes de corrente, utilizadas em substituição às baterias. Por isso, o intervalo de tempo entre 1870 e 1940 foi considerado um período calmo de consolidação da eletroquímica, significativo na melhoria gradual dos processos de manufatura em larga escala, na evolução do entendimento dos princípios de reação catódica e anódica, e no aumento da qualidade dos banhos de deposição [22].

Os anos seguintes a esse período foram marcados pela redescoberta da deposição de ouro para componentes eletrônicos. Em comparação, durante a metade dos 50 anos posteriores, o uso de banhos de deposição alternativos fáceis de preparar, com pH ácido (ao

invés dos altamente venenosos banhos de cianeto), foram desenvolvidos e introduzidos para uso comercial em grande escala [22].

Somente em 1934 iniciou-se a deposição eletroquímica de estanho sobre chapas de aço para eliminar a estanhagem por imersão a quente utilizada desde a Idade Média. O estanho passou a ser empregado em deposições eletroquímicas para a obtenção de folhas de flandres utilizadas na indústria alimentícia (latas sanitárias) e indústria automotiva (camadas de proteção em pistões). Em 1968, mais de 90 % da produção mundial de folhas de flandres, isto é, 12 milhões de toneladas, com camada de espessura entre 0,6 μm e 1 μm , foram obtidas por meio da deposição eletroquímica de estanho. Para a fabricação de folhas de flandres, utilizam-se atualmente eletrólitos de sulfato de estanho (SnSO_4) e cloreto de estanho (SnCl_2), e eletrólitos de fluorborato de estanho [$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$] e estanato de estanho [$\text{Sn}(\text{SnO}_3)$] [17, 24].

Posteriormente, leis regulamentares elaboradas na década de 1970 sobre a emissão de águas residuais e descarte de resíduos, entre outros, determinaram a direção da indústria de eletrodeposição pelos 30 anos seguintes [22]. Dentre as principais mudanças, podemos destacar a diminuição no uso de chumbo e de reagentes à base de íons cianeto.

O interesse na eletrodeposição de ligas Au_xSn_y originou-se da procura por ligas de ouro branco [25]. Foram desenvolvidos banhos alcalinos de cianeto, que não se mostraram adequados para propósitos práticos. O interesse na deposição de ligas Au_xSn_y aumentou nos últimos 10 anos, devido à crescente importância da tecnologia de soldas empregando ligas Au_xSn_y e nas pesquisas que tinham como objetivo a substituição do níquel na indústria de joias não maciças. Na literatura se encontra algumas patentes sobre deposição de ligas Au_xSn_y , com banhos alcalinos [25] e ácidos [26, 27] contendo cianeto, que foram desenvolvidos visando a eletroformação de joias não maciças. Banhos neutros sem cianeto estão sendo desenvolvidos para a deposição de ligas Au_xSn_y como metal de solda, devido à incompatibilidade entre o cianeto e o fotorresiste positivo, normalmente utilizado no processo litográfico de fabricação de componentes eletrônicos [5, 28, 29].

2.2 Deposição eletroquímica de Au

Os processos de deposição eletroquímica de Au metálico podem dar origem a dois tipos diferentes de filme: ouro macio e ouro duro. Au macio (tipicamente 50 kgf mm^{-2} a 85 kgf mm^{-2} em dureza Knoop¹) é usado para a metalização de contatos de solda e na fabricação de

¹ O método Knoop é utilizado para a medição de microdureza, na qual um penetrador de diamante, com formato piramidal, é pressionado contra uma superfície devidamente polida.

microbombas sobre lâminas silício, enquanto que Au duro (tipicamente 100 kgf mm^{-2} a 300 kgf mm^{-2} em dureza Knoop) é usado como material de contato em conectores elétricos, placas de circuito impresso e chaves mecânicas [13, 30].

A eletrodeposição de Au macio em dispositivos e componentes eletrônicos é geralmente feita utilizando um banho contendo íons dicianourato(I), porque complexos de Au e cianeto [dicianourato(I) de potássio e tetracianourato(III) de potássio] têm as maiores constantes de estabilidade [as constantes de estabilidade² dos complexos $Au(CN)_2^-$ e $Au(CN)_4^-$ são 2×10^{38} e $\approx 1 \times 10^{56}$, respectivamente]. A dificuldade enfrentada com esse tipo de banho é que os íons livres de cianeto gerados pelo processo de deposição do Au costumam atacar a interface entre filmes de fotorresiste, comuns na fabricação de componentes eletrônicos, e substratos, levantando o fotorresiste e depositando espontaneamente Au sob o mesmo [5, 13].

Devido à incompatibilidade citada, esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de banhos sem cianeto [6]. Complexos de SO_3^{2-} com Au(I) [as constantes de estabilidade³ dos complexos $Au(SO_3)^-$ e $Au(SO_3)_2^{3-}$ são 2×10^{12} e $\approx 6 \times 10^{26}$, respectivamente] apresentam melhor compatibilidade para fotorresiste positivo e seu uso inclui o benefício de melhorar a uniformidade na espessura dos depósitos, em comparação com o uso dos banhos contendo íons cianeto. Além disso, depósitos obtidos a partir de soluções contendo íons SO_3^{2-} com Au(I) são brilhantes, duros e dúcteis [5]. Por outro lado, o complexo do íon SO_3^{2-} com Au(I) está sujeito a uma reação de desproporção formando Au(III) e Au metálico, como mostrado na eq.(2), o que pode causar a decomposição espontânea do banho em repouso e pH abaixo de 8,5. Para prevenir a decomposição, é necessário o uso de aditivos estabilizadores, como o dióxido de enxofre (SO_2), utilizado nas primeiras soluções contendo íons SO_3^{2-} e Au(I) comerciais [5, 13, 31].

² As constantes de estabilidade ou de equilíbrio dos complexos $[Au(CN)_2]^-$ e $[Au(CN)_4]^-$ são definidas como:

$$K = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2} \text{ e } K = \frac{[Au(CN)_4^-]}{[Au^{3+}][CN^-]^4}$$

³ As constantes de estabilidade ou de equilíbrio dos complexos $[Au(SO_3)]^-$ e $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ são definidas como:

$$K = \frac{[Au(SO_3)^-]}{[Au^+][SO_3^{2-}]} \text{ e } K = \frac{[Au(SO_3)_2^{3-}]}{[Au^+][SO_3^{2-}]^2}$$

As soluções contendo SO_3^{2-} e Au(I) normalmente têm pH ajustado em torno de 9,5. Por outro lado, quando Au metálico é depositado a partir de um banho de pH alcalino, o excesso de íons SO_3^{2-} pode ser oxidado, resultando em íons SO_4^{2-} no anodo, desestabilizando o banho. Para aplicações envolvendo fotorresistes reveláveis em solução alcalina, buscou-se diminuir o pH de operação para abaixo de 7,0. A adição de polímeros orgânicos, como etilenodiamina, permite abaixar o pH para valores ácidos, possibilitando o controle da evolução do SO_2 para remover a porção excedente de íons SO_3^{2-} [5].

Espécies como fosfatos, carbonatos, acetatos e citratos são normalmente usados tanto como agente tampão como para aumentar a condutividade em banhos de deposição de Au. Em banhos alcalinos de íons SO_3^{2-} com Au(I) , íons metálicos de Cd, Ti, Mo, W, Pb, Zn, Fe, In, Ni, Co, Sn, Cu, Mn e V, em diversas concentrações, e íons semimetálicos como de Sb, As, Se, e Te são usados como aditivos para promover o brilho (abrilhantadores⁴[32]) [5].

Banhos contendo íons $\text{Au(I)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{SO}_3^{2-}$ já foram estudados [13, 29, 31-38] e mostraram-se mais estáveis que soluções contendo somente íons SO_3^{2-} , sem a adição de estabilizantes. A estabilidade dos banhos com íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pode ser prejudicada pela formação de Au coloidal, que ocorre durante a eletrodeposição [39], e pode ser evitada pela presença dos íons SO_3^{2-} , que impede a decomposição dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [40]. Estudos demonstraram que a dureza dos depósitos de Au obtidos depende inversamente da concentração de íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Isso ocorre devido à incorporação de enxofre nos depósitos [41]. O uso de baixas concentrações de íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é importante para promover a nucleação e contribuir para a formação de cristais de Au metálico densamente empacotados, resultando em depósitos de baixa porosidade [13].

A eletrodeposição de Au a partir de complexos de $\text{Au(I)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é conhecida desde 1913, porém não se utiliza somente esse complexo, devido à própria instabilidade dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em soluções ácidas, mostrada na eq.(3); nessa reação há liberação de enxofre elementar que é adsorvido na superfície de Au [31, 40]:

Outros agentes redutores de Au também já foram utilizados, como sais de hipofosfito (H_2PO_2^-) e o metanal (HCHO). Banhos contendo íons de Au e H_2PO_2^- para deposição química foi primeiramente descrito em 1961, e modificações nesse banho tem sido publicadas desde

⁴ Aditivos abrilhantadores, ou refinadores de grãos, são substâncias adicionadas aos banhos, que diminuem o tamanho do cristal, diminuindo a rugosidade em escala microscópica ou atômica [32].

então. O banho, conhecido como banho de Swan-Gostin, não é autocatalítico [14]. O mecanismo de reação da espécie $H_2PO_2^-$ foi posteriormente investigado e demonstrou-se, para deposições de Au em superfície de Ni, que os primeiros estágios de deposição ocorrem por troca galvânica, sendo que as áreas remanescentes posteriormente funcionam como superfície catalítica para a deposição de Au. Depósitos obtidos dessa maneira são porosos, ocorrendo difusão do substrato de Ni no filme de Au [14, 24].

O comportamento eletrocatalítico do HCHO em relação a vários metais tem sido bastante estudado nas últimas décadas [42-45]. A maioria desses trabalhos é focada em banhos alcalinos, sobre Pt ou ligas de Pt. Poucos trabalhos sugerem o uso de banhos contendo íons $Au(I)$ e SO_3^{2-} com HCHO, não tratando, porém, com maiores detalhes do comportamento desses banhos [46-48].

Em relação à deposição química de Au, três processos diferentes de deposição são conhecidos: o de troca galvânica, o autocatalítico e o catalisado pelo substrato (SCEL). O processo SCEL é mais vantajoso que o de troca galvânica por gerar depósitos menos porosos [36, 38]. Comparado com o banho autocatalítico, o banho SCEL é mais estável e menos suscetível a decomposição espontânea, apesar de ter um limite de espessura máxima de Au (50 nm) [13]. Verificou-se também que a uniformidade e a aderência dos depósitos de Au estão relacionadas com a densidade dos núcleos⁵[49] de Au produzidos nos estágios iniciais de sua deposição [13].

2.3 Deposição eletroquímica de Sn

A deposição eletroquímica de Sn metálico, por meio de soluções ácidas ou alcalinas, é conhecida há mais de 150 anos, e uma das primeiras patentes desse processo data de 1843 [24]. Os sais de Sn podem ser formados por íons estânico ou estanoso, $Sn(IV)$ ou $Sn(II)$, respectivamente.

As primeiras soluções alcalinas (pH ~ 13) eram compostas de cloreto de $Sn(IV)$ e pirofosfato de sódio [$Na_4(P_2O_7)$]; cianeto de potássio (KCN) e hidróxido de sódio (NaOH); ou hidróxido de potássio (KOH) e ácido tartárico ($C_4H_6O_6$). Muitos desses primeiros banhos não produziam resultados satisfatórios devido à formação de estanito de sódio (Na_2SnO_2), na presença de excesso de hidroxila, que gerava depósitos de Sn metálico porosos devido à oxidação de íons $Sn(II)$ a íons $Sn(IV)$. Muitos estudos foram feitos para aprimorar os banhos

⁵ A nucleação, ou formação de núcleos, é o começo do crescimento de uma fase, em que um grupo de átomos se reúne com energia suficiente para iniciar a formação da nova fase [49].

contendo íons Sn(IV), e um banho alcalino de estanato de sódio (Na_2SnO_3) que forneceu bons resultados só foi desenvolvido no início da década de 1940. Em 1942, o estanato de sódio foi substituído pelo estanato de potássio, aumentando principalmente a eficiência do catodo⁶ [50] e a condutividade do banho. Banhos de estanato de sódio ou de estanato de potássio passaram a ser utilizados em larga escala comercial, sendo a principal vantagem do estanato de sódio, em relação ao estanato de potássio, seu baixo custo [17].

Os banhos ácidos de deposição de Sn metálico (pH ~ 2,7) baseados em sais ácidos de Sn(II) mostraram-se de grande importância por alcançar taxas de deposição elevadas, se comparado aos banhos alcalinos. Os eletrólitos contendo íons sulfato e íons cloreto-fluoreto são comercialmente conhecidos como processos “Ferrostan” e “Halogen”, respectivamente. Apesar do Sn metálico ser depositado por vários sais ácidos de Sn(II) solúveis, somente três tipos de soluções de Sn(II) (sulfato de estanho, fluorborato de estanho e outros sais formados por halogênios) são usados comumente. Sem aditivos, os depósitos obtidos de banhos de Sn(II) ácido são pouco aderentes. O desenvolvimento de depósitos de baixa rugosidade, sem ranhuras, foi o resultado de anos de pesquisa com diversos tipos de aditivos [17].

Os problemas com banhos ácidos incluem baixo poder de penetração⁷ [51] e instabilidade do banho, com hidróxidos de Sn(II) precipitando em repouso. Vários aditivos, incluindo coloides, colas, ácido sulfônico e compostos aromáticos com hidroxila são empregados para melhorar a qualidade da deposição. Quando um banho ácido envelhece, por exemplo, o banho torna-se amarelo escuro e turvo. O fenômeno químico dessa mudança é atribuído à formação de compostos de Sn(IV), quando o Sn(II) se oxida, formando Sn(IV) na presença de oxigênio dissolvido e em temperatura elevada. Os compostos de Sn(IV) são coloidais e muito difíceis de remover. A oxidação do Sn(II) pode ser minimizada mantendo o banho à temperatura de 20 °C a 25 °C, usando recipientes impermeáveis ao ar, e adicionando um antioxidante adequado, como um composto fenólico [5, 17, 52].

Em comparação aos banhos ácidos, os alcalinos são superiores quanto ao poder de penetração [5, 17], porém só geram depósitos de qualidade satisfatória se a deposição for feita em temperaturas acima de 65 °C. Abaixo disso, ocorre precipitação de Sn metálico no banho [52]. A eficiência de catodo desse tipo de banho chega a 85 %, se nele estiver contido estanato de sódio e de 90 % a 95 % se o banho contiver estanato de potássio [17]. A eletrodeposição de Sn metálico a partir de um banho ácido de Sn(II) tem a vantagem de consumir menos

⁶ Eficiência do catodo é a relação entre a quantidade de material depositado e a quantidade teórica calculada, obtida segundo a lei de Faraday [50].

⁷ Define-se poder de penetração como a capacidade de um banho de eletrodeposição de produzir depósitos com espessura uniforme em catodos de formato irregular [51].

eletricidade [até um décimo da quantidade de energia utilizada em banhos alcalinos de Sn(IV) com 100 % de eficiência] [17, 52].

Conhece-se, da literatura, que é possível a formação de complexos orgânicos de Sn(II) devido à corrosão de $\text{Sn}_{(s)}$ por ácidos de frutas, observada em latas sanitárias [53-57]. Os principais ácidos estudados foram os ácidos cítrico, málico, oxálico e tartárico [53]. As constantes de estabilidade (K) dos complexos desses ácidos com os íons de Sn variam de 10^6 a 10^{12} , sendo menor para o ácido tartárico e maior para o oxálico [53]. Sabe-se também da influência de nitratos e nitritos na corrosão do Sn metálico devido à adsorção destes na superfície metálica e da facilidade de reduzir nitrato a nitrito na presença de íons de Sn no banho eletroquímico [56].

Estudos feitos com os ácidos tartárico, oxálico e cítrico em soluções contendo SnCl_2 , geralmente aplicadas na produção de cerâmicas compostas por SnO_2 [58,59], indicam a formação de quelato⁸[60, 61] entre os íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ e Sn(II) , com possível estrutura indicada na Figura 2.2

Figura 2.2 – Provável estrutura do quelato μ -estanho(II)-bis[citratoestanho(II)] [61].

A adição de compostos orgânicos aos banhos de eletrodeposição de Sn , em geral banhos ácidos, tem como objetivo promover melhorias na morfologia dos depósitos e na aderência dos depósitos ao substrato. Alguns exemplos de aditivos orgânicos já estudados são gelatinas, hidroxibenzeno, ácido metilfenólico sulfônico e compostos hidroxílicos aromáticos [52].

⁸ Denomina-se quelato o composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações coordenadas a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos. Complexos quelatos apresentam maior estabilidade se comparados com seus análogos não quelatos [60].

Em estudos mais recentes [52], desenvolveu-se um banho ácido simples de deposição de Sn metálico, com bons resultados. O banho é composto por citrato de amônio (de 50 g L⁻¹ a 100 g L⁻¹) e cloreto de Sn(II) (50 g L⁻¹). Esse banho mostrou-se estável por três meses e pode ser usado em temperatura ambiente.

2.4 Deposição eletroquímica de ligas Au_xSn_y

Grande parte das informações disponíveis sobre deposição eletroquímica de camadas de Au_xSn_y é encontrada em patentes [62-65]. No entanto, alguns artigos publicados também trazem detalhes sobre banhos para eletrodeposição de Au_xSn_y sem cianeto [5, 12, 25-33].

Um dos problemas encontrados nos banhos de deposição de Au_xSn_y, quanto à estabilidade do banho, é evitar a oxidação do Sn(II) a Sn(IV). A oxidação do Sn(II) pode ser minimizada utilizando anodos solúveis de Sn; porém, Au será depositado nos anodos se eles não estiverem isolados por diafragmas semipermeáveis. Sabe-se que camadas de Au_xSn_y contendo 30 % de Sn metálico podem ser depositadas por banhos sem cianeto e contendo íons de Sn, na forma de complexo com Sn(IV) formado com hidróxido de potássio [5]. Por outro lado, grande parte dos estudos relativos à deposição de camadas de Au_xSn_y baseia-se no uso de banhos com cianeto, onde o Sn metálico é incorporado com o objetivo de obter efeito de abrillantamento, sem a necessidade de ter quantidade significativa de Sn metálico [64].

Banhos contendo cloreto de sódio (NaCl) foram utilizados inicialmente para deposição de Au. Uma pesquisa do comportamento catódico do Au nas soluções de cloreto mostrou que a qualidade do depósito catódico é fortemente influenciada pela quantidade relativa de Au(I) e Au(III) no banho, sendo que o excesso de Au(I) faz com que os depósitos formados sejam relativamente de baixa qualidade, tendendo a ser volumosos e porosos [5].

Levando em conta esses aspectos, um banho de eletrodeposição contendo citrato de amônio (200 g L⁻¹), tetraclorourato(III) de potássio - KAuCl₄ (5 g L⁻¹), cloreto de Sn(II) - SnCl₂ · 2 H₂O (5 g L⁻¹), sulfito de sódio - Na₂SO₃ (60 g L⁻¹) e ácido L-ascórbico (15 g L⁻¹) foi proposto por Sun e Ivey [5]. A descrição do banho detalha que o citrato de amônio tem a função de complexar o Sn(II), servindo também como possível agente redutor dos íons de Au [66, 67], enquanto o Na₂SO₃ atua como complexante dos íons de Au; e o ácido L-ascórbico como inibidor da hidrólise do Sn(II) e também como agente redutor dos íons de Au [68]. Devido à alta concentração de citrato de amônio, verificou-se que a viscosidade do banho é bastante elevada,

porém sua concentração não afeta significativamente a densidade de corrente limite⁹. Estudos posteriores indicaram que a concentração de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ pode ser diminuída para 100 g L^{-1} , desfavorecendo a coordenação dos íons Sn(II) e facilitando a incorporação de Sn metálico no filme depositado [69]. Concentrações maiores de KAuCl_4 diminuem a estabilidade do banho eletroquímico, enquanto que a presença de íons SO_3^{2-} aumenta a densidade de corrente limite e o potencial catódico [5]. O pH desse banho apresenta valor 6,5 [69]. Visando melhorar as características do filme de Au_xSn_y , antes de proceder à eletrodeposição, foi adicionado ao banho NiCl_2 como nivelador¹⁰ [5]. A deposição de ligas Au_xSn_y foi feita por meio da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada [70-72].

Outros parâmetros que influenciam a eletrodeposição de ligas Au_xSn_y são a agitação e a temperatura. A agitação influencia a uniformidade dos depósitos, remove bolhas e mantém a composição do banho uniforme ao longo do recipiente que o contém, durante a deposição [68, 73]. A elevação da temperatura do banho parece ter efeito sobre o tamanho do cristal, a densidade de corrente limite, a adsorção de gás hidrogênio no depósito e as tensões internas do filme. Temperaturas acima de 35°C causam a oxidação do Sn(II) no banho, o que diminui a quantidade de Sn(II) disponível para a eletrodeposição [73].

Uma limitação do banho de eletrodeposição de ligas Au_xSn_y desenvolvido por Sun e Ivey [5] é sua degradação. Em até dois dias após a preparação, observa-se que as características dos depósitos se modificam e ocorre a formação de precipitado. A investigação da causa da degradação indicou que ocorre a reação de redução de íons de Au, atribuída à presença do ácido L-ascórbico [74]. Uma sugestão indicada para contornar esse problema foi a preparação de soluções distintas contendo sal de Au(III) ou sal de Sn(II) , sem ácido L-ascórbico. O banho de eletrodeposição deve ser, então, preparado imediatamente antes do uso, com as misturas das duas soluções [uma de sal de Au(III) e outra de sal de Sn(II)] com o ácido L-ascórbico [75].

Outros tipos de banhos para deposição de ligas Au_xSn_y também foram investigados. Funaoka *et al.* [12] propuseram um banho contendo sais sulfito e pirofosfato, a partir de sulfito de sódio (Na_2SO_3 - 103 g L^{-1}), pirofosfato de potássio ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - 66 g L^{-1}), clorourato de sódio (NaAuCl_4 - $18,1 \text{ g L}^{-1}$) e pirofosfato de estanho ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $8,2 \text{ g L}^{-1}$). Esse banho permaneceu relativamente estável e sem precipitação, por mais de um mês, em temperatura ambiente. A partir dele, foram obtidos, a 25°C e sem agitação, depósitos com composição próxima à

⁹ A densidade de corrente limite é a corrente medida quando o máximo de dissolução ou o máximo de deposição de um material é alcançado, sendo a corrente não mais dependente do potencial aplicado [32].

¹⁰ Aditivos niveladores são substâncias adicionadas aos banhos que diminuem a rugosidade do depósito em escala macroscópica (de $1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$) [32].

composição eutética da liga (Au - 29 % de átomos de Sn) para potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($-755 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$), ou densidade de corrente catódica de $2,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [12].

Vicenzo *et al.* [33] descreveram um banho contendo tioureia [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$]. A preparação desse banho envolve, primeiramente, a preparação de uma solução contendo tioureia e Au(I), que consiste na adição de uma solução comercial alcalina de sulfitourato(I) de sódio [$\text{Na}(\text{AuSO}_3)$] a uma solução ácida de tioureia, contendo ácido sulfúrico. O banho de eletrodeposição completo contém ácido sulfúrico – H_2SO_4 (98 g L^{-1}), tioureia (76 g L^{-1}), sulfitourato(I) de sódio (de $1,97 \text{ g L}^{-1}$ a $4,9 \text{ g L}^{-1}$), sulfato de estanho – SnSO_4 (de $10,8 \text{ g L}^{-1}$ a $21,5 \text{ g L}^{-1}$), iodeto de potássio – KI (de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ a $3,0 \text{ g L}^{-1}$) e ácido L-ascórbico (de 1 g L^{-1} a 2 g L^{-1}). O ácido L-ascórbico foi incluído como estabilizador para impedir a hidrólise do Sn(II). O sal iodeto tem a função de impedir a passivação catódica da superfície de Au no banho contendo tioureia. Foram obtidos depósitos com até 50 % de átomos de Sn metálico por meio de eletrodeposição por corrente pulsada, utilizando densidade de corrente de pulso de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, tempo de pulso de 0,1 s a 2 s e intervalo entre pulsos de 1 s a 10 s [33].

O diagrama de fases da liga Au_xSn_y é um sistema binário bastante complexo [9]. Sua complexidade deve-se à existência de quatro diferentes compostos metálicos estáveis e também a dois pontos eutéticos¹¹ [9].

Ao longo do século passado, foram realizados diversos trabalhos para obter o diagrama de fases Au_xSn_y e estudar as características das diversas fases encontradas. O mais recente diagrama publicado [76] é exibido na Figura 2.3.

As ligas formadas por deposição eletroquímica não apresentam relação linear entre a quantidade de íons de Sn do banho e a quantidade de Sn metálico incorporado ao filme depositado. Sabe-se que a liga Au_xSn_y formada por deposição eletroquímica pode permitir maiores concentrações de Sn metálico em uma mesma fase, em comparação com uma liga formada por fusão. Pode-se obter a fase ζ na faixa dos 25 % a 29 % de átomos de Sn por eletrodeposição, ao invés da faixa que se estende de 9,1 % de átomos de Sn a 521°C até 17,6 % de átomos de Sn a 280°C , na liga por fusão [9].

¹¹ Define-se ponto eutético como sendo o ponto em que ocorre uma reação termicamente reversível da seguinte natureza:

A composição da liga neste ponto é definida como composição eutética. Em soldas, o ponto eutético permite identificar a temperatura mínima de aquecimento para a formação de junções metálicas [49].

Figura 2.3 – Diagrama de fases da liga Au_xSn_y [76].

2.5 Deposição eletroquímica de multicamadas metálicas

As multicamadas podem ser definidas como estruturas formadas de camadas periodicamente alternadas de filmes finos distintos, variando de poucos nanômetros até alguns micrômetros por camada, dependendo do sistema e da aplicação. A ideia de formação de multicamadas, não necessariamente periódicas, é aplicável em inúmeros sistemas e técnicas de deposição. Por exemplo, em pinturas orgânicas frequentemente utilizava-se pré-tratamento (por exemplo, um filme de fosfato), antes mesmo de serem criados os promotores de aderência, subcamadas ou camadas de proteção. De forma similar, a eletrodeposição de cromo decorativo é frequentemente feita sobre uma camada de base de níquel, seguida de uma fina camada superficial de cromo [21].

Pesquisas recentes sobre coberturas de multicamadas fizeram com que as aplicações avançassem bastante. As multicamadas podem ser feitas com um grande número de filmes metálicos individuais formados por eletrodeposição por meio de dois banhos em que o substrato passa por deposições alternadas de duas composições distintas. Outro método, mais elegante e complexo, utiliza um único eletrólito, sendo os parâmetros de processos (por exemplo, densidade de corrente, potencial ou nível de agitação) variados periodicamente. As estruturas

periódicas assim obtidas apresentam conhecidos ganhos em propriedades mecânicas em relação a tratamentos monolíticos individuais de mesma espessura [77]. Melhoras de características químicas, como proteção à corrosão, também são frequentemente observadas [78]. O motivo dessa maior proteção química parece estar na ação bimetálica entre as camadas individuais, que atrasam a corrosão, formando uma proteção catódica¹² [79].

Na literatura, verificam-se trabalhos sobre deposição de multicamadas de Ag_xAu_y [80], Ag_xSn_y [81] e Au_xSn_y [70-72]. A maioria das deposições de multicamadas faz uso de variação de potencial ou de densidade de corrente por meio dos princípios descritos pela técnica de eletrodeposição pulsada. Essa técnica, também conhecida por eletrodeposição por corrente interrompida, consiste na aplicação de um potencial ou corrente durante um intervalo de tempo específico, retornando a zero por outro intervalo de tempo sucessivo. Durante o intervalo de interrupção de corrente deve ocorrer a reposição de íons nas proximidades do eletrodo, que são consumidos pela reação de redução dos íons metálicos [81, 82].

O uso de eletrodeposição pulsada permite utilizar potenciais catódicos mais negativos que no caso de uma eletrodeposição em regime contínuo. O tempo de duração do pulso controla a influência de efeitos capacitivos e de reações indesejáveis. Se o tempo de duração for muito curto, a influência dos efeitos capacitivos pode ser apreciável, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica [83], enquanto que se for muito longo, pode levar a efeitos indesejáveis como a evolução de H_2 . É importante destacar que os depósitos feitos de modo pulsado, de forma geral, apresentam grãos menores que no modo contínuo, para uma mesma densidade de corrente, com diminuição em aproximadamente metade do tamanho de grão (avaliado visualmente) [28].

No caso da liga Au_xSn_y , nos trabalhos já publicados, verificou-se que uma maior densidade de corrente catódica utilizada na deposição favorece a formação de depósitos AuSn , enquanto que uma menor densidade favorece a formação de Au_5Sn [70]. Os depósitos AuSn apresentam aspecto uniforme e brilhante em relação ao depósito Au_5Sn , que é opaco e cinza. A deposição pulsada de camadas com diferentes composições é feita alternando a densidade de corrente. Tempos maiores de deposição são utilizados quando a densidade de corrente é menor e vice-versa. Como resultado, obtêm-se camadas alternadas de AuSn e Au_5Sn de espessuras semelhantes entre si [70]. O posterior aquecimento (até 300 °C) das multicamadas produz uma única camada com as diferentes fases (AuSn e Au_5Sn) misturadas, sem formar uma nova fase [71].

¹²Proteção catódica ou galvânica é feita de forma que um metal de base seja corroído sacrificialmente para proteger uma estrutura mais nobre na qual esteja ligado [32].

2.6 Aplicações da liga Au_xSn_y

As aplicações que empregam a liga Au_xSn_y incluem a utilização como metal de solda sem fluxo, para empacotamento de *chip* [1-3], como na soldagem de dispositivos ópticos [1, 4] e na de junção entre guias de onda e fibra óptica [84]. A tecnologia de *flip chip* de empacotamento é comumente considerada o melhor que se conhece em conexão, uma vez que com ela se maximiza a densidade e se minimiza o comprimento de trilha, otimizando as características elétricas. Há uma demenada contínua pela melhoria do desempenho, redução do custo e aumento da confiança no processo, que tem direcionado o desenvolvimento de materiais para a soldagem. O emprego de ligas de solda apresenta vantagens por apresentarem alta condutividade elétrica e térmica, excelentes propriedades mecânicas e boa resistência a fadiga [2].

Além de ser utilizada na microeletrônica, esse tipo de liga também é empregada na produção de bijuterias, por ser uma liga branca [25, 27].

As funções que o metal de solda desempenha em um circuito eletrônico e também no empacotamento de dispositivos semicondutores incluem dissipação de calor, suporte mecânico e conexão elétrica. Os tipos de metal de solda mais utilizados são os metais de solda macios, soldas duros e vidros ou epóxis preenchidos com metal. Metais de solda duros são utilizados há 30 anos e incluem ligas eutéticas de Si_xAu_y , Au_xGe_y e Au_xSn_y , que possuem temperaturas de fusão de 363 °C, 361 °C e 280 °C, respectivamente [10, 9, 85].

Comparadas com os metais de solda macios e epóxis, os duros têm a vantagem de possuir resistência muito alta, não apresentam fadiga térmica e não liberam gases. Dos três tipos de metal de solda duros contendo Au apresentados, a liga eutética de Au_xSn_y apresenta a menor temperatura de fusão e, por isso, é especialmente usada em tecnologias que empregam lâminas de GaAs, uma vez que os dispositivos, nesse substrato, não podem sofrer gradientes térmicos acima de 300 °C [86, 87]. A alta condutividade térmica da liga torna-a ideal em empacotamento de amplificadores que funcionam a alta temperatura e em sistemas micro-elétrico-mecânico para radiofrequência [87]. Além disso, essa liga eutética também possui boas propriedades mecânicas, como alta resistência à fadiga e baixo módulo de elasticidade [1].

A maior desvantagem da liga de Au_xSn_y é seu alto custo, em comparação com o de outros metais de solda sem chumbo, como ligas de Zn_xSn_y e ligas de Bi. Além disso, metais de solda como Sn_xSb_y (235 °C), $Sn_xAg_ySb_z$ (228 °C), Bi_xAg_y (263 °C), Sn_xCu_y (227 °C) e Zn_xSn_y (199 °C), apresentam pontos de fusão menores [1].

As ligas Au_xSn_y são interessantes como metal de solda devido à forte atração entre os átomos de Au e de Sn, causada pelas distâncias interatômicas muito pequenas e pela mistura aleatória dos seus componentes [9]. Verificou-se que, exceto a fase δ (AuSn), a liga Au_xSn_y apresenta um enriquecimento da superfície com Sn metálico. Isso é esperado, uma vez que o Sn metálico apresenta menor energia livre de superfície comparado ao Au ($0,6 \text{ J m}^{-2}$ para Sn e $1,4 \text{ J m}^{-2}$ para Au) [88]. A fase δ não apresenta segregação por ser uma fase fortemente ordenada [9].

O uso de multicamadas na deposição de Au_xSn_y é interessante devido à diminuição do ponto de fusão no processo de soldagem, em temperatura (260°C) abaixo do ponto eutético da liga (280°C) [10], permitindo seu uso em dispositivos que degradam em alta temperatura, como é o caso dos diodos laser de AlGaAs/GaAs e de GaInAsP/InP [11, 9].

O emprego de ligas Au_xSn_y como metal de solda é uma alternativa para a substituição de ligas de Sn e Pb, eliminando o uso de Pb, como regulamentado recentemente por legislações europeias [7, 8].

Na área de bijuteria, a aplicação da liga Au_xSn_y é uma alternativa frente a um antigo problema da eletroquímica aplicada a metais preciosos: a deposição de ligas brancas. Os métodos tradicionais de deposição incluem Rh, ligas de Ni_xAu_y e Au_xPd_y . A eletrodeposição de Rh produz um metal de cor perfeitamente branca, mas seu preço é elevado devido à sua pouca abundância na natureza. Ligas compostas de Au tornaram-se uma boa alternativa ao uso de Rh. A liga Au_xPd_y já recebeu muita atenção, mas o aumento do preço do Pd fez com que o custo desse elemento ultrapassasse o valor do Au. O Au_xNi_y é o substituto preferencial, mas os conhecidos problemas alérgicos provocados pelo Ni [25] limitam sua aplicação como camada finalizadora. Assim sendo, a liga Au_xSn_y surge como uma alternativa interessante e de custo acessível para essa aplicação [25, 27].

2.7 Equilíbrio iônico em soluções aquosas

O estudo do equilíbrio químico é necessário ao entendimento do comportamento de um banho eletroquímico uma vez que, mesmo sem a aplicação de potencial, reações químicas ocorrem espontaneamente nas soluções, para se aproximarem do estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. O equilíbrio iônico nos permite vislumbrar as espécies químicas que estão presentes no banho eletroquímico e, utilizando esse conhecimento podemos entender a ocorrência de degradação do banho ou, até mesmo, a formação preferencial de depósitos com características específicas.

Nos próximos itens serão introduzidos conceitos fundamentais para a compreensão dos estudos de equilíbrio químico realizados no presente trabalho.

2.7.1 Ionização e condutividade em soluções aquosas

O estudo de ionização numa solução aquosa surgiu motivado pela investigação de outro fenômeno anteriormente descoberto, a eletrólise, em que ocorre um processo de decomposição da solução, sob efeito da corrente elétrica. A solução que transporta a corrente elétrica é chamada de solução eletrolítica. Nela, a corrente, diferentemente do que ocorre nos metais, é conduzida através dos íons, gerados por um eletrólito, que transportam tanto cargas negativas como positivas, em sentidos opostos [16].

Em 1887, Arrhenius, procurou explicar a origem dos íons existentes em soluções utilizando sua teoria da dissociação eletrolítica. Segundo ele, na solução de um eletrólito, os íons estão sempre presentes em equilíbrio com moléculas não ionizadas. Por exemplo, para um eletrólito binário BA, existe o equilíbrio [16]:

A lei do equilíbrio em soluções muito diluídas estabelece que [16, 18]:

$$K = \frac{[B^+] \cdot [A^-]}{[BA]} \quad (5)$$

onde K é uma constante e os termos entre colchetes representam as concentrações.

À medida que a diluição aumenta, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação dos íons, até que, com diluição infinita, a ionização seja total. Os estudos sobre a formação de íons de um eletrólito prosseguiram com Ostwald (1888), que aplicou a lei do equilíbrio à ionização de um eletrólito. A partir disso, verificou-se que a condutividade de uma solução eletrolítica pode não depender somente da concentração dos íons na solução. O entendimento do comportamento dos eletrólitos em uma ampla faixa de concentrações foi complementado pelo trabalho de Debye e Hückel, e tornou-se a base dos pontos de vista modernos sobre eletrólitos fortes (com alta concentração de íons) [16].

A teoria de Debye-Hückel é válida para concentrações até $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólitos univalentes e em soluções diluídas de eletrólitos fracos, pois a quantidade de íons é muito

pequena e os efeitos interiônicos são desprezíveis. Para soluções concentradas ou, mesmo, soluções diluídas de alguns eletrólitos multivalentes, essa teoria falha devido à possibilidade de formação de pares de íons de cargas opostas na solução. A associação de íons em eletrólitos fortes foi investigada posteriormente por Davies e por Fuoss e Kraus, que desenvolveram equações para explicar a condutância em eletrólitos fortes com concentração de até 10^0 mol L^{-1} [16].

De modo geral, a condutividade também varia entre cátions e ânions, e depende da natureza de cada íon, sendo influenciada também pela hidratação e pela formação de complexos [16].

2.7.2 Atividade iônica

Uma vez que o comportamento da condutância de um eletrólito é influenciado pela presença dos íons vizinhos, devido às forças eletrostáticas, a disponibilidade de um íon para participar de uma reação ou para determinar a posição de um equilíbrio é afetada pela presença de outros íons em solução [16].

Sendo assim, a concentração de um único íon não reflete verdadeiramente sua capacidade de determinar uma propriedade qualquer da solução, exceto em diluição infinita, quando é eliminada a interação iônica [16].

A quantidade que define a disponibilidade de um íon em determinar as propriedades da solução chama-se atividade relativa do íon. A atividade considera a interação do íon com sua vizinhança e relaciona-se com a concentração (C) através da eq.(6) [16]:

$$a_i = f_i \cdot C \quad (6)$$

onde a é a atividade relativa do íon e f é o coeficiente de atividade. O coeficiente de relaciona a atividade com a concentração e constitui, assim, uma medida da interação entre íons.

Assim como a atividade iônica, o coeficiente de atividade também varia com a concentração. Em diluição infinita, o coeficiente de atividade é unitário e a atividade relativa do íon torna-se igual à sua concentração. À medida que a concentração aumenta, o coeficiente de atividade inicialmente diminui, devido à crescente interação entre os íons, passa por um mínimo e, depois, aumenta, até valores maiores que a unidade, em soluções muito concentradas. Essa variação do coeficiente de atividade é mais acentuada para íons polivalentes, que possuem carga elétrica maior e estão, por isso, sujeitos a maiores forças iônicas [16].

A equação que representa a variação dos coeficientes de atividade iônica com a concentração foi deduzida teoricamente por Debye e Hückel, e é dada por [89]:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot n_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + c \cdot B \cdot \sqrt{\mu}} \quad (7)$$

onde μ é a força iônica, n_i é o número de carga de cada espécie iônica, c é o diâmetro do íon e A e B são constantes dependentes da temperatura. A força iônica é dada pela relação [16]:

$$\mu = 0,5 \sum n_i^2 \cdot C_i \quad (8)$$

Nessas expressões, μ depende da concentração total dos íons, considerando que a concentração individual dos íons (C_i) é ponderada por um fator n_i^2 , que aumenta a influência no caso dos íons com maior número de oxidação [89].

A convenção de Bates-Guggenheim [90] sobre o tamanho de íon definiu o valor de $c \cdot B = 1,5 \text{ (mol kg}^{-1})^{1/2}$ para todas as temperaturas e para toda composição de solução (considerando raio iônico médio de 0,45 nm). O parâmetro A é a inclinação limite de Debye-Hückel e depende da temperatura e do solvente [91]. A 25 °C, seu valor é igual a $0,51 \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{-1/2}$ [16, 92].

A equação de Debye e Hückel representa apenas o comportamento verificado em soluções diluídas. Para soluções concentradas, utiliza-se a equação de Davies, dada por [93]:

$$\log f_i = -A \cdot n_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + c \cdot B \cdot \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad (9)$$

Em soluções de eletrólitos fracos, de forma geral, também se encontram presentes moléculas não ionizadas de soluto e essas moléculas estão sujeitas a forças intermoleculares do tipo das forças de van der Waals. A rigor, para levar em conta essas interações intermoleculares, deveríamos utilizar atividades para partículas não ionizadas, assim como para íons. Porém, as forças intermoleculares entre partículas neutras são muito mais fracas do que as forças eletrostáticas entre íons. Em consequência, os coeficientes de atividade de espécies neutras não se afastam muito da unidade. Assim, o coeficiente de atividade iônica de soluções

de eletrólitos fracos ou de soluções de soluto com moléculas neutras pode ser considerado como sendo igual a 1 (um) [16].

2.7.3 Constantes de equilíbrio

Ao colocarmos certas substâncias em água para o preparo de uma solução, estas reagem entre si até que a concentração de reagentes e produtos não varie com o tempo. Nessa condição, ocorre o equilíbrio químico. No equilíbrio químico, reações opostas acontecem com velocidades iguais: a velocidade com que os produtos são formados a partir dos reagentes é igual à velocidade com que os reagentes são formados a partir dos produtos. Uma situação de equilíbrio é ilustrada na eq.(10) [18]:

onde A , B , C e D são as espécies químicas envolvidas, e a , b , c , e d são coeficientes na equação química balanceada. A relação entre as concentrações dos reagentes e de produtos presentes em uma reação em equilíbrio é chamada de lei da ação das massas, sendo representada pela eq.(11):

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (11)$$

A relação constante apresentada na eq.(11), recebe o nome de expressão da constante de equilíbrio, sendo K a própria constante de equilíbrio. Vale ressaltar que se um sólido ou líquido puro está envolvido em um equilíbrio, sua concentração não é incluída na expressão da constante de equilíbrio para a reação, uma vez que sua concentração é invariável (considerando que líquidos e sólidos são teoricamente incompressíveis e, assim, tem-se a densidade como propriedade intensiva¹³) [18].

O equilíbrio químico é regido pelo princípio de Le Châtelier, segundo o qual se um sistema em equilíbrio for perturbado por uma variação na temperatura, pressão ou

¹³ A densidade de uma substância em determinada condição é uma propriedade intensiva, ou seja, a propriedade é a mesma, independentemente do quanto dessa substância houver. Dessa forma, a concentração de um sólido ou um líquido puro (que são virtualmente incompressíveis) é a mesma independentemente de quanto houver deles (um gás, porém, que pode ser comprimido sem dificuldade, tem a sua concentração variada facilmente). Por essa razão, simplifica-se a expressão da constante de equilíbrio omitindo a concentração de sólidos e líquidos puros.

concentração de um dos componentes, o sistema desloca sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio. Sendo assim, a constante de equilíbrio somente será verdadeiramente uma constante se levar em conta todas essas variações [18, 94].

O valor da constante de equilíbrio muda de acordo com a atividade iônica, cujo comportamento é definido pelo coeficiente de atividade. Isso pode ser constatado considerando a solução indicada na eq.(12), que representa a diluição de um ácido. Considerando a atividade relativa da água igual a 1 (um), por ser o solvente, e a atividade iônica das espécies envolvidas, temos [16]:

$$K = \frac{a_{H^+} \times a_{A^-}}{a_{HA}} \text{ ou } K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \times \frac{f_{H^+} \times f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (13)$$

Outra constante, derivada da constante de equilíbrio, utilizada para representar um tipo específico de equilíbrio é a constante K_s , conhecida como produto de solubilidade [16].

Quando uma solução saturada de eletrólito está em contato com o soluto sólido, existe um equilíbrio entre os íons na solução e no sólido. No caso de um eletrólito uni-univalente, esse equilíbrio pode ser representado por [16]:

E a constante de equilíbrio K_s é dada pela eq.(15), considerando que a atividade relativa de um sólido puro é unitária [16, 18].

$$K_s = a_{M^+} \times a_{A^-} \quad (15)$$

Essa equação indica que o produto das atividades relativas dos íons M^+ e A^- em uma solução saturada de MA deve ser constante para uma dada temperatura. Esse princípio é válido desde que os íons provenham exclusivamente da substância MA, sem haver contribuição nas suas atividades de outros eletrólitos em solução [16].

No caso das soluções aquosas, considerando um eletrólito uni-univalente, o equilíbrio químico estabelecido entre íons pode ser representada por [63]:

A constante de equilíbrio associada à dissociação do sal MA, representada por K_d , é dada por [16, 18]:

$$K_d = \frac{a_{M^+} \times a_{A^-}}{a_{MA}} \quad (17)$$

Assim, K_d é a constante de dissociação do soluto. Em muitos casos, encontramos na literatura, ao invés da constante de dissociação, a constante associada à formação (K_f) da espécie de soluto em solução aquosa, sendo o equilíbrio e a constante representados por [18, 63]:

$$K_f = \frac{a_{MA}}{a_{M^+} \times a_{A^-}} \quad (19)$$

A relação entre K_d e K_f é dada por [63]:

$$-\log K_f = \log K_d \quad (20)$$

As constantes de equilíbrio também descrevem o comportamento de íons complexos em meio aquoso. Nesse caso, muitas vezes, as constantes de equilíbrio recebem nomes diferenciados, como constante de estabilidade, no caso da constante de equilíbrio associada à formação do complexo, e constante de instabilidade, no caso da constante de equilíbrio associada à dissociação do complexo [95].

As constantes de equilíbrio também estão relacionadas com os potenciais padrão de eletrodo. Isso pode ser demonstrado considerando a seguinte reação de semicélula:

A quantidade de carga necessária para que a reação de oxirredução ocorra está relacionada com o número de elétrons (n) envolvidos na reação, com a constante de Faraday (F) e com o potencial-padrão do par redox (E^0). Para concentrações unitárias de *Ox* e *Red*, o

trabalho realizado pelo sistema, em temperatura e pressão constantes, é igual ao decréscimo-padrão de energia livre, $-\Delta G^0$, na reação redox, que pode ser descrito como [16]:

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (22)$$

A relação geral entre a variação de energia livre padrão (ΔG^0) e a variação da energia livre para qualquer concentração de *Ox* e *Red* (ΔG) é dada pela eq.(23) [18]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (23)$$

No equilíbrio químico, $\Delta G = 0$. Como resultado, temos [16, 18]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (24)$$

Relacionando a eq.(24) com a eq.(22), temos [16]:

$$-RT \ln K = -nFE^0, \text{ ou } \ln K = \frac{nFE^0}{RT} \quad (25)$$

Convertendo para base logarítmica, obtemos:

$$\log K = \frac{nFE^0}{RT \ln 10}, \text{ ou } \log K = \frac{nE^0}{0,0591595} \quad (26)$$

sendo K a constante de equilíbrio da reação de semicélula. Essa relação indica que potenciais-padrão de eletrodo podem ser utilizados para calcular constantes de equilíbrio de sistemas redox [16].

Neste trabalho, adotaremos a constante de equilíbrio utilizada tipicamente em trabalhos sobre banhos de deposição eletroquímica. Sendo assim, chamaremos as constantes de equilíbrio apresentadas de constante de estabilidade, sendo seu formato correspondente ao das constantes de equilíbrio associadas à formação da espécie em solução aquosa.

2.8 Interações em banhos eletroquímicos

O estudo dos banhos eletroquímicos nos leva a considerar a inter-relação entre cada um dos componentes adicionados, entre o banho e os eletrodos nele imersos e, até mesmo, a presença de oxigênio dissolvido no banho. Considerando essas especificidades, os itens que se seguem buscam tratar das interações específicas de alguns dos componentes do banho eletroquímico com seu meio. Dessa forma, foi feita uma compilação de alguns pontos já conhecidos da literatura, relacionados aos banhos utilizados.

2.8.1 Íons sulfito como sequestrantes de oxigênio

Em soluções em que os íons de hidrogênio estão presentes em quantidades limitadas, isto é, soluções neutras ou alcalinas, percebe-se com mais intensidade a presença da reação catódica de redução do oxigênio dissolvido. Essa reação ocorre em algumas etapas, sendo as primeiras: a difusão das moléculas de oxigênio para a superfície do eletrodo, seguida da adsorção do oxigênio. Na sequência, o oxigênio pode evoluir para hidroxila, de acordo com as seguintes etapas [32]:

A presença de oxigênio dissolvido em uma solução costuma ser baixa ($\sim 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C) em relação aos íons de hidrogênio, que estão disponíveis no solvente (H_2O). Assim, a reação de redução do oxigênio é controlada pela difusão do oxigênio na superfície do metal, sendo a densidade de corrente limite da reação de redução do oxigênio de $\sim 500 \mu\text{A cm}^{-2}$ em soluções aeradas e $< 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ em condições em que o oxigênio é restrito [32].

Sequestrantes de oxigênio são substâncias que removem o oxigênio dissolvido da água, inibindo, dessa forma, reações de redução. Um sequestrante de oxigênio bastante utilizado em processos industriais é o sulfito de sódio [96]. A reação dos íons SO_3^{2-} com o gás O_2 envolve etapas químicas e eletroquímicas, como segue [97]:

O valor do pH e a presença de íons sulfato influenciam a velocidade da reação dos íons SO_3^{2-} com o O_2 dissolvido (nesses estudos, a temperatura foi mantida constante em 20 °C). A velocidade da reação é diminuída em valores de pH inferiores a 5,7 e se mantém inalterada em valores de pH entre 5,7 e 8. A velocidade da reação é maior quanto maior for a concentração inicial de sulfato na solução [98].

Sabe-se, também, que a velocidade da reação de oxidação depende da concentração da espécie HSO_3^- na solução, sendo a concentração dessa espécie influenciada diretamente pelo valor do pH e pela concentração inicial de íons sulfato (conforme etapas intermediárias para chegar à reação global - eq.(31)) [98].

2.8.2 Cristalinidade do eletrodo e o comportamento dos íons hipofosfito

O íon H_2PO_2^- é um agente redutor normalmente empregado em deposições químicas de Ni, uma vez que sua atividade (como agente redutor) é catalisada pela presença do Ni metálico [35, 99-101]. O íon H_2PO_2^- também é comumente adicionado a banhos contendo íons Au(I) e SO_3^{2-} para a deposição química de Au, uma vez que o íon H_2PO_2^- atua como agente redutor de íons de Au [105].

A atividade catalítica dos íons de Au na oxidação das espécies H_2PO_2^- foi identificada por meio de três máximos de corrente entre -961 mV_{Ag/AgCl} e 39 mV_{Ag/AgCl}, seguido por uma diminuição brusca de corrente, como reportado por Ohno [104].

As reações de oxidação possíveis para o H_2PO_2^- são exibidas abaixo [102], sendo que a reação (32) ocorre em meio alcalino e a reação (33) em meio ácido:

A atividade catalítica da espécie H_2PO_2^- na deposição de Au metálico é influenciada pela natureza do metal do eletrodo, mais especificamente por sua cristalinidade. Devido a isso, em eletrodos policristalinos de Au, a atividade catalítica do eletrodo sobre o processo de oxidação do H_2PO_2^- é maior, o que não é observado em outras condições [99, 103-106]. Por outro lado, a presença de Au(I) no banho faz com que este atue como mediador da oxidação eletrocatalítica das espécies H_2PO_2^- em banhos alcalinos, fazendo com que não somente a cristalinidade do eletrodo seja um fator determinante da oxidação dos íons H_2PO_2^- [105].

2.8.3 Coordenação de íons sulfito pelo metanal

A complexação de íons possui diversas aplicações. Uma delas, bastante utilizada na identificação qualitativas de íons, recebe o nome de “reação de mascaramento” [60]. O mascaramento é utilizado para evitar que íons interferentes dificultem a determinação do íon de interesse em solução. Para tanto, utiliza-se agentes mascaradores, que formam íons complexos muito estáveis com os íons interferentes. Esse método é utilizado em ensaios qualitativos, pois não envolve separação física e, portanto, diminui consideravelmente o tempo gasto no ensaio [18].

O metanal (HCHO) tem sido empregado em algumas aplicações como agente mascarador por meio da reação de complexação dos íons SO_3^{2-} pelo HCHO [107, 108]. O HCHO coordena-se com os íons SO_3^{2-} formando um complexo. A formação desse complexo ocorre tanto em meio ácido, descrito pela eq.(34), quanto em meio neutro ou levemente alcalino, descrita na eq.(35) [107]:

A complexação de íons SO_3^{2-} pelo metanal apresenta diferença em meio ácido e em meio alcalino em relação à quantidade de metanal necessária para a complexação. O complexo de SO_3^{2-} com HCHO é mais estável em meios levemente ácidos (pH entre 3 e 5) que em meios alcalinos, o que requer uma quantidade muito maior de metanal para manter o complexo em meios alcalinos [107, 109].

O estudo da cinética da reação de complexação dos íons SO_3^{2-} pelo HCHO indica que o mecanismo da reação de complexação envolve várias etapas, descritas na eq.(36) e eq.(40), sendo a reatividade da espécie SO_3^{2-} maior que a da espécie HSO_3^- , porém a ocorrência da

reação indicada na eq.(40) depende do equilíbrio estabelecido entre ambas as espécies, como indicado na eq.(37) [110].

A presença do metanal em soluções contendo íons SO_3^{2-} altera o processo de oxidação desses íons, uma vez que, mesmo em meio de H_2O_2 , altamente oxidante, os íons $CH_2OH SO_3^-$ mostraram-se resistentes à oxidação em pH ácido [110].

2.9 Morfologia de superfície em ligas depositadas eletroquimicamente

O estudo da estrutura dos depósitos obtidos por meio de deposição eletroquímica recebe, segundo alguns autores [111-114], o nome de eletrocristalização, em comparação ao processo físico de cristalização. O processo de deposição eletroquímica, porém, é bem mais complexo que a cristalização física, por envolver outros fenômenos, incluindo a transferência de carga [113].

Muitos fatores influenciam o tipo de depósito obtido por deposição eletroquímica, como: densidade de corrente catódica (i_c), concentração dos íons metálicos (C_{Me^+}), agitação, temperatura, pH, presença de cátions e ânions alheios, complexantes, inibidores, substrato, entre outros. Todos esses fatores tornam o estudo da estrutura dos depósitos obtidos por deposição eletroquímica bastante complexo [113]. A microestrutura formada pelo depósito, porém, é controlada principalmente pela taxa de deposição do metal, pela superfície do metal de base (ou substrato) e pelos aditivos do banho [111].

Em geral, uma baixa taxa de deposição, que está relacionada a baixas correntes ou baixa tensão de polarização, favorece o crescimento dos núcleos existentes, enquanto que uma alta taxa de deposição favorece a formação de novos núcleos. A formação de novos núcleos ou a inibição de seu crescimento também pode se dar pela adição de substâncias que são adsorvidas na superfície do metal de base. Em uma superfície, existem sítios específicos onde novos átomos podem ser incorporados, conforme ilustrado na Figura 2.4.

Uma lacuna (ou vacância) na superfície possui menos energia, mas esse tipo de sítios é pouco frequente. As posições de degrau (átomos do canto) são favoráveis ao crescimento. Um ad-átomo ou um ad-íon (átomo ou íon adsorvido) pode difundir-se até um degrau e ser incorporado no depósito, formando novamente uma estrutura de degrau, que permanece para o próximo ad-átomo ou ad-íon [111].

O tipo de estrutura formada na deposição eletroquímica pode ser resultado da competição entre a formação de novos núcleos e o crescimento dos já existentes [115], assim como entre o crescimento bidimensional (2D) e o crescimento tridimensional (3D) [113, 114]. A definição do tipo de estrutura formada costuma ser feita em função de dois parâmetros: a relação entre a densidade de corrente e a concentração dos íons metálicos no banho (j_c/C_{Me}^{+}); e a intensidade da inibição, que está relacionada à presença de íons no catodo, diferentes dos que serão depositados (ambos influenciam a energia com que o íon metálico chega à superfície do eletrodo antes de ser reduzido). A inibição também depende da corrente de troca de cada material. Metais que apresentam alta corrente de troca são classificados como tendo baixa inibição [111, 113].

Figura 2.4 – Locais de incorporação de átomos durante uma deposição eletroquímica [114].

Os diversos tipos de microestruturas formadas por deposição eletroquímica são classificados em algumas categorias, sendo elas indicadas abaixo [112]:

- Cristais isolados orientados pelo campo (FI): esse tipo de cristal é observado em baixa inibição e com o aumento da densidade de corrente, formando sucessivamente “bigodes”, cristais brilhantes e dendritos. Esse tipo de depósito é comum para Ag e Sn, metais que possuem baixa inibição.
- Reprodução orientada na base (BR): observa-se maior crescimento lateral que no tipo FI, apesar de os cristais se tornarem grandes o suficiente para aprisionar eletrólito no depósito. Esse tipo de depósito é uma estrutura colunar rugosa. Depósitos desse tipo apresentam menor dureza e maior ductilidade [116] que nas outras estruturas.
- Textura orientada pelo campo (FT): depósito formado em média ou alta inibição e/ou alta densidade de corrente. A estrutura apresenta grande quantidade de grãos alongados perpendicularmente à superfície do catodo. Depósitos desse tipo apresentam baixa densidade, maior resistividade elétrica e maior dureza que nas demais estruturas [116].
- Geminação intermediária (Z): estrutura intermediária entre o tipo BR e o FT.
- Dispersão não orientada (UD): estrutura obtida com inibição e/ou densidade de corrente muito altas, sendo caracterizado pela grande quantidade de cristais.

Os tipos de estruturas descritas foram organizados graficamente por Winand [113] e são exibidos na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Diagrama simplificado mostrando diferentes tipos de depósitos policristalinos feitos por deposição eletroquímica [113].

Atualmente, ainda não existe uma teoria geral que permita prever a microestrutura de ligas depositadas eletroquimicamente, uma vez que impurezas e efeitos de transporte de massa na deposição de ligas dificultam a reprodutibilidade dos resultados. Em geral, espera-se que a estrutura produzida na deposição de ligas siga a estrutura encontrada na deposição do metal simples, exceto quando mais de uma fase cresce ao mesmo tempo [112].

Considerando metais individuais, metais como Zn e Sn, que apresentam uma alta densidade de corrente de troca¹⁴ (aproximadamente 10^{-11} A cm⁻² para o Zn e 10^{-10} A cm⁻² para o Sn [32]), são considerados como tendo baixa inibição. Isso leva ao predomínio de estrutura de depósito de cristais isolados orientados pelo campo (FI) e também de formação de dendritos [113].

Metais como Au e Cu, que possuem densidade de corrente de troca mediana (aproximadamente 10^{-6} para o Au e 10^{-7} para o Cu [32]), são considerados como tendo média inibição [113]. Nesse caso, a estrutura de depósito predominante varia entre geminação intermediária (Z) e textura orientada pelo campo (FT) [113].

2.9.1 Escalamento dinâmico da rugosidade

O estudo da origem e formação de superfícies rugosas permite obter indicações dos mecanismos básicos que regem o crescimento de filmes finos e dos aspectos gerais que afetam a morfologia dos mesmos. A formação de interfaces e superfícies é influenciada por muitos fatores, porém, é possível verificar a existência de processos que reúnem características fundamentais básicas e que determinam a simetria e a interação entre elementos unitários dos depósitos (átomos ou moléculas). Esses processos podem até definir a aplicabilidade geral de um dado modelo de deposição [117]. Sendo assim, detalhes microscópicos podem ser simulados por modelos discretos de crescimento, denominados modelos de escalamento [117, 118].

O modelo de deposição balística (BD) considera, em sua versão mais simples, que um dado elemento é depositado em uma posição aleatória sobre a superfície, localizada a uma distância maior que a máxima altura da interface. O elemento de depósito segue uma trajetória vertical perpendicular à amostra, em linha reta, até alcançar a superfície, onde se fixa. A superfície, então, é formada pelo conjunto de elementos de depósito que estão na posição mais

¹⁴ Densidade de corrente de troca é a corrente medida em situação de equilíbrio, em que a taxa de dissolução dos aquo-íons é igual à taxa de deposição [32].

alta de cada coluna formada. Uma representação dessa descrição é apresentada na Figura 2.6 [118].

A descrição quantitativa de uma dada superfície pode ser feita a partir de duas funções: a altura média da superfície ($\bar{h}$), definida pela eq.(41), e a largura de superfície, eq.(42), que é um parâmetro comumente utilizado para caracterizar rugosidade, também conhecido por desvio RMS em altura [118].

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t) \quad (41)$$

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (42)$$

Figura 2.6 – Modelo balístico de deposição [118].

O termo L na eq.(42) indica o comprimento de escala, o termo $h(i, t)$ é a altura da i -ésima coluna no instante t . Se a taxa de deposição é constante, então a altura aumenta linearmente com o tempo. Para monitorar o processo de crescimento da rugosidade, quantitativamente, mede-se a largura de superfície como função do tempo, dado por $w(L, t)$ [118].

O comportamento típico da evolução da largura da superfície apresenta duas regiões separadas por um instante t_x , definido como mostra a Figura 2.7 [118].

Inicialmente, a largura de superfície aumenta proporcionalmente ao tempo elevado a um expoente, sendo $w(L, t) \sim t^\beta$, para $t \ll t_x$, indicado na região (a) da Figura 2.7. O expoente β é chamado de expoente de crescimento e caracteriza a dependência dinâmica em relação ao

tempo do processo de crescimento da rugosidade média quadrática representada por $w(L,t)$ [118, 119].

O crescimento proporcional a t^β não é indefinido, sendo seguido, geralmente, por um regime de saturação, indicado na região (b) da Figura 2.7, durante o qual a largura atinge uma largura de saturação, w_{sat} , que depende diretamente de L . Demonstra-se que $w_{sat}(L) \sim L^\alpha$ [118], para $t \gg t_x$, em que o expoente α , denominado expoente de rugosidade, caracteriza a rugosidade média quadrática que satura para comprimentos L suficientemente grandes. O fenômeno de saturação de $w(L,t)$, tanto para tempos elevados quanto para L grandes, parece ser regido pelo efeito de tamanho finito dos elementos de depósito, uma vez que as flutuações de altura durante o crescimento da superfície espalham-se lateralmente quando átomos ou moléculas se agregam à superfície [118].

Figura 2.7 – Evolução da largura de superfície com o tempo. Notam-se dois regimes característicos: região (a), regida por dependência do tempo (t^β), representada por uma linha reta no gráfico log-log, e região (b), regida por saturação característica de independência com o tempo [118].

O tempo de cruzamento, t_x , também chamado de tempo de saturação, depende da largura do sistema, pela relação $t_x \sim L^z$, em que z é um expoente dinâmico. A relação entre α , β , e z é dada por [118]:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (43)$$

Essa equação, que relaciona os três expoentes, é resultado do escalamento Family-Vicsek [120], ou escalamento dinâmico normal, descrito por [118]:

$$w(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (44)$$

A origem da relação de escalamento descrito pela eq.(44) está associada ao modelo desenvolvido por Kadar, Parisi e Zhang, conhecido por modelo KPZ [121]. O modelo KPZ é descrito por uma equação não linear e que é função dos expoentes α , β e z . Com a utilização de métodos de aproximação, é possível obter uma melhor compreensão das propriedades de escalamento e dos expoentes dessa equação [118].

O modelo KPZ descreve uma deposição aleatória com suavização da superfície. Nesse modelo, os elementos de depósito que alcançam o topo da superfície difundem-se ao longo da mesma em uma distância finita, fixando-se quando encontram uma posição de menor energia, conforme ilustrado na Figura 2.8. Como resultado desse processo, a superfície torna-se menos rugosa [118].

Figura 2.8 – Modelo de deposição aleatória de partículas com suavização da superfície [118].

Uma vez que a partícula precisa encontrar a posição de menor energia mais próxima, é necessário que exista uma correlação entre as alturas máximas vizinhas, o que torna toda a superfície correlacionada podendo ocorrer, eventualmente, sua saturação. O modelo KPZ descreve uma superfície em equilíbrio, não influenciada por campos externos. Uma possível equação que descreve essa situação é a equação de Edwards-Wilkinson (EW) [118]:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad (45)$$

Na eq.(45), ν é chamado de tensão de superfície, faz com que o termo $\nu \nabla^2 h$ cause a suavização da superfície. O termo $\eta(x, t)$ é o ruído, que incorpora a característica estocástica do processo de flutuação [118].

O modelo KPZ, como reportado, considera o crescimento lateral da superfície, o que implica que o crescimento ocorre em relação ao vetor normal local. Sendo assim, um novo termo é incluído na equação EW para obter a equação KPZ [118]:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, t) \quad (46)$$

Na eq.(46), o termo $(\nabla h)^2$ reflete a presença do crescimento lateral e λ é o coeficiente não linear desse termo [118].

O crescimento lateral geralmente implica em não linearidade e na existência de uma força normal à superfície, que seleciona uma direção particular de crescimento, gerando uma condição fora do equilíbrio, associado ao escalamento dinâmico da rugosidade [118, 119].

O cálculo dos expoentes no modelo KPZ exige a utilização de métodos específicos de aproximação, sendo mais comumente empregado o método da renormalização de grupo (RG) [118]. Dependendo da técnica matemática utilizada para obter os expoentes de escalamento, o método RG pode ser classificado em duas classes principais: o espaço real e o espaço k (espaço de Fourier), sendo empregado geralmente o espaço real [118].

Utilizando o método RG para resolver a equação KPZ, é possível obter o valor exato dos expoentes quando se considera apenas uma dimensão ($d = 1$). Em dimensões maiores ($d > 1$), obtêm-se apenas relações de escala relacionadas a dois expoentes e os seus valores não podem ser obtidos. Sendo assim, os expoentes podem ser determinados, então, por métodos numéricos. Considerando simulações numéricas, os resultados são dependentes da largura de superfície e são obtidos valores aproximados razoáveis dos expoentes [118].

A eq.(44) define o escalamento dinâmico normal, em que depósitos feitos a partir de uma superfície regular apresentam w independente do tempo de deposição t em baixos valores de L , e independente do L para altos valores de L , quando $w(L, t)$ “escala” com t^β . O cruzamento entre esses comportamentos ocorre em $L = L_x$, que fornece a máxima extensão da correlação lateral, sendo que L_x “escala” com $t^{1/z}$ e, para manter a consistência, z é igual a H/β ($H = \alpha$,

sendo H definido como expoente de Hurst) [119]. Porém, existem também escalamentos diferentes do normal, em que w não é independente de t para baixos valores de L , mas pode apresentar dependência com os expoentes de L e t [119]:

$$w(L, t) \sim L^\alpha t^{\beta_{local}} f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (47)$$

Como no caso do escalamento normal, w mostra uma dependência em t para altos valores de L , nesse caso escalando com $t^{\beta+\beta_{local}}$. O ponto de cruzamento L_x mantém escalamento com $t^{1/z}$. Porém, o expoente de rugosidade (α), que descreve a escala do valor máximo de w com L_x não é mais igual ao expoente de Hurst (H), como no escalamento normal, mudando para $H(1 + \beta_{local}/\beta)$ [119].

Existem algumas peculiaridades no escalamento quando se passa de um sistema $(1 + 1)$ dimensões (uma dimensão de substrato mais uma dimensão de crescimento), para um sistema $(2 + 1)$ dimensões (duas dimensões de substrato mais uma dimensão de crescimento). Há sistemas em que w independe de t para baixo L na dimensão $(1 + 1)$, ou depende de t para baixos valores de L , na dimensão $(2 + 1)$ ($w \sim L^\alpha \sqrt{\ln(t)}$) [119]. Outra possível forma de escalamento de sistemas de $(2 + 1)$ dimensões, diferente daqueles descritos pelas eq.(44) e eq.(47), considera que H , na relação $w \sim L^H$, pode possuir mais de um valor diferente de zero, dependendo de L ser maior ou menor que a média do tamanho de grão [119].

2.9.2 Fractais

Um fractal é um objeto com um arranjo tenuamente desordenado, de forma que a visão ampliada do mesmo revela níveis de detalhes repetíveis, com estrutura similar encontrada em qualquer escala de visualização [118]. Os fractais são encontrados na natureza e no corpo humano, por exemplo, em formações de montanhas, linhas costeiras, redes de vasos sanguíneos e nervos [118].

Os fractais apresentam como propriedade a autossimilaridade, isto é, a ampliação dos detalhes exibe a mesma forma da imagem completa. Os fractais em objetos reais, chamados de fractais aleatórios, apresentam autossimilaridade em um intervalo limitado de escalas isotrópicas, sendo considerada, então, como uma autossimilaridade estatística, devido à aleatoriedade inerente da formação desses fractais [118].

Para caracterizar quantitativamente um sistema autossimilar, devemos considerar inicialmente a dimensão raiz (d_e), que é a menor dimensão euclidiana inteira do espaço no qual um dado objeto pode ser incorporado. O volume $V(L)$ de um objeto arbitrário pode ser medido com o uso de bolas de tamanho linear L e de volume L^{d_e} . São necessárias $n(L)$ bolas para cobrir o objeto e o volume do objeto pode, então, ser definido por [118]:

$$V(L) = n(L) L^{d_e} \quad (48)$$

Pode-se inferir que, para qualquer objeto, $n(L) \sim L^{-d_e}$, uma vez que o volume do objeto não muda para diferentes unidades de medida L . Para fractais, pode-se generalizar a seguinte relação [118]:

$$n(L) \sim L^{-d_f} \quad (49)$$

Para definir a fractalidade de um objeto, deve-se medir sua dimensão de Hausdorff¹⁵ [122]. A dimensão fractal d_f , portanto, pode ser definida matematicamente como segue [118]:

$$d_f = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\ln n(L)}{\ln(1/L)} \quad (50)$$

A eq.(50) é utilizada para medir a dimensão fractal de um fractal aleatório. Para, por exemplo, medir o comprimento total de um perfil, L $n(L) = L^{1-d_f}$, sendo que $n(L)$ aumenta conforme o comprimento de L diminui, como indicado na eq.(49). O gráfico de $n(L)$ em função de $1/L$ em escala log-log permite obter uma reta cujo coeficiente angular é a dimensão fractal [118].

O estudo de fractais em filmes eletrodepositados baseia-se, em geral, em depósitos que apresentam a formação de dendritos [116]. Essas superfícies apresentam comportamento intermediário entre os sistemas fractais e não-fractais, por serem objetos de autoafinidade. Autoafinidade significa que somente quando se faz uma mudança de escala diferente em cada direção (anisotrópica), conforme exemplificado na Figura 2.9, a superfície não muda sua morfologia [118].

¹⁵ A dimensão de Hausdorff é um número real não negativo estendido associado a um espaço métrico. A dimensão de Hausdorff generaliza a noção de dimensão do espaço, uma vez que um espaço de d -dimensões apresenta valor d . Portanto, a dimensão de um ponto é zero, a dimensão de uma linha é 1, a dimensão de um plano é 2. A dimensão de Hausdorff pode assumir valores não inteiros em objetos irregulares como os fractais [122].

Figura 2.9 – Efeito da mudança de escala isotrópica (a) e anisotrópica (b) em um objeto simples [118].

Para quantificar superfícies desordenadas, é interessante verificar uma subclasse especial dos fractais anisotrópicos, descritos por uma função de valor único denominada função de autoafinidade. Uma relação análoga à relação de escalas para uma função de autoafinidade [eq.(49)] pode ser descrita por [118]:

$$h(x) \sim b^{-\alpha} h(bx) \quad (51)$$

O exemplo indicado na Figura 2.10 mostra a função de valor único $h(x)$, em que x é definido no intervalo de $[0,1]$.

Nesse exemplo, α é chamado de expoente de autoafinidade e fornece uma medida de grau de “rugosidade” da função de $h(x)$. A relação da eq.(51) exhibe, em termos gerais, o fato de que uma função de autoafinidade deve ter sua escala mudada em diferentes formas, horizontalmente e verticalmente. Se expandirmos a função com um valor b horizontalmente ($x \rightarrow bx$), deve-se expandir com um valor $b^{-\alpha}$ verticalmente ($h \rightarrow b^{-\alpha}h$) para que o objeto resultante seja idêntico ao objeto anterior na escala [118]. Para o caso especial de $\alpha = 1$, a transformação é isotrópica e o sistema é autossimilar.

Figura 2.10 – Construção de um objeto determinístico de autoafinidade. A diagonal em (a) é dividida horizontalmente em quatro partes iguais e substituída pela estrutura mostrada em (b). Na iteração seguinte é repetido o mesmo procedimento para os quatro segmentos, gerando a estrutura exibida em (c). Na região destacada pela linha pontilhada, se for feita uma reescala isotrópica, será obtida a imagem abaixo ampliada, que é diferente do objeto exibido em (b).

A eq.(51) pode ser utilizada para determinar o expoente de autoafinidade α no modelo determinístico. Para sobrepor a região em destaque da Figura 2.10c à Figura 2.10b, a região em destaque deve ser ampliada horizontalmente por um fator $b_1 = 4$ e verticalmente por um fator $b_2 = 2$. A partir da eq.(51), obtemos a seguinte relação:

$$\alpha = \frac{\log b_2}{\log b_1} = \frac{1}{2} \quad (52)$$

Uma importante consequência da eq.(51) está relacionada com a diferença de altura $\Delta(L) = |h(x_1) - h(x_2)|$ entre dois pontos separados por uma distância $L = |x_1 - x_2|$. Para sistemas de autoafinidade, $\Delta(L)$ obedece à eq.(51). A solução da ‘equação funcional’ (51) é uma função exponencial:

$$\Delta \sim L^\alpha \quad (53)$$

Além do expoente de autoafinidade α , é possível associar a dimensão fractal d_f com a função de autoafinidade. Considerando uma função de autoafinidade, definida no intervalo $[0,1]$ e dividida em regiões de tamanho L , deve-se dividir o domínio horizontal da função em n_s segmentos, nos quais a largura de cada segmento é $L = 1/n_s$. Em um intervalo horizontal de tamanho L , a altura muda de acordo com a eq.(53), requerendo de $\Delta(L)/L \sim L^{\alpha-1}$ regiões para cobrir a função, uma vez que é necessário $L^{\alpha-1}$ regiões para cobrir a variação de um segmento. Para n_s segmentos, o número total de regiões requeridas é:

$$n(L) \sim n_s \cdot L^{\alpha-1} \sim L^{\alpha-2} \quad (54)$$

Assim, a partir da eq.(49) pode-se obter [123, 124]:

$$d_f = 2 - \alpha \quad (55)$$

Nesse ponto, percebe-se um paradoxo, uma vez que a eq.(55) sugere que a interface seja autossimilar e não de autoafinidade. A solução desse paradoxo provém do fato de o argumento que leva à eq.(55) ser válido somente se $\Delta \ll L$. Para L alto, Δ é maior que L e o número de partes requeridas para cobrir a função passa a ser $n(L) \sim 1/L$ e não $n(L) \sim L^{\alpha-2}$. O mesmo argumento, então, leva à $d_f = 2 - \alpha$, porém em escalas de alta largura, $d_f = 1$.

As demonstrações apresentadas referem-se, todas, a funções de autoafinidade de uma variável x unidimensional, correspondendo a um substrato unidimensional. De forma geral, um substrato pode ser d -dimensional e pode ser descrito por uma função $h(x)$, em que $[x] = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ é a generalização para qualquer dimensão.

Em resumo, pela análise de fractal, é possível quantificar a rugosidade de superfície, entre uma superfície lisa (próxima de 2 dimensões) e uma superfície extremamente rugosa (próxima de 3 dimensões). Sendo assim, o valor da dimensão fractal (d_f) indica o nível de complexidade de uma superfície, isto é, indica como um padrão de detalhes muda com a variação de escala [118]. É interessante notar que a dimensão fractal de uma superfície corresponde aproximadamente à noção de rugosidade que temos intuitivamente, visualizando a superfície [116].

Existem diversos métodos que permitem analisar fractais e, dentre eles, podemos citar o método de contagem diferencial, o de variograma 2 D, o de espectro de potência por Fourier e o por área de superfície de prisma triangular. Esses métodos têm em comum a estratégia de dividir a imagem em pequenas partes e avaliar o conteúdo de cada uma das regiões. Os

tamanhos das regiões empregadas são diminuídos, sequencialmente, até o limite de resolução da imagem, sendo sempre aplicada a avaliação de seus conteúdos. Ao final, é feita a regressão linear do logaritmo do conteúdo das regiões pelo logaritmo da largura de superfície. A dimensão fractal é estimada considerando a diferença entre a dimensão raiz (2 para perfil, 3 para superfície) e o coeficiente angular da regressão linear [125]. Esses métodos apresentam limitações, uma vez que a dimensão fractal é uma estimativa baseada no ajuste da regressão linear. Nas situações em que os pontos não formam uma reta, percebe-se que há uma influência da mudança de escala devido à distorção da linearidade da relação log-log, indicando uma tendência não fractal [125].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, serão apresentados os detalhes quanto à metodologia adotada neste trabalho. Os materiais utilizados serão descritos, indicando todos os detalhes pertinentes a um melhor entendimento do estudo realizado. As técnicas de análise dos depósitos obtidos foram listadas, apresentando as principais características, os parâmetros utilizados e a aplicação das informações obtidas em cada uma delas. Será explicitado, também, o uso da simulação do equilíbrio químico de soluções aquosas, indicando o simulador empregado, o método de cálculo e todos os parâmetros necessários para a realização das simulações.

3.1 Reagentes, eletrodos e metodologia

A preparação dos banhos foi feita com água deionizada (DI) com resistividade de 18 M Ω cm. Os reagentes empregados foram sais de tetraclorourato(III) de potássio 99,995 % ($KAuCl_4$ – Aldrich), sulfito de sódio anidro (Na_2SO_3), cloreto de estanho(II) di-hidratado P.A. ($SnCl_2 \cdot 2 H_2O$), citrato de amônio bibásico $[(NH_4)_2HC_6H_5O_7]$; cloreto de potássio (KCl), da LabSynth, hipofosfito de sódio PA (NaH_2PO_2 – Vertec), tiosulfato de sódio penta-hidratado P.A. ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ - Merck) e solução de metanal 35 % (HCHO - LabSynth).

O sal KCl foi utilizado quando se verificou a necessidade de aumentar a força iônica dos banhos, assumindo a função de eletrólito suporte. Com o aumento da condutividade dos banhos, a queda ôhmica¹⁶ torna-se pouco significativa, o que contribui para a precisão da medida ou melhor controle do potencial do eletrodo de trabalho. Além disso, o emprego do eletrólito suporte permite eliminar a contribuição do transporte de massa na corrente total medida; mantém constante o número médio de ligantes, inclusive na vizinhança do eletrodo de trabalho; contribui para manter constante o valor do coeficiente de difusão das espécies eletroativas, mantendo a dupla-camada elétrica fina em relação à camada de difusão [126, 127].

Os banhos de deposição foram mantidos e utilizados sempre em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durante as eletrodeposições, os banhos foram mantidos em agitação constante (~ 600 rpm). O pH das soluções estudadas foi medido com o medidor de pH modelo pHbanc II da Tekna.

A agitação foi utilizada durante a preparação dos banhos, sendo feita por meio de um agitador e de uma barra magnética (3 mm de diâmetro e 7 mm de comprimento) a ~ 780 rpm. Não foi empregado ultrassom para a dissolução e mistura dos reagentes, uma vez que o

¹⁶ Queda ôhmica é a mudança de potencial que ocorre devido ao produto de corrente pela resistência da solução contida entre a superfície do eletrodo de trabalho e a do eletrodo de referência.

mesmo promove a reação de redução dos íons metálicos presentes em solução [128]. A agitação durante o preparo deve ser vigorosa (~1000 rpm), uma vez que a adição de complexantes, principalmente em banhos de KAuCl_4 , promove a redução dos íons Au(III) diretamente a Au^0 , caso a agitação seja insuficiente. O agitador magnético utilizado é do fabricante Logen Scientific, modelo LS58.

Nas investigações realizadas por voltametria cíclica e nos processos de eletrodeposição, foram utilizados os seguintes eletrodos: como eletrodo de trabalho, um eletrodo fabricado de Au; como eletrodo auxiliar, um fio de Pt (0,3 mm de diâmetro e 60 cm de comprimento, totalizando 566 mm²); e como eletrodo de referência, um eletrodo comercial de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

O eletrodo de Au foi feito a partir de lâminas de Si tipo p de 7,62 cm (3 in) de diâmetro, com orientação cristalográfica (100) e resistividade variando entre 1 $\Omega \text{ cm}^{-1}$ e 10 $\Omega \text{ cm}^{-1}$. Sobre as lâminas de Si foram depositados, por meio de pulverização catódica, ou *sputtering*, filmes de Ti (28 nm a 34 nm) e Au (74 nm a 82 nm). A resistência de folha da estrutura obtida foi medida por um equipamento 4 pontas, resultando em valores variando entre 0,43 $\Omega \square^{-1}$ e 0,73 $\Omega \square^{-1}$.

Essas lâminas foram clivadas em partes menores e em cada uma delas foi delimitada uma área exposta de aproximadamente 1 cm² (área de 92,3 mm² $\pm$ 0,5 mm²), com fita adesiva isolante (Scotch 407, 3M). A área definida pela fita foi aberta com a ajuda de um molde para corte, indicado na Figura 3.1, que permitiu padronizar a área exposta do eletrodo. O molde foi feito em acrílico, usinado com máquina de prototipagem de circuito impresso (LPKF Protomat[®] C100/HF), e permitiu manter fixa a posição de lâminas de estilete.

Figura 3.1 – Molde para corte da fita de delimitação do eletrodo de trabalho. À esquerda, foto do molde em perspectiva e, à direita, visão superior.

O contato elétrico na superfície de Au do eletrodo de trabalho foi feito com um fio fixado à superfície por cola de carbono. A cura da cola de carbono foi feita a 200 °C, por 10 minutos,

para promover o contato elétrico e a rigidez mecânica. O aspecto final do eletrodo montado é mostrado na Figura 3.2.

O eletrodo auxiliar, em uma célula eletroquímica, possui a função de drenar a corrente, permitindo que a medida do potencial seja feita sem que a corrente flua através do eletrodo de referência. Além disso, é interessante que o eletrodo auxiliar não adicione impedâncias ao sistema eletroquímico. Para tanto, é necessário que a área do eletrodo auxiliar seja maior que a área do eletrodo de trabalho. Quanto maior a área do eletrodo auxiliar, menor será sua resistência e maior sua capacitância [89]. O eletrodo auxiliar foi montado com área de $4,71\text{ cm}^2$, cerca de cinco vezes maior que a área do eletrodo de trabalho.

O eletrodo de referência comercial utilizado foi eletrodo de Ag/AgCl tipo escoamento DME-R12 da Digimed (210 mV_H).

Para realizar as análises eletroquímicas por voltametria cíclica e as deposições dos filmes, foi utilizado o equipamento Autolab PGSTAT302N da Metrohm, com o software de controle GPES.

Figura 3.2 – Eletrodo de Au feito sobre Si, com dimensão aproximada de 1 cm^2 .

A técnica de voltametria cíclica foi empregada na análise dos diversos banhos, em que se utilizou varredura de potencial entre $-200\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-1200\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Também foram realizadas deposições eletroquímicas potencioestáticas e amperostáticas, com diversos potenciais e tempos de deposição.

Imediatamente antes do uso, os eletrodos de Au foram mergulhados em solução preparada por diluição 1:20 de HF (solução de HF 49 % - J. T. Baker) em água DI, por 100 s para remoção de resíduos de superfície, seguido de enxágue em água DI e posterior secagem em jato de N_2 .

Todos os recipientes e vidrarias utilizados para a preparação dos banhos de deposição eletroquímica foram previamente limpos com uma solução contendo 1 parte de NH_4OH (38 %) e 1 parte de H_2O_2 (37 %) para 5 partes de água DI, aquecida entre 70 °C e 90 °C. Essa solução, conhecida por limpeza padrão 1 RCA (SC-1), permite a remoção de contaminação superficial de compostos orgânicos e materiais particulados, e é normalmente utilizada para limpeza de lâminas virgens de silício [129]. Após a limpeza, foi feito enxágue dos recipientes em água DI para a remoção de resíduos de solução e os utensílios foram deixados secar em capela com exaustão ligada (temperatura ambiente).

Para analisar diversas características dos depósitos obtidos foram utilizadas as técnicas de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), XRD (*X-ray Diffraction*) e FEG (*Field Emission Gun*), BSE (*Backscattered Electrons*) e EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) associadas ao SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

A técnica de RBS foi realizada por meio do acelerador Tandem, modelo 55 DH (NEC), localizado no LAMFI – IFUSP. Os resultados foram interpretados utilizando o programa SIMNRA 6.0 [130]. Com a ajuda dessa técnica, foram avaliados a concentração planar dos depósitos, os elementos que os compõem em quantidade relativa, a distribuição em profundidade dos elementos e a rugosidade FHMW (*Full Width Half Maximun*). O feixe incidente foi um feixe de He^+ , com energia de 2200 keV, ângulo de incidência de 7° e ângulo de detecção de 10°.

A técnica de XRD foi realizada com a utilização do equipamento MPD 1880 (Philips), localizado no LCT – EPUSP. Os resultados foram interpretados utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus* versão 2.2a. Com a ajuda dessa técnica, os principais picos de difração das amostras foram comparados com os verificados em fichas cristalográficas dos materiais correspondentes, buscando avaliar as características estruturais dos depósitos. Foi utilizado tubo de Cu com potencial de 40 kV e corrente de 40 mA. Foram realizadas varreduras simples contínuas dos ângulos (2θ) de 15° a 67° e de 71° a 90°, com passo de $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$, sendo o ângulo de incidência acoplado a 2θ . Devido ao emprego de um substrato monocristalino de Si, optou-se por evitar a região em que se verifica o pico de difração relativo a esse substrato. O plano cristalográfico (100), conforme verificado na ficha cristalográfica 00-001-0787, apresenta um pico em 2θ igual a 68,999°. Isso foi feito para evitar danos ao detector de raios X e evitar o mascaramento de picos com menor intensidade.

A técnica de FEG-SEM foi realizada com a utilização do equipamento Nova Nano SEM 400 (FEI Company), localizado no LSI - EPUSP. Empregando essa técnica foi possível visualizar a topografia e o perfil dos depósitos obtidos, buscando entender como os parâmetros

dos processos afetam a deposição dos filmes. As imagens foram obtidas tipicamente a 5 kV (SE).

A técnica de BSE-SEM foi realizada com o equipamento JSM 6330F (Jeol), localizado no LME – LNLS. Essa técnica permitiu visualizar a variação da composição dos filmes depositados a partir do contraste dos elétrons retroespalhados, complementando a informação de distribuição em profundidade dos depósitos fornecida pela técnica RBS. As imagens foram obtidas tipicamente a 25 kV, em perfil.

A técnica EDS-SEM foi realizada com o equipamento LEO Stereoscan 440 (Leica), localizado no LCT – EPUSP. Essa técnica permitiu identificar os elementos presentes na amostra, complementando a informação de composição fornecida pela técnica RBS. As análises foram feitas a 20 kV.

A técnica AFM foi realizada utilizando o equipamento NanoScope IIIA (Digital Instruments), localizado no LFF – IFUSP. Essa técnica permitiu obter características topográficas de superfície, como largura de superfície ($w(L,t)$), rugosidade de superfície e tamanho de grão. Foram utilizadas janelas entre 10 μm e 3 μm , no modo contato, com resolução de 512 pixels x 512 pixels.

3.2 Caracterização do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho empregado neste estudo foi produzido artesanalmente em nosso laboratório. Em vista disso, é interessante verificar as características desse eletrodo, a fim de diferenciá-las daquelas dos depósitos de Au que foram feitos sobre ele. A caracterização do eletrodo irá facilitar a interpretação dos espectros de RBS, difratogramas e imagens de SEM dos depósitos.

Sendo assim, obteve-se o espectro de RBS do eletrodo sem depósito, que é apresentado na Figura 3.3.

Nesse espectro, é possível diferenciar os diversos materiais que compõe o eletrodo de trabalho. Observa-se, à direita, o sinal relativo ao filme de Au, seguido do sinal relativo ao filme de Ti, no centro e, à esquerda, o sinal relativo ao substrato de Si.

A posição de cada elemento depende do seu peso atômico. Sendo assim, o elemento mais leve (Si, 28,086 u.m.a.) aparece em número de canal mais baixo, seguido do elemento mediano (Ti, 47,90 u.m.a) em número de canal intermediário e o elemento mais pesado (Au, 196,967 u.m.a.) em número de canal mais elevado [131].

Figura 3.3 – Espectro RBS de uma lâmina de Si com filmes de Ti e de Au, utilizada como eletrodo de trabalho.

A altura do espectro depende, entre outros fatores, do número de átomos por unidade de volume na amostra, da energia incidente e do número atômico do elemento. Elementos de maior número atômico apresentam, em geral, valores de contagens elevadas em relação a elementos de baixo número atômico, uma vez que a energia de espalhamento é maior. O fator limitante é a espessura da camada, que deve ser suficientemente alta para que o sinal do elemento se destaque do fundo de escala [131].

Por meio da simulação SIMNRA [130] ajustada a esse espectro, é possível verificar que foram depositados, utilizando o método de evaporação, $755 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} de Au e $80 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} de Ti. Considerando a densidade típica de um filme de Au, cujo valor é $5,904 \cdot 10^{22}$ átomos cm^{-2} , e do filme de Ti, cujo valor é $5,685 \cdot 10^{22}$ átomos cm^{-2} , foi possível calcular a espessura dos filmes de Au e Ti [130]. Os cálculos da espessura indicaram os valores de 81,3 nm para o Au e 33,4 nm para o Ti.

Na Figura 3.4, é apresentado o difratograma do eletrodo de trabalho de Au, obtido com a técnica XRD. Para melhor interpretação do difratograma do eletrodo, foram submetidos à técnica XRD uma lâmina de Si sem nenhum depósito e uma lâmina de Si com um filme de Ti depositado após a corrosão do filme de Au superficial com solução de iodeto de potássio (5 % I_2 + 10 % KI + 85 % H_2O [132]). A posição dos picos em 2θ , a distância interplanar

calculada a partir da lei de Bragg, a carta em que foi identificado o pico e a respectiva orientação cristalográfica são apresentados na Tabela 1.

Figura 3.4 – Difratomogramas de uma amostra de Si, outra de Si com um filme de Ti, e outra com um filme de Au sobre o filme de Ti, que formam o eletrodo no qual foram eletrodepositados os filmes em estudo.

O sinal relativo à lâmina de Si representa o sinal de branco da difração de raios X, uma vez que não foi medida a região do pico referente à orientação cristalográfica do Si (100).

Comparou-se, então, os difratogramas da amostra de Si e Ti e do eletrodo com as cartas de difração do Si (01-072-1426), Ti (00-001-1197), Au (00-001-1172), SiO_2 (00-047-1144) e das ligas Au_2Ti (03-065-7549 e 03-065-5453), Au_2Si (00-026-0724), $SiTi$ (00-017-0424 e 00-008-0420), Si_4Ti_5 (01-089-2434). Observou-se que nessa região de 2θ , apenas 2 picos relativos ao Au são encontrados, provenientes da família {111}. Isso indica que a orientação cristalográfica do filme de Au do eletrodo de trabalho é predominantemente (111). Dois picos também são provenientes do filme de Ti, referentes às orientações (002) e (004).

Além dos picos já citados, picos referentes às ligas de $SiTi$, Si_4Ti_5 e Au_2Ti também foram identificados. A formação das ligas ocorre de modo inerente ao processo de pulverização catódica, ou *sputtering*, utilizado para depositar as camadas de Ti e Au. As partículas metálicas recebem energia das partículas que compõe o plasma e promovem a pulverização. Dessa forma, ao atingir a lâmina de Si, as partículas metálicas são dotadas de energia alta o suficiente para a formação de ligas na interface com o substrato.

O critério para a identificação positiva de um pico em um difratograma leva em conta o valor aproximado de 2θ e o valor da distância interplanar, com tolerância de $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Tabela 1 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos verificados nos difratogramas obtidos para amostras de Si com filme de Ti e de Si com filmes de Ti e Au, que formam os eletrodos utilizados.

Si / Ti		Si / Ti / Au		Identificação	(h k l)
2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)		
-	-	26,3	3,39	SiO ₂	0 1 1
26,8	3,32	-	-	Si	2 0 0
-	-	27,1	3,29	SiTi	2 0 0
-	-	30,8	2,90	SiTi	0 1 1
34,5	2,60	34,5	2,60	Si ₄ Ti ₅	2 0 3
37,1	2,43	37,0	2,43	Au ₂ Ti	1 1 0
38,3	2,35	38,3	2,35	Au Ti	1 1 1 0 0 2
-	-	41,3	2,18	Au ₂ Ti	1 0 3
41,7	2,17	41,7	2,17	SiTi SiO ₂	1 2 1 2 0 0
-	-	48,0	1,90	Au ₂ Si	10 2 0
-	-	53,2	1,72	Au ₂ Ti	2 0 0
75,8	1,25	75,8	1,25	Si ₄ Ti ₅ Ti	2 0 9 1 1 2
79,0	1,21	78,9	1,21	Au ₂ Ti Si ₄ Ti ₅	2 2 0 4 0 7
81,9	1,17	-	-	Au	2 2 2
-	-	81,9	1,18	Ti	0 0 4

Na Figura 3.5 são apresentadas as imagens obtidas utilizando FEG-SEM e AFM modo contato da superfície do eletrodo de trabalho. É possível observar que a superfície do eletrodo é formada por diversas partículas de Au de aproximadamente 50 nm, em formato arredondado, aglomeradas, formando uma dispersão não orientada.

Figura 3.5 – Imagens de (a) FEG-SEM e (b) AFM modo contato, do eletrodo de trabalho que foi utilizado nas análises por voltametria cíclica e nas eletrodeposições realizadas neste trabalho.

A partir do levantamento feito sobre as características do eletrodo é possível afirmar, nas análises dos depósitos obtidos por eletrodeposição, que a contribuição do eletrodo na rugosidade será desprezível.

3.3 Simulador do equilíbrio iônico dos banhos de deposição eletroquímica

A atividade ou a concentração dos íons em equilíbrio presentes em uma solução química podem ser estimadas com o emprego de equações de conservação de massa e carga elétrica, a partir de constantes de equilíbrio [94, 133].

Estão disponíveis, na *internet*, alguns programas desenvolvidos para realizar os cálculos a partir das equações de equilíbrio e fornecer os valores de concentração e atividade das espécies iônicas presentes em uma determinada solução, a partir dos valores de contração inicial dos íons. Dentre esses programas, podemos citar *MINEQL+* [134], *Cheaq Pro* [135], *Hydra-Medusa* [136] e *Visual Minteq* [137], sendo o *MINEQL+* disponível somente em versão comercial.

O *MINEQL+* já foi empregado no estudo de banhos de eletrodeposição de Au contendo íons SO_3^{2-} e $S_2O_3^{2-}$ [39]. O *Cheaq Pro* foi empregado em estudos sobre transporte de massa através de membranas e em análises de águas naturais [138-140]. O *Hydra-Medusa* já foi empregado em estudos de corrosão [141] e o *Visual Minteq* foi empregado no estudo de biosorventes de impurezas [142].

Neste trabalho, devido à facilidade de inserção de novos dados em sua biblioteca, foi adotado o programa *Cheaqs Pro*, versão 2010.3. Nele, a rotina de cálculo do equilíbrio químico de uma solução é feito de acordo com os seguintes passos [135]:

1. Os equilíbrios que serão calculados são selecionados a partir da base de dados do programa.
2. Se necessário, valores arbitrários de concentração livre para cátions e ligantes (ânions ou moléculas neutras) são adotados, uma vez que valores não nulos são necessários para iniciar os cálculos.
3. A força iônica da solução é calculada.
4. A correção da atividade é feita para calcular as atividades das diversas espécies e, a partir desses valores, é calculada a constante de estabilidade para cada uma das espécies.
5. Os valores de concentração associados a cada espécie química são calculados, considerando os valores mais recentes de concentração livre de cátions e ligantes.
6. A conservação de massa é calculada considerando a soma total das concentrações de cada espécie para cada componente (cátion ou ligante) e é feita a comparação com a concentração total fornecida pelo usuário. As concentrações livres são ajustadas se necessário.
7. Se o resultado da conservação de massa for satisfatório, então é feito o passo 8; senão o programa retorna ao passo 3 para refazer os cálculos.
8. Se definido pelo usuário, a solubilidade e saturação sólida são verificadas. Se necessário, o equilíbrio dos sólidos é ajustado.
9. Se ajustes são necessários no passo 8, ou se a força iônica não apresenta um valor dentro do limite de erro, o programa volta ao passo 3; senão continua no próximo passo.
10. Cálculos de conservação de cargas são também realizados, caso seja especificado pelo usuário.

As constantes de equilíbrio adotadas como padrão pelo programa são associadas à formação das espécies, também chamada de constante de estabilidade. A eq.(18) e eq.(19), comentadas na seção 2.7.3, exemplificam um processo de formação.

Alguns tipos de equilíbrio são sempre incluídos nos cálculos do programa, como equilíbrio iônico da água (solvente) e equilíbrio entre complexos. Equilíbrios entre espécies redox, gases, adsorção, saturação sólida e complexos orgânicos são considerados somente se for especificado pelo usuário.

O item 4 refere-se ao cálculo do coeficiente de atividade [eq.(7), item 2.7.3], uma vez que, a partir dele, é possível determinar a variação no valor das atividades, de acordo com a concentração das espécies utilizadas, como mostrado na eq.(13), item 2.7.3.

Para que o cálculo do equilíbrio iônico possa ser feito, é preciso conhecer de antemão as constantes de estabilidade das espécies que podem estar presentes em solução. Sendo assim, foi feito o levantamento das espécies que poderiam estar envolvidas nos banhos de eletrodeposição de Au e Sn, com base em suas constantes de estabilidade. Os valores encontrados em diversas fontes [39, 63, 68, 93, 136, 143-160] foram inseridos na biblioteca do programa *Cheaqs Pro*. Os valores utilizados estão listados no APÊNDICE B – Lista de constantes de estabilidade.

Alguns formatos de constante de estabilidade obtidos a partir das referências indicadas precisaram ser modificados para que a reação ficasse no padrão utilizado pelo programa *Cheaqs Pro*. Os ajustes feitos são mostrados no APÊNDICE C – Padronização dos valores de $\log(K)$.

Após inserir no programa a concentração inicial dos diversos íons, o mesmo calcula a concentração das espécies presentes para uma determinada solução aquosa. O programa possui ainda um recurso que permite o ajuste do valor da constante de estabilidade, quando a mesma for definida em valores de força iônica (μ) diferente de zero. Isso é interessante, uma vez que a condição padrão inicial da simulação do equilíbrio iônico, a partir das constantes de equilíbrio intrínseco, considera $\mu = 0$ (solução diluída) e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, nenhum ajuste em relação à temperatura pode ser feito utilizando o programa *Cheaqs Pro*.

3.4 Métodos eletroquímicos: Voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria

A avaliação do comportamento eletroquímico de um dado banho, ou a eletrodeposição de metais a partir de banhos eletroquímicos, requer o uso de um equipamento que permita controlar e medir a diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Além disso, para que o potencial seja controlado de forma estável, é importante que pouca ou nenhuma corrente flua através do eletrodo de referência. Para isso, então, a corrente deve passar predominantemente através do eletrodo auxiliar, que poderá ser medida, ou imposta, pelo equipamento. Esse equipamento é denominado potenciostato [126].

Com a ajuda do potenciostato, a aplicação de potencial estático, a variação linear do potencial ou a aplicação estática de corrente e medida simultânea da corrente ou potencial,

conforme o caso, permitem analisar o comportamento dos banhos, o que define a qualidade dos depósitos realizados por eletrodeposição.

Durante os processos de eletrodeposição de metal, os banhos foram mantidos sob agitação constante. A agitação do banho permite que o carregamento da dupla-camada elétrica¹⁷ não interfira no processo de eletrodeposição, sendo que toda a corrente aplicada, ou medida, corresponde à corrente faradáica¹⁸ [126].

3.4.1 Análise qualitativa de soluções químicas por voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) é uma técnica bastante comum e utilizada para estudo inicial de soluções químicas, fornecendo informações sobre as reações de eletrodo. O perfil típico de potencial aplicado e a corrente resultante medida são mostrados na Figura 3.6 [126].

Dentre as aplicações dessa técnica, encontra-se a avaliação dos efeitos de ligantes em potenciais de oxirredução de um determinado íon metálico complexado ou amostras multinucleadas. O conhecimento da eletroquímica de um complexo metálico pode ser útil na determinação do agente oxidante adequado para deixar o complexo metálico em um estado intermediário oxidação [161].

Figura 3.6 – Potencial aplicado (à esquerda) e voltamograma cíclico típico (à direita), em que t_λ é o instante da mudança do potencial [126].

¹⁷ A dupla camada elétrica é uma região em que se encontra todo um conjunto de espécies carregadas e dipolos orientados existentes em uma interface eletrodo-solução.

¹⁸ Corrente faradáica é a corrente necessária para que ocorra uma reação de transferência de carga, ou de oxirredução.

Nos métodos em que se aplica um potencial ao eletrodo de trabalho, variável linearmente com o tempo, no momento em que o potencial de eletrodo alcança as proximidades de E^0 (conhecido como potencial padrão de eletrodo), inicia-se a reação de oxirredução e a corrente passa a fluir. Conforme o potencial se afasta de E^0 , a concentração das espécies eletroativas diminui, até zerar. Posteriormente, observa-se que a corrente passa a diminuir, devido aos efeitos de depleção das espécies eletroativas, formando o pico, na curva de corrente versus o potencial [126].

O comportamento observado em um voltamograma varia para sistemas reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis.

De forma geral, a corrente depende do número de elétrons envolvidos na reação catódica, da área do eletrodo, da concentração inicial de espécies eletroativas, da difusão dessas espécies, da velocidade de varredura, entre outros fatores. Além disso, efeitos como capacitância da dupla-camada elétrica e a resistência não compensada da solução¹⁹ também influenciam a corrente obtida.

A corrente faradáica varia com a raiz quadrada da velocidade de varredura para sistemas com difusão linear [eq.(56), em sistemas reversíveis] [126], enquanto que a corrente capacitiva varia diretamente com a velocidade de varredura [eq.(57)], o que torna a corrente capacitiva relativamente mais importante quando se trabalha com altas velocidades de varredura. O que se observa em um voltamograma é o aparecimento de uma corrente crescente em potenciais crescentes, que não correspondem ao potencial padrão de eletrodo, anteriores ao E^0 , seguido do pico relativo à corrente faradáica. Em relação à resistência não compensada da solução, o efeito prático observado é o achatamento do pico e a mudança do potencial do pico catódico para valores, em módulo, maiores [126].

$$i_f = i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A_e D^{1/2} C_{Me^+} v^{1/2} \quad (56)$$

$$|i_c| = A_e C_{Me^+} v \quad (57)$$

Em sistemas reversíveis, o potencial é independente da velocidade de varredura e a corrente é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura. Em sistemas totalmente irreversíveis, o potencial de pico é função da velocidade de varredura, e ocorre em potenciais

¹⁹ Define-se resistência não compensada da solução como uma resistência residual proveniente da distância existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

afastados de E^0 (maiores, em módulo, para reações de redução), devido ao sobrepotencial²⁰ de ativação, relacionado à velocidade padrão heterogênea de transferência do elétron²¹ (k^0) [126].

A densidade de corrente em um voltamograma pode ser exibida considerando a corrente medida pela área do eletrodo, segundo a seguinte equação [162]:

$$i = j \cdot A_e \quad (58)$$

A mudança dos valores do eixo Y, no voltamograma de corrente, para densidade de corrente facilita a comparação entre voltamogramas, tornando-o independente da variação da área do eletrodo de trabalho, nos estudos das reações de oxirredução.

3.4.2 Eletrodeposição de metais por cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria recebe esse nome devido à medição da corrente em função do tempo. A variação da corrente é provocada pela aplicação de um potencial estático à célula eletroquímica que força a ocorrência de reações de oxidação ou redução, como ilustrado na Figura 3.7a [126].

Considerando que a eletrodeposição de metais é um processo irreversível, a aplicação de um determinado potencial, de valor suficientemente negativo, permite que reações catódicas prevaleçam, enquanto que as reações anódicas são inibidas, durante o processo de deposição.

A resposta da corrente varia em função do tempo, sendo descrita teoricamente pela equação de Cottrell, que leva em consideração a concentração inicial da solução (C_o), a constante de difusão das espécies envolvidas (D_o), a área do eletrodo (A_e), a constante de Faraday (F), o número de elétrons envolvidos na reação (n) e o tempo (t), conforme apresentado na eq.(59). Porém, os valores verificados na prática diferem daquele previsto por essa equação, devido a limitações potencioestáticas e de medida, à capacitância da dupla-camada elétrica, à resistência não compensada da solução e a limitações devido à convecção [126].

$$i = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (59)$$

²⁰ Sobrepotencial é o potencial que deve ser aplicado acima do potencial de equilíbrio de um eletrodo (E^0) para que uma determinada reação de oxirredução ocorra [126].

²¹ k^0 é a velocidade em que o processo de oxirredução ocorre quando em E^0 , mantendo a formação de espécies oxidadas e reduzidas em velocidades idênticas.

Figura 3.7 – Representação da aplicação de potencial: (a) cronoamperometria, sendo que em E_1 não ocorre reação de oxirredução e, em E_2 , as espécies são reduzidas em uma taxa limitada por difusão; (b) cronoamperometria reversa, em que ocorre a aplicação de um pulso de potencial, e ambos os patamares, E_f e E_r , provocam reações de oxirredução das espécies eletroativas. À direita, estão as representações da resposta de corrente *versus* tempo obtida em decorrência da aplicação do potencial [126].

A limitação potencioestática consiste na restrição do máximo de corrente e do potencial alcançados pelo circuito do potenciostato. As limitações do equipamento também influenciam na medida da corrente, devido ao transiente de corrente que pode ocorrer de forma mais rápida que a capacidade do equipamento de realizar a amostragem [126].

A capacitância da dupla-camada elétrica e a resistência não compensada da solução fazem com que parte da corrente, chamada de corrente capacitiva, seja empregada no carregamento da dupla-camada elétrica, o que dificulta a medida da corrente faradáica, durante o tempo imediatamente seguinte à aplicação do degrau de potencial.

A limitação devido à convecção é verificada em decorrência da densidade de gradientes e vibrações irregulares que causam a interrupção da camada de difusão e, geralmente, resulta em correntes maiores que a prevista pela equação de Cottrell, para tempos longos de experimentos (superiores a 20 s) [126].

Até mesmo a área do eletrodo varia quanto à área geométrica e à área microscópica, e a diferença entre essas duas apresenta maior influência nos experimentos realizados em curtos intervalos de tempo (inferiores a 1 ms) [126].

Uma variação do método de cronoamperometria, que consiste na inversão abrupta do valor do potencial aplicado, após determinado tempo, também foi empregada. Essa técnica, geralmente aplicada para avaliar a participação de espécies reduzidas em reações químicas, recebe o nome de cronoamperometria reversa e está ilustrada na Figura 3.7b. A representação da resposta em corrente mostrada na Figura 3.7b corresponde às equações derivadas da equação de Cottrell, que levam em consideração a transição do potencial (τ) [126].

Neste trabalho, a variação do valor do potencial empregado não se restringiu a uma mudança única, variando de forma contínua ao longo do tempo, formando pulsos de potencial. Também não se buscou aumentar o valor de potencial a ponto de oxidar as espécies previamente reduzidas, pois o objetivo foi favorecer a reação de redução de espécies em determinado potencial e inibi-la em um potencial menos negativo.

3.4.3 Eletrodeposição de metais por cronopotenciometria

A técnica de cronopotenciometria recebe esse nome devido à medição do potencial em função do tempo. A perturbação na solução química é causada pela aplicação de corrente, que é mantida constante durante todo o experimento [126].

Uma desvantagem dessa técnica em relação à técnica de cronoamperometria é que os efeitos de carregamento da dupla-camada elétrica influenciam de forma considerável as medições, uma vez que se mantêm ao longo de todo o experimento. Por outro lado, a vantagem é, também, a facilidade dos cálculos das equações de difusão, uma vez que a condição de contorno é baseada em fluxos de corrente conhecidos [126].

Dois métodos de cronopotenciometria para a deposição de metais são usualmente empregados: a cronopotenciometria por corrente constante e a cronopotenciometria cíclica, como mostrado na Figura 3.8. Quando uma corrente constante é aplicada à solução, ou ao banho eletroquímico, o valor do potencial varia de acordo com a natureza das espécies que estão sofrendo a reação de oxirredução, podendo variar, também, em função da variação da concentração média de espécies Red/Ox na superfície do eletrodo. Eventualmente, se houver queda na concentração das espécies reagentes do processo, o potencial irá mudar para valores mais elevados (em módulo), de forma a iniciar um segundo processo de redução. A mudança do valor da corrente imposta, visando à mudança das espécies que sofrem oxirredução, pode

ser feita, inclusive, de forma contínua, resultando no método de cronopotenciometria cíclica [126].

Figura 3.8 – Representação dos diferentes métodos de aplicação de corrente: (a) corrente constante e (b) corrente cíclica. Representação da resposta de potencial versus tempo, obtida em decorrência da aplicação de corrente, indicando o tempo de transição do potencial [126].

O comportamento da corrente, em função do tempo de transição (τ) e da concentração inicial das espécies oxidadas é descrito pela *Equação de Sand*, que leva em conta a área do eletrodo (A), a difusão das espécies envolvidas (D_o) e o número de elétrons (n), como indicado na eq.(60). O comportamento do potencial em reações de redução irreversível, como é o caso da eletrodeposição, varia com o aumento da corrente, para potenciais mais negativos, sofrendo, também, influência da resistência não compensada da solução [126].

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_o} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (60)$$

Assim como no método de potencial controlado, a cronopotenciometria é influenciada pela convecção, tanto de origem acidental (por exemplo, ventiladores), quanto de origem difusional [126].

3.5 Preparação de amostras de multicamadas

Amostras de multicamadas exigem pouca preparação prévia para serem submetida às técnicas de caracterização adotadas. Porém, elas devem estar completamente limpas. O processo de limpeza deve remover resíduos orgânicos e inorgânicos da superfície. Os contaminantes típicos de amostras metálicas e ligas são o carbono e compostos orgânicos advindos de uma limpeza deficiente ou do próprio equipamento de análise [163].

As amostras foram submetidas a enxágue em água para a remoção dos resíduos do banho eletroquímico. Após o enxágue, um jato de N_2 em alta pressão pode ser usado para secar a amostra e remover qualquer particulado restante [164].

Em algumas amostras, foi feita a análise de perfil do filme depositado. Para tanto, foi necessário clivá-las. O processo de clivagem iniciou-se com a imersão da amostra a ser analisada em N_2 líquido, sendo esta mantida imersa durante alguns minutos, para sua temperatura atingir o equilíbrio com a temperatura do N_2 líquido. Esse procedimento busca diminuir os defeitos causados ao perfil da amostra devido à própria clivagem. Em seguida, com a ajuda de uma ponta de diamante, foi promovido um defeito em uma das bordas da amostra, iniciando uma quebra que se propaga ao longo de todo o material, partindo-o [164].

A propagação da quebra ocorre de acordo com a orientação cristalográfica da lâmina de Si monocristalino utilizada como suporte para o eletrodo de Au. As lâminas de Si (100) possuem planos de clivagem perpendiculares entre si, o que permite partir a amostra em ângulos retos [165].

3.6 Determinação da largura de superfície para o estudo do escalamento dinâmico da rugosidade

O estudo do escalamento dinâmico é bastante interessante no caso de filmes eletrodepositados de $(2 + 1)$ dimensões, uma vez que permite avaliar diferenças no crescimento dos depósitos conforme condições de deposição e, também, conforme a composição do banho eletroquímico [119].

A determinação da largura de superfície foi feita calculando-se os valores médios de rugosidade RMS, conforme a eq.(42) (item 2.9.1), para cada região quadrada de lado L de uma imagem. Em seguida, obteve-se a média aritmética dos valores de todos os quadrados de dimensão L que poderiam caber na imagem. É variado, então, o valor de L , visando obter a curva $w(L,t)$, em função de L . Os valores dos quadrados variaram de 2 pixels $\times$ 2 pixels até o

tamanho total da imagem, sendo, posteriormente, convertidos para largura absoluta (em nanômetros).

As imagens utilizadas nesses cálculos foram obtidas por meio da técnica AFM, em modo contato, sendo comparadas apenas imagens realizadas em uma mesma janela de varredura.

O método de cálculo de $w(L,t)$ foi implementado em LabVIEW 2010, gerando a curva de $w(L,t)$ em função de L dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos de eletrodeposição propostos. A descrição do funcionamento do instrumento virtual (VI) implementado (FRA.vi) está apresentada no APÊNDICE F – Instrumento virtual de análise fractal e rugosidade cinética.

Antes da análise propriamente dita das imagens no instrumento virtual (VI) implementado, a imagem obtida diretamente do AFM foi convertida para arquivo de texto, contendo as informações da dimensão Z em uma matriz em ASCII (valores em nanômetros), com a utilização do programa WSxM versão 3.0 [166].

Os parâmetros obtidos pela análise das curvas log-log de $w(L,t)$ em função de L são o expoente de rugosidade (α), o expoente de crescimento (β) e o expoente de crescimento local (β_{local}), conforme esquematizado na Figura 3.9.

O expoente α é extraído da região da curva em que $L \ll L_x$, com base no coeficiente angular da regressão linear. O expoente β_{local} é extraído com base no coeficiente angular da regressão linear dos pontos iniciais ($n = 2$) das curvas $w(L,t)$ em função de L para os diversos tempos de deposição estudados. Finalmente, o expoente β é extraído subtraindo-se o valor de β_{local} do coeficiente angular da regressão linear dos pontos finais ($n = 42$) das curvas $w(L,t)$ em função de L , para os diversos tempos de deposição estudados. A representação das regiões de onde são extraídos os expoentes calculados também é apresentada na Figura 3.9.

3.7 Determinação da dimensão fractal

Para a determinação da dimensão fractal, foi utilizado o método de Área da Superfície por Prismas Triangulares (ASPT), com a técnica de janela móvel, desenvolvido por Clarke [125]. Por esse método, a imagem é dividida em regiões quadradas. Em cada região, é feita a interpolação dos pixels localizados nas arestas, definindo um ponto central de valor correspondente à média das alturas, como exemplificado na Figura 3.10 [167].

Figura 3.9 – Representação esquemática da extração dos expoentes das curvas $w(L,t)$.

Figura 3.10 – Exemplo gráfico de aplicação do método de Área da Superfície por Prismas Triangulares [167].

Cada quadrado é dividido em triângulos, cujos lados têm comprimentos que dependem das variações nas alturas dos pixels, calculados por meio do teorema de Pitágoras. Em seguida, as áreas dos triângulos são calculadas utilizando o teorema de Hierão [125], sendo a área total delimitada pelo quadrado correspondente à soma das áreas dos triângulos (indicado na Figura 3.10). A área da imagem é definida pela soma de todas as áreas de cada quadrado. O tamanho dos quadrados é variado, de forma a se obter a relação entre a largura dos mesmos e a área total calculada. O coeficiente angular (α) da regressão linear do logaritmo natural das áreas pelo logaritmo natural da área delimitada pelos quadrados é utilizado no cálculo da dimensão fractal da superfície, dado por [125]:

$$D_f = 2 - \alpha \quad (61)$$

O método descrito foi implementado em LabVIEW 2010, gerando a curva da dimensão dos quadrados pela área total calculada. Da regressão linear obtém-se o parâmetro fractal para as imagens de FEG-SEM e AFM dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos de eletrodeposição propostos. A descrição do funcionamento do instrumento virtual (VI)

implementado (FRA.vi) está apresentada no APÊNDICE F – Instrumento virtual de análise fractal e rugosidade cinética.

Nas análises, o tamanho mínimo do quadrado corresponde a 4 pixels (quadrados com 2 pixels de lado) e o tamanho máximo foi limitado a 40 % da imagem, uma vez que quanto maior o tamanho do quadrado, menor a precisão no cálculo da área da imagem. A regressão linear feita para a extração do parâmetro fractal não apresentou limites definidos, sendo ajustada, individualmente, na região linear da curva do logaritmo natural das áreas da imagem pelo logaritmo natural da dimensão dos quadrados.

A escala em Z de uma imagem de SEM apresenta valores relacionados à escala cinza, variando de 0 a 255. Para a conversão dos valores de escala cinza em distância (nanômetros), foi utilizada a escala verificada em imagens de AFM semelhantes [168-170]. O erro no valor da dimensão fractal é de até 2 %, considerando um erro de ± 50 nm na estimativa da escala Z.

Antes da análise propriamente dita das imagens no instrumento virtual (VI) implementado, a imagem obtida diretamente por FEG-SEM's foi convertida para arquivo de texto, contendo as informações de tons de cinza em uma matriz em ASCII (valores de 0 a 255), com a utilização do programa ImageJ versão 1.43u [171].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são descritos os estudos de banhos para deposição de Au e das ligas Au_xSn_y e as análises feitas a partir dos depósitos obtidos. Foram investigados os banhos de deposição de Au tendo como aditivos, o hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), o metanal ($HCHO$) e o tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). A partir dos filmes de ouro depositados, foram feitas análises da morfologia de superfície, utilizando como parâmetros quantitativos, dentre outros, a dimensão fractal e a rugosidade dos depósitos. Camadas e multicamadas de ligas Au_xSn_y obtidas a partir de banhos contendo $Na_2S_2O_3$ encerram a apresentação de resultados e a discussão.

4.1 Simulações de equilíbrio químico

A investigação do comportamento de um banho de eletrodeposição pode ser mais bem delineada se forem conhecidas quais espécies químicas são predominantes no banho e quais complexos são formados. A partir desse conhecimento, também é possível entender a evolução das taxas de deposição e o tipo de morfologia dos depósitos obtidos.

Três aditivos para o banho de deposição foram analisados. O hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) e o metanal ($HCHO$) são conhecidos agentes redutores, geralmente empregados em banhos para deposição química [14, 24, 46-48] e processos mistos de deposição química e eletrodeposição [104-106]. O tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) é um conhecido complexante de íons de Au, empregado comumente em banhos de eletrodeposição de ouro [13, 33, 29, 31-38].

4.1.1 Cálculo do equilíbrio iônico de solução de sulfito de sódio

A simulação do equilíbrio iônico com utilização do programa *Cheaqs Pro* requer o conhecimento prévio do pH da solução a ser simulada. Para verificar o comportamento do simulador *Cheaqs Pro*, foi realizada a simulação de uma solução de 60 g L^{-1} ($476,0\text{ mmol L}^{-1}$) de Na_2SO_3 . Essa mesma solução foi, então, calculada passo a passo, com o programa *Mathcad v. 12.0*, que permite realizar rapidamente cálculos de sistemas de equações.

Foram considerados os equilíbrios das espécies H^+ , OH^- , Na^+ , $NaOH_{(aq)}$, $NaSO_3^-$, SO_3^{2-} , HSO_3^- , $H_2SO_{3(aq)}$, $H_2(SO_3)_2^-$, $SO_{2(aq)}$ e $SO_{2(g)}$. Também foi feito o ajuste da conservação de massa e a correção dos valores das constantes de estabilidade com os coeficientes de atividade das espécies iônicas. O sistema de resolução do equilíbrio iônico da solução de Na_2SO_3 (LoopSistemaSO3.xmcd) é apresentado no APÊNDICE D – Determinação das

atividades das espécies em equilíbrio de solução contendo 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 utilizando *Mathcad*.

A partir do valor de pH obtido com LoopSistemaSO3.xmcd, foi feita a simulação do equilíbrio no programa *Cheaqs Pro* (pH é parâmetro obrigatório), visando também comparar os valores de atividade obtidos nas duas abordagens. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2 e no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaqs Pro*.

Tabela 2 – Força iônica e concentração das espécies em equilíbrio na solução de 60 g L^{-1} ($476,0 \text{ mmol L}^{-1}$) de Na_2SO_3 , obtidas a partir da simulação do equilíbrio químico nos programas *Mathcad* e *Cheaqs Pro*.

Espécie	Valores obtidos pelo <i>Mathcad</i> (mol L^{-1})	Valores obtidos pelo <i>Cheaqs Pro</i> (mol L^{-1})	Erro relativo %
Força iônica	$8,492 \cdot 10^{-1}$	$8,491 \cdot 10^{-1}$	0,01
H^+	$1,568 \cdot 10^{-10}$	$1,568 \cdot 10^{-10}$	0
OH^-	$1,086 \cdot 10^{-4}$	$1,087 \cdot 10^{-4}$	0,09
Na^+	$6,627 \cdot 10^{-1}$	$6,626 \cdot 10^{-1}$	0,02
$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	$5,356 \cdot 10^{-5}$	$5,357 \cdot 10^{-5}$	0,02
NaSO_3^-	$2,893 \cdot 10^{-1}$	$2,894 \cdot 10^{-1}$	0,03
SO_3^{2-}	$1,865 \cdot 10^{-1}$	$1,865 \cdot 10^{-1}$	0
HSO_3^-	$1,583 \cdot 10^{-4}$	$1,583 \cdot 10^{-4}$	0,06
$\text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})}$	$1,039 \cdot 10^{-12}$	$1,038 \cdot 10^{-12}$	0,10
$\text{H}_2(\text{SO}_3)_2^-$	$1,310 \cdot 10^{-6}$	$1,309 \cdot 10^{-6}$	0,08
$\text{SO}_{2(\text{aq})}$	$1,088 \cdot 10^{-12}$	$1,087 \cdot 10^{-12}$	0,09
$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$8,640 \cdot 10^{-13}$	$8,633 \cdot 10^{-13}$	0,08

As diferenças indicadas nos valores obtidos com o simulador *Cheaqs Pro* e cálculo feito com o programa *Mathcad* podem ser atribuídas à diferença no método de resolução do sistema não linear das equações de equilíbrio químico. Apesar dessa diferença, os valores obtidos apresentam erros relativos inferiores a 0,1 %, o que nos permite afirmar que a concentração das diversas espécies é adequadamente prevista pelo programa *Cheaqs Pro*.

No caso das demais soluções estudadas, será utilizado o valor do pH medido, para aproximar o cálculo do simulador às condições reais da solução.

4.1.2 Estudo do equilíbrio iônico de solução contendo tetraclorourato(III) de potássio

Na simulação da solução contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 (ou $13,23 \text{ mmol L}^{-1}$) e 60 g L^{-1} Na_2SO_3 (ou $476,0 \text{ mmol L}^{-1}$), é importante considerar a ocorrência de reações de oxirredução, uma vez que, durante seu preparo, observa-se a mudança de coloração da solução, de amarelo para incolor, quando se adiciona Na_2SO_3 ao KAuCl_4 previamente dissolvido. A mudança de

coloração é típica da redução dos íons Au(III) para Au(I), promovida pelo Na₂SO₃ [172]. Sendo assim, a simulação do equilíbrio iônico do programa *Cheaqs Pro* foi feita considerando reações de oxirredução balanceadas.

Previamente à simulação empregando o *Cheaqs Pro*, considerou-se o balanceamento adequado do número de elétrons nas reações envolvendo oxirredução. As reações indicadas em eq.(62), eq.(63), eq.(64) e eq.(65) exemplificam o caso em que a espécie SO₃²⁻ evolui para SO₄²⁻ e S²⁻, e a espécie Au³⁺ evolui para Au⁺ com a ocorrência das reações de oxidação e redução [34, 39, 41].

O balanceamento de elétrons entre as reações de oxidação e redução também foi adequadamente considerado:

A partir da reação global balanceada indicada na eq.(65), verifica-se que 13,23 mmol L⁻¹ de Au(III), equivalente a 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, foram consumidos, gerando essa mesma concentração de Au(I). A mesma concentração de Au(I) ocorre ao S²⁻ (13,23 mmol L⁻¹) e o quádruplo (52,92 mmol L⁻¹) corresponde ao SO₄²⁻. A soma das concentrações de S²⁻ e SO₄²⁻ (66,15 mmol L⁻¹) é descontada da concentração inicial de Na₂SO₃ (476,0 mmol L⁻¹), resultando em 409,85 mmol L⁻¹ para o SO₃²⁻. O pH considerado como parâmetro de entrada do programa *Cheaqs Pro* foi o valor medido para essa solução recém-preparada, cujo valor é 8,3. Os outros parâmetros de entrada foram: [Au⁺] = 13,23 mmol L⁻¹, [S²⁻] = 13,23 mmol L⁻¹, [SO₄²⁻] = 52,92 mmol L⁻¹, [SO₃²⁻] = 409,85 mmol L⁻¹, [Cl⁻] = 52,92 mmol L⁻¹, [K⁺] = 13,23 mmol L⁻¹, [Na⁺] = 952,0 mmol L⁻¹.

O resultado da simulação está mostrado na Tabela 3 e no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaqs Pro*. Dentre as espécies de Au, verifica-se a formação de complexos com espécies de sulfeto [Au(HS)₂⁻ e Au₂S₂²⁻], de sulfito [Au(SO₃)₂³⁻] e de cloreto [Au(OH)Cl]. O complexo Au(SO₃)₂³⁻ é citado na literatura [39] em resultados de simulação de banhos contendo Au(I) e SO₃²⁻ e, como espécies predominantes para qualquer valor de pH. Nas simulações da literatura, porém, as demais espécies encontradas, como mencionado acima, não foram levadas em consideração [39]. Na simulação apresentada, a espécie de ouro

predominante é o Au(OH)Cl^- (54,2 % das espécies de Au), e o $\text{Au(SO}_3)_2^{3-}$ é a segunda espécie com maior concentração (21,3 % das espécies de Au).

Tabela 3 – Concentração das espécies em equilíbrio no banho contendo 5 g L⁻¹ KAuCl₄ e 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃, obtidas através de simulação com o *Cheqqs Pro*.

Espécie	Concentração (mmol L ⁻¹)	% relativa da concentração total
SO_3^{2-}	156,1	33,4 % de S
$\text{H(SO}_3)^-$	8,6	1,8 % de S
$\text{H}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$	3,9	0,8 % de S
SO_4^{2-}	11,2	2,4 % de S
HS^-	6,7	1,4 % de S
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	0,4	0,1 % de S
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	4,1	0,9 % de S
$\text{NaHS}_{(\text{aq})}$	0,4	0,1 % de S
$\text{Na(SO}_3)^-$	254,2	54,4 % de S
$\text{Na(SO}_4)^-$	15	3,2 % de S
Au(HS)_2^-	1,73	13,1 % de Au
$\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$	1,12	16,9 % de Au
$\text{Au(SO}_3)_2^{3-}$	3,58	27,1 % de Au
Au(OH)Cl^-	5,66	42,9 % de Au

A força iônica da solução contendo 5 g L⁻¹ KAuCl₄ e 60 g L⁻¹ Na₂SO₃ obtida na simulação foi de $8,73 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.3 Estudo do equilíbrio iônico de soluções contendo aditivos

4.1.3.1 Hipofosfito de sódio

Foram realizadas simulações dos banhos contendo NaH₂PO₂, com os seguintes valores de concentração para cada um dos reagentes: KAuCl₄ (5 g L⁻¹ ou 13,23 mmol L⁻¹), Na₂SO₃ (60 g L⁻¹ ou 476,0 mmol L⁻¹) e NaH₂PO₂ (de 1 g L⁻¹ a 20 g L⁻¹ ou de 11,37 mmol L⁻¹ a 227,3 mmol L⁻¹).

Considerando o balanceamento adequado dos elétrons no processo de oxirredução, nesse caso e no anterior, resulta no conjunto de reações a seguir:

A partir da reação global balanceada indicada na eq.(67), as simulações das soluções com o hipofosfito de sódio foram realizadas dividindo a concentração de sal NaH_2PO_2 igualmente entre as espécies $H_2PO_2^-$ e PO_4^{3-} . Sendo assim, os valores de concentração de cada uma dessas espécies foram de 5,68 mmol L^{-1} e 113,6 mmol L^{-1} , para 1 g L^{-1} e 20 g L^{-1} de NaH_2PO_2 . Considerou-se, também, que 13,23 mmol L^{-1} de $Au(III)$, equivalente a 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, foram consumidos, gerando essa mesma concentração de $Au(I)$. A mesma concentração de $Au(I)$ foi atribuída ao S^{2-} (13,23 mmol L^{-1}) e o dobro foi atribuída ao SO_4^{2-} (26,46 mmol L^{-1}). A soma da concentração de S^{2-} e SO_4^{2-} foi descontada da concentração inicial de Na_2SO_3 (476,0 mmol L^{-1}), sendo atribuída a concentração de 436,31 mmol L^{-1} ao SO_3^{2-} nessa simulação. O pH considerado foi o valor medido para essa solução recém-preparada, cujo valor foi 8,0. O resultado da simulação, para as espécies de Au, é exibido na Tabela 4. A tabela completa, com todas as espécies conhecidas, encontra-se no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaqs Pro*.

Tabela 4 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L^{-1} $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} , 10 g L^{-1} ou 20 g L^{-1} NaH_2PO_2 , obtidas a partir da simulação com o *Cheaqs Pro*.

Espécie	1 g L^{-1}		10 g L^{-1}		20 g L^{-1}	
	Concentração (mmol L^{-1})	% do total de Au	Concentração (mmol L^{-1})	% do total de Au	Concentração (mmol L^{-1})	% do total de Au
$Au(HS)_2^-$	1,73	13,1 %	1,77	13,4 %	1,82	13,7 %
$Au_2S_2^{2-}$	1,12	16,9 %	1,15	17,3 %	1,17	17,7 %
$Au(SO_3)_2^{3-}$	3,58	27,1 %	3,29	25,0%	3,03	23,0 %
$Au(OH)Cl^-$	5,66	42,9 %	5,84	44,2 %	6,02	45,6 %

A reação global, indicada na eq.(67), mostra que parte dos elétrons, que antes promoviam a oxidação dos íons SO_3^{2-} a SO_4^{2-} , agora passam a promover a oxidação do $H_2PO_2^-$. Dessa forma, a quantidade de SO_4^{2-} formada é menor, em comparação com a solução sem NaH_2PO_2 .

Essa diferença parece influenciar pouco as espécies complexadas de $Au(I)$, indicando o desfavorecimento da formação das espécies $Au(OH)Cl^-$ em baixas concentrações de NaH_2PO_2 e o favorecimento das espécies complexadas com sulfeto [$Au(HS)_2^-$ e $Au_2S_2^{2-}$], em comparação com a solução sem NaH_2PO_2 . A variação da concentração de NaH_2PO_2 , porém, parece influenciar as espécies complexadas de $Au(I)$.

Obteve-se também, nas simulações de equilíbrio químico, a força iônica de diversas soluções contendo NaH_2PO_2 . Os valores obtidos estão indicados na Tabela 5. Observa-se que a adição de Na_2SO_3 na quantidade típica de 60 g L^{-1} promove aumento da força iônica em uma

ordem de grandeza, o que é um fator de primeira ordem no aumento da condutividade do banho.

Tabela 5 – Valores da força iônica obtidos através de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo NaH_2PO_2 nas concentrações de 1 g L^{-1} , 10 g L^{-1} e 20 g L^{-1} .

Solução	Força iônica (mol L^{-1})
NaH_2PO_2 (1 g L^{-1})	$1,37 \cdot 10^{-2}$
NaH_2PO_2 (10 g L^{-1})	$1,14 \cdot 10^{-1}$
NaH_2PO_2 (20 g L^{-1})	$2,27 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L^{-1}) + Na_2SO_3 (60 g L^{-1}) + NaH_2PO_2 (1 g L^{-1})	$8,80 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L^{-1}) + Na_2SO_3 (60 g L^{-1}) + NaH_2PO_2 (10 g L^{-1})	$9,43 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L^{-1}) + Na_2SO_3 (60 g L^{-1}) + NaH_2PO_2 (20 g L^{-1})	$1,01 \cdot 10^0$

Nas soluções em que os valores de força iônica simulados apresentaram-se abaixo de $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionado sal KCl, na concentração de 37 g L^{-1} , de maneira a elevar a força iônica para aproximadamente 10^0 mol L^{-1} . Desse modo, nas análises eletroquímicas, foi adicionado KCl nas soluções individuais de NaH_2PO_2 , para permitir traçar os voltamogramas sem a influência substancial de queda ôhmica que poderia distorcê-los de forma substancial [83, 173].

4.1.3.2 Metanal

Foram realizadas simulações dos banhos contendo HCHO, com os seguintes valores de concentração para cada um dos reagentes: KAuCl_4 (5 g L^{-1} ou $13,23 \text{ mmol L}^{-1}$), Na_2SO_3 (60 g L^{-1} ou $476,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e HCHO (de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 110 mg L^{-1} ou de $36,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $3,66 \text{ mmol L}^{-1}$).

De forma semelhante ao que foi feito no item anterior, para considerar o equilíbrio químico das demais espécies, calculou-se a relação entre as espécies envolvidas no processo de oxirredução, balanceando os elétrons entre as reações, e fornecendo ao simulador os valores de concentração inicial de todas as espécies redox. O cálculo do balanceamento de elétrons entre as reações de oxirredução é apresentado a seguir:

Na definição da equação global fez-se o balanceamento dos elétrons. As simulações das soluções com o metanal foram realizadas dividindo a concentração original de HCHO igualmente entre as espécies HCHO e $HCOO^-$. Sendo assim, os valores de concentração de cada uma dessas espécies variaram de $18,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $1,83 \text{ mmol L}^{-1}$. Considerou-se também que foram consumidos $13,23 \text{ mmol L}^{-1}$ de Au(III), equivalente a 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, gerando essa mesma concentração de Au(I). A mesma concentração de Au(I) foi atribuída ao S^{2-} ($13,23 \text{ mmol L}^{-1}$) e o triplo foi atribuída ao SO_4^{2-} ($39,69 \text{ mmol L}^{-1}$). A soma das concentrações de SO_4^{2-} e de S^{2-} foi descontada da concentração inicial de Na_2SO_3 ($476,0 \text{ mmol L}^{-1}$), sendo atribuída concentração de $423,08 \text{ mmol L}^{-1}$ ao SO_3^{2-} nessa simulação. O pH considerado foi o valor medido para soluções recém-preparadas contendo metanal, cujo valor varia de 9,5 a 13,0 para as concentrações de HCHO variando de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 110 mg L^{-1} , respectivamente.

Todas as concentrações das espécies mencionadas, obtidas após o processo de oxirredução, foram utilizadas como parâmetro de entrada para o programa *Cheaqs Pro*, juntamente com o valor de pH. O resultado da simulação é exibido na Tabela 6, apenas para as espécies de Au. A tabela completa com todas as espécies encontra-se no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaqs Pro*.

Nessas simulações não foi considerado que a reação de complexação do SO_3^{2-} pelo HCHO, indicadas na eq.(35), p. 66, uma vez que o pH medido nessa solução é bastante alcalino [107].

Tabela 6 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L^{-1} $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$, 11 mg L^{-1} e 110 mg L^{-1} HCHO, obtidas a partir de simulação com o *Cheaqs Pro*.

Espécie	1,1 mg L ⁻¹		11 mg L ⁻¹		110 mg L ⁻¹	
	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au
$Au(HS)_2^-$	0,09	0,7 %	0,00	0,0 %	0,00	0,0 %
$Au_2S_2^{2-}$	2,64	40,0 %	2,66	40,3 %	2,32	35,1 %
$Au(SO_3)_2^{3-}$	0,17	1,3 %	0,00	0,0 %	0,00	0,0 %
$Au(OH)Cl^-$	7,63	58,0 %	7,87	59,6 %	8,57	64,9%

A reação global indicada na eq.(69) mostra que uma parte dos elétrons, antes empregados na oxidação dos íons SO_3^{2-} a SO_4^{2-} , passam a promover a oxidação do HCHO. Dessa forma, a quantidade de SO_4^{2-} formada é menor, em comparação com a solução sem aditivo, porém maior que na solução contendo NaH_2PO_2 .

Além disso, o aumento da concentração de HCHO influencia as espécies complexadas de Au(I), indicando o total desfavorecimento da formação das espécies $Au(HS)_2^-$ e $Au(SO_3)_2^{3-}$.

em altas concentrações de HCHO e o favorecimento das espécies $\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$ e $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}^-$, em comparação com a solução sem aditivo, e com NaH_2PO_2 . Mesmo em baixas concentrações de HCHO, percebe-se que as espécies $\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$ e $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}^-$ são bastante favorecidas em detrimento das demais.

A adição de HCHO à solução contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 influencia preferencialmente a variação das concentrações das espécies em equilíbrio devido à elevação do pH e não pela formação de complexos, pois são utilizadas baixas concentrações desse aditivo, em relação aos demais sais adicionados.

Obteve-se também, realizando as simulações de equilíbrio químico, a força iônica de diversas soluções contendo diferentes concentrações de HCHO. Os valores obtidos estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores da força iônica obtidos a partir de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo HCHO, nas concentrações de 1,1 mg L⁻¹, 11 mg L⁻¹ e 110 mg L⁻¹.

Solução	Força iônica (mol L ⁻¹)
HCHO (1,1 mg L ⁻¹)	$3,36 \cdot 10^{-5}$
HCHO (11 mg L ⁻¹)	$2,45 \cdot 10^{-4}$
HCHO (110 mg L ⁻¹)	$1,88 \cdot 10^{-3}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + HCHO (1,1 mg L ⁻¹)	$8,71 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + HCHO (11 mg L ⁻¹)	$8,78 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + HCHO (110 mg L ⁻¹)	$9,33 \cdot 10^{-1}$

Nas soluções em que os valores de força iônica simulados apresentaram-se abaixo de $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionado sal KCl, na concentração de 37 g L^{-1} , elevando-se a mesma para aproximadamente 10^0 mol L^{-1} , a fim de evitar o efeito de queda ôhmica durante as medidas de voltametria cíclica [83, 173].

4.1.3.3 Tiossulfato de sódio

Foram realizadas simulações dos banhos contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, com os seguintes valores de concentração para cada um dos reagentes: KAuCl_4 (5 g L⁻¹ ou 13,23 mmol L⁻¹), Na_2SO_3 (60 g L⁻¹ ou 476,0 mmol L⁻¹) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (de 3 g L⁻¹ a 12 g L⁻¹ ou de 19,0 mmol L⁻¹ a 75,9 mmol L⁻¹).

Obteve-se a concentração das espécies que sofreram o processo de oxirredução, balanceando os elétrons entre as reações, e fornecendo ao simulador os valores de concentração inicial de todas as espécies envolvidas. O cálculo do balanceamento de elétrons entre as reações de oxirredução é apresentado a seguir:

A partir da reação global balanceada indicada na eq.(71), as simulações das soluções com o Na₂S₂O₃ foram realizadas dividindo em três partes a concentração adicionada desse sal, atribuindo uma parte ao S₂O₃²⁻ e duas partes ao S²⁻. Sendo assim, o valor de concentração de S₂O₃²⁻ variou de 6,3 mmol L⁻¹ a 25,3 mmol L⁻¹, considerando 3 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃. Considerou-se que 13,23 mmol L⁻¹ de Au(III), equivalente a 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, foram consumidos, gerando essa mesma concentração de Au(I). Partindo da concentração de Au(I), foi atribuído ao SO₄²⁻ oito vezes a concentração de Au(I) (105,84 mmol L⁻¹) e ao S²⁻, além da contribuição do Na₂S₂O₃, foi acrescentada a mesma concentração de Au(I), variando sua concentração de 25,8 mmol L⁻¹ a 63,8 mmol L⁻¹, para 3 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃. A soma da concentração de SO₄²⁻ e parte da concentração de S²⁻ foi descontada da concentração inicial de Na₂SO₃ (476,0 mmol L⁻¹), resultando em uma concentração inicial de 356,93 mmol L⁻¹ para a espécie SO₃²⁻ nesta simulação. O pH considerado foi o valor medido para soluções recém-preparadas contendo Na₂S₂O₃, cujo valor varia de 7,8 a 8,1 unidades. O resultado da simulação é exibido na Tabela 8, para as espécies de Au, e no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaq Pro*.

Tabela 8 – Concentração das espécies de Au em equilíbrio no banho contendo 5 g L⁻¹ KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ Na₂S₂O₃, obtidas a partir de simulação com o *Cheaq Pro*.

Espécie	3 g L ⁻¹		6 g L ⁻¹		12 g L ⁻¹	
	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au	Concentração (mmol L ⁻¹)	% do total de Au
Au(HS) ₂ ⁻	3,21	24,3 %	1,77	13,4%	1,15	8,7 %
Au ₂ S ₂ ²⁻	0,62	9,4 %	0,07	1,1 %	0,00	0,0 %
Au(SO ₃) ₂ ³⁻	0,65	4,9 %	0,08	0,6 %	0,01	0,1%
Au(SO ₃) ₂ S ₂ O ₃ ⁵⁻	6,19	46,9%	10,8	82,1 %	12,0	90,8%
Au(OH)Cl ⁻	1,90	14,4 %	0,35	2,7 %	0,04	0,3 %

A reação global, indicada na eq.(71), sugere que a adição de Na₂S₂O₃ favorece a oxidação das espécies SO₃²⁻ em oposição ao verificado para os aditivos NaH₂PO₂ e HCHO.

Consequentemente, observa-se a diminuição da concentração das espécies de Au(I) complexadas com SO_3^{2-} (conforme Tabela 8). Também ocorre o favorecimento da formação de espécies $\text{Au}(\text{SO}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3^{5-}$, em detrimento das espécies $\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$.

O novo complexo formado, o $\text{Au}(\text{SO}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3^{5-}$, manteve -se como espécie predominante de Au(I) para todas as concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Houve uma diminuição significativa na concentração da espécie $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}^-$, que era a espécie predominante nas simulações com os aditivos NaH_2PO_2 e HCHO .

O complexo $\text{Au}(\text{SO}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3^{5-}$ é citado na literatura [39], em resultado de simulações de banhos contendo Au(I), SO_3^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, como predominante em pH maior que 6 [39].

Por meio das simulações de equilíbrio químico, foi possível calcular a força iônica das diversas soluções analisadas. Os valores obtidos estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores da força iônica obtidos a partir de simulação do equilíbrio químico de soluções contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nas concentrações de 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹.

Solução	Força iônica (mol L ⁻¹)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 g L ⁻¹)	$5,38 \cdot 10^{-2}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6 g L ⁻¹)	$1,04 \cdot 10^{-1}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (12 g L ⁻¹)	$1,99 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 g L ⁻¹)	$9,41 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6 g L ⁻¹)	$9,98 \cdot 10^{-1}$
KAuCl_4 (5 g L ⁻¹) + Na_2SO_3 (60 g L ⁻¹) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (12 g L ⁻¹)	$1,04 \cdot 10^0$

Nas soluções em que os valores de força iônica simulados apresentaram-se abaixo de $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionado sal KCl na concentração de 37 g L⁻¹, para elevar a força iônica a aproximadamente 10^0 mol L^{-1} . Desse modo, as forças iônicas foram ajustadas com KCl, nas soluções individuais de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a fim de prevenir o efeito de queda ôhmica durante as medidas de voltametria, assim como no caso dos outros aditivos [83, 173].

4.2 Investigação de aditivos em banhos para eletrodeposição Au e Au_xSn_y

Nos próximos itens serão investigados banhos para a eletrodeposição de Au contendo tetraclorourato(III) de potássio (KAuCl_4), sulfito de sódio (Na_2SO_3) e a influência de aditivos simulados até o momento: hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), metanal (HCHO) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). O objetivo desse estudo foi o de verificar o comportamento de cada banho, visando à escolha do aditivo mais adequado para obter a liga Au_xSn_y , tendo como principal critério evitar a deterioração das espécies ativas dentro do banho.

4.2.1 Hipofosfito de sódio

O hipofosfito de sódio é bastante empregado em banhos para eletrodeposição e deposição química, principalmente de níquel, como um agente redutor. Apresenta baixa toxicidade e, por essa característica, é interessante no emprego do estudo dos banhos de deposição de Au.

4.2.1.1 Testes de tempo de estabilidade dos banhos

Os banhos de eletrodeposição degradam-se ao longo do tempo devido à labilidade²² das reações entre espécies complexadas. As soluções contendo íons não complexados apresentam comportamento lábil, enquanto que a adição de complexos faz as soluções apresentarem comportamento não lábil, tendendo a inerte [172]. Para verificar o comportamento dos banhos de eletrodeposição ao longo do tempo foram realizados testes de tempo de estabilidade.

A avaliação da influência de cada reagente na estabilidade do banho foi feita preparando-se diversas soluções, sendo que a influência do NaH_2PO_2 como aditivo foi também analisada. Assim, foi possível verificar a contribuição de cada reagente e do aditivo na manutenção ou degradação da estabilidade do banho de eletrodeposição.

As soluções preparadas foram armazenadas em *eppendorfs* de polipropileno. O *eppendorf* foi mantido em temperatura ambiente e seu conteúdo foi monitorado até que houvesse alguma mudança no aspecto visual qualitativo da solução ou fosse percebida a formação de precipitados. Dois exemplos de formação de precipitados estão indicados na Figura 4.1. Foi considerado como tempo de estabilidade o tempo decorrido até serem observadas as mudanças citadas nas soluções armazenadas.

Figura 4.1 – Eppendorfs (cápsulas poliméricas) contendo (a) Banho de $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 , logo após o preparo; (b) banho contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 após 300 dias; (c) banho contendo $KAuCl_4$, Na_2SO_3 e NaH_2PO_2 após 100 dias.

²² Considerando os aspectos cinéticos das reações entre complexos, em relação à troca de ligantes, denomina-se lábil a reação que se completa durante o tempo de mistura dos reagentes (~ 1 ms); não lábil a reação de se completa em aproximadamente 60 s a partir da mistura dos reagentes; e inerte a reação que demora até 10^8 s para se completar.

Conforme verificado no estudo realizado por He *et al.* [75], a ordem das misturas dos reagentes na preparação do banho eletroquímico de Au influencia o comportamento do banho e os depósitos obtidos a partir dele. A solução contendo íons de Au, composta por KAuCl_4 e Na_2SO_3 , deve ser preparada adicionando-se o sal de Au(III) à água DI; após completa dissolução, promovida por agitação, deve-se adicionar o Na_2SO_3 [75]. Dessa forma, consegue-se a formação preferencial de complexos entre os íons Au(I) e os íons SO_3^{2-} .

A adição do Na_2SO_3 diretamente à solução contendo KAuCl_4 é citada como motivo para a formação instantânea de nanopartículas de Au [75]. Porém, notou-se que a formação de nanopartículas na solução estava sempre relacionada à sua agitação no momento da adição do sal. A agitação foi vigorosa o bastante para que a formação do complexo ocorresse o mais rápido possível, evitando, então, a formação de particulado. A agitação considerada adequada consistiu na formação de um vórtice na solução, atingindo a metade da profundidade da mesma dentro do béquer do banho.

Na Tabela 10, estão listadas todas as soluções preparadas, incluindo: o aspecto da solução observado inicialmente, o pH inicial da solução, a estabilidade de cada uma delas em dias e aspecto do precipitado, quando formado. A escolha das concentrações de NaH_2PO_2 utilizadas baseou-se na literatura existente sobre deposição química [105, 106, 159].

A adição de NaH_2PO_2 à solução contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 apresenta tempo de estabilidade de 100 dias; porém, essa estabilidade é menor que a estabilidade de solução contendo apenas KAuCl_4 e Na_2SO_3 . O pH e a coloração da solução também não apresentam mudanças significativas com a adição do NaH_2PO_2 ao banho contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 .

Observa-se, também, na Tabela 10, que a adição do Na_2SO_3 promove aumento do pH, como reportado na literatura [18], de 3,1 para cerca de 8,0 e a introdução do NaH_2PO_2 não altera substancialmente o valor do pH, no entorno de 8,0.

Tabela 10 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com NaH_2PO_2 .

Reagentes (g L^{-1})			Aspecto da solução	pH	Tempo de estabilidade (dias)	Aspecto do precipitado
KAuCl_4	Na_2SO_3	NaH_2PO_2				
5	-	-	amarela	3,1	>900	-
5	60	-	incolor	8,3	300	dourado
5	60	1	incolor	8,0	100	dourado
5	60	10	incolor	7,9	100	dourado
5	60	20	incolor	8,0	100	dourado

O aspecto do precipitado dessas soluções, para qualquer concentração de NaH_2PO_2 , manteve-se o mesmo, com depósitos dourados aderidos à parede do *eppendorf*. Devido à menor estabilidade dessas soluções, verifica-se que, além das reações de oxidação dos íons SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , ocorrem, também, reações de oxidação dos íons H_2PO_2^- a H_2PO_3^- , promovendo a antecipação da redução dos íons de Au [158, 179], assim como corroborado no item 4.1.3.1.

4.2.1.2 *Análise eletroquímica dos banhos de deposição de Au*

O domínio de um processo de eletrodeposição de metais implica no entendimento do comportamento eletroquímico das espécies presentes no banho, frente ao eletrodo de trabalho, ao longo do processo de deposição. O comportamento eletroquímico das espécies pode ser analisado utilizando voltametria cíclica, pela identificação das possíveis reações de oxirredução que podem ocorrer no banho durante o processo de eletrodeposição. Sendo assim, a partir da voltametria cíclica, analisou-se o comportamento dos banhos contendo KAuCl_4 e com posterior adição de outros reagentes (Na_2SO_3 e NaH_2PO_2), para verificar o efeito de cada um deles.

Na Figura 4.2 é apresentado o voltamograma cíclico obtido a partir de uma solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 em 37 g L^{-1} de KCl , em que o KCl foi adicionado como eletrólito suporte. A velocidade de varredura foi de 1 mV s^{-1} , baixa o suficiente para que reproduza as reações que ocorrem num processo de eletrodeposição.

Nesse voltamograma, não se verificam picos catódicos ou anódicos, formando-se apenas uma região de patamar de corrente a partir de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, indicativo de processo eletródico limitado por difusão [126]. O processo de redução iniciou em aproximadamente $-478 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, no primeiro ciclo e em $-435 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ no segundo ciclo. O critério para a definição do potencial de início da reação de redução foi o de verificar o potencial no qual a densidade de corrente seria $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ em relação ao valor médio de densidade de corrente da linha-base do voltamograma. A diferença verificada no início do processo de redução, entre os primeiro e segundo ciclos, pode ter sido causada pelo condicionamento inicial da superfície do eletrodo de Au, uma vez que a concentração dos sítios ativos da superfície pode ter sido alterada quando inserido o eletrodo na solução de KAuCl_4 devido ao tratamento prévio da superfície com solução de d-HF [174, 175]. Esse fato é altamente provável considerando que o voltamograma praticamente não muda a partir do segundo ciclo.

Figura 4.2 – Voltamograma cíclico de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 em 37 g L^{-1} de KCl , com dois ciclos consecutivos.

O Au metálico formado durante o primeiro ciclo manteve-se no eletrodo durante a varredura anódica. Para potenciais mais negativos do que $-478 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a taxa de deposição tornou-se intensa e o Au metálico depositado é bastante rugoso (rugosidade de $16 \text{ }\mu\text{m}$ pico-vale, de acordo com medida de perfilometria), modificando a área de superfície e causando a diferença substancial na região de patamar do voltamograma do primeiro para o segundo ciclo. A formação de muitas bolhas foi observada durante o patamar de corrente, o que indica a provável reação de redução dos íons H^+ a H_2 e que causou a flutuação da corrente observada no voltamograma, ao longo do patamar.

O aspecto final do eletrodo de trabalho, após a obtenção desses voltamogramas, foi o de formação de um depósito bastante volumoso e rugoso. Conforme relatado na literatura [5, 176], a pesquisa do comportamento catódico dos íons de Au das soluções contendo íons cloreto mostrou que a qualidade do depósito é fortemente influenciada pela quantidade relativa de Au(I) e Au(III) na solução. Assim, podemos esperar a formação de Au(I) como uma espécie intermediária da reação de redução do íon Au(III) à forma metálica. Como Au(I) possui um potencial de deposição mais positivo que o Au(III) ($E^0_{\text{Au(I)}} = 1,83 \text{ V}_\text{H}$ e $E^0_{\text{Au(III)}} = 1,52 \text{ V}_\text{H}$) [63], a densidade de corrente limite para o Au(I) será alcançada em primeiro lugar, limitando a deposição e fazendo com que os depósitos formados sejam relativamente de baixa qualidade, tendendo a ser volumosos e porosos. Com a alta porosidade, verifica-se, então, o aumento da rugosidade da superfície do depósito [176].

A primeira reação de redução dos íons Au(III) para Au(I) ocorre ao longo de toda a varredura, uma vez que desde o início da varredura do potencial já se verifica a presença de um valor negativo de densidade de corrente e, em nenhum momento, o valor zero de densidade de corrente é atingido, como já observado em caso semelhante na literatura [176].

Na Figura 4.3, é exibido o voltamograma da solução de $5 \text{ g L}^{-1} \text{ KAuCl}_4$ após a adição de $60 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$. Nele, é possível observar picos catódicos (pico I e II) em $-845 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-973 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, respectivamente, indicados pela seta ($\uparrow$), para o primeiro ciclo. O início do processo de redução ocorre em $-650 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, e em $-600 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, para o primeiro e segundo ciclos, respectivamente. Poucas bolhas foram formadas durante o final a varredura catódica, em comparação com a quantidade verificada nas voltametrias das soluções apenas com KAuCl_4 .

Figura 4.3 – Voltamograma cíclico de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , com dois ciclos consecutivos.

O pico catódico (pico I), mais pronunciado no primeiro ciclo, apresenta seu máximo de densidade de corrente em $-0,502 \text{ mA cm}^{-2}$. Esse pico indica a reação de redução de alguma espécie de enxofre presente na solução, uma vez que essa mesma reação de redução não ocorreu na solução contendo apenas KAuCl_4 (conforme Figura 4.2) [177].

A partir dos resultados obtidos na simulação do equilíbrio químico (Apêndice E), apresentado anteriormente, pode-se calcular o potencial de início do processo de redução dos íons SO_4^{2-} a S^{2-} , considerando a reação indicada na eq.(72) [126]. O potencial padrão da reação de redução dos íons SO_4^{2-} a S^{2-} é $E_0 = 0,149 \text{ V}_H$ [154], a atividade simulada de SO_4^{2-} foi de

$2,267 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a atividade simulada de S^{2-} de $4,906 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e adotamos o potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl como sendo 210 mV_H [63]. Como resultado:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \left[\frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right] \quad (72)$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}} = 0,149 + \frac{0,059}{8} \log \left[\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \times (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{S}^{2-}}} \right]$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}} = -299 \text{ mV}_H$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}} = -299 - 210 = -509 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$$

Conforme calculado, é possível que o pico(I), no potencial de cerca de $-850 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ esteja associado à reação de redução dos íons SO_4^{2-} a S^{2-} , uma vez que esse processo de redução tem início em $-509 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, já que o pico de redução ocorre em tensão ligeiramente mais negativa do que o potencial de Nernst [126].

A adição do Na_2SO_3 à solução de KAuCl_4 faz com que a solução mude sua coloração de amarela para incolor. Isso ocorre devido à oxidação de espécies ao SO_3^{2-} , promovendo a redução dos íons Au(III) com formação de íons Au(I) . Em um banho de KAuCl_4 onde é adicionado Na_2SO_3 , conforme verificado nos resultados da simulação de equilíbrio químico apresentados anteriormente, ocorre a formação de complexos de Au(I) , e a presença dos complexos muda o comportamento eletroquímico da solução, segundo verificado no voltamograma.

A complexação do íon metálico desloca os potenciais de deposição para valores mais negativos [116] e isso foi confirmado na comparação dos voltamogramas da Figura 4.2 e da Figura 4.3, para a reação de redução dos íons de Au de $-478 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para $-650 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, considerando os primeiros ciclos. Com a formação de um íon complexo de Au(I) , os íons Au(I)

chegam à superfície do eletrodo como um ad-íon mais energético²³, o que favorece a nucleação. Isso promove a formação de depósitos menos rugosos e menos porosos, em relação a depósitos obtidos de soluções sem a presença do complexante [116].

Os depósitos formados durante a varredura catódica não são removidos durante a varredura anódica. Ao final do primeiro ciclo, há o cruzamento entre os sinais relativos às varreduras catódicas e anódicas, causado pela mudança da superfície durante a primeira varredura catódica. Assim, a segunda varredura catódica inicia-se em uma nova superfície de eletrodo e o início da reação de redução passa a ocorrer em um potencial diferente do potencial observado na primeira varredura catódica.

A densidade de corrente catódica máxima alcançada pela solução contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 é de $-1,03 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto que a densidade de corrente catódica máxima alcançada pela solução contendo apenas $KAuCl_4$ é de $-2,73 \text{ mA cm}^{-2}$. A formação de íons complexos também influencia a densidade de corrente, uma vez que a corrente medida depende da adsorção dos íons na superfície do eletrodo. Um íon complexo difunde-se mais lentamente devido a seu tamanho maior, em comparação com um íon não complexado, e requer um rearranjo dos ligantes para a dissociação e posterior redução do núcleo metálico, elevando a barreira energética de deposição [32, 116]. Nesse processo, menos íons $Au(I)$ são reduzidos, para um mesmo potencial, quando este se encontra complexado.

O $H_2PO_2^-$ é comumente adicionado a banhos contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 para a preparação de banhos de deposição química, uma vez que atua como agente redutor de íons de Au. A atividade catalítica do Au na oxidação do $H_2PO_2^-$ foi descrita na literatura por Ohno [104].

Foram preparados banhos contendo 1 g L^{-1} ou 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em 37 g L^{-1} de KCl e também 1 g L^{-1} ou 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$ e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 . A concentração de 20 g L^{-1} de NaH_2PO_2 não foi incluída neste estudo devido à maior quantidade de precipitado formado, para o mesmo período de observação, em comparação com as soluções com concentração de NaH_2PO_2 de 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} , resultado da degradação do banho em intervalos de tempo muito curtos.

²³ O processo de deposição de um metal a partir de um íon complexo pode ser descrito da seguinte maneira: o íon complexo inicialmente se aproxima da superfície do catodo e perde um de seus ligantes (o mais próximo da superfície do catodo) e se adsorve no plano externo de Helmholtz. Como a configuração eletrônica de um íon complexo, nesse estado de transição, aproxima-se ao de um íon em um metal, a liberação dos ligantes ocorre rapidamente com um baixo valor de sobrepotencial. Por outro lado, é necessário ocorrer a redistribuição dos elétrons neste ad-íon para alcançar o estado metálico; então, a deposição ocorre com um valor de sobrepotencial mais alto. A sequência de deposição pode ser esquematizada da seguinte forma [33]:

Os voltamogramas obtidos nos banhos contendo 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , com eletrólito de 37 g L^{-1} de KCl , são mostrados na Figura 4.4. Verifica-se que, para o banho contendo 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , está presente uma discreta elevação da corrente em $-1005 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, seguida da reação de redução de H^+ a H_2 . Para o banho contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , observa-se a formação de dois picos catódicos, em $-880 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-1055 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, seguido da reação de redução de H^+ a H_2 . Um pico anódico também pode ser identificado em $-520 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, para o banho contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 .

Figura 4.4 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em 37 g L^{-1} KCl . É exibido o primeiro ciclo de cada medida.

O estudo da reação de redução do H_2PO_2^- foi apresentado por Sotskaya e Dolgikh [178]. Nesse estudo, verificou-se a ocorrência de um pico catódico associado ao H_2PO_2^- , em um experimento que utilizou eletrodo de trabalho de Pt , em eletrólito suporte de Na_2SO_4 .

O pico catódico do H_2PO_2^- foi atribuído à reação indicada na eq.(74). O potencial de equilíbrio dessa reação foi calculado como sendo $-810 \text{ mV}_{\text{ENH}}$. Esse potencial de equilíbrio, ajustado ao eletrodo de referência de Ag/AgCl , passa a ser $-1009 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, valor muito próximo ao verificado para o potencial do pequeno pico correspondente ao banho contendo 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 .

A ocorrência de dois picos catódicos quando a concentração de NaH_2PO_2 é de 10 g L^{-1} parece indicar que duas reações de redução estão ocorrendo para reduzir os íons $H_2PO_2^-$ presentes em solução. Ainda no trabalho de Sotskaya [178], é indicada uma segunda possível reação de redução de $H_2PO_2^-$, passando a fosfano (também conhecido como fosfina), indicada na eq.(75):

A formação de gás foi observada durante o processo de redução do banho contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , observado no segundo pico catódico do voltamograma, e não foi observada durante o processo de redução do banho contendo apenas 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 . Sendo assim, apenas com maiores concentrações de $H_2PO_2^-$ fica evidente a ocorrência da reação de redução de $H_2PO_2^-$ a $PH_{3(g)}$.

Baseado no processo de oxidação do $H_2PO_2^-$, o estudo apresentado por Jin *et al.* [179] sugere a ocorrência de duas etapas no processo de oxidação do $H_2PO_2^-$, sendo a primeira representada pela eq.(76) e, a segunda, como a oxidação das espécies adsorvidas no eletrodo a PO_4^{3-} , em um experimento que utilizou eletrodo de trabalho de Au, em eletrólito suporte de Na_2SO_4 .

O voltamograma apresentado no estudo de Jin *et al.* [179] indicou a ocorrência da primeira oxidação a -550 mV_{SCE} , que, ao ser convertido para o eletrodo de referência de Ag/AgCl, passa a $-505\text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Comparando com o valor obtido no voltamograma apresentado na Figura 4.4, pode-se afirmar que a reação de oxidação realmente corresponde à oxidação do $H_2PO_2^-$ a $H_2PO_3^-$.

Em seguida, foi obtido e analisado o voltamograma de soluções de 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 com 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 . Como comparação, foi incluído também o voltamograma de uma solução contendo apenas $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 . Os resultados são mostrados na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , na ausência e com adições de 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em água DI. São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.

O pico I é similar ao observado no voltamograma da solução contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 , conforme indicado na Figura 4.3.

Observa-se picos catódicos (pico II) em $-956\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, $-959\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-975\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, indicados pela seta ($\uparrow$) e o início do processo de redução ocorrendo em $-705\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, $-630\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-650\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, respectivamente, para as soluções contendo 10 g L^{-1} , 1 g L^{-1} e na ausência de NaH_2PO_2 . Bolhas se formaram durante o final da varredura catódica de todas as soluções, porém nas soluções contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 foi verificada maior quantidade das mesmas. Essas bolhas são provavelmente relativas à reação de redução de H^+ a H_2 ou formação de H_2S (sugerido a partir da simulação do equilíbrio químico).

A adição de NaH_2PO_2 no banho de $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 permitiu que o banho alcançasse densidades de corrente mais negativas com o aumento da concentração de NaH_2PO_2 , sendo que as densidades de corrente do pico II foram de $-1,81\text{ mA cm}^{-2}$, $-1,17\text{ mA cm}^{-2}$ e $-1,02\text{ mA cm}^{-2}$, para as soluções contendo 10 g L^{-1} , 1 g L^{-1} e na ausência de NaH_2PO_2 , respectivamente.

As densidades de corrente mais negativas com o aumento da concentração de NaH_2PO_2 indicam que o NaH_2PO_2 favorece a ocorrência das reações de redução do Au^+ nesse banho. Em comparação com o voltamograma contendo apenas NaH_2PO_2 (Figura 4.4), a contribuição do NaH_2PO_2 na densidade de corrente seria de, no máximo, $0,30\text{ mA cm}^{-2}$ e o aumento da densidade de corrente verificada é de $0,79\text{ mA cm}^{-2}$, sugerindo que a adição de NaH_2PO_2 favoreceu, possivelmente, a redução de outras espécies em solução. Foi verificado, visualmente, que houve aumento na formação de bolhas durante o processo de redução da solução contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , em relação à solução contendo apenas 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , o que sugere uma possível redução das espécies de enxofre em H_2S .

4.2.1.3 Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com hipofosfito de sódio

Utilizando os banhos contendo $KAuCl_4$, Na_2SO_3 e NaH_2PO_2 , previamente estudados, foram feitas eletrodeposições sobre o eletrodo de trabalho de Au em potenciais fixos de $-700\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-900\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, respectivamente, próximo do início do processo de redução e próximo do pico II, apresentados nos voltamogramas da Figura 4.5.

Na Figura 4.6 são apresentadas as imagens obtidas com a utilização de SEM dos depósitos obtidos. A partir de imagens SEM do perfil dos depósitos (não mostradas) foi feita a medida da espessura do depósito, evitando as estruturas da superfície, sendo o resultado

indicado na Tabela 11. Nas imagens de topografia, é possível observar que os grãos são finos no depósito obtido a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que se verifica a formação de estruturas salientes no depósito obtido a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

A formação de estruturas do tipo fractal ocorre tipicamente em soluções em que a razão entre a densidade de corrente e a concentração de íons em solução apresentam valor alto, para banhos com baixo valor de inibição²⁴. As estruturas formadas, em formato dendrítico (fractais), correspondem ao esperado para banhos de deposição de Au, uma vez que apresentam corrente de troca e inibição médias. A formação de estruturas dendríticas ocorre no limite da densidade de corrente suportada pelo banho [112, 113].

Observa-se, ainda nas imagens de SEM, que em baixo potencial e, conseqüentemente, baixa densidade de corrente, não se verifica a formação de estruturas. O depósito apresenta-se apenas rugoso.

Na Figura 4.7 são exibidos os espectros obtidos por RBS. A partir deles, foi identificada a composição dos depósitos, a concentração planar dos elementos que o compõe e a rugosidade FWHM (largura a meia-altura do pico de máxima intensidade [180]). Na Tabela 11, estão organizadas todas as informações relativas a esses depósitos.

De acordo com os dados da Tabela 11, o valor de rugosidade FWHM entre os depósitos é praticamente o mesmo, apesar das diferenças nas concentrações planares. A taxa de deposição dos filmes variou conforme o potencial aplicado e, também, de acordo com a composição do banho de deposição. O banho contendo 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 apresentou taxa de deposição de $0,372 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $0,480 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que o banho contendo 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 apresentou taxa de deposição de $0,066 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $1,08 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A densidade calculada para os depósitos a partir do banho contendo NaH_2PO_2 é de aproximadamente $15,03 \text{ g cm}^{-3}$, que é próximo ao valor reportado na literatura para a densidade do ouro ($19,31 \text{ g cm}^{-3}$) [162].

Segundo as simulações dos espectros RBS, foi verificado que as superfícies dos depósitos obtidos a partir dos banhos contendo KAuCl_4 , Na_2SO_3 e NaH_2PO_2 são compostas por Au e por impurezas. Para confirmar a composição das impurezas do depósito, essa amostra foi submetida à análise por EDS. O resultado obtido é mostrado na Figura 4.8.

²⁴ O valor de inibição está relacionado à presença de íons no catodo, diferentes dos que serão depositados.

1 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 ; -700 mV_{Ag/AgCl}

1 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 ; -900 mV_{Ag/AgCl}

10 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 ; -700 mV_{Ag/AgCl}

10 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 ; -900 mV_{Ag/AgCl}

Figura 4.6 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 1 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 ou 10 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 a -700 mV_{Ag/AgCl} ou -900 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Tabela 11 – Parâmetros característicos, extraídos com o uso das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de Au, para diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de NaH_2PO_2

NaH_2PO_2 (g L ⁻¹)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})	Densidade de corrente ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Concentração planar (10^{15} at cm ⁻²)	Rugosidade FWHM (10^{15} at cm ⁻²)	Espessura (nm)
1	-700	-129,4	850	100	185
1	-900	-846,3	3150	1700	240
10	-700	-147,7	320	100	34
10	-900	-1162	3800	1500	541

Figura 4.7 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1 g L⁻¹ de NaH₂PO₂ ou 10 g L⁻¹ de NaH₂PO₂, em potencial de -700 mV_{Ag/AgCl} e -900 mV_{Ag/AgCl}. Eletrodeposições realizadas durante 30 min.

Figura 4.8 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em -900 mV_{Ag/AgCl}, a partir de banho contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1 g L⁻¹ de NaH₂PO₂.

Pela análise do EDS é possível verificar que houve a incorporação de enxofre (S) no depósito, proveniente do complexante dos íons de Au (Na_2SO_3). Além disso, no espectro medido, estão presentes outros elementos. O cloro (Cl) identificado pode ser proveniente do sal de Au ($KAuCl_4$); o carbono (C) identificado, de contaminações do detector do microscópio ou da manipulação da amostra. O nitrogênio (N) identificado provém, possivelmente, da adsorção do gás da atmosfera na superfície do depósito.

A incorporação de enxofre no depósito de Au eletrodepositado deve estar relacionada à reação de redução, ao mesmo tempo, dos íons de Au e dos compostos de enxofre presentes em solução. Como indicado no voltamograma da Figura 4.5, há um processo de redução que forma um pico de corrente nas proximidades dos potenciais utilizados nas eletrodeposições. Sendo assim, parte da corrente empregada para a deposição do filme de Au está sendo empregada para a reação de redução de SO_4^{2-} a S^{2-} , que acaba sendo incorporado ao depósito de ouro, conforme previsto na simulação das espécies em solução.

4.2.2 Metanal

O segundo tópico do estudo de banhos para a eletrodeposição de Au foi o emprego do metanal (HCHO), também conhecido como formaldeído, como aditivo. O metanal requer maior cuidado em sua manipulação devido à sua toxicidade, inflamabilidade e potencial carcinogênico, sendo tolerado quando manipulado em baixas concentrações (até 1,6 ppm em 48 horas – NR15 portaria 3214). Sua aplicação em banhos eletroquímicos é focada como agente redutor de íons metálicos em banhos de deposição química.

4.2.2.1 Testes de tempo de estabilidade dos banhos

O teste de estabilidade do banho eletroquímico consistiu na preparação de soluções contendo HCHO e armazenamento em um *ependorf* de polipropileno. O *ependorf* foi mantido em temperatura ambiente, e seu conteúdo foi monitorado até que alguma mudança no aspecto do banho ou o surgimento de precipitado fosse percebido. Na Tabela 12, estão listados todas as soluções preparadas, incluindo o aspecto da solução observado inicialmente, o pH inicial da solução, a estabilidade de cada uma delas em dias e o aspecto do precipitado, quando formado.

A escolha das concentrações de HCHO utilizadas foram valores típicos baseados em artigos de revisão [105, 106]. O HCHO é encontrado comercialmente na forma diluída com

concentração de 37 %. Nas soluções estudadas, foram empregados $1,1 \text{ mg L}^{-1}$, 11 mg L^{-1} e 110 mg L^{-1} , que equivalem a 1 mL L^{-1} , 10 mL L^{-1} e 100 mL L^{-1} (densidade de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$).

A adição de HCHO à solução contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 apresenta tempo de estabilidade variável conforme a concentração de HCHO. O menor tempo de estabilidade (4 dias) foi atingido com a máxima concentração de HCHO utilizada (110 mg L^{-1}). O melhor tempo de estabilidade (acima de 800 dias) foi atingido com a concentração intermediária de HCHO (11 mg L^{-1}). A menor concentração de HCHO utilizada ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) permitiu aumentar a estabilidade em relação ao banho contendo apenas KAuCl_4 e Na_2SO_3 , que passou de 300 dias para 400 dias.

Tabela 12 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com HCHO.

Reagentes (g L^{-1})					Aspecto da solução	pH	Tempo de estabilidade (dias)	Aspecto do precipitado
KAuCl_4	SnCl_2	Na_2SO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	HCHO				
5	-	-	-	-	amarela	3,1	>900	-
5	-	60	-	-	incolor	8,3	300	dourado
5	-	60	-	0,0011	incolor	9,5	400	dourado
5	-	60	-	0,011	incolor	12,1	>800	-
5	-	60	-	0,11	incolor	13	4	dourado
5	5	60	100	0,0011	incolor	3,9	1	dourado
5	5	60	100	0,011	incolor	3,9	1	dourado

O valor do pH variou de acordo com a concentração de HCHO adicionado ao banho, aumentando gradualmente de 9,5, na adição de $1,1 \text{ g L}^{-1}$ de HCHO, até 13, na adição de 110 mg L^{-1} de HCHO.

Os maiores valores de estabilidade de solução alcançados para o banho contendo HCHO em concentrações de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} ocorrem em função do aumento do grau de complexação das espécies Au(I) com aumento da concentração de HCHO, conforme sugere a eq.(35). Porém, o excesso de HCHO, pode desestabilizar o banho provavelmente devido á oxidação do HCHO, indicada na eq.(77).

O precipitado formado nos banhos de KAuCl_4 e Na_2SO_3 com adição de HCHO apresenta o mesmo aspecto do precipitado do banho sem a adição de HCHO.

Também foram preparadas soluções contendo $SnCl_2$ e citrato de amônio, além de $KAuCl_4$, Na_2SO_3 e $HCHO$, a fim de avaliar a estabilidade de um banho para deposição da liga Au_xSn_y . A estabilidade desse banho é de apenas um dia. O pH, mantido pela alta concentração de citrato de amônio, tornou-se ácido. Considerando os dados obtidos nos testes de estabilidade apresentados, a presença do $SnCl_2$ e do citrato de amônio diminui consideravelmente a estabilidade do banho.

4.2.2.2 Análise eletroquímica dos banhos de deposição de Au

Uma vez que os banhos contendo 110 mg L^{-1} de $HCHO$ são instáveis, conforme mostrado nos testes de estabilidade, os estudos de voltametria limitaram-se às concentrações de $HCHO$ de $1,1\text{ mg L}^{-1}$ e $11,0\text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 4.9, são apresentadas voltametrias cíclicas para verificar o comportamento do $HCHO$ em eletrólito KCl ($pH = 7$). Nesses voltamogramas nenhuma das duas concentrações de $HCHO$ apresenta a formação de picos catódicos ou anódicos. Para a concentração de 11 mg L^{-1} , observa-se que a reação de redução de íons H^+ é bem mais intensa que para a concentração de $1,1\text{ mg L}^{-1}$.

Conforme descrito por Kortenaar *et al.* [181-183], o mecanismo de oxidação do $HCHO$ envolve primeiramente a formação de um gem-diol²⁵, quando adicionado à água. O processo de oxidação envolve um processo prévio de difusão, fisissorção e quimissorção, para então ser oxidado e evoluir para $HCOO^-$. Devido a um efeito de escala, promovido pela reação de redução dos íons H^+ em grande quantidade, é difícil visualizar o pico de oxidação, associado ao $HCHO$ [181] Figura 4.9.

Em seguida, foi obtido e analisado o voltamograma de soluções de 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 com $1,1\text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} de $HCHO$. Como comparação, foi incluído também o voltamograma de uma solução contendo apenas $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 . Os resultados são mostrados na Figura 4.10.

Na figura é possível observar picos catódicos em $-1016\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, $-962\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-975\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, indicados pela seta ($\uparrow$) e o início do processo de redução ocorrendo em $-733\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, $-542\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-550\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, para as soluções contendo 11 mg L^{-1} , $1,1\text{ mg L}^{-1}$ e na ausência de $HCHO$, respectivamente. Esses picos catódicos ao redor de $-1000\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ já haviam sido observados para o hipofosfito e estão associados à redução dos íons de Au.

²⁵ Gem-diol é uma abreviação de gemina-diol, que é um composto orgânico formado por dois grupos funcionais hidroxilas ($-OH$), ligados ao mesmo átomo de carbono [18].

Bolhas foram formadas durante o final da varredura catódica de todas as soluções, porém nas soluções contendo 11 mg L^{-1} de HCHO verificou-se que se formaram em maior quantidade. As bolhas são, provavelmente, relativas à reação de redução de H^+ a H_2 e também, em menor quantidade, à formação de H_2S (conforme resultados da simulação apresentados no APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaq Pro*).

Figura 4.9 – Voltamogramas cíclicos de soluções contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO em 37 g L^{-1} de KCl. São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.

Uma leve protuberância, semelhante a um pico, pode ser verificada no sinal da varredura catódica no banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO em torno de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$; da mesma forma também foi verificado no banho contendo apenas KAuCl_4 e Na_2SO_3 . No voltamograma do banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO, esse efeito parece menos intenso. Esse pico parece indicar a reação de redução dos íons SO_3^{2-} presentes na solução, da mesma forma como verificado em banhos contendo NaH_2PO_2 , atribuído à reação de redução de íons SO_4^{2-} a S^{2-} em eletrodos de Au [177].

A adição de HCHO no banho de KAuCl_4 e Na_2SO_3 , em oposição ao verificado nos banhos de NaH_2PO_2 , diminuiu os valores de densidades de corrente máximos alcançados durante a voltametria com o aumento da concentração de HCHO, sendo que as densidades de corrente do pico catódico alcançadas foram de -351 μA cm^{-2} , -650 μA cm^{-2} e -1020 μA cm^{-2} , para as soluções contendo 11 mg L^{-1} , $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e na ausência de HCHO, respectivamente.

Figura 4.10 – Voltamogramas cíclicos de soluções contendo $5 \text{ g L}^{-1} \text{ KAuCl}_4$ e $60 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, na ausência e com adições de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO. São exibidos os primeiros ciclos de cada medida.

As densidades de corrente menos negativas com o aumento da concentração de HCHO indicam que o HCHO inibe a ocorrência das reações de redução dos íons de Au. Isso sugere que há alguma coordenação entre o HCHO e os complexos de Au(I) existentes em solução. Esse fato é corroborado pela maior estabilidade do banho, como mostrado anteriormente. A diminuição da densidade de corrente, por outro lado, permite melhor controle do processo de deposição do Au metálico, uma vez que a deposição ocorre de maneira mais lenta.

4.2.2.3 Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com metanal

Utilizando os banhos contendo KAuCl_4 , Na_2SO_3 e HCHO , previamente estudados, foram feitas eletrodeposições sobre o eletrodo de trabalho de Au, em potenciais fixos. Assim como no caso do hipofosfito, foram escolhidos potenciais fixos de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, respectivamente, próximo do potencial de início do processo de redução e, também, mais afastado, apresentados nos voltamogramas da Figura 4.10.

Na Figura 4.11 são apresentadas as imagens, obtidas por SEM, dos depósitos obtidos nos potenciais de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, aplicados por 30 min para banhos contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} HCHO .

Pela análise de imagens SEM do perfil dos depósitos (não mostradas) foi feita a medida da espessura do depósito, evitando as estruturas da superfície, estando o resultado indicado na Tabela 13. Nas imagens da Figura 4.11 é possível observar que os grãos e as formações são finos, no depósito obtido em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que se verifica a formação de estruturas de grãos maiores no depósito obtido a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Grãos micrométricos formaram-se apenas na amostra eletrodepositada em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir do banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , diferenciando-se dos observados nas amostras a partir dos banhos contendo NaH_2PO_2 , por terem formato de grãos soltos sobrepostos. No caso do banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , o potencial de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ estava mais distante do potencial de início do processo de redução, resultando em uma estrutura não granular com nervuras em uma escala submicrométrica. A granulometria fina foi observada no depósito do banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO , situação em que o potencial de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ estava mais próximo do potencial de início do processo de redução.

Na Figura 4.12 são exibidos os espectros obtidos por RBS. A partir desses espectros, foi identificada a composição dos depósitos, a concentração planar dos elementos que o compõe e a rugosidade FWHM. Na Tabela 13, estão organizadas todas as informações relativas a esses depósitos.

Como mostrado na Tabela 13, o valor de rugosidade FWHM [180] da amostra eletrodepositada em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir do banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , não pode ser determinado devido à sua alta espessura, acima do limite que a técnica de RBS permite determinar. O depósito obtido em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir do banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO , não apresentou rugosidade suficiente para ser percebida no espectro de RBS, de acordo com o mesmo procedimento apresentado na referência [180]. A taxa de deposição dos filmes variou conforme o potencial aplicado e, também, de acordo com a composição do banho

de deposição. O banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO apresentou taxa de deposição de $0,402 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $3,41 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que o banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO apresentou taxa de deposição de $0,102 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $0,894 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A densidade calculada para os depósitos também apresentou valores distintos, variando de $19,44 \text{ g cm}^{-3}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ a $17,01 \text{ g cm}^{-3}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, sendo o primeiro próximo ao valor reportado na literatura para a densidade do ouro ($19,31 \text{ g cm}^{-3}$) [162].

De acordo com os valores de densidade dos depósitos, é possível perceber que dentre os depósitos obtidos em um mesmo potencial, o valor da densidade é bastante próximo, indicando que não houve grande variação na deposição de material, nos banhos com diferentes concentrações de HCHO.

$1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO; $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

$1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO; $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

11 mg L^{-1} de HCHO; $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

11 mg L^{-1} de HCHO; $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

Figura 4.11 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO ou 11 mg L^{-1} de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ou $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Tabela 13 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização de técnicas SEM e RBS, dos depósitos obtidos em diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de HCHO.

HCHO (mg L ⁻¹)	Potencial (mV _{Ag/AgCl})	Densidade de corrente (μA cm ⁻²)	Concentração planar (10 ¹⁵ at cm ⁻²)	Rugosidade FWHM (10 ¹⁵ at cm ⁻²)	Espessura (nm)
1,1	-700	-99,68	690	200	200
1,1	-900	-995,0	8800	-	1706
11	-700	-53,76	150	0	52
11	-900	-322,6	2320	330	446

Figura 4.12 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1,1 mg L⁻¹ de HCHO ou 11 mg L⁻¹ de HCHO, em potencial de -700 mV_{Ag/AgCl} e -900 mV_{Ag/AgCl}. Eletrodeposições realizadas durante 30 min.

A partir dos resultados do EDS, complementados pelos obtidos por RBS, foi possível verificar que, no depósito, ocorreu incorporação de enxofre (S) na superfície dos depósitos efetuados em -900 mV_{Ag/AgCl}, proveniente do complexante dos íons de Au (Na₂SO₃). Além disso, no espectro medido, estão presentes outros elementos. O cloro (Cl) identificado pode ser proveniente do sal de Au (KAuCl₄). O carbono (C) identificado, de contaminações do detector do microscópio ou da manipulação da amostra. O nitrogênio (N) identificado provém, possivelmente, da adsorção do gás da atmosfera na superfície do depósito.

Figura 4.13 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em $-900\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1\text{ mg L}^{-1}$ de $HCHO$.

A incorporação de enxofre no depósito de Au parece estar relacionada à reação de redução e, ao mesmo tempo, dos íons de Au e dos compostos de enxofre presentes em solução. Como indicado no voltamograma da Figura 4.10, o processo de redução não forma pico de corrente, mas ocorre nas proximidades dos potenciais utilizados nas eletrodeposições. Sendo assim, parte da corrente empregada para a formação do depósito de Au está sendo usada para a reação de redução das espécies SO_4^{2-} , gerando também S^{2-} , já que o potencial de $-900\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ é mais negativo do que o potencial de $-850\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ (pico de redução de SO_4^{2-} a S^{2-} , como mostrado no item 4.2.1.2). O S^{2-} formado passa a ser, então, incorporado ao depósito de Au.

4.2.3 Tiosulfato de sódio

Nos textos já publicados sobre banhos para eletrodeposição de Au e, também, sobre a corrosão de Au, citados ao longo deste trabalho, encontram-se vários autores que investigaram banhos contendo íons $S_2O_3^{2-}$. A principal função dos íons $S_2O_3^{2-}$, nesses banhos, é formar compostos coordenados com os íons $Au(I)$. O emprego dos íons $S_2O_3^{2-}$ visa ampliar a estabilidade dos banhos de eletrodeposição de Au, para permitir a eletrodeposição da liga Au_xSn_y , como mostrado no item 2.2 [31-38]

4.2.3.1 Testes de tempo de estabilidade dos banhos

Na preparação das soluções contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a ordem de mistura dos reagentes foi testada, verificando-se que existem algumas diferenças no resultado obtido. As misturas foram preparadas da seguinte maneira: (i) adicionando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à solução de KAuCl_4 e em seguida o Na_2SO_3 ; (ii) adicionando o Na_2SO_3 à solução de KAuCl_4 , seguido do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; (iii) adicionando à solução de KAuCl_4 uma solução com a mistura de Na_2SO_3 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dentre essas misturas, a que não resultou em precipitado imediatamente após o preparo foi a solução em que o Na_2SO_3 foi adicionado à solução de KAuCl_4 antes que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [opção (ii)]. Nos casos em que ocorre formação de precipitado, a adição prévia ou concomitante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pode resultar em desequilíbrio da espécie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de acordo com a reação da eq.(3), descrita no item 2.2, em que o equilíbrio é deslocado para a direita, privilegiando a formação das espécies SO_3^{2-} e precipitados de enxofre ($\text{S}_{(s)}$).

A solução contendo íons de Sn, composta por citrato de amônio e SnCl_2 , deve ser preparada adicionando citrato de amônio à água DI. Após completa dissolução, promovida por agitação, deve-se adicionar o SnCl_2 , que é rapidamente dissolvido [75]. Dessa forma, evita-se a formação de hidróxidos de Sn e a oxidação do Sn(II) a Sn(IV).

Para preparar o banho de eletrodeposição de Au_xSn_y , adiciona-se o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à solução de KAuCl_4 e Na_2SO_3 , dissolvendo-o sob agitação. Em seguida, é adicionada a solução contendo SnCl_2 e citrato de amônio, completando a preparação [75].

O teste de estabilidade do banho eletroquímico consiste na preparação de banhos de ouro (KAuCl_4 e Na_2SO_3) contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e seu armazenamento em um *ependorf* de polipropileno. O *ependorf* foi mantido em temperatura ambiente, sendo seu conteúdo monitorado até que alguma mudança no aspecto do banho ou o surgimento de precipitado fosse percebido. Na Tabela 14, estão listadas todas as soluções preparadas, incluindo o aspecto observado inicialmente da solução, o pH inicial da solução, a estabilidade de cada uma delas (em dias) e o aspecto do precipitado, quando formado. A escolha das concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizadas baseou-se em concentrações típicas apresentadas em artigos de revisão [13, 184].

A adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à solução contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 apresenta tempo de estabilidade acima de 700 dias, independente da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adicionada. Portanto, a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em todas as concentrações testadas, permitiu aumentar a estabilidade em relação ao banho contendo apenas KAuCl_4 e Na_2SO_3 .

Tabela 14 – Soluções utilizadas na avaliação da estabilidade do banho eletroquímico com $Na_2S_2O_3$.

Reagentes (g L ⁻¹)					Aspecto da Solução	pH	Tempo de estabilidade (dias)	Aspecto do precipitado
$KAuCl_4$	$SnCl_2$	Na_2SO_3	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$Na_2S_2O_3$				
5	-	-	-	-	amarela	3,1	>900	-
5	-	60	-	-	incolor	8,3	300	dourado
-	5	-	200	-	incolor	3,9	>700	-
5	-	60	-	3	incolor	8,0	>700	-
5	-	60	-	6	incolor	8,1	>700	-
5	-	60	-	12	incolor	7,8	>700	-
5	5	60	100	3	incolor	4,3	1	dourado
5	5	60	100	6	incolor	4,2	1	dourado
5	5	60	100	12	incolor	4,2	>350	-
5	5	60	100	24	incolor	4,2	>350	-

O valor do pH do banho contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 mudou ligeiramente após a adição de $Na_2S_2O_3$, passando de 8,3 para aproximadamente 8,0, sendo que esse valor manteve-se aproximadamente constante, independente da concentração de $Na_2S_2O_3$.

Também foram preparadas soluções contendo $KAuCl_4$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$ e citrato de amônio, para avaliar a estabilidade de um banho para deposição da liga Au_xSn_y . A estabilidade do banho mostrou-se diferente de acordo com a concentração de $Na_2S_2O_3$. A adição de baixas concentrações de $Na_2S_2O_3$ (3 g L⁻¹ e 6 g L⁻¹) não foi suficiente para manter a estabilidade dos banhos contendo $SnCl_2$ e citrato de amônio, apresentando estabilidade de apenas um dia. O precipitado formado resultou no mesmo aspecto do banho contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 . Por outro lado, a adição de maior quantidade de $Na_2S_2O_3$ (12 g L⁻¹ e 24 g L⁻¹) permitiu manter a solução estável por, pelo menos, 350 dias.

Os banhos de eletrodeposição degradam-se ao longo do tempo devido à labilidade das reações entre espécies complexadas [185]. A adição de agentes redutores aos banhos interfere no equilíbrio dos íons metálicos com seus complexos. A tendência do NaH_2PO_2 e do HCHO de se oxidarem e liberarem elétrons em solução quando em concentrações mais altas (20 g L⁻¹ NaH_2PO_2 e 110 mg L⁻¹ HCHO) favorece a reação de redução de íons de Au ao longo do tempo, enquanto que a coordenação dos íons de Au pelos ligantes SO_3^{2-} e $S_2O_3^{2-}$ permitiu retardar a formação de precipitados.

4.2.3.2 Análise eletroquímica dos banhos para deposição de Au

O $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é um ânion metaestável que facilmente se decompõe em soluções aquosas, formando enxofre elementar (S) e íons SO_3^{2-} [40]. Os fatores que influenciam a estabilidade dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ são o pH, a concentração da solução, a presença de certos metais (Cu, Fe), a presença de bactérias que metabolizam enxofre e a exposição à luz ultravioleta [40]. Soluções diluídas contendo íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($<0,01 \text{ mol L}^{-1}$) se decompõem mais rapidamente que soluções concentradas ($>0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que aquelas preparadas em água deionizada são bastante estáveis se armazenadas em recipientes herméticos [40].

Em soluções alcalinas ou próximas da neutralidade contendo íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ocorre a formação do complexo de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ com íons Au(I) , a partir de Au metálico, de forma lenta, na presença de um meio oxidante. A dissolução do Au pode ser descrita como indicado na eq.(78) [40]:

Dois complexos de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ podem se formar: $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ e $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, sendo o último o complexo mais estável. Os íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tendem a se decompor em soluções de pH baixo, de forma que banhos alcalinos são mais empregados. Uma vez formado o complexo, a solução contendo íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é bastante estável [39, 40].

Na Figura 4.14, são apresentadas voltametrias cíclicas para verificar o comportamento do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em eletrólito KCl (pH = 4,7). Nesses voltamogramas, nenhuma das concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresenta a formação de picos catódicos ou anódicos, uma vez que a oxidação dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ocorre apenas em potenciais acima de +440 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ [186, 187]. Para a concentração de 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, observou-se a formação de poucas bolhas, enquanto que nas concentrações de 3 g L^{-1} ou 6 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ não foi observada formação de bolhas.

Estudos eletroquímicos de impedância [188] mostraram que o Au pode ser passivado em soluções contendo íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Verificou-se que pode ocorrer a formação de um filme de enxofre na superfície do eletrodo de Au, o que impede a oxidação dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. No entanto, essa passivação do eletrodo pode ser prevenida pela presença de amônia no banho, pelo ajuste da condição de potencial e pH, e pela presença de O_2 dissolvido em solução [40, 188].

Figura 4.14 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ em 37 g L⁻¹ de KCl. São exibidos os primeiros ciclos, com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

Para investigar o comportamento do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em uma solução contendo KAuCl_4 e Na_2SO_3 , foram preparadas soluções contendo 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 e 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 . Os voltamogramas obtidos com eletrodo de trabalho de Au são mostrados na Figura 4.15, na qual é possível observar picos catódicos em -1167 mV_{Ag/AgCl}, -1131 mV_{Ag/AgCl}, -1079 mV_{Ag/AgCl} e -975 mV_{Ag/AgCl}, indicados pela seta (↑), o início do processo de redução ocorrendo em -569 mV_{Ag/AgCl}, -611 mV_{Ag/AgCl}, -629 mV_{Ag/AgCl} e -650 mV_{Ag/AgCl}, para as soluções contendo 12 g L⁻¹, 6 g L⁻¹, 3 g L⁻¹ e na ausência de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, respectivamente. Bolhas foram formadas durante o final da varredura catódica de todas as soluções e, ao final das medidas, foi percebido odor característico de H_2S . As bolhas são, provavelmente, relativas apenas à reação de redução de H^+ a H_2 , mas também devido à formação do H_2S (conforme indicado pela simulação do equilíbrio químico, no Apêndice E).

O pico catódico atribuído à reação de redução dos íons de enxofre provenientes da espécie SO_4^{2-} podem ser observados na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ em 5 g L⁻¹ de KAuCl₄ e 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃. Velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

Em relação aos voltamogramas obtidos sem a adição de KAuCl_4 e Na_2SO_3 , o ganho em densidade de corrente não foi muito pronunciado e os picos catódicos apresentaram valores de $-2,40 \text{ mA cm}^{-2}$, $-1,90 \text{ mA cm}^{-2}$, $-1,35 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-1,02 \text{ mA cm}^{-2}$, para as soluções contendo 12 g L^{-1} , 6 g L^{-1} , 3 g L^{-1} e na ausência de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, respectivamente. O aumento na concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ provocou o deslocamento do potencial de pico no sentido catódico, indicando que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ favorece a complexação das espécies de Au(I) [116], não apenas pelo patamar de corrente, mas também pela modificação da superfície (potenciais diferentes), possivelmente, pela passivação da superfície da mesma.

4.2.3.3 *Análise dos depósitos de Au obtidos a partir dos banhos com tiosulfato de sódio*

Utilizando os banhos contendo KAuCl_4 , Na_2SO_3 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, previamente estudados, foram feitas eletrodeposições sobre o eletrodo de trabalho de Au. Como nos casos de hipofosfito e metanal, foram utilizados dois potenciais distintos: de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, potenciais próximos e mais afastados do início do processo de redução, respectivamente, como apresentado nos voltamogramas da Figura 4.15.

Na Figura 4.16 são apresentadas as imagens obtidas por SEM dos depósitos obtidos. Utilizando imagens SEM do perfil dos depósitos (não mostradas), foi feita a medida da espessura do depósito, evitando as estruturas da superfície, estando o resultado indicado na Tabela 15. Nas imagens de topografia é possível observar grãos bem delineados nos depósitos obtidos a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que ocorre a formação de estruturas salientes no depósito obtido a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Os grãos obtidos no depósito feito em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ diferenciam-se em relação à coesão entre eles, uma vez que o depósito obtido a partir da solução contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresenta grãos encaixados e o depósito obtido a partir da solução contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresenta algumas regiões em que os grãos estão espaçados entre si.

A densidade de corrente alcançada durante as deposições feitas em potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ foi bem mais alta que as densidades de corrente da deposição a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, conforme apresentado na Tabela 15 e, por isso, ocorre a formação de estruturas fractais sobre a superfície dos depósitos.

Na Figura 4.17, são exibidos os espectros obtidos por RBS. A partir desses espectros foi identificada a composição dos depósitos, a concentração planar dos elementos que o compõe e a rugosidade FWHM [180]. Na Tabela 15, estão organizadas todas as informações relativas a esses depósitos.

De acordo com os dados da Tabela 15, o valor de rugosidade FWHM nos depósitos obtidos a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ é praticamente o mesmo, apesar das diferenças nas concentrações planares. As rugosidades FWHM dos depósitos obtidos a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ não puderam ser definidas devido ao alto valor de espessura que impediu a extração a partir de seus espectros. O depósito relativo ao banho contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, feito a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, não apresentou formação de filme sobre a superfície do eletrodo, tendo se formado somente as estruturas fractais, durante o processo de deposição. A taxa de deposição dos filmes variou conforme o potencial aplicado e, também, de acordo com a composição do banho de deposição.

3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$

Figura 4.16 – Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ou $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 minutos.

O banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresentou taxa de deposição de $0,798 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $1,48 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que o banho contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresentou taxa de deposição de $1,67 \mu\text{m h}^{-1}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A taxa de deposição em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ não pode ser definida devido à ausência de formação de filme compacto e contínuo (observou-se somente a presença de estruturas fractais). A densidade calculada para os depósitos apresentou valor de $19,1 \text{ g cm}^{-3}$, que é próximo ao valor reportado na literatura para a densidade do ouro ($19,31 \text{ g cm}^{-3}$) [162].

Tabela 15 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de Au, para diversos potenciais de eletrodeposição e concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (g L^{-1})	Potencial ($\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$)	Densidade de corrente ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Concentração planar ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	Rugosidade FWHM ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	Espessura (nm)
3	-700	-455,9	2700	550	400
3	-900	-1723	>5800	-	738
12	-700	-500,9	4900	500	838
12	-900	-2528	>8200	-	Filme descontínuo

Figura 4.17 – Espectros RBS do eletrodo de trabalho após eletrodeposição durante 30 min em banho contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e diversas concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Segundo as simulações dos espectros RBS, verificou-se que a superfície dos depósitos feitos em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, para ambas as concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, não é composta apenas por Au, apresentando impurezas. Isso foi verificado devido à diferença de altura do início do sinal relativo ao Au, em que a presença de impureza diminui o sinal relativo ao filme de Au. No

depósito obtido a partir do banho contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, as impurezas estão presentes ao longo de todo o depósito. Para confirmar a presença de impurezas dentro do depósito, essa amostra foi submetida à análise por EDS. O resultado obtido é mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Espectro de raios X, obtido por EDS acoplado ao SEM, do depósito formado em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Por EDS foi possível verificar que houve incorporação de enxofre (S) no depósito, proveniente principalmente do complexante dos íons de Au (Na_2SO_3), como ocorreu nos demais banhos estudados e como previsto nos voltamogramas, analisando o pico de redução em torno de $800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Além disso, estão presentes outros elementos no espectro medido. O cloro (Cl) identificado pode ser proveniente do sal de Au (KAuCl_4), por incorporação direta [189]. O carbono (C) identificado pode ser proveniente de contaminações do detector do microscópio. O nitrogênio (N) identificado, em pequena quantidade, provém, possivelmente, da saturação do banho de eletrodeposição com gás N_2 ou da adsorção do gás da atmosfera na superfície do depósito.

A incorporação de enxofre no depósito de Au parece estar relacionada à reação de redução e, ao mesmo tempo, com os íons de Au, dos compostos de enxofre presentes em solução, e independe da presença ou concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ no banho. Sendo assim, parte da corrente empregada para a deposição do filme de Au está sendo usada para reação de redução das espécies de enxofre, que acaba sendo incorporado ao filme de Au depositado. É interessante notar, também, que o aumento da concentração de enxofre na solução, pela

adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, além do usual Na_2SO_3 , foi notada apenas para o potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e não para $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. O potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ é mais negativo do que aquele do pico de redução, em torno de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e, portanto, além de reduzir os íons de Au, reduz também as espécies de SO_4^{2-} a S^{2-} , o que é corroborado pelo cálculo do potencial de redução efetuado no item 4.2.1.2, relativo ao pico I da Figura 4.3.

Os espectros de RBS e resultados de EDS dos depósitos de Au indicam a presença de enxofre nos depósitos, independente do aditivo do banho (NaH_2PO_2 , HCHO ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), em deposições realizadas em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, pois em todos esses casos, ocorreu a presença de pico de redução associado às espécies de SO_3^{2-} em torno do potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Nos espectros de RBS, indicados na Figura 4.19, apenas as camadas superficiais da simulação apresentam diminuição no número de contagens e, ao longo do depósito, o número de contagens iguala-se ao valor relativo a um depósito de Au sem enxofre. Isto indica que o enxofre identificado nos depósitos está localizado na sua superfície e não distribuído ao longo de todo o depósito formado.

Figura 4.19 – Detalhe dos espectros RBS do eletrodo de trabalho, após eletrodeposição durante 30 min, em banho contendo $5 \text{ g L}^{-1} \text{KAuCl}_4$, $60 \text{ g L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Notou-se, também, que depósitos com superfícies regulares (como o depósito obtido em solução contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ - Figura 4.16), sem a formação das estruturas, não apresentam quantidade de enxofre detectável. Quanto maior a quantidade de

saliências (fractalidade) maior foi a incorporação do enxofre na superfície do depósito (depósito obtido em solução contendo 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ - Figura 4.16).

Na análise das imagens de SEM, foi possível verificar que a área superficial efetiva promovida pelas estruturas é bastante alta. Segundo o trabalho de Pedraza [186], a adsorção do enxofre na superfície do depósito ocorre quando o eletrodo é imerso em solução que contenha as espécies de enxofre. A incorporação de enxofre nos depósitos parece ser independente da concentração total de enxofre no banho, pois em banhos contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ produzem-se depósitos com e sem quantidades significativas de enxofre.

4.3 Análise da morfologia superficial e do escalamento dinâmico da rugosidade

O estudo do escalamento dinâmico da rugosidade e da dimensão fractal de uma superfície eletrodepositada nos permite avaliar, além das características da superfície, as consequências do uso de aditivos em banhos de eletrodeposição. Essa análise quantifica as tendências observadas nas análises por voltametria cíclica e nas análises de RBS dos filmes eletrodepositados.

4.3.1 Análise da dimensão fractal e do expoente de Hurst nos depósitos de Au

Como já mencionado no capítulo 2.9.2, os valores de dimensão fractal (d_f) e do expoente de Hurst (H) permitem avaliar o nível de complexidade de uma superfície, indicando a existência de padrões determinados como função do comprimento de escala. Por análise fractal, é possível obter informações sobre a rugosidade da superfície e, com o expoente de Hurst, verificar a autoafinidade ou autossimilaridade [118]. Como já mencionado no capítulo 2.9.2, em perfis de rugosidade de autoafinidade, os parâmetros d_f e H estão relacionados, uma vez que a diferença entre a dimensão raiz e o parâmetro H é igual a d_f , sendo que $0 < H < 1$ [118, 123, 124].

A determinação da dimensão fractal pode ser feita utilizando o método de Área da Superfície por Prismas Triangulares (ASPT), com a técnica de janela móvel, em que é feito o cálculo da área da superfície para diferentes dimensões de quadrados, ao longo de toda a imagem de SEM, como apresentado no capítulo 3.7. Na curva do logaritmo da área da superfície em relação ao logaritmo dos diferentes comprimentos de escala, é ajustada uma reta na região linear, cujo coeficiente angular fornece o valor da dimensão fractal [125].

A determinação do expoente de Hurst pode ser feita pelo cálculo das curvas do desvio médio quadrático das alturas, em regiões com comprimento de escala “L” (“largura de superfície”), $w(L,t)$. Essas curvas são obtidas das imagens de SEM dos depósitos formados em diferentes potenciais. A partir da região linear da curva $w(L,t)$ versus L é, então, obtido o expoente de Hurst.

Foram utilizados três potenciais de deposição diferentes ($-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$). Os depósitos investigados foram obtidos a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e aditivos (1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 ; $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} de HCHO e 3 g L^{-1} e 12 g L^{-1} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

A Figura 4.20 exibe a imagem da superfície de um depósito de Au, obtido a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 10 g L^{-1} NaH_2PO_2 , em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Logo abaixo, são apresentadas as curvas obtidas por meio dos cálculos para a determinação da dimensão fractal e do expoente de Hurst.

As regiões em que a área da superfície não varia linearmente com o quadrado do comprimento de escala indicam as regiões afetadas por uma tendência não fractal do escalamento [125]. A região em que o valor do comprimento de escala é muito alto, poucos quadrados de dimensão L se encaixam na imagem, fazendo com que a soma da área da superfície fique limitada à área de um único quadrado. Para comprimentos de escala muito pequenos, por outro lado, a dimensão fractal tende à dimensão raiz [117].

Na Figura 4.21, são comparados os valores de dimensão fractal e do expoente de Hurst calculados para os depósitos obtidos nos banhos contendo 1 g L^{-1} e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 em dois diferentes potenciais de deposição.

Os valores de dimensão fractal estão compreendidos entre 2,35 e 2,55, condizentes com valores intermediários entre 2 e 3 para superfícies rugosas [117].

Os valores de dimensão fractal aumentam à medida que o potencial aplicado torna-se menos negativo. Nas imagens dos depósitos, exibidas na Figura 4.22 e na Figura 4.23, nota-se que a presença de grandes estruturas granulares 3D no depósito obtido em potencial mais negativo faz com que a dimensão fractal seja menor. A concentração de NaH_2PO_2 parece também influenciar as características dos depósitos obtidos, uma vez que diferentes valores de dimensão fractal foram verificados. É interessante notar que concentração de 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 parece dar origem a depósitos com menos irregularidades que os obtidos com 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2 .

Figura 4.20 – Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au eletrodepositado a partir de banho contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 10 g L⁻¹ NaH₂PO₂, a -700 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min. Área da superfície *versus* L² calculada, nessa imagem, com utilização do método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala a partir de 2 pixels da imagem.

O comportamento do expoente de Hurst condiz com os valores obtidos de dimensão fractal, uma vez que se verifica valor de d_f menor para a condição em que o valor do expoente H é maior.

A variação do valor do expoente de Hurst, por sua vez, também tende a aumentar quando são aplicados potenciais menos negativos. De forma geral, a relação $d_f = 3 - H$ é obedecida, sendo que os valores de d_f resultam menores que os calculados pelo método das áreas (ASPT), com erro variando de 7,3 % a 9,1 %, conforme apresentado na Tabela 16.

Figura 4.21 – Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 1 g L⁻¹ ou 10 g L⁻¹ NaH_2PO_2 , durante 30 min.

Figura 4.22 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 1 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 a -700 mV_{Ag/AgCl} e -800 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Figura 4.23 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados, a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 10 g L⁻¹ de NaH_2PO_2 a -700 mV_{Ag/AgCl}, -800 mV_{Ag/AgCl} e -900 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Tabela 16 – Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos por análise das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1 g L⁻¹ ou 10 g L⁻¹ de NaH₂PO₂ a -700 mV_{Ag/AgCl}, -800 mV_{Ag/AgCl} e -900 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Potencial (mV _{Ag/AgCl})	NaH ₂ PO ₂ (mg L ⁻¹)	d _f método ASPT	d _f expoente H	Erro relativo
-700	1	2,4800	2,1337	7,51 %
	10	2,4807	2,1420	7,33 %
-800	1	2,4251	2,0211	9,09 %
	10	2,3722	2,0198	8,02 %
-900	1	2,4050	2,0463	8,06 %
	10	2,3725	2,0390	7,56 %

O aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição para os banhos contendo NaH₂PO₂ apresentam a formação de estruturas granulares maiores à medida que foram aplicados potenciais mais negativos. A densidade de corrente, neste caso, mudou de -147,7 µA cm⁻² em -700 mV_{Ag/AgCl} para -1390 µA cm⁻² em -800 mV_{Ag/AgCl}, considerando o banho contendo 10 g L⁻¹ de NaH₂PO₂, conforme ilustrado na Figura 4.24. Percebe-se grande diferença na densidade de corrente durante as deposições realizadas em potencial mais negativo (-800 mV_{Ag/AgCl}). As diferenças nas densidades de corrente corroboram as diferenças observadas nas imagens de SEM, em que se verificou a formação de aglomerados, quando a densidade de corrente atingida foi mais negativa.

Figura 4.24 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ KAuCl₄, 60 g L⁻¹ Na₂SO₃ e 1 g L⁻¹ e 10 g L⁻¹ de NaH₂PO₂.

Os valores observados de dimensão fractal condizem com a variação da densidade de corrente indicada na Figura 4.24, uma vez que, quanto maior o número de estruturas granulares, menor o valor da dimensão fractal.

Na Figura 4.25, é exibida a imagem da superfície de um depósito de Au, obtido a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Logo abaixo, são exibidas as curvas típicas obtidas a partir dos procedimentos para a determinação da dimensão fractal e do expoente de Hurst.

Figura 4.25 - Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au eletrodepositado, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Área da superfície versus L^2 calculada nessa imagem, utilizando o método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala, a partir de 2 pixels da imagem.

As comparações dos valores obtidos de dimensão fractal e expoente de Hurst são apresentadas na Figura 4.26, considerando duas concentrações de HCHO e três potenciais de deposição diferentes.

Observa-se uma variação apreciável da dimensão fractal quando varia a concentração de HCHO, para as deposições realizadas em potenciais de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Esse comportamento sugere que os depósitos obtidos com utilização do banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO nos fornecem depósitos com menos irregularidades que os depósitos obtidos quando se utilizou o banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO.

Figura 4.26 - Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO, durante 30 min.

Os valores calculados de expoente de Hurst também correspondem a um comportamento distinto conforme a concentração de HCHO adicionado ao banho. Com $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO, o comportamento do expoente de Hurst condiz com o comportamento da dimensão fractal. Mas, para 11 mg L^{-1} de HCHO, o comportamento é oposto, enfatizando-se a diferença de comportamento que ocorre entre as duas concentrações estudadas.

A partir da Figura 4.27 e da Figura 4.28 é possível visualizar quantitativamente as diferenças entre os depósitos obtidos nas duas concentrações empregadas. Os depósitos obtidos ao utilizar o banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO apresentam tendência de formar estruturas granulares com a diminuição do potencial, enquanto que nos depósitos obtidos no banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO, não se verifica a formação de estruturas granulares, mesmo em potencial de $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

O aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição para os banhos contendo 11 mg L^{-1} de HCHO não mudaram significativamente seu aspecto devido às baixas densidades de corrente atingidas durante os processos deposição, conforme indicado na Tabela 17 e na Figura 4.29. A comparação dos valores de dimensão fractal obtidos com

utilização do método das áreas e do expoente de Hurst, para as duas concentrações de HCHO utilizadas, apresentam erro relativo variando de 3,29 % a 8,02 %.

Figura 4.27 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Figura 4.28 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au eletrodepositados, a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 11 mg L^{-1} de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Tabela 17 – Comparação entre os valores de dimensão fractal, obtidos a partir das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou 11 mg L^{-1} de HCHO a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Potencial ($\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$)	HCHO (mg L^{-1})	d_f método ASPT	d_f expoente H	Erro relativo
-700	1,1	2,3633	2,15199	4,68 %
	11	2,4358	2,07408	8,02 %
-800	1,1	2,3510	2,1363	4,78 %
	11	2,4225	2,26827	3,29 %
-900	1,1	2,3105	2,04677	6,05 %
	11	2,3105	2,52785	4,49 %

O uso de potenciais mais negativos, nesse caso, não promoveu o aumento significativo da densidade de corrente aplicada (conforme ilustrado na Figura 4.29), que poderia levar à

formação de estruturas de grandes aglomerados e dendríticas [190]. Sendo assim, o aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição, de acordo com o diagrama de Winand [113], corresponde a um banho com baixa intensidade de inibição. A densidade de corrente foi de $-99,68 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-995,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, considerando o banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO; e de $-53,76 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para $-322,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, considerando o banho contendo 11 mg L^{-1} de HCHO.

Figura 4.29 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} de HCHO.

Na Figura 4.29 é possível perceber que há grande diferença na densidade de corrente durante as deposições realizadas em concentrações de HCHO de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 11 mg L^{-1} , principalmente em potenciais mais negativos. A diferença nas densidades de corrente corrobora as diferenças observadas nas imagens de SEM, nas quais se verificou a formação de aglomerados apenas no banho contendo $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO, que atingiu a maior densidade de corrente.

Na Figura 4.30, é exibida a imagem da superfície de um depósito de Au, obtido a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Logo abaixo, são exibidas as curvas obtidas utilizando os cálculos para a determinação da dimensão fractal e do expoente de Hurst.

Na Figura 4.31, são comparados os valores de dimensão fractal e do expoente de Hurst calculados para os depósitos obtidos nos banhos contendo 3 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diversos potenciais de deposição.

Figura 4.30 – Imagem FEG-SEM em modo SE do filme de Au, eletrodepositado a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min. Área da superfície calculada nessa imagem, utilizando o método ASPT, com curva de regressão linear para extração do coeficiente angular. Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala, a partir de 2 pixels da imagem.

Figura 4.31 – Variação dos valores da dimensão fractal e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} ou 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, durante 30 min.

De maneira geral, os valores de dimensão fractal aumentam à medida que o potencial aplicado torna-se menos negativo. Nota-se, a partir das imagens dos depósitos, exibidas na Figura 4.32 e na Figura 4.33, que a presença de grandes artefatos 3D em potenciais mais negativos faz com que o parâmetro fractal diminua [190]. Por outro lado, a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ não influencia significativamente o valor da dimensão fractal (comparando Figura 4.32 e Figura 4.33, para potenciais idênticos).

Figura 4.32 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Figura 4.33 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-900 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

Na Tabela 18, são comparados os valores de dimensão fractal obtidos utilizando o método de áreas e, também, a partir do expoente de Hust. O erro relativo aos valores de dimensão fractal, obtida por esses dois métodos, varia de 3,57 % até 9,12 %, considerando os depósitos de Au formados a partir de banhos contendo NaH_2PO_2 .

Tabela 18 – Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos através das imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au, eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 3 g L⁻¹ ou 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a -700 mV_{Ag/AgCl}, -800 mV_{Ag/AgCl} e -900 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Potencial (mV _{Ag/AgCl})	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (g L ⁻¹)	d_f método ASPT	d_f expoente H	Erro relativo
-700	3	2,4255	2,0199	9,12 %
	12	2,4348	2,1291	6,70 %
-800	3	2,4085	2,0231	8,70 %
	12	2,4255	2,0406	8,62 %
-900	3	2,3244	2,1641	3,57 %
	12	2,3244	2,1469	3,97 %

O aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição está condizente com o diagrama de Winand [113], para um banho com baixa intensidade de inibição, uma vez que o uso de potenciais mais negativos, que promove o aumento da densidade de corrente aplicada (indicado na Figura 4.34), pode levar à formação de estruturas de grandes aglomerados e dendríticas [190]. A densidade de corrente mudou de -455,9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em -700 mV_{Ag/AgCl} para -1723 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em -900 mV_{Ag/AgCl}, considerando o banho contendo 3 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Figura 4.34 – Densidade de corrente média obtida durante a deposição de Au, a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ KAuCl_4 , 60 g L⁻¹ Na_2SO_3 e 3 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Os valores observados de dimensão fractal condizem com a variação da densidade de corrente indicada na Figura 4.34, uma vez que, para o banho contendo 3 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a variação na densidade de corrente é mais gradual e, no caso do banho contendo 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a variação na densidade de corrente é mais abrupta, sendo essa tendência também verificada nos valores de d_f .

4.3.2 Análise do escalamento dinâmico da rugosidade nos depósitos de Au

A análise do escalamento dinâmico da rugosidade pode ser feita por cálculo e por comparação temporal das curvas do desvio médio quadrático das alturas, em regiões com comprimento de escala “L” (“largura de superfície”), $w(L,t)$, obtidas a partir das imagens de AFM dos depósitos obtidos em diferentes tempos de deposição. Foram utilizados quatro tempos de deposição diferentes (120 s, 300 s, 600 s e 1200 s). Os depósitos investigados foram obtidos a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄ e 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e, opcionalmente, também contendo aditivos (1 g L⁻¹ de NaH₂PO₂, 1,1 mg L⁻¹ de HCHO e 3 g L⁻¹ Na₂S₂O₃).

Existe uma limitação quanto ao número de intervalos de tempo utilizados nas deposições dos filmes estudados, uma vez que em tempos muito curtos, $w(L,t)$ é dominado pela acomodação no substrato e, em tempos muito longos, a superfície pode apresentar estruturas com diferenças de altura maiores que os limites de medição do AFM.

As imagens de AFM dos depósitos obtidos em banho sem aditivos são exibidas na Figura 4.35. A partir dessas imagens, foram obtidas as curvas $w(L,t)$ e, também, a rugosidade RMS, para cada uma delas, sendo os resultados comparados na Figura 4.36.

Na Figura 4.35, é possível observar a evolução da rugosidade em relação ao tempo de deposição do filme de Au. Percebe-se a formação inicial de uma textura granular fina em 120 s, que evolui para uma granulação maior, gradualmente, até o completo domínio da granulação grosseira, a partir de 1200 s.

Na comparação das diversas curvas $w(L,t)$ calculadas, indicadas na Figura 4.36, é possível verificar que a largura da superfície (w) é independente do tempo de deposição (t) para valores baixos do comprimento de superfície (L) analisado, escalando de acordo com L^H . Também se observa que, para valores de L mais altos, w independe de L , escalando de acordo com t^β . O ponto de cruzamento entre essas duas regiões ocorre quando $L = L_x$, e L_x escala de acordo com $t^{1/z}$ e, conseqüentemente, z é igual a H/β . Esse tipo de escalamento é denominado escalamento normal ou Family-Vicsek, e pode ser representados pela equação de ajuste eq.(79). Nesse tipo de escalamento, o expoente de Hurst é igual ao expoente de rugosidade (α) [119].

$$w(L, t) = L^H f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (79)$$

Figura 4.35 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos, obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} Na_2SO_3 , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Figura 4.36 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até $3 \mu\text{m}$, e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} Na_2SO_3 , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Na Figura 4.37, são exibidas as imagens de AFM dos depósitos obtidos em banho contendo NaH_2PO_2 como aditivo. Verifica-se que, nesse caso, há uma evolução diferenciada da rugosidade. No início do processo de deposição, a textura granular da superfície é bastante fina, porém a evolução para uma textura de granulação maior já é observada na imagem seguinte, em 300 s. A partir de 300 s, a granulação passa a aumentar gradualmente.

Um aumento severo da rugosidade é verificado entre as imagens de 120 s e 300 s e na curva da rugosidade RMS da Figura 4.38. Observa-se a dependência de w em relação ao t para valores baixos de L , conforme indicado na curva $w(L,t)$. Em valores de L mais altos, verifica-se duas regiões distintas do comportamento de w com t , como no banho sem aditivo. Para valores de t baixos, verifica-se o escalamento $t^{\beta + \beta_{local}}$ e, para valores mais altos de t , o escalamento se mantém t^{β} . O expoente de rugosidade (α), que descreve o escalamento do valor máximo de w com L_x não será igual ao expoente de Hurst em valores baixos de t , sendo, então, igual a $H(1 + \beta_{local}/\beta)$ [119]. Para valores altos de t , o expoente de Hurst volta a representar o expoente α . O escalamento em que w depende de t para valores baixos de L é denominado escalamento anômalo, e pode ser representado pela equação de ajuste eq.(80) [119].

$$w(L, t) = L^H t^{\beta_{local}} f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (80)$$

A dependência de α com t faz com que o regime de crescimento não seja puramente normal ou puramente anômalo. Em tempos acima de 300 s, o regime pode ser caracterizado como normal, enquanto que, em tempos abaixo desse valor, o regime foi identificado como anômalo. Na Figura 4.38, o comportamento da curva de rugosidade RMS apresenta formato bastante diferente do verificado no caso do banho sem aditivo. Nesse caso, o comportamento apresenta duas regiões distintas, diferentemente do comportamento linear único do banho sem aditivo.

Na Figura 4.39, são exibidas as imagens de AFM dos depósitos obtidos em banho contendo HCHO como aditivo. Verifica-se que a evolução da rugosidade parece seguir o mesmo padrão verificado no banho contendo NaH_2PO_2 . De forma semelhante, o início do processo de deposição apresenta textura granular bastante fina e a evolução para uma textura de granulação maior é observada na imagem seguinte, em 300 s. A partir de 300 s, a granulação passa a aumentar gradualmente.

Figura 4.37 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos, obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Figura 4.38 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até $3 \mu\text{m}$, e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Figura 4.39 – Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

O aumento intenso da rugosidade, verificada entre as imagens de 120 s e 300 s e na curva da rugosidade RMS da Figura 4.40, mostra novamente uma dependência de w em relação ao t , para valores baixos de L , conforme indicado na curva $w(L,t)$ da Figura 4.40 e, também, duas regiões distintas do comportamento de w com t , em valores de L mais altos, como no banho sem aditivo, englobando, portanto, os escalamentos anômalo e normal. É interessante notar que a altura das estruturas formadas no banho contendo HCHO atinge seu máximo em praticamente metade do valor máximo alcançado nos banhos sem aditivos ou contendo NaH_2PO_2 .

Figura 4.40 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até $3 \mu\text{m}$ e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO , eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Na Figura 4.41, são exibidas as imagens de AFM dos depósitos obtidos em banho contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como aditivo. Verifica-se que a evolução da rugosidade é mais gradual, como se observou no banho sem aditivos. Na Figura 4.42, a comparação das diversas curvas $w(L,t)$ calculadas indica que w é independente do t para valores baixos de L , escalando de acordo com L^H . O expoente de Hurst, nesse caso, é igual ao α , e o escalamento é normal.

O comportamento da curva de rugosidade RMS tende à linearidade, conforme foi observado também no caso do banho sem aditivo.

Os depósitos obtidos foram submetidos à análise por feixe iônico RBS, buscando obter a concentração planar de átomos por cm^2 e estimar a taxa de deposição dos filmes de Au, conforme exibido na Figura 4.43. A espessura foi estimada considerando a densidade típica do Au metálico ($19,31 \text{ g cm}^{-3}$).

Os expoentes de Hurst (H), de crescimento (β) e de crescimento local (β_{local}) calculados a partir das curvas $w(L,t)$ são exibidos na Tabela 19, na qual também foram incluídos os valores de densidade de corrente máxima atingida durante a deposição dos filmes de Au, a taxa de deposição obtida e o tipo de escalamento.

Figura 4.41 - Imagens AFM em modo contato das superfícies dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

O expoente H foi obtido a partir da média entre os coeficientes angulares da reta ajustada entre os quatro primeiros pontos ($L < L_x$) das curvas $w(L,t)$, para os diversos tempos de deposição. O expoente β foi obtido a partir do coeficiente angular da reta ajustada entre os últimos pontos ($L \gg L_x$) da curva $w(L,t)$. O expoente β_{local} , por sua vez, foi obtido a partir do coeficiente angular da reta ajustada entre os primeiros pontos ($L \ll L_x$) da curva $w(L,t)$. Para esse ajuste, devido à diferença de escalamento entre as amostras, foi feita uma média dos pontos iniciais das curvas de $w(L,t)$ nos tempos entre 300 s e 1200 s, e o valor dessa média foi considerado na curva de ajuste linear, com o ponto inicial da curva de 120 s. O expoente β' é a diferença entre o valor do coeficiente angular da reta ajustada entre os últimos pontos ($L \gg L_x$) da curva $w(L,t)$ para 120 s e o valor médio dos pontos das curvas de 300 s a 1200 s. Uma representação das regiões de onde são extraídos os expoentes calculados é apresentada na Figura 4.44.

Figura 4.42 – Desvio médio quadrático das alturas em regiões com comprimento de escala de até $3 \mu\text{m}$ e rugosidade RMS dos depósitos obtidos a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em diversos tempos de deposição.

Figura 4.43 – Taxa de deposição dos filmes de Au a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} Na_2SO_3 com e sem aditivos (1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 , $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), eletrodepositados a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Os resultados apresentados na Tabela 19 indicam que não há correlação entre a densidade de corrente, a taxa de deposição e o escalamento observado em cada um dos banhos estudados. Experimentos com banhos de Cu sugerem alguma relação entre a presença de β_{local} e a densidade de corrente durante a deposição [119]. Nos resultados aqui apresentados, não há uma correlação direta aparente entre esses parâmetros.

Tabela 19 – Valores dos expoentes de escalamento medidos em amostras eletrodepositadas em banhos de diferentes composições.

Banho KAuCl ₄ + Na ₂ SO ₃	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Taxa de deposição (10 ¹⁵ at. cm ⁻² s ⁻¹)	H (±0,03)	β (±0,07)	β _{local}	β'	Escalamento
Sem aditivo	-0,76	1,84	0,95	0,43	-	-	normal
NaH ₂ PO ₂	-0,96	2,01	0,93	0,18	0,48	0,33	normal + anômalo
HCHO	-0,26	1,03	0,92	0,28	0,38	0,25	normal + anômalo
Na ₂ S ₂ O ₃	-1,19	4,44	0,91	0,25	-	-	normal

Figura 4.44 – Representação esquemática da extração dos expoentes das curvas $w(L,t)$.

É interessante comparar os resultados obtidos com os apresentados em simulações numéricas de 1D [191], em que pequenas mudanças nas regras do modelo indicaram que o expoente H permanece constante e que β e β_{local} não se mantêm constantes. Nos resultados apresentados na Tabela 19, dentro dos limites de erro indicados, H permanece constante e β_{local} apresenta valores distintos. Isso é um indicativo de que o expoente H independe dos parâmetros experimentais, como emprego de aditivos ao banho e densidade de corrente. No entanto, os valores de β parecem sugerir que há uma variação em seu valor apenas se algum aditivo é adicionado ao banho, e independe do tipo do aditivo.

4.4 Obtenção de multicamadas de Au_xSn_y

Uma vez que o uso de $Na_2S_2O_3$ como aditivo em banhos para eletrodeposição de Au apresentou resultados bastante interessantes quanto ao tempo de estabilidade da solução, o estudo desse aditivo foi ampliado, incluindo-o em um banho para eletrodeposição de multicamadas da liga Au_xSn_y . Para esse fim, foram utilizados os métodos de controle de potencial e de controle de corrente.

4.4.1 *Análise eletroquímica dos banhos para deposição de Au_xSn_y*

Na Figura 4.45, é mostrado o voltamograma da solução de 5 g L^{-1} $SnCl_2$. Nele é possível observar picos catódicos a partir do segundo ciclo em $-520\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ (pico I) e $-609\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ (pico II), indicados pelas setas ($\uparrow$). Também estão presentes picos anódicos em $-297\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e em $-310\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, para o primeiro e segundo ciclos, respectivamente. O início do processo de redução ocorre em $-496\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, e em $-455\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, para o primeiro e segundo ciclos, respectivamente.

A diferença entre o primeiro e o segundo ciclos desse voltamograma deve-se à reação de redução dos íons de Sn a Sn metálico na superfície do eletrodo, recobrando a superfície do eletrodo de Au com Sn metálico. O Sn metálico depositado durante a varredura catódica não foi completamente removido do eletrodo durante a varredura anódica. Verificou-se a formação de bolhas durante a varredura catódica, o que sugere a ocorrência de reação de redução de íons H^+ formando H_2 , concomitantemente à de redução dos íons de Sn.

O resultado da simulação dessa solução indica que a espécie predominante nessa solução não é o Sn(II), mas o Sn(IV), quando considerado o equilíbrio com reações de oxirredução. Foi feito o cálculo do potencial de redução de SnO_2 a Sn^0 , utilizando a equação de Nernst (eq.39), considerando o potencial de eletrodo da reação de oxirredução de Sn(IV), $E_0 = -0,117\text{ V}_H$ [143], a atividade simulada de SnO_2 (forma anidra de $Sn(OH)_4$) de $1,862 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$, a atividade do Sn^0 de 1, o pH de 3,9 e o potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl de 210 mV_H , como resultado²⁶:

²⁶ A atividade do eletrodo foi considerada como sendo unitária para o Sn^0 , pois a superfície do eletrodo muda de Au para Sn metálico, após a primeira varredura no sentido catódico e essa consideração simplifica o cálculo na equação de Nernst.

Figura 4.45 – Voltamograma cíclico da solução contendo 5 g L⁻¹ de SnCl₂ em 37 g L⁻¹ de KCl, com dois ciclos consecutivos.

$$E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}} = -0,117 + \frac{0,059}{4} \log \left[\frac{a_{\text{SnO}_2} \cdot (a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{Sn}}} \right]$$

$$E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}} = -378 \text{ mV}_\text{H}$$

$$E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}} = -378 - 210 = -588 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$$

A presença de dois picos catódicos na segunda varredura indica a ocorrência de duas reações de redução, em que o pico II é compatível com a redução de SnO₂ [Sn(IV)] a Sn⁰, considerando que a superfície de ouro foi coberta por estanho após o ciclo catódico da primeira varredura. O pico I pode estar associado à redução intermediária de Sn(IV) a Sn(II).

Na Figura 4.46, é exibido o voltamograma da solução contendo 5 g L⁻¹ de SnCl₂, e 200 g L⁻¹ de citrato de amônio. Nele, é possível observar um pico catódico compatível com a reação expressa pela eq.(81) em -633 mV_{Ag/AgCl}, indicado pela seta (↑), o que corrobora a presença do pico (II) no voltamograma anterior (Figura 4.45). Também, estão presentes picos anódicos em -494 mV_{Ag/AgCl} e em -514 mV_{Ag/AgCl} para o primeiro e segundo ciclos,

respectivamente. Comportamento semelhante foi encontrado em um voltamograma cíclico em eletrodo de Cu, com sal SnCl_2 , em eletrólito de metanosulfonato [192].

Em comparação ao voltamograma obtido da solução contendo apenas SnCl_2 , houve um ligeiro deslocamento do pico relativo à reação de redução dos íons de Sn, para potenciais mais negativos. Isso é um efeito esperado da adição do citrato de amônio, uma vez que a complexação dos íons metálicos desloca os picos de redução para potenciais mais negativos [116].

De acordo com os resultados obtidos na simulação de equilíbrio químico, a solução de SnCl_2 com citrato de amônio apresenta como espécie predominante o $\text{SnH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^+$ (96,25 %), coexistindo também as espécies SnCl^+ (2,14 %), Sn^{2+} (1,05 %), $\text{SnCl}_{2(aq)}$ (0,51 %) e $\text{SnHC}_6\text{H}_5\text{O}_7(aq)$ (0,05 %), sem a formação de espécies sólidas.

Figura 4.46 – Voltamograma cíclico da solução 5 g L⁻¹ de SnCl_2 em 200 g L⁻¹ de citrato de amônio, com dois ciclos consecutivos.

Da mesma forma como ocorreu no caso da solução de KAuCl_4 com Na_2SO_3 , a densidade de corrente catódica máxima alcançada pela solução contendo SnCl_2 e citrato de amônio, de $-1,09 \text{ mA cm}^{-2}$, é bem menor que a densidade de corrente catódica máxima alcançada pela solução contendo apenas SnCl_2 ($-7,09 \text{ mA cm}^{-2}$). A formação de íons complexos influencia a densidade de corrente, uma vez que a corrente depende da difusão dos íons para a superfície do eletrodo.

O aspecto final do eletrodo, após a medida de voltametria na solução contendo SnCl_2 e citrato de amônio, é muito mais brilhante que o aspecto do eletrodo observado após as medidas

na solução contendo apenas SnCl_2 . Fato semelhante foi observado para o ouro nos banhos de KAuCl_4 , devido à presença do complexante [116].

Na Figura 4.47, é apresentado o voltamograma cíclico obtido em uma solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio, 3 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nele, não se verifica a presença de picos catódicos. O início do processo de redução ocorre em $-453 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, e em $-411 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, para os banhos contendo 3 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, respectivamente. Formaram-se bolhas durante o final da varredura catódica, provavelmente, relativas às reações de redução de H^+ a H_2 e de SO_3^{2-} a S^{2-} .

Figura 4.47 – Voltamogramas cíclicos das soluções contendo 3 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . Velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

O início do processo de redução foi antecipado e também as densidades de corrente máximas atingidas foram maiores em comparação aos outros voltamogramas com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ já medidos.

Durante a medição desse voltamograma não se verificou a formação de qualquer particulado nas proximidades do eletrodo.

4.4.2 Eletrodeposição e caracterização de filmes de Au_xSn_y

A investigação do banho de eletrodeposição da liga Au_xSn_y visa entender qual a influência de cada componente do banho nos depósitos obtidos a partir dele. A partir desse

procedimento, também, é possível avaliar variações no comportamento do banho de forma a definir qual concentração dos reagentes do banho apresenta melhor comportamento durante a eletrodeposição. O estudo da influência de cada reagente no banho de eletrodeposição consiste na variação da concentração de citrato de amônio, $SnCl_2$, Na_2SO_3 e $Na_2S_2O_3$. Também foi avaliada a variação do potencial de eletrodeposição.

Na avaliação da concentração dos reagentes do banho de eletrodeposição, escolheu-se como potencial de eletrodeposição $-600\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, por ser um potencial que gera uma corrente intermediária entre a corrente do patamar (de saturação) e a corrente de início da corrente catódica, conforme o voltamograma da Figura 4.47. O tempo de deposição foi de 30 min, com agitação constante. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 20.

Os depósitos obtidos durante as eletrodeposições foram, então, submetidos à técnica de análise por RBS, de onde foram extraídos parâmetros como a concentração planar e a porcentagem atômica de Sn incorporado na liga.

Tabela 20 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização da técnica RBS, dos depósitos de Au_xSn_y , para diversas concentrações de Na_2SO_3 , $SnCl_2$, $Na_2S_2O_3$ e citrato de amônio e também em relação ao potencial de deposição, em banhos contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$. As concentrações em destaque indicam os valores de partida, mantidos fixos durante a investigação dos outros componentes do banho, em potencial de deposição de $-600\text{ mV}_{Ag/AgCl}$.

Reagente	Concentração (g L^{-1})	Concentração planar ($10^{15}\text{ at cm}^{-2}$)	% at. Sn	Degradação do banho
Na_2SO_3	15	2790	8	Não
	30	4500	17	Sim
	60	2500	9	Sim
	90	3300	2	Não
$SnCl_2$	2,5	3740	10	Não
	5	2500	9	Sim
	10	4100	10	Sim
	20	2100	15	Sim
$Na_2S_2O_3$	3	4480	14	Não
	6	3050	10	Sim
	12	2500	9	Sim
	24	4100	10	Sim
Citrato de amônio	25	3560	14	Não
	50	2120	9	Não
	100	2500	9	Sim
	150	1750	10	Sim

A avaliação da influência do Na_2SO_3 foi feita considerando a variação de sua concentração em 15 g L^{-1} , 30 g L^{-1} , 60 g L^{-1} e 90 g L^{-1} . Os demais constituintes do banho foram

5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 5 g L⁻¹ de SnCl₂, 12 g·L⁻¹ de Na₂S₂O₃ e 100 g·L⁻¹ de citrato de amônio. Os espectros obtidos com os depósitos são mostrados na Figura 4.48.

A concentração planar dos depósitos obtidos apresenta diferentes valores para a variação da concentração de Na₂SO₃, sendo o menor valor obtido para a concentração de 60 g L⁻¹, e o maior valor para a concentração de 30 g L⁻¹. A degradação do banho ocorreu em 30 g L⁻¹ e 60 g L⁻¹ e verificou-se que as concentrações de 15 g L⁻¹ e 90 g L⁻¹ apresentaram solução levemente turva, ao final da deposição.

Figura 4.48 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 15 g L⁻¹, 30 g L⁻¹, 60 g L⁻¹ e 90 g L⁻¹ de Na₂SO₃ com 100 g L⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 15 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ e 5 g L⁻¹ de SnCl₂. Eletrodeposições realizadas a -600 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

A incorporação de Sn metálico no depósito apresentou maior valor para a concentração de 30 g L⁻¹ de Na₂SO₃ no banho, e menor valor para a concentração de 90 g L⁻¹ de Na₂SO₃. A maior incorporação do Sn metálico pode ser justificada pela alta degradação do banho, uma vez que isso diminui a incorporação de Au metálico no depósito.

A avaliação da influência do SnCl_2 foi feita com a variação de sua concentração em $2,5 \text{ g L}^{-1}$, 5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} e 20 g L^{-1} . Os demais constituintes do banho foram 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 100 g L^{-1} de citrato de amônio. Os espectros obtidos com os depósitos são mostrados na Figura 4.49.

Os valores de concentração planar não apresentam relação direta com a variação da concentração de SnCl_2 . Por outro lado, ocorre intensificação da degradação do banho com o aumento da concentração de SnCl_2 , o que sugere que a maior incorporação de Sn metálico no depósito ocorre pela inibição da incorporação do Au metálico, devido à formação de particulados.

Figura 4.49 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo $2,5 \text{ g L}^{-1}$, 5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} e 20 g L^{-1} de SnCl_2 com 100 g L^{-1} de citrato de amônio, 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 . Eletrodeposições realizadas a $-600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, durante 30 min.

A avaliação da influência do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi feita com a variação de sua concentração em 3 g L^{-1} , 6 g L^{-1} , 12 g L^{-1} e 24 g L^{-1} . Os demais constituintes do banho foram 5 g L^{-1} de KAuCl_4 ,

5 g L⁻¹ de SnCl₂, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 100 g L⁻¹ de citrato de amônio. Os espectros obtidos com os depósitos são mostrados na Figura 4.50.

Os valores de concentração planar também não apresentam relação direta com a variação da concentração Na₂S₂O₃ e existe uma tendência de aumentar a incorporação de Sn metálico nos depósitos com relação à diminuição da concentração de Na₂S₂O₃. Nesse caso, diferentemente dos demais, a maior incorporação de Sn metálico no depósito ocorreu no banho que não apresentou formação de material particulado durante o processo de deposição.

Figura 4.50 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 3 g L⁻¹, 6 g L⁻¹, 12 g L⁻¹ e 24 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ com 100 g L⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 5 g L⁻¹ de SnCl₂. Eletrodeposições realizadas a -600 mV_{Ag/AgCl} durante 30 min.

A avaliação da influência do citrato de amônio foi feita com a variação de sua concentração em 25 g L⁻¹, 50 g L⁻¹, 100 g L⁻¹ e 150 g L⁻¹. Os demais constituintes do banho foram 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 5 g L⁻¹ de SnCl₂, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃. Os espectros obtidos com os depósitos são mostrados na Figura 4.51.

Nos espectros é possível verificar que ao aumento na concentração de citrato de amônio corresponde diminuição na concentração planar do depósito obtido, devido à degradação do banho, uma vez que, com a formação de particulado, Au metálico deixou de ser incorporado no filme em deposição.

É interessante notar, também, que a quantidade de citrato de amônio influenciou na quantidade de Sn metálico incorporado no depósito. Considerando que o citrato de amônio é um complexante para os íons de Sn(II), esperava-se que a diminuição na quantidade de citrato de amônio no banho permitisse maior incorporação de Sn metálico, o que realmente ocorreu. A diminuição da concentração de citrato de amônio também permitiu evitar a formação de particulado, resultando em não degradação do banho.

Figura 4.51 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 25 g L⁻¹, 50 g L⁻¹, 100 g L⁻¹ e 150 g L⁻¹ de citrato de amônio, 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 5 g L⁻¹ de SnCl₂, 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ e 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃. Eletrodeposições realizadas a -600 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

A avaliação da influência do potencial de deposição foi feita com a variação de seu valor em -400 mV_{Ag/AgCl}, -500 mV_{Ag/AgCl}, -600 mV_{Ag/AgCl} e -700 mV_{Ag/AgCl}. O banho utilizado é composto

de 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 100 g L^{-1} de citrato de amônio. Os espectros obtidos com os depósitos são mostrados na Figura 4.52, e na Figura 4.53 são apresentadas imagens obtidas com a utilização de FEG-SEM desses depósitos.

Figura 4.52 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas em banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio, 12 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 . Eletrodeposições realizadas em diversos potenciais durante 30 min.

Dentre os potenciais de deposição utilizados, em $-400 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e em $-500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ não houve formação de particulado durante a deposição. Nota-se que, nesses potenciais, foram medidas as menores densidades de corrente, porém também houve incorporação de Sn metálico no depósito. A maior quantidade de Sn metálico incorporado ao depósito ocorreu para o potencial de $-700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, porém este foi o potencial em que a formação de particulado foi mais intensa.

Figura 4.53 – Imagens SEM dos filmes de Au_xSn_y , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 5 g L⁻¹ de SnCl_2 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 , 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 100 g L⁻¹ de citrato de amônio. Eletrodeposições realizadas em diversos potenciais, durante 30 min.

Figura 4.54 – Imagens FEG-SEM em modo SE com vista panorâmica da superfície dos filmes de Au_xSn_y , eletrodepositados a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl_4 , 5 g L⁻¹ de SnCl_2 , 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 , 12 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 100 g L⁻¹ de citrato de amônio. Eletrodeposição realizada em -600 mV_{Ag/AgCl}, durante 30 min.

Na Figura 4.53 e na Figura 4.54 são apresentadas as imagens obtidas por SEM dos depósitos obtidos. As imagens mostram tamanhos de grãos variando entre fração de micron até 0,5 μm , observados na escala de 1 μm . Quando a escala é expandida para 10 μm , observa-se material particulado, como ilustrado para -600 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, na Figura 4.54.

4.4.3 Deposição de multicamadas de ligas Au_xSn_y por controle do potencial

Nas deposições realizadas em diferentes potenciais, apresentados no item 4.4.1, foi possível obter depósitos com diferentes composições. Variando o potencial durante a deposição espera-se que seja possível obter camadas sobrepostas com composições definidas, formando, então, um depósito de multicamadas.

A variação do potencial permite favorecer ou desfavorecer a incorporação de Sn metálico no depósito, fazendo com que a composição da liga Au_xSn_y depositada mude. Sendo assim, foram feitas deposições variando o potencial de deposição entre -400 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e -850 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, seguidas de medidas de espectros RBS, para definir um par de potenciais que apresentasse a menor e a maior quantidade de Sn metálico incorporado ao depósito. Os potenciais escolhidos para a deposição das multicamadas foram -450 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e -800 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Na Figura 4.55, apresenta-se a variação da densidade de corrente para esses dois potenciais de deposição no banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Em ambas as deposições indicadas na Figura 4.55, verificam-se decréscimo da corrente até cerca de 600 s após o início da deposição, causado pela descarga da dupla camada elétrica e pela acomodação da superfície do eletrodo no banho. Após esse período de tempo, a corrente tende a estabilizar-se [83].

Os depósitos obtidos pelos dois processos de deposição demonstrados foram, então, analisados a partir das imagens obtidas por SEM, indicadas na Figura 4.56. Nas imagens da topografia das amostras já é possível perceber que os diferentes potenciais geraram depósitos com características bastante distintas. Os grãos formados a partir do potencial de -450 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ são maiores e, conforme pode ser observado na imagem do perfil desse depósito, apresentam aspecto que se assemelha à estrutura BR (reprodução orientada pela base), com estrutura colunar rugosa [112] (ver Figura 2.5, no capítulo 2).

Figura 4.55 – Densidade de corrente medida durante a eletrodeposição da liga Au_xSn_y , a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em potenciais de $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, durante 30 min.

O depósito obtido a partir do potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, por outro lado, apresenta granulação mais fina, e sua imagem de perfil do depósito indica uma microestrutura diferente, mais próxima da estrutura FT (textura orientada pelo campo). Esse tipo de estrutura é característica de deposições com alta densidade de corrente, como é o caso, sendo formada por grãos alongados, perpendiculares à superfície do catodo [112].

Na Figura 4.57 são mostradas imagens do depósito obtido aplicando-se, inicialmente, $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante 900 s, seguido da aplicação de $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante, novamente, 900 s. Na imagem obtida a partir dos elétrons retroespalhados é possível observar diferença na composição desses dois depósitos, o mais escuro apresentando maior quantidade de Sn incorporado.

A análise de RBS dos depósitos das camadas individuais são exibidos na Figura 4.58, e os valores de concentração, rugosidade FWHM e porcentagem atômica de Sn, obtidos a partir das simulações, estão indicados na Tabela 21, em que também estão indicadas as espessuras dos depósitos, medidos a partir das imagens de perfil, que serão usados nos cálculos de densidade e também das taxas de deposição desses filmes.

Figura 4.56 – Imagens obtidas de FEG-SEM de amostras eletrodepositadas por controle do potencial durante 30 min, a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Figura 4.57 – Imagens obtidas de FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita), de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (camada 1) e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (camada 2), 900 s cada, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Tabela 21 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos da liga Au_xSn_y obtidos em diversos potenciais de eletrodeposição, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 5 g L^{-1} de $SnCl_2$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$.

Potencial (mV _{Ag/AgCl})	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Concentração planar (10 ¹⁵ at cm ⁻²)	Rugosidade FWHM (10 ¹⁵ at cm ⁻²)	% at. Sn	Espessura (nm)
-450	0,745	2430	190	7	432
-800	12,77	5250	350	15	874

Figura 4.58 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas com potenciais de $-450 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-800 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, durante 30 min. Deposições feitas a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 5 g L^{-1} de $SnCl_2$ em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$.

De acordo com os dados da Tabela 15, o valor de rugosidade FWHM nos depósitos obtidos a $-450 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ é menor que no depósito obtido em $-800 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, tratando-se de valores que estão associados à diferença na granulidade desses dois depósitos. De acordo com a composição dos depósitos indicada pelos espectros de RBS, os potenciais de eletrodeposição utilizados permitem obter ligas $Au_{93}Sn_7$ (7 % atômico de Sn) e $Au_{17}Sn_{83}$ (15 % atômico de Sn).

A taxa de deposição dos filmes foi de $0,864 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-450 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $1,746 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$ em $-800 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$.

Foram realizadas análises por difração de raios X (XRD) dos depósitos, em potencial único, no intuito de verificar as fases das ligas formadas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.59. Os picos verificados nos difratogramas foram listados na Tabela 22, seguindo-

se a identificação da liga, cuja carta apresenta correspondência com o pico medido. Os picos que não pertencem a nenhuma das ligas de Au_xSn_y correspondem a algum dos identificados na análise do eletrodo descrito no item 3.2, sendo, por isso, omitidos dessa nova lista de picos identificados.

Figura 4.59 – Difractogramas obtidos da amostra eletrodepositada a $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante 30 min. Foram obtidos a partir de amostra em banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Os difratogramas foram comparados com as cartas de difração das ligas AuSn (03-065-3435 e 00-008-0463), Au_5Sn (03-065-2188 e 00-031-0568) e $\text{Au}_{17}\text{Sn}_3$ (03-065-6388). Apesar de não ter se encontrado carta correspondente à liga $\text{Au}_{83}\text{Sn}_7$, alguns picos obtidos foram identificados nas cartas listadas, indicando a proximidade entre os picos das ligas Au_xSn_y . A ocorrência de picos que se identificam com as cartas da liga Au_5Sn e AuSn é alta, em maior número que as encontradas na carta $\text{Au}_{17}\text{Sn}_3$.

Alguns picos identificados como pertencentes às cartas AuSn apresentam desvio no valor da distância interplanar (d) de $0,01 \text{ \AA}$. Essa diferença deve corresponder à diferença de composição entre os depósitos e a liga correspondente a essa carta. Mesmo assim, outros picos apresentaram-se coincidentes com os picos indicados nas cartas AuSn, principalmente em ângulos acima de 50° . Os picos identificados nas cartas Au_5Sn também apresentaram coincidência em relação ao valor da distância interplanar. Poucos picos foram identificados na

carta da liga $Au_{17}Sn_3$, e os que o foram são sempre coincidentes com picos das outras cartas analisadas. Esses dados permitem concluir que as fases Au_5Sn , $AuSn$ e $Au_{17}Sn$ estão presentes para os dois potenciais de deposição, não sendo possível correlacionar com a grande diferença de concentração de estanho observada para os dois tipos de amostra (7 % e 15 % atômico de Sn)

Tabela 22 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos relativos às ligas Au_xSn_y verificados nos difratogramas obtidos nos filmes e das multicamadas, eletrodepositados a $-450\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e a $-800\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 5 g L^{-1} de $SnCl_2$ em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e $1,5\text{ g L}^{-1}$ e 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$.

$-450\text{ mV}_{Ag/AgCl}$		$-800\text{ mV}_{Ag/AgCl}$		Multicamadas $1,5\text{ g L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Multicamadas $3\text{ g L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Identificação	(h k l)
2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)		
-	-	37,8	2,38					Au_5Sn	0 0 6
								$Au_{17}Sn_3$	0 0 2
-	-	40,1	2,25					Au_5Sn	1 1 3
-	-	40,8	2,21	40,7	2,21	40,8	2,21	$AuSn$	1 0 2
41,8	2,16	41,9	2,15	42,0	2,15	41,9	2,15	$AuSn$	1 1 0
				48,8	1,87			Au_5Sn	0 2 4
-	-	52,4	1,74			52,7	1,73	Au_5Sn	1 1 -6
								$Au_{17}Sn_3$	1 0 2
				55,7	1,65			Au_5Sn	1 2 -1
								$AuSn$	1 1 2
				56,5	1,63	56,5	1,63	Au_5Sn	2 1 -2
				59,8	1,55	59,8	1,54	$AuSn$	2 0 2
61,9	1,50			61,9	1,50	61,9	1,50	Au_5Sn	0 2 7
-	-	63,0	1,47					Au_5Sn	3 0 0
64,4	1,45			64,6	1,44	64,6	1,44	Au_5Sn	2 1 -5
				66,1	1,41			$AuSn$	2 1 0
-	-	71,9	1,32					$AuSn$	2 0 3
75,8	1,25			75,8	1,25			Au_5Sn	3 0 6
		75,8	1,26	75,4	1,26	75,7	1,26	$Au_{17}Sn_3$	2 0 0
								$AuSn$	2 1 2
77,1	1,24	77,4	1,23	77,4	1,23			Au_5Sn	2 2 3
								$Au_{17}Sn_3$	2 0 1
78,9	1,21	78,9	1,21	78,9	1,21	78,9	1,21	Au_5Sn	1 3 1
80,3	1,19	80,6	1,19					Au_5Sn	0 0 12
								$Au_{17}Sn_3$	0 0 4
-	-	86,1	1,13					Au_5Sn	2 2 6
								$AuSn$	2 1 3

Para realizar o processo de deposição de multicamadas, variou-se o potencial entre $-800\text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e $-450\text{ mV}_{Ag/AgCl}$, durante 300 s para cada camada, de forma sucessiva, até formar seis camadas, totalizando 30 min de deposição. Na Figura 4.60 é apresentada a variação de corrente medida durante o processo de deposição de multicamadas descrito.

Figura 4.60 – Corrente medida durante a deposição de multicamadas, realizada por meio da variação entre os potenciais de $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . O tempo total de deposição foi de 30 min.

Os depósitos obtidos por esse processo foram, então, analisados a partir das imagens de perfil obtidas por SEM, indicadas na Figura 4.61. Foram feitas duas deposições de multicamadas, sendo que, em um dos banhos, utilizou-se 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e, no segundo banho, essa concentração foi restringida à metade ($1,5 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). A diminuição pela metade na concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ teve como objetivo ampliar a diferença na quantidade de Sn incorporado ao depósito, em relação aos dois potenciais utilizados. A imagem à esquerda foi obtida por meio de elétrons secundários, em que não se percebe a definição das camadas, e a imagem à direita foi obtida por elétrons retroespalhados, em que as diferenças de composição ficam evidentes.

Nas imagens obtidas com elétrons retroespalhados é possível observar uma diferença de tons de cinza entre as camadas. As camadas mais escuras correspondem às com maior quantidade de Sn incorporado (átomos de Sn refletem elétrons com menor energia, devido a seu menor número atômico: $_{50}\text{Sn}$ e $_{79}\text{Au}$).

Figura 4.61 – Imagens obtidas por FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita) de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo 1,5 g L⁻¹ ou 3 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ em 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃, 100 g L⁻¹ de citrato de amônio e 5 g L⁻¹ de SnCl₂.

A análise de RBS dos depósitos de multicamadas são exibidos na Figura 4.62. Os valores de concentração e porcentagem atômica de Sn, obtidos por meio de simulações, estão indicados na Tabela 23. Nessa tabela, está também indicada a espessura dos depósitos medidos a partir das imagens de perfil e das taxas de deposição desses filmes.

Na Tabela 23, é possível verificar que houve variação na densidade de corrente durante a deposição de cada camada, o que originou diferença de espessura e de porcentagem de Sn na liga de cada camada. A incorporação de Sn sempre ocorreu em maior quantidade nas primeiras camadas, diminuindo gradualmente conforme as outras camadas iam se formando, sendo que as últimas camadas foram as que apresentaram a menor porcentagem de Sn incorporado. A taxa de deposição média para o banho contendo 1,5 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ foi de $0,277 \mu\text{m h}^{-1}$, enquanto que para o banho contendo 3 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃ foi de $0,213 \mu\text{m h}^{-1}$. A

densidade das camadas varia entre $5,69 \text{ g cm}^{-3}$ e $14,3 \text{ g cm}^{-3}$, sendo os menores valores de densidade correspondentes às camadas contendo maior quantidade de Sn incorporado.

A maior diferença na quantidade de Sn incorporado entre as camadas depositadas foi obtida no caso do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, enquanto que a camada com maior quantidade de Sn incorporado (49 %) foi depositada no banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Figura 4.62 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Foram realizadas análises por difração de raios X (XRD) dos depósitos de multicamadas no intuito de verificar as fases das ligas formadas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.63. Os picos verificados nos difratogramas foram listados também na Tabela 22, seguindo-se a identificação da liga cuja carta apresenta correspondência com o pico identificado. Os picos que não foram identificados como pertencentes às ligas de Au_xSn_y correspondem a algum dos picos identificados na análise do eletrodo descrito no item 3.2 e, por isso, foram omitidos dessa nova lista de picos identificados.

Tabela 23 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização de técnicas SEM e RBS, dos depósitos de multicamadas da liga Au_xSn_y , depositadas por controle do potencial, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Camada	Potencial ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Concentração planar ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	% at. Sn	Espessura (nm)
1,5	1	-800	-1,275	520	9	147
	2	-450	-12,10	470	37	114
	3	-800	-1,156	500	25	103
	4	-450	-12,22	500	44	158
	5	-800	-0,992	530	33	182
	6	-450	-13,02	600	49	126
3,0	1	-800	-1,108	290	6	65
	2	-450	-12,03	290	28	98
	3	-800	-1,015	330	15	68
	4	-450	-12,45	320	34	159
	5	-800	-0,954	390	19	62
	6	-450	-12,77	400	38	186

Figura 4.63 – Difratogramas obtidos das amostras de multicamadas eletrodepositadas de forma pulsada, com potencial variando entre $-450 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ou 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Os picos identificados nos depósitos de multicamadas são, em sua maioria, coincidentes com os picos identificados nos depósitos de camadas simples. Os demais picos verificados nos

depósitos de multicamadas foram identificados como também pertencentes às cartas de uma das ligas Au_xSn_y .

4.4.4 Deposição de multicamadas de ligas Au_xSn_y por controle da corrente

Nas deposições realizadas em diferentes potenciais, foi possível obter depósitos com diferentes composições. Variando a densidade de corrente durante a deposição espera-se que seja possível obter camadas sobrepostas com composições definidas, formando, também, depósitos de multicamadas.

O controle da densidade de corrente, diferentemente do controle por potencial, não permite favorecer uma reação de oxirredução específica, mas permite controlar, de forma direta, a quantidade de material depositado. Sendo assim, deposições foram feitas variando a densidade de corrente aplicada em valores próximos àqueles atingidos durante a deposição por potencial. As densidades de correntes escolhidas para a deposição das multicamadas foram $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} . Na Figura 4.64 apresenta-se a variação do potencial para duas densidades de corrente, no banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 5 g L^{-1} de $SnCl_2$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$.

Figura 4.64 – Potencial medido durante a eletrodeposição da liga Au_xSn_y a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$ em 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de $SnCl_2$, em correntes de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} .

Na deposição realizada em $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, ocorre um ajuste do processo de redução, que durante cerca de 300 s provoca uma variação no valor do potencial. Após esse período de tempo, o potencial tende a se estabilizar. Na deposição realizada em -12 mA cm^{-2} , o potencial não atinge a estabilidade, provavelmente devido à variação da concentração das espécies do banho ao longo da deposição [126].

As imagens SEM dos depósitos obtidos com duas densidades de corrente estão indicadas na Figura 4.65. Nas imagens da topografia das amostras já é possível perceber que as diferentes densidades de corrente geraram depósitos com características bastante distintas. Os grãos formados com corrente de densidade $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ são maiores e, como pode ser observado na imagem do perfil desse depósito, apresentam aspecto que se assemelha à estrutura BR (reprodução orientada pela base), com estrutura colunar rugosa [112], da mesma forma como ocorreu no caso dos depósitos em potencial de $-450 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Figura 4.65 – Imagens obtidas por FEG-SEM de amostras eletrodepositadas por controle da corrente durante 30 min, a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 200 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

O depósito obtido com corrente de densidade -12 mA cm^{-2} , por outro lado, apresenta granulação mais fina, e seu perfil indica uma microestrutura, mais próxima à estrutura FT (textura orientada pelo campo). Esse tipo de estrutura é característica de deposições com alta densidade de corrente, formadas por grãos alongados, perpendiculares à superfície do catodo [112], da mesma forma como ocorreu com os depósitos em potencial constante de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Na Figura 4.66 são mostradas imagens dos depósitos feitos aplicando, inicialmente, $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 900 s, seguindo-se a aplicação de -12 mA cm^{-2} por, novamente, 900 s. Na imagem obtida por elétrons retroespalhados, a diferença de composição entre esses dois depósitos é muito tênue, a parte mais escura apresentando maior quantidade de Sn incorporado.

Figura 4.66 – Imagens obtidas por FEG-SEM em modo SE (à esquerda) e BSE (à direita), de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (camada 1) e -12 mA cm^{-2} (camada 2), 900 s cada, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

A análise de RBS dos depósitos das camadas individuais é mostrada na Figura 4.67, e os valores de concentração, rugosidade FWHM e porcentagem atômica de Sn, obtidos por meio das simulações, estão indicados na Tabela 24, assim como a medida das espessuras dos depósitos, feita a partir das imagens de perfil.

De acordo com os dados da Tabela 24, o valor de rugosidade FWHM nos depósitos obtidos a $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ é menor que para o depósito obtido em -12 mA cm^{-2} ; e esses valores estão associados à grande diferença de granulidade desses dois depósitos. De acordo com a composição dos depósitos indicada pelos espectros de RBS, as densidades de corrente aplicadas permitem obter ligas Au_{19}Sn (5 % atômico de Sn) e $\text{Au}_{87}\text{Sn}_{11}$ (11 % atômico de Sn). A taxa de deposição dos filmes foi de $2,08 \text{ μm h}^{-1}$ em $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,45 \text{ μm h}^{-1}$ em -12 mA cm^{-2} .

Tabela 24 – Parâmetros característicos, extraídos com a utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos da liga Au_xSn_y obtidos em duas densidades de corrente, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Concentração planar ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	Rugosidade FWHM ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	% at. Sn	Espessura (nm)
-1,1	5050	750	5	1040
-12	7000	1100	11	723

Figura 4.67 – Espectros RBS de amostras eletrodepositadas com densidade de corrente de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ou -12 mA cm^{-2} , durante 30 min. Deposições feitas a partir de um banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Foram realizadas análises por difração de raios X (XRD) dos depósitos em potencial único, no intuito de verificar as fases das ligas formadas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.68. Os picos verificados nos difratogramas foram listados na Tabela 25, seguindo-se a identificação da liga cuja carta apresenta correspondência com o pico identificado. Os picos que não pertencem a nenhuma das ligas de Au_xSn_y correspondem a algum dos picos identificados na análise do eletrodo descrito no item 3.2 e, por isso, foram omitidos dessa nova lista de picos identificados.

Figura 4.68 – Difratomogramas obtidos da amostra eletrodepositada com densidade de corrente de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ou -12 mA cm^{-2} , durante 30 min. Foram obtidos a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Os difratogramas foram comparados com as cartas de difração das ligas AuSn (03-065-3435 e 00-008-0463), Au_5Sn (03-065-2188 e 00-031-0568) e $\text{Au}_{17}\text{Sn}_3$ (03-065-6388). Apesar de não ter se encontrado carta correspondente a nenhuma das duas composições de liga obtidas, alguns picos encontrados foram identificados nas cartas listadas. A ocorrência de picos que se identificam com as cartas da liga Au_5Sn e AuSn é alta, maior que a encontrada no caso da carta $\text{Au}_{17}\text{Sn}_3$.

Um número menor de picos pertencentes à liga AuSn foram identificados nesses depósitos, em relação ao número de identificações feitas nos depósitos por controle do potencial. Alguns picos identificados como pertencentes às cartas AuSn apresentam desvio no valor da distância interplanar (d) de $0,01 \text{ \AA}$. Essa diferença é explicada pelas pequenas variações de composição entre os depósitos e a liga correspondente a essa carta. Por outro lado, os picos identificados nas cartas Au_5Sn apresentaram coincidência em relação ao valor da distância interplanar. Poucos picos foram identificados na carta da liga $\text{Au}_{17}\text{Sn}_3$ e os que o foram são sempre coincidentes com picos das outras cartas analisadas.

O processo de deposição de multicamadas foi feito a partir da mudança do valor da densidade de corrente durante a deposição entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} , durante 300 s para cada camada, de forma sucessiva, até formar seis camadas, totalizando 30 min de

deposição. Na Figura 4.69 é apresentada a variação do potencial medido durante o processo de deposição de multicamadas descrito.

Tabela 25 – Ângulos de difração e espaçamento interplanar dos picos relativos às ligas Au_xSn_y verificados nos difratogramas obtidos nos filmes e das multicamadas eletrodepositados a $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e a -12 mA cm^{-2} , a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de $KAuCl_4$, 5 g L^{-1} de $SnCl_2$ em 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$.

$-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$		-12 mA cm^{-2}		Multicamadas		Identificação	(h k l)
2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)		
37,7	2,38	37,7	2,39	37,8	2,38	Au_5Sn	0 0 6
						$Au_{17}Sn_3$	0 0 2
				40,3	2,23	$Au_{17}Sn_3$	1 0 1
61,4	1,51					Au_5Sn	1 2 -4
		61,8	1,50	61,8	1,50	Au_5Sn	0 2 7
64,3	1,45	64,0	1,45	64,3	1,45	Au_5Sn	2 1 -5
		66,0	1,41	66,0	1,41	$AuSn$	2 1 0
		66,5	1,40	66,6	1,40	Au_5Sn	0 3 3
		71,2	1,32	71,5	1,32	$AuSn$	2 0 3
75,8	1,26	75,4	1,26	75,8	1,26	Au_5Sn	3 0 6
		76,3	1,25			Au_5Sn	3 0 6
						Au_5Sn	2 2 3
77,0	1,24			76,6	1,24	$Au_{17}Sn_3$	2 0 1
80,6	1,19	80,5	1,20	80,6	1,19	Au_5Sn	0 0 12
						$Au_{17}Sn_3$	0 0 4

O depósito obtido por esse processo foi então analisado a partir das imagens de perfil obtidas por SEM, indicadas na Figura 4.70. A imagem à esquerda foi obtida por meio de elétrons secundários, em que não se percebe a definição das camadas, e a imagem à direita foi obtida por elétrons retroespalhados, em que as diferenças de composição ficam evidentes.

Nas imagens obtidas com elétrons retroespalhados não é possível observar diferenças de tons de cinza entre as camadas, como foi verificado nos depósitos obtidos por meio da aplicação de potencial.

A análise de RBS do depósito de multicamadas é exibida na Figura 4.71. Os valores de concentração e porcentagem atômica de Sn, obtidos a partir das simulações das espessuras das camadas, medidas utilizando as imagens de perfil, estão indicados na Tabela 26.

É possível verificar que houve variação no potencial medido durante a deposição de cada camada, o que originou a diferença de espessura e de porcentagem de Sn incorporado na liga de cada camada. Nota-se que a quantidade de Sn incorporado à liga variou apenas de acordo com o valor das densidades de corrente aplicadas, e mudou muito pouco com a sobreposição das camadas. A taxa de deposição média foi de $0,199 \mu\text{m h}^{-1}$, com densidade das camadas variando entre $2,31 \text{ g cm}^{-3}$ e $11,1 \text{ g cm}^{-3}$.

Figura 4.69 – Potencial medido durante a deposição de multicamadas, feita por meio da variação das densidades de corrente de -12 mA cm^{-2} e $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pulsos de 300 s, a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em eletrodo de trabalho de Au.

Figura 4.70 – Imagem obtida por FEG-SEM, em modo SE à esquerda e em modo BSE à direita, de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} , em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo $3,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Ao longo da deposição de todas as camadas depositadas, apesar de a diferença na quantidade de Sn incorporado entre elas ter sido mantida com poucas alterações, não se conseguiu atingir quantidade de Sn incorporado tão altas quanto nas deposições controladas por potencial.

Figura 4.71 – Espectro RBS de amostra eletrodepositada de forma pulsada, com corrente variando entre -12 mA cm^{-2} e $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Tabela 26 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, de multicamadas da liga Au_xSn_y depositada por controle da densidade de corrente, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Camada	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Potencial ($\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)	Concentração planar ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	% at. Sn	Espessura (nm)
1	-1,1	-473,0	550	8	99
2	-12	-923,6	700	12	75
3	-1,1	-475,2	700	8	58
4	-12	-928,8	500	12	54
5	-1,1	-480,4	700	7	143
6	-12	-920,8	600	12	169

Fez-se, então, um estudo para verificar qual seria a quantidade máxima de Sn que é possível incorporar ao depósito, considerando como limite a densidade de corrente em que o banho apresentasse a formação de particulados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 27 e, a partir deles, é possível concluir que o processo de deposição por controle da corrente só permite depositar ligas com até 12 % atômico de Sn sem que o banho sofra degradação com a formação de particulados.

Tabela 27 – Variação da composição dos depósitos de Au_xSn_y obtidos a partir de deposição por aplicação de corrente, para diversos valores de corrente aplicadas, para um banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Corrente aplicada (mA cm^{-2})	Quantidade relativa de átomos $\text{Sn}_{(\text{s})}$ (%)
-1,1	5,1
-11	12,0
-15	12,1
-17	8,4
-20	11,9
-22 (degradou)	16,0

Foram realizadas análises por difração de raios X (XRD) dos depósitos de multicamadas, no intuito de verificar as fases das ligas formadas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.72. Os picos verificados nos difratogramas foram listados na Tabela 25, seguindo-se a identificação da liga cuja carta apresenta correspondência com o pico identificado.

Figura 4.72 – Difratogramas obtidos das amostras de multicamadas eletrodepositadas de forma pulsada, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -12 mA cm^{-2} , em pulsos de 300 s, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 .

Os picos identificados nos depósitos de multicamadas são, em sua maioria, coincidentes com os picos identificados nos depósitos de camadas simples. Observou-se o aparecimento de alguns novos picos nos depósitos de multicamadas, mas que também foram identificados como pertencentes a alguma das cartas da liga Au_xSn_y .

Testes preliminares com o uso de deposição por pulsos de corrente, em que a corrente é mantida por um curto período de tempo (0,2 ms) e interrompida por um tempo de descanso subsequente (0,8 ms) [70] (Figura 4.73), mostraram que é possível realizar deposições com correntes mais negativas, favorecendo a deposição de Sn, conforme apresentado na Figura 4.74. Visualmente, é possível identificar finas camadas em tons de cinza alternados, com composição diferenciada o suficiente para se verificar o contraste entre elas, nas imagens por BSE.

Figura 4.73 – Exemplo de pulsos de corrente para a eletrodeposição da liga Au_xSn_y , a partir do banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 , em correntes de $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -40 mA cm^{-2} .

Figura 4.74 – Imagem obtida por FEG-SEM, em modo SE, à esquerda, e em modo BSE, à direita, de amostra eletrodepositada com pulsos de corrente, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -40 mA cm^{-2} , em pulsos de 0,2 ms, com aplicação de corrente, e 0,8 ms, sem aplicação de corrente, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . O tempo total de deposição foi de 30 min.

O espectro de RBS, apresentado na Figura 4.75, não consegue diferenciar camadas tão finas de depósito, fornecendo um espectro que representa a composição média do mesmo. Apesar disso, ajustando o perfil do espectro através de simulação com 6 camadas distintas, obteve-se incorporação máxima de Sn de 16 % (em porcentagem atômica) dentro das camadas de maior concentração geradas a partir da imposição de -40 mA, conforme apresentado na Tabela 28.

Figura 4.75 – Espectro RBS de amostra eletrodepositada com pulsos de corrente, com densidade de corrente variando entre $-1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e -40 mA cm^{-2} , em pulsos de 0,2 ms, com aplicação de corrente, e 0,8 ms, sem aplicação de corrente, a partir de banho contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 5 g L^{-1} de SnCl_2 . O tempo total de deposição foi de 30 min.

Tabela 28 – Parâmetros característicos, extraídos com utilização das técnicas SEM e RBS, dos depósitos de multicamadas da liga Au_xSn_y , por pulsos de corrente, depositada por controle da corrente, a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 5 g L^{-1} de SnCl_2 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 , 100 g L^{-1} de citrato de amônio e 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Camada	Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Concentração planar ($10^{15} \text{ at cm}^{-2}$)	% at. Sn	Espessura (nm)
1	-1,1	60	5	50
2	-40	68	16	44
3	-1,1	68	5	27
4	-40	68	15	23
5	-1,1	68	5	24
6	-40	65	15	25

Novamente, ao longo da deposição de todas as camadas, a diferença na quantidade de Sn incorporado, manteve-se com poucas alterações, porém não se conseguiu atingir quantidades de Sn incorporado tão altas quanto nas deposições controladas por potencial, possivelmente devido à maior dificuldade de induzir a deposição por corrente constante do estanho que está na forma de complexo dentro do banho.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente estudo, partiu-se de um banho de eletrodeposição de Au_xSn_y já conhecido, formado por $KAuCl_4$, Na_2SO_3 , ácido L-ascórbico, $SnCl_2$ e citrato de amônio, utilizando-se os aditivos NaH_2PO_2 , $HCHO$ e o $Na_2S_2O_3$ (um por estudo). Os banhos foram, então, analisados por voltametria cíclica e os depósitos obtidos a partir de eletrodeposições foram analisados por RBS, SEM e EDS. Verificou-se que os íons SO_3^{2-} promovem incorporação de enxofre na superfície dos depósitos de Au e essa incorporação ocorre para potenciais de eletrodeposição de $-900\text{ mV}_{Ag/AgCl}$.

A adição de $Na_2S_2O_3$ ao banho contendo $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 permitiu obter banhos com maior tempo de estabilidade e depósitos mais densos com uma das maiores taxa de deposição, em comparação aos outros aditivos.

Os banhos para deposição de Au contendo NaH_2PO_2 apresentaram estabilidade de apenas 100 dias, enquanto que os banhos contendo $HCHO$ (11 mg L^{-1}) ou $Na_2S_2O_3$ alcançaram pelo menos 700 dias, sem mudança de coloração ou formação de precipitado. Nos testes de tempo de estabilidade seguintes, envolvendo a adição de citrato de amônio e $SnCl_2$, apenas algumas concentrações de $Na_2S_2O_3$ apresentaram tempo de estabilidade maior que 1 dia.

A análise de dimensão fractal dos depósitos de Au permitiu quantificar a influência do potencial de deposição na morfologia da superfície como função do aditivo empregado. Banhos com NaH_2PO_2 apresentaram aspecto mais irregular em relação aos outros aditivos, uma vez que os valores de dimensão fractal calculados foram os mais altos. A comparação dos valores de dimensão fractal obtidos com utilização dos métodos de Área da Superfície por Prismas Triangulares e do expoente de Hurst apresentaram diferença entre 3,29 % e 9,12 %.

A análise do escalamento dinâmico da rugosidade dos depósitos indicou que o emprego de aditivos aos banhos de $KAuCl_4$ e Na_2SO_3 pode modificar o tipo de escalamento de normal para anômalo, como no caso da adição de NaH_2PO_2 e $HCHO$.

Nas avaliações relativas à formação de particulado durante o processo de eletrodeposição da liga Au_xSn_y , a concentração de $Na_2S_2O_3$ mostrou influência direta na formação de particulados, em concentrações de 6 g L^{-1} a 24 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$. Foi percebido que há um compromisso entre a estabilidade do banho eletroquímico ao longo dos dias e a formação de particulado no processo de eletrodeposição.

Um novo banho para a eletrodeposição da liga Au_xSn_y foi proposto, utilizando $Na_2S_2O_3$ ao invés de ácido L-ascórbico, proposto no banho original [5]. O efeito do $Na_2S_2O_3$ nesse banho, conforme as simulações realizadas, foi de complexar os íons $Au(I)$, juntamente com o

Na_2SO_3 . O tempo de estabilidade desse banho variou conforme a concentração de $Na_2S_2O_3$ utilizada, sendo maior quanto maior sua concentração (maior ou igual a 12 g L^{-1}). Porém, obtenção de depósitos sem a formação de particulado de Au só é alcançada se forem utilizadas concentrações baixas de $Na_2S_2O_3$ (menor ou igual a 3 g L^{-1}). Priorizou-se a obtenção de depósitos sem a formação de particulados e foi feita a eletrodeposição de multicamadas, por controle do potencial aplicado e por controle da corrente aplicada, em banhos contendo 3 g L^{-1} ou menos de $Na_2S_2O_3$.

A deposição de ligas de Au_xSn_y foi possível devido à proximidade dos valores de potencial do início da redução dos íons Au(I) e Sn(II) dos banhos para deposição, conforme verificado nas análises por voltametria cíclica.

Os depósitos individuais obtidos pelo processo convencional não pulsado apresentaram variação na quantidade de Sn incorporado à liga entre 7 % e 15 % de átomos de Sn, enquanto que a deposição de multicamadas obteve variação da quantidade de Sn incorporado à liga entre 6 % e 38 % de átomos Sn (banhos contendo 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$, em deposição feita por variação de potencial).

O controle do processo de deposição de multicamadas por potencial não permitiu manter uniforme a variação da composição entre as camadas depositadas, devido à variação da densidade de corrente ao longo do processo. Buscando uniformizar a variação da composição entre as camadas foi feito, então, o processo de deposição por controle da corrente.

Nos depósitos de camadas individuais por controle da corrente, a variação na quantidade de Sn incorporado à liga ficou entre 5 % e 11 % de átomos de Sn, enquanto que a deposição de multicamadas obteve variação da quantidade de Sn incorporado à liga entre 7 % e 12 % de átomos Sn (banho contendo 3 g L^{-1} de $Na_2S_2O_3$). A variação da composição das camadas do depósito de multicamadas foi bem melhor controlada no processo de deposição por controle de corrente. Porém, a quantidade de Sn incorporado à liga ficou limitada a 12 % de átomos de Sn.

Em ambas as formas de eletrodeposição pulsada da liga Au_xSn_y houve a formação de depósitos com microestruturas tipo BR, em potenciais ou densidade de corrente de deposição menos negativa, e depósitos com microestruturas tipo FT, em potenciais ou densidade de corrente de deposição mais negativa. A formação de microestruturas tipo FT é conhecida em depósitos da liga Au_xSn_y , em que a quantidade de Sn incorporado é de até 17 % de átomos de Sn [112]. As microestruturas verificadas nos depósitos de Au_xSn_y obtidos sugerem que o banho de eletrodeposição possui intensidade de inibição de média a baixa, possivelmente em uma

condição intermediária da observada nos banhos de eletrodeposição de Au e de Sn, isoladamente [113].

Uma possível alternativa para aumentar a incorporação de Sn na liga Au_xSn_y é variar a corrente em função do tempo na deposição das camadas da liga, sendo feita, então, uma deposição PC (*pulsed current*). Estudos com o banho de deposição da liga Au_xSn_y com ácido L-ascórbico [28] mostram que o método de deposição PC permite aumentar a quantidade de Sn atômico incorporado à liga, além de manter o banho suficientemente estável para se conseguir depositar as multicamadas, o que não foi conseguido pelo método de controle do potencial. Esse método também é suscetível à variação da corrente durante o processo de deposição, e essa variação deve ser controlada para que não ocorra a remoção das camadas formadas, quando a corrente atinge valores menos negativos. Outro cuidado que se deve ter no uso da técnica de deposição PC é quanto à influência da carga e descarga da dupla-camada elétrica, que pode fazer com que a corrente faradáica não seja nula, para tempos muito curtos entre pulsos [82].

Testes preliminares mostraram que é possível diferenciar a composição de camadas depositadas em modo PC, evitando a degradação do banho, porém sem maior incorporação de Sn. A taxa de deposição em modo PC é menor, em comparação à deposição em modo DC (*direct current*).

Ao final do trabalho, foi possível vislumbrar algumas alternativas para a solução dos problemas encontrados e até mesmo outros caminhos que poderiam ser seguidos no estudo deste mesmo tema. A seguir, são apresentados alguns tópicos com sugestões que abrem novas possibilidades para a continuidade do estudo:

- Buscar outros complexantes de Au, ou quelantes, de baixa toxicidade, que permitam obter banhos com maior estabilidade e que gerem depósitos bem controlados. Um exemplo é o BAL (British anti-Lewisite, ou 2,3 Dimercaptopropanol), utilizado no tratamento contra o envenenamento por Au.
- Estudar banhos de Sn com outros complexantes [193].
- Avançar os estudos de eletrodeposição por controle da corrente, utilizando deposição pulsada.

- Aperfeiçoar método de análise de fractal, em relação à extração de parâmetro de superfície de depósitos.
- Aplicar, como metal de solda, os depósitos de multicamadas obtidos nos banhos para eletrodeposição da liga Au_xSn_y .

REFERÊNCIAS

- 1 SUGANUMA, K. ; KIM, S.-J.; KIM, K.-S. High-Temperature Lead-Free Solders: Properties and Possibilities. **JOM**, v. 61, 64-71, 2009.
- 2 YOON, J.-W.; CHUN, H.-S.; NOH, B.-I. et al., Mechanical reliability of Sn-rich Au–Sn/Ni flip chip solder joints fabricated by sequential electroplating method. **Microelectronics Reliability**, v. 48, p. 1857-1863, 2008.
- 3 NISHIGUCHI, M.; GOTO, N.; NISHIZAWA, H. Highly Reliable Au-Sn Eutectic Bonding With Background GaAs LSI Chips. **IEEE Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology**, v. 14, p. 523-528, 1991.
- 4 TEO, J. W. R.; LI, G.Y.; LING, M.S. et al. Parametric investigation of laser diode bonding using eutectic AuSn solder. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 4340-4343, 2007.
- 5 SUN, W.; IVEY, D.G. Development of an electroplating solution for codepositing Au–Sn alloys. **Materials Science and Engineering B**, v. 65, p. 111–122, 1999.
- 6 TRAUT, J.; WRIGHT, J.; WILLIAMS, J. Gold plating optimization for tape automated bonding. **Plating and Surface Finishing**, v. 77, p. 49-53, 1990.
- 7 RoHS Directive, EC Directive on Restriction of Hazardous Materials, 2003.
- 8 WEEE Directive, EC Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment, 2003.
- 9 MATIJASEVIC, G. S.; LEE, C. C.; WANG, C. Y. Au-Sn alloy phase diagram and properties related to its use as a bonding medium. **Thin Solid Films**, v. 233, p. 276-287, 1993.
- 10 LEE, C. C.; WANG, C. Y. A Low-Temperature Bonding Process Using Deposited Gold Tin Composites. **Thin Solid Films**, v. 208, p. 202-209, 1992.
- 11 TEW, J. W. R.; SHI, X. Q. ; YUAN, S. Au/Sn solder for face-down bonding of AlGaAs/GaAs ridge waveguide laser diodes. **Materials Letters**, v. 58, p. 2695-2699, 2004.
- 12 FUNAOKA, Y.; ARAI, S.; KANEKO, N. Electrodeposition of Au-Sn Alloy from a Sulfite-Pyrophosphate Bath. **Electrochemistry**, v. 72, p. 98-102, 2004.
- 13 OSAKA, T. et al. Development of New Electrolytic and Electroless Gold Plating Processes for Electronics Applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, p. 425-437, 2006.
- 14 OKINAKA, Y. in: MALLORY, G. O.; HABER, J. B. **Electroless Plating**. Orlando: AESF Soc, 1990.
- 15 RUBINSTEIN, M. **Electrochemical Metalizing**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987.
- 16 DENARO, A. R. **Fundamentos de Eletroquímica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1974.

- 17 FOLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Polígono, 1973.
- 18 BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- 19 INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **The Gold Book**: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. <http://goldbook.iupac.org>. Visitado em 23/07/2009.
- 20 VISCO, R.E. in: LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**. 3ª ed. New York: Wiley, 1974.
- 21 WILCOX, G. D. Electrodeposition – a versatile tool for the surface engineer. **Transactions of The Institute of Metal Finishing**, v. 85, p. 8-13, 2007.
- 22 ELECTROCHEMISTRY ENCYCLOPEDIA, mantido por Ernest B. para a Yeager Center Electrochemical Sciences (YCES) e o Chemical Engineering Department of Case Western Reserve University. Disponível em: < <http://electrochem.cwru.edu/encycl/>>. Acesso em: março de 2008.
- 23 BIOGRAPHIES. Luigi Valentino Brugnattelli, mantido por: Sistema museale di ateneo, Università degli Studi di Pavia. Disponível em: <<http://ppp.unipv.it/musei/pagine/Biografie/biobrugnatlng.htm>>. Acesso em: janeiro de 2010.
- 24 LOWENHEIN, F. A. **Modern Electroplating**. New York: Wiley, 1974.
- 25 BOZZINI, B. et al. Electrodeposition of Au-Sn Alloys from Alkaline Baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 165-171, 2002.
- 26 BOZZINI, B. et al. Electrodeposition of Au-Sn Alloys from acid Au(III) baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 747-754, 2003.
- 27 BOZZINI, B. et al. Electrodeposition of white gold alloys: an electrochemical, spectroelectrochemical and structural study of electrodeposition of Au-Sn alloys in the presence of 4-cyanopyridine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, p. 147-158, 2004.
- 28 SUN, W.; IVEY, D. G. Microstructural study of co-electroplated Au/Sn alloys. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 757-766, 2001.
- 29 KATO, M. et al. Substrate (Ni)-catalyzed electroless gold deposition from a noncyanide bath containing thiosulfate and sulfite. I. Reaction Mechanism. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. C164-C167, 2002.
- 30 WEISBERG, A. M. Gold Plating. **Products Finishing**, v. 61, p. 180-188, 1997.
- 31 OKINAKA, Y.; HOSHINO, M. Some recent topics in gold plating for electronics applications. **Gold Bulletin**, v. 31, p. 3-13, 1998.
- 32 WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion process**. 2th ed. New York: Van Nostrand Reinhold LTD, 1970.

- 33 VICENZO, A. et al. Electrochemical deposition and structural characterization of Au-Sn alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, p. 79-84, 2004.
- 34 OSAKA, T. et al. Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 3462-3469, 1997.
- 35 WATANABE, H.; ABE, S.; HONMA, H. Gold wire bondability of electroless gold plating using disulfiteaurate complex. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 525-529, 1998.
- 36 IACOVANGELO, C. D.; ZARNOCH, K. P. Substrate-Catalyzed Electroless Gold Plating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, p. 983-988, 1991.
- 37 INOUE, T.; et al. Stable Non-cyanide Electroless Gold Plating which is Applicable to Manufacturing of Fine Pattern Printed Wiring Boards. Proceedings of 45th Electronic Components and Technology Conference, p. 1059-1067, Las Vegas, USA, 1995.
- 38 OSAKA, T. et al. Evaluation of Substrate (Ni)-Catalyzed Electroless Gold Plating Process. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 1059-1064, 2000.
- 39 GREEN, T. A.; ROY, S. Speciation analysis of Au(I) Electroplating Baths Containing Sulfite and Thiosulfate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. C157-C163, 2006.
- 40 AYLMOORE, M. G.; MUIR D. M. Thiosulfate Leaching of Gold - A Review. **Minerals Engineering**, v. 14, p. 135-174, 2001.
- 41 OSAKA, T. et al. Mechanism of Sulfur Inclusion in Soft Gold Electrodeposited. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. C659-C662, 2001.
- 42 SUN, S.-G.; LU, G.-Q.; TIAN, Z.-W. Kinetics of dissociative adsorption of formaldehyde on a Pt(111) electrode in sulphuric acid solutions studied using a programmed potential step technique and time-resolved Fourier transform IR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 393, p. 97-104, 1995.
- 43 OLIVI, P. et al. New results in the electro-oxidation of formaldehyde on a platinum electrode in an acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 370, p. 241-249, 1994.
- 44 BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M.; HEITBAUM, J. On the anodic oxidation of formaldehyde on Pt, Au and Pt/Au-alloy electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 183, p. 167-181, 1985.
- 45 BELTOWSKA-BRZEZINSKA, M. Electrochemical oxidation of formaldehyde on gold and silver. **Electrochimica Acta**, v. 30, p. 1193-1198, 1985.
- 46 MENON, V. P.; MARTIN, C. R. Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 1920-1928, 1995.

- 47 BULOVAS, A. et al. Double-layered Ag / Au electrode for SERS spectroscopy: preparation and application for adsorption studies of chromophoric compounds. **Chemija**, v. 18, p. 9-15, 2007.
- 48 DÍAZ, D. J. et al. Electroless deposition of gold and platinum for metallization of the intrapore space in porous gallium nitride. **Thin Solid Films**, v. 514, p. 120-126, 2006.
- 49 VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.
- 50 SONG, Y. B.; CHIN, D. T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 349-356, 2002.
- 51 TAN, T. C. A Novel Experimental Cell for the Determination of the Throwing Power of an Electroplating System. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, p. 3011-3015, 1987.
- 52 HE, A.; LIU, Q.; IVEY, D.G. Electrodeposition of tin: a simple approach. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 553, 2008.
- 53 SHERLOCK, J. C.; BRITTON, S. C. Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids. **British Corrosion Journal**, v. 7, p. 180-183, 1972.
- 54 SHERLOCK, J. C.; HANCOX, J. H.; BRITTON, S. C. Rate of Dissolution of Tin Tinsplate in Oxygen-free Citrate Solution – I. Assessment by polarization measurements. **British Corrosion Journal**, v. 7, p. 222-226, 1972.
- 55 SHERLOCK, J. C.; HANCOX, J. H.; BRITTON, S. C. Rate of Dissolution of Tin Tinsplate in Oxygen-free Citrate Solution – II. Effect of coating porosity. **British Corrosion Journal**, v. 7, p. 227-231, 1972.
- 56 SHERLOCK, J. C.; BRITTON, S. C. Promotion by nitrates of dissolution of tin by acids and its inhibition. **British Corrosion Journal**, v. 8 p. 210-215, 1973
- 57 WILEY, A. R. Effect of Tin Ion Complexing Substances on the Relative Potentials of Tin, Steel and Tin-Iron Alloy in Pure Acid and Food Media. **British Corrosion Journal**, v. 7, p. 29-35, 1972.
- 58 ANTUNES, A. C.; et al. Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos. **Publicatio UEPG – Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharias**, v. 6, p. 91-101, 2000.
- 59 DEACON, P. R. et al. Synthesis and characterisation of tin(II) and tin(IV) citrates. **Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions**, v. 20, p. 3705–3712, 1997.
- 60 BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- 61 BHAGWAT, M.; SHAH, P.; RAMASWAMY, V. Synthesis of nanocrystalline SnO_2 powder by amorphous citrate route. **Materials letters**, v. 57, p. 1604-1611, 2003.

- 62 IVEY, D.G.; SUN, W. Codepositing of gold-tin alloys. United States Patent 6,245,208, 2001.
- 63 LANGE, N. A. **Handbook of chemistry**. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- 64 HEMPEL, W.; HERKLOTZ, G.; FREY, T. Bad zum galvanischen Abscheiden von Gold-Zinn-Legierungen. DE4406434C1, 1995.
- 65 KUHN, W.; ZILSKE, W. Cyanide-free electroplating bath for the deposition of gold and gold alloys. United States Patent 6,165,342, 2000.
- 66 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v.11, p. 55-75, 1951.
- 67 LIU, Z.; ZU, Y.; GUO, S. Synthesis of micron-scale gold nanochains by a modified citrate reduction method. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5827–5830, 2009.
- 68 FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, p. 642-650, 1998.
- 69 ZHANG, Y.; IVEY, D. G. Electroplating of gold-tin alloys from a sulfite-citrate bath. **Plating and Surface Finishing**, v. 91, p. 28-33, 2004.
- 70 DJURFORS, B.; IVEY, D. G. Pulsed Electrodeposition of the Eutectic Au/Sn Solder for Optoelectronic Packaging. **Journal of Electronic Materials**, v. 30, p. 1249-1254, 2001.
- 71 HE, A. et al. Pulse Plating of Gold-Tin Alloys for Microelectronic and Optoelectronic Applications. **Plating and Surface Finishing**, v. 89, p. 48-53, 2002.
- 72 HE, A.; IVEY, D.G.; AKHLAGHI, S. Multipulse Electroplating of Au/Sn Alloys onto Patterned Wafers for Packaging Applications GaAs MANTech Conference, 2002.
- 73 AKHLAGHI, S.; IVEY, D.G. Effect of Processing Parameters on the Electroplating of Au-Sn Solders. **Plating and Surface Finishing**, v. 90, p. 36-39, 2003.
- 74 HE, A.; LIU, Q.; IVEY, D. G. Investigation on the Stability of an Au-Sn Electroplating Solution. **Plating and Surface Finishing**, v. 92, p. 30-36, 2005.
- 75 HE, A.; LIU, Q.; IVEY, D. G. Development of stable, non-cyanide solutions for electroplating Au-Sn alloy films. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 63-70, 2006.
- 76 OKAMOTO, H. Au-Sn (Gold-Tin). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.28, p. 490, 2007.
- 77 SIMUNOVICH, D.; SCHLESINGER M.; SNYDER, D. Electrochemically Layered Copper-Nickel Nanocomposites with Enhanced Hardness. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. L10-L11, 1994.

- 78 BAHROLOLOOM, M. E. ; GABE, D. R. ; WILCOX, G. D. Microstructure, morphology and corrosion resistance of electrodeposited zinc-cobalt compositionally modulated alloy multilayer coatings. **Transactions of The Institute of Metal Finishing**, v. 82, p. 51-58, 2004.
- 79 FEI, J.Y.; WILCOX, G.D. Electrodeposition of zinc-nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3533-3539, 2006.
- 80 SANCHEZ, H. et al Silver-Gold Alloys Prepared by Pulse Plating Modeling of the Chemical Composition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 2004-2012, 1997.
- 81 LEIDHEISER JR., H.; GHUMAN, A. R. P. Pulse Electroplating of Silver-Tin Alloys I Formation of Ag_3Sn . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, p. 484-487, 1973.
- 82 PUIPPE, J.-C.; LEAMAN, F. **Theory and practice of pulse plating**. Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- 83 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. New York: Oxford University Press, 1993.
- 84 BERANEK, M.W.; RASSAIAN, M.; TANG, C.-H. et al. Characterization of $63Sn37Pb$ and $80Au20Sn$ Solder Sealed Optical Fiber Feedthroughs Subjected to Repetitive Thermal Cycling. **IEEE Transactions on Advanced Packaging**, v. 24, p. 576-585, 2001.
- 85 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook**. 9th ed. Metals Park: American Society for Metals, 1978.
- 86 PAVIO, J. S. Successful Alloy Attachment of GaAs MMICs. **IEEE Transactions On Electron Devices**, v. 34, p. 2616-2620, 1987.
- 87 KIM, W. et al. Application of Au-Sn eutectic bonding in hermetic RF MEMS wafer level packaging. **Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces**, Proceedings. 9th International Symposium on, p. 215-219, 2004.
- 88 OVERBURY, S. H.; SOMORJAI, G. A. Surface Composition Of Au-Sn Alloys Determined By Auger-Electron Spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, p. 3181-3188, 1977.
- 89 BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry: ionics**. 2th ed. New York: Plenum Press, 1998.
- 90 BATES, R. G.; GUGGENHEIM, E. A. Report on the standardization of pH and related terminology. **Pure and Applied Chemistry**, v. 1, p. 163, 1960.
- 91 CAMÕES, M. F. et al. Consistency of pH standard values with the corresponding thermodynamic acid dissociation constants. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, p. 1325-1333, 1997.
- 92 DAVIES, C. W. **Ion association**. London: Butterworths, 1962.

- 93 LURIE, J. **Handbook of Analytical Chemistry**, Moscow: Mir Publishers, 1975.
- 94 RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2a ed. São Paulo: Makron books: Pearson Education do Brasil, 1994.
- 95 VOGEL, A. I. **Qualitative Inorganic Analysis**. 5th ed. London: Longman Limited Group, 1979.
- 96 KOBE, K. A.; GOODING, W. L. Oxygen Removal from Boiler Feed Water by Sodium Sulfite. **Industrial And Engineering Chemistry**, v. 27, p. 331-333, 1935.
- 97 WINTER, E. R. S.; BRISCOE, H. V. A. Oxygen atom transfer during the oxidation of aqueous sodium sulfite. **American Chemical Society**, v. 73, p. 496-497, 1951.
- 98 WILKINSON, P. M.; DOLDERSUM, B.; CRAMERS, P. H. M. R. The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, p. 933-941, 1993.
- 99 VOROBYOVA, T. N.. et al. Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 327–336, 2004
- 100 PARKER, K. Electroless Nickel – State-Of-The-Art. **Plating And Surface Finishing**, v. 79, p. 29-33, 1992.
- 101 STRANDJORD, A. J. G.; POPELAR, S.; JAUERNIG, C. Interconnecting to aluminum- and copper-based semiconductors (electroless-nickel/gold for solder bumping and wire bonding). **Microelectronics Reliability**, v. 42, p. 265–283, 2002.
- 102 BURKE, L. D.; LEE, B. H. Oxidation of some reducing agents used in electroless plating baths at gold anodes in aqueous media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p. 48-56, 1992.
- 103 OKINAKA, Y.; HOSHINO, M. Some recent topics in gold plating for electronics applications. **Gold Bulletin**, v. 31, p. 3-13, 1998.
- 104 OHNO, I. Electrochemistry of Electroless Plating. **Materials Science and Engineering A**, v. 146, p. 33-49, 1991.
- 105 OHNO, I.; WAKABAYASHI, O.; HARUYAMA, S. Anodic Oxidation of Reductants in Electroless Plating. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, p. 2323-2330, 1985.
- 106 BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The Electrochemistry of Gold: II The Electrocatalytic Behaviour of the Metal in Aqueous Media. **Gold Bulletin**, v. 31, p. 39-50, 1998.
- 107 KIRYUSHOV, V. N. SKVORTSOVA, L. I. Optimal Conditions for Masking of Sulfite Anions with Formaldehyde in Iodometric Titration of Photographic Fixing Solutions. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, p. 552-555, 2005.
- 108 PERRIN, D. D. **Organic complexing reagents: structure, behavior, and application to inorganic analysis**. New York: R. E. Krieger Pub. Co., 1978, c1964.

- 109 HANSEN, L. D. et al. Determination of Arsenic and Sulfur Species in Environmental Samples by Ion Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 633-637, 1979
- 110 BOYCE, S.D.; HOFFMAN, M. R. Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 4740-4746, 1984
- 111 KIM, D.; KIM, J.; WANG, G. L.; LEE, C. C. Nucleation and growth of intermetallics and gold clusters on thick tin layers in electroplating process. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 315-319, 2005.
- 112 DOESBURG, J.; IVEY, D. G. Microstructure and preferred orientation of Au-Sn alloy plated deposits. **Materials Science and Engineering B**, v. 78, p. 44-52, 2000.
- 113 WINAND, R. Electrodeposition of Metals and Alloys – New Results and Perspectives. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1091-1105, 1994.
- 114 BUDEVSKI, E. B. **Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metal deposition**, Weinheim; New York: VCH, 1996.
- 115 SAFRANEK, W.H. Deposit Disparities – Back To Basics. **Plating and Surface Finishing**, v. 75, p. 10, 1988.
- 116 DINI, J. W. **Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates**. New Jersey: Noyes Publications, Park Ridge, 1993.
- 117 SILVA, T. J. **Modelos de crescimento de interfaces rugosas**. 2001. 117 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.
- 118 BARABASI, A.-L.; STANLEY, H.E. Fractal concepts in surface growth. New York: Cambridge University Press, 1995.
- 119 HUO, S.; SCHWARZACHER, W. Anomalous scaling of the surface width during Cu electrodeposition. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 256-259, 2001.
- 120 FAMILY, F.; VICSEK, T. Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 18, p. L75-L81, 1985.
- 121 KADAR, M.; PARISI, G.; ZHANG, Y. Dynamic scaling of growing interfaces. **Physical review letters**, v. 56, p. 889-892, 1986.
- 122 DODSON, M. M.; KRISTENSEN, S. Hausdorff Dimension and Diophantine Approximation. **Proceedings of Symposia in Pure Mathematics**, v. 72, p. 305-347, 2004.
- 123 MOREIRA, J. G.; SILVA, J. K. L.; KAMPHORST, S. O. On the fractal dimension of self-affine profiles. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 27, p. 8079-8089, 1994.

- 124 MANDELBROT, B. B. Self-affine fractals and fractal dimensions. **Physica Scripta**, v. 32, p. 257-260, 1985.
- 125 CLARKE, K.C. Computation of the fractal dimension of topographic surfaces using the triangular prism surface area method. **Computers and Geosciences**, v. 12, p. 713-722, 1986.
- 126 BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 2001.
- 127 AGOSTINHO, S. M. L.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, p. 813-817, 2004.
- 128 AQIL, A. et al. Preparation of stable suspensions of gold nanoparticles in water by sonoelectrochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 1055-1061, 2008.
- 129 KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Review**, v. 31, p. 187-206, 1970.
- 130 MAYER, M. Simnra User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- 131 CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. **Backscattering Spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- 132 WILLIAMS, K.R.; GUPTA, K.; WASILIK, M. Etch Rates For Micromachining Processing II. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 12, p. 761-778, 2003.
- 133 CATTARIN, S. et al. Electrodissolution of p-Si in Acidic Fluoride Media – Modeling of the Steady State. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, p. 3277-3282, 2000.
- 134 SOFTWARE. ENVIRONMENTAL RESEARCH. **MINEQL+**, Chemical Equilibrium Modeling System. <http://www.mineql.com/>. Visitado em 23/03/2009.
- 135 VERWEIJ, W. CHEAQS Pro, Chemical Equilibria in Aquatic Systems. <http://home.tiscali.nl/cheaqs/>. Visitado em 23/03/2009.
- 136 PUIGDOMENECH, I. HYDRA-MEDUSA, Hidrochemical Equilibrium-constant Database – Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. <http://kemi.kth.se/medusa>. Visitado em: 13/05/2010.
- 137 GUSTAFSSON, J. P. VISUAL MINTEQ. Versão 3.0 beta. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.html>. Visitado em: 13/05/2010.
- 138 BAYEN, S. et al. Influence of inorganic complexes on the transport of trace metals through permeation liquid membrane. **Analytica Chimica Acta**, v. 646, p. 104–110, 2009.
- 139 ROMERO, R.; JONSSON, J. A. Determination of free copper concentrations in natural waters by using supported liquid membrane extraction under equilibrium conditions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 1452–1459, 2005.

- 140 TONELLO, P. S. et al. Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 598, p. 162–168, 2007.
- 141 SANDBERG, J. et al Corrosion-induced zinc runoff from construction materials in a marine environment. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. C120-C131, 2007.
- 142 MIMURA, A. M. S. et al. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.
- 143 LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 88^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- 144 RENDERS, P. J.; SEWARD, T. M. The stability of hydrosulfido-complexes and sulfido-complexes of Au(I) and Ag(I) at 25 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 245-253, 1989, apud PUIGDOMENECH, I. HYDRA-MEDUSA, Hydrochemical Equilibrium-constant Database – Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. <http://kemi.kth.se/medusa>. Visitado em: 13/05/2010.
- 145 TECHNOLOGY, National Institute of Standards. Chemical equilibrium database version 46.7, apud GUSTAFSSON, J. P. Visual minteq database. Versão 3.0 beta, 2010.
- 146 POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. National Association of Corrosion Engineers, SUA, 1974.
- 147 FORSBERG, H. G.; WIDELL, B.; ERWALL, L.-G. Distribution Coefficients and Ionization Constant of $HauCl_4$ – A radioactive tracer method. **Journal of Chemical Education**, v. 37, p. 44-45, 1960.
- 148 MARTELL, A.E., SMITH, R.M., **Critical stability constants**, v.4: Inorganic complexes, New York: Plenum Press, 1976.
- 149 SULLIVAN, A. M.; KOHL, P. A. Electrochemical Study of the Gold Thiosulfate Reduction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 1686-1690, 1997.
- 150 TURNER, D.R.; WHITFIELD, M.; DICKSON, A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 855–881, 1981.
- 151 VERWEIJ, W. Equilibria and constants in CHEAQS: selection criteria, sources and assumptions. Versão 6, 2005. <http://home.tiscali.nl/cheaqs/database.html>. Visitado em: 24/03/2009.
- 152 TSELESH, A. S. Anodic behaviour of tin in citrate solutions: The IR and XPS study on the composition of the passive layer. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 6253–6260, 2008.
- 153 SÉBY, F. et al. A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 3014-3053, 2001.

- 154 MOREL, F.M.M. **Principles of aquatic chemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1983, apud VERWEIJ, W. Equilibria and constants in CHEAQS: selection criteria, sources and assumptions. Versão 6, 2005.
- 155 STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1981, apud VERWEIJ, W. Equilibria and constants in CHEAQS: selection criteria, sources and assumptions. Versão 6, 2005.
- 156 GRENTHE, I.; et al. in WANNER, H., FOREST, I. **Chemical thermodynamics of uranium**, OECD-NEA, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1992.
- 157 BARD, A.J.; PARSONS, R., JORDAN, J. **Standard Potentials in Aqueous Solution**, IUPAC, New York: Marcel Dekker, 1985.
- 158 PERRIN, D. D. **Organic complexing reagents: structure, behavior, and application to inorganic analysis**. New York: R. E. Krieger Pub. Co., 1978, c1964.
- 159 ALI, H. O.; CHRISTIE, I. R. A. A Review of Electroless Gold Deposition Processes. **Gold Bulletins**, v. 17, p.118-127, 1984.
- 160 PAULIUKAITE, R., NORKUS, E. Influence of the Ionic Strength and the Nature of Supporting Electrolyte on Electrooxidation of Formaldehyde at Pt and Cu. **Acta Chimica Slovenica**, v. 54, p. 617–622, 2007.
- 161 MABBOTT, G. A. An introduction to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 697-702, 1983.
- 162 HALLIDAY, D; RESNICK, R.; WLAKER, J. **Fundamentos de Física 4**. 6^a ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- 163 GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3a. edição. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2003.
- 164 ECHLIN, P. **Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Cambridge: Springer, 2009.
- 165 SZE, S. M. **Semiconductor devices: physics and technology**. New York: John Wiley, 1985.
- 166 HORCAS, I. et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, n. 013705, 8 p., 2007.
- 167 DE JONG, S.M.; BURROUGH, P.A. Fractal approach to the classification of Mediterranean vegetation types in remote sensed images. **Programmetric Engineerring and Remote Sensing**, v. 61, p. 1041-1053, 1995.
- 168 KAWAGOE, M.T.; SANTOS, S.G.; RIBEIRO, F.C. Comparison of two measuring methods of the roughness average of two dental ceramics surfaces. **Journal of Dental Research**, v. 82, p. C283, 2003.

- 169 REYNOLDS, G. W.; TAYLOR, J.W. Correlation of atomic force microscopy sidewall roughness measurements with scanning electron microscopy line-edge roughness measurements on chemically amplified resists exposed by x-ray lithography, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 17, 2723-2729, 1999.
- 170 DOMINGA BONETTO, I.; LADAGA, J. L.; PONZ, E. Measuring surface topography by scanning electron microscopy. ii. analysis of three estimators of surface roughness in second dimension and third dimension. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, p.178-186, 2006.
- 171 RASBAND, W. ImageJ 1.43u. <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>. Visitado em: 04/02/2011.
- 172 SHRIVER, D. et al. **Inorganic Chemistry**. 4ª edição. Oxford : Oxford University Press, 2006.
- 173 TICIANELI, E. A., GONZALEZ, R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2ª ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- 174 IGNACZAK, A.; GOMES, J. A. N. F. Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, p. 71-78, 1997.
- 175 LEI, H.-W.; UCHIDA, U.; WATANABE, M.; Electrochemical quartz crystal microbalance study of halide adsorption and concomitant change of surface excess of water on highly ordered Au(111). **Langmuir**, v. 13, p. 3523-3528, 1997.
- 176 HERRERA GALLEGO, J. Et al. The electrochemistry of gold in acid aqueous solutions containing chloride ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 66, p. 207-230, 1975.
- 177 VARGA, K.; BARADLAI, P.; VERTES, A. In-situ radiotracer studies of sorption processes in solutions containing (bi)sulfite ions - I. Polycrystalline gold. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 1143-1155, 1997.
- 178 SOTSKAYA, N. V.; DOLGIKH, O. V. Kinetics of cathodic reduction of hypophosphite anions in aqueous solutions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, p. 1336-1340, 2005.
- 179 JIN, Y. et al, Cyclic voltammetry study on the electro-oxidation mechanism of hypophosphite. **Transactions of the Institution of Metal Finishing**, v. 79, p. 38-40, 2001.
- 180 SILVA, A.A. Efeitos topográficos em espectros de RBS. 2006. 118 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 181 KORTENAAR, M. V. Ten et al. Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Gold Studied by Differential Electrochemical Mass Spectrometry and Voltammetry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. E327-E335, 2001.
- 182 KORTENAAR, M. V. Ten et al. Anodic Oxidation of Formaldehyde on Gold Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy: An Equivalent Circuit Approach. **Journal of The Electrochemical Society**, v.146, p. 2146-2155, 1999.

- 183 KORTENAAR, M. V. Ten et al. Adsorption, Exchange, and Oxidation of Formaldehyde on Gold: A Radiotracer Study. **Langmuir**, v. 18, p. 10279-10291, 2002.
- 184 SULLIVAN, A. M.; KOHL, P. A. The Autocatalytic Deposition of Gold in Nonalkaline, Gold Thiosulfate Electroless Bath. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p. 2250-2255, 1995.
- 185 SHRIVER, D. et al. **Inorganic Chemistry**. 4th ed. Oxford : Oxford University Press, 2006.
- 186 PEDRAZA, A.M.; VILLEGAS, I.; FREUND, P. L. Electro-oxidation of thiosulphate ion on gold study by means of cyclic voltammetry and Auger electron spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 250, p. 443-449, 1988.
- 187 BEK, R. YU.; SHEVTSOVA, O. N. Peculiarities of anodic behavior of gold electrode in thiosulfate electrolytes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 581-587, 2010.
- 188 PECINA, O.; SCHMICKLER, W.; SPOHR, E. On the mechanism of electrochemical ion transfer reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, p. 29-34, 1995.
- 189 ALMEIDA, F. L. et al. Fabrication Process of Ag/AgCl reference pseudo-electrode based on electrodeposition of Au on Pt surfaces from formaldehyde baths: chemical stability and adherence. 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices. ECSTransactions, v. 23, p. 255-262, 2009.
- 190 CHAPPARD, D. et al. Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. **Biomaterials**, v. 24, p. 1399-1407, 2003.
- 191 SCHROEDER, M. et al. Scaling of Growing Surfaces with Large Local Slopes. **Europhysics Letter**, v. 24, p. 563-568, 1993.
- 192 LOW, C.T.J.; WALSH, F. C. The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5280-5286, 2008.
- 193 DISCHER, C. A. Some properties of tin(II) sulfate solutions and their role in electrodeposition of tin. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 100, p. 45-51, 1953.

APÊNDICE A – Publicações e Premiações

Publicações geradas desde o início desde trabalho, considerando todos os estudos realizados, inclusive para as disciplinas cursadas.

CARDOSO, J. L.; GOZZI, G.; SANTOS FILHO, S. G. . Fabrication of Nickel Nanowires Using a Template-Based Electrodeposition Method. In: Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology - Seminatec 2008, 2008, São Paulo. Anais do Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology - Seminatec 2008, 2008.

CARDOSO, J. L.; GOZZI, G.; SANTOS FILHO, S. G. . Fabrication and Physical Characterization of Nickel Nanowires Formed by a Template-Based Electrodeposition Method. In: Chip in The Pampa - SBMciro 2008 - 23rd Symposium on Microelectronic Technology and Devices, 2008, Gramado. ECS Transactions (ECST). Pennington : The Electrochemical Society, 2008. v. 14. p. 457.

CARDOSO, J. L.; GOZZI, G.; SANTOS FILHO, S. G. . Characterization of Template-based Electrodeposition Nickel Nanowires. In: VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá. Anais do VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Electrodeposition of Au-Sn alloys from different bath compositions. In: VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá. Anais do VII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Estudo do Comportamento de Banhos de Deposição Eletroquímica de Ouro Contendo Sulfito e Hipofosfito. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2009, Fortaleza. Livro de Programa e Resumos, 2009. p. 252-252.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Characterization of Gold-Formaldehyde Baths for Electrochemical Deposition. In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2009, Natal. ECS Transactions, 2009. v. 23. p. 69-76.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Electrodeposition of Au-Sn Alloys from a Modified Non-Cyanide Bath. In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2009, Natal. ECS Transactions, 2009. v. 23. p. 85-92.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Study of gold-sulfite-hypophosphite baths and their deposits obtained through electrochemical deposition. In: IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto. Proceedings do IX Encontro da SBPMat, 2010.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Analysis of gold-sulfite-formaldehyde baths and their gold electrodeposits. In: IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto. Proceedings do IX Encontro da SBPMat, 2010.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Potentiostatic Electrodeposition of Au-Sn Alloys from a Non-Cyanide Bath for Soldering: Influence of Reagents Concentrations. JICS. Journal of Integrated Circuits and Systems (Ed. Português), v. 5, p. 95-102, 2010.

CARDOSO, J. L.; SANTOS FILHO, S. G. . Electrodeposition of Gold from Formaldehyde-Sulfite Baths: bath stability and deposits characterization. Química Nova, v.34, p.641-645, 2011.

Premiações agraciadas:

1º lugar na categoria microscopia eletrônica no IX Concurso METMAT de fotomicrografias, 2010.

3º lugar na categoria microscopia eletrônica no X Concurso METMAT de fotomicrografias, 2011.

APÊNDICE B – Lista de constantes de estabilidade

Abaixo estão listadas as constantes de estabilidade para diversas espécies iônicas que podem estar presentes nos banhos estudados, para $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Espécie	Reação	log (K)	Referência
$Au(III), Au(I), Au(s)$			
Au^{3+} / Au^{+}	$Au^{3+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Au^{+}$	45,98	[63]
$Au^{3+} / Au_{(s)}$	$Au^{3+} + 3 e^{-} \rightleftharpoons Au_{(s)}$	77,08	[63]
$Au^{+} / Au_{(s)}$	$Au^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Au_{(s)}$	30,93	[63]
$Au(OH)^{2+}$	$Au^{3+} + OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)^{2+}$	12,30	[145]
$Au(OH)_2^{+}$	$Au^{3+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_2^{+}$	31,08	[136]
$Au(OH)_3_{(aq)}$	$Au^{3+} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_3_{(aq)}$	43,86	[146]
$Au(OH)_3_{(s)}$	$Au^{3+} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_3_{(s)}$	45,26	[63]
$Au(OH)_4^{-}$	$Au^{3+} + 4 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_4^{-}$	43,39	[146, 145]
$Au(OH)_5^{2-}$	$Au^{3+} + 5 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_5^{2-}$	46,32	[146]
$Au(OH)_6^{3-}$	$Au^{3+} + 6 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_6^{3-}$	44,14	[146]
$Au(OH)_{(aq)}$	$Au^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_{(aq)}$	20,60	[39]
$Au(OH)_2^{-}$	$Au^{+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons Au(OH)_2^{-}$	22,0	[39]
$Au(NH_3)_2^{+}$	$Au^{+} + 2 NH_3 \rightleftharpoons Au(NH_3)_2^{+}$	27,0	[93]
$Au(NH_3)_4^{3+}$	$Au^{3+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons Au(NH_3)_4^{3+}$	30,0	[93]
$AuCl_2^{+}$	$Au^{3+} + 2 Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_2^{+}$	9,80	[63]
$AuCl_4^{-}$	$Au^{3+} + 4 Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_4^{-}$	21,30	[93]
$HAuCl_4_{(aq)}$	$Au^{3+} + H^{+} + 4 Cl^{-} \rightleftharpoons H[AuCl_4]_{(aq)}$	20,70	[147]
$AuCl_3_{(aq)}$	$Au^{3+} + 3 Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_3_{(aq)}$	15,97	[136]
$AuCl_3_{(s)}$	$Au^{3+} + 3 Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_3_{(s)}$	24,50	[63]
$AuCl_2^{-}$	$Au^{+} + 2 Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_2^{-}$	9,20	[39]
$AuCl_{(s)}$	$Au^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AuCl_{(s)}$	12,70	[63]
$AuCl(OH)_3^{-}$	$Au^{3+} + Cl^{-} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons AuCl(OH)_3^{-}$	40,60	[148]
$AuCl_2(OH)_2^{-}$	$Au^{3+} + 2 Cl^{-} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons AuCl_2(OH)_2^{-}$	34,87	[148]
$AuCl_3(OH)^{-}$	$Au^{3+} + 3 Cl^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons AuCl_3(OH)^{-}$	28,10	[148]
$AuCl(OH)^{-}$	$Au^{+} + Cl^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons AuCl(OH)^{-}$	32,79	[136]
$Au_2S_2^{2-}$	$2 Au^{+} + 2 S^{2-} \rightleftharpoons Au_2S_2^{2-}$	68,24	[143]
$Au(HS)_2^{-}$	$Au^{+} + 2 H^{+} + 2 S^{2-} \rightleftharpoons Au(HS)_2^{-}$	57,24	[143]
$Au(SO_3)^{-}$	$Au^{+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons Au(SO_3)^{-}$	12,30	[39]
$Au(SO_3)_2^{3-}$	$Au^{+} + 2 SO_3^{2-} \rightleftharpoons Au(SO_3)_2^{3-}$	26,80	[39]
$Au(S_2O_3)(SO_3)^{3-}$	$Au^{+} + SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)(SO_3)^{3-}$	27,10	[39]
$Au(S_2O_3)(SO_3)_2^{5-}$	$Au^{+} + 2 SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)(SO_3)_2^{5-}$	30,80	[39]
$Au(S_2O_3)^{-}$	$Au^{+} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)^{-}$	26,0	[39]
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	$Au^{+} + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Au(S_2O_3)_2^{3-}$	28,0	[149]
Continua			
$Sn(IV), Sn(II), Sn(s)$			

Espécie	Reação	log (K)	Referência
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	5,11	[143]
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_{(s)}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)}$	-4,65	[63]
$\text{Sn}(\text{OH})^{3+}$	$\text{Sn}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})^{3+}$	15,50	[150]
$\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$	29,31	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_3^+$	$\text{Sn}^{4+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_3^+$	43,70	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_4_{(aq)}$	$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4_{(aq)}$	56,51	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	$\text{Sn}^{4+} + 6 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	63,0	[93]
$\text{Sn}(\text{OH})^+$	$\text{Sn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})^+$	10,60	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_2_{(aq)}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2_{(aq)}$	20,90	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	$\text{Sn}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_3^-$	25,40	[151]
$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	$2 \text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	23,20	[151]
$\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$	$3 \text{Sn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$	49,12	[151]
$\text{Sn}(\text{OH})_4_{(s)}$	$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4_{(s)}$	56,0	[63]
$\text{Sn}(\text{OH})_2_{(s)}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2_{(s)}$	27,26	[63]
SnCl^+	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}^+$	1,64	[151]
$\text{SnCl}_2_{(aq)}$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_2_{(aq)}$	2,40	[151]
SnCl_3^-	$\text{Sn}^{2+} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_3^-$	1,26	[151]
SnCl_4^{2-}	$\text{Sn}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-}$	1,48	[93]
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	$\text{Sn}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	10,30	[152]
$\text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_{(aq)}$	$\text{Sn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_{(aq)}$	13,80	[152]
$\text{SnH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^+$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{SnH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^+$	16,66	[152]
$\text{Sn}(\text{NO}_3)^+$	$\text{Sn}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{NO}_3)^+$	0,85	[151]
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2_{(aq)}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{SO}_4)_2_{(aq)}$	0,85	[153]
$\text{Sn}(\text{HPO}_4)_{(aq)}$	$\text{Sn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{HPO}_4)_{(aq)}$	4,58	[153]
$\text{Sn}(\text{HPO}_4)_3^{4-}$	$\text{Sn}^{2+} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{PO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{HPO}_4)_3^{4-}$	27,14	[153]
$\text{SnS}_{(s)}$	$\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{SnS}_{(s)}$	25,92	[151]
$\text{S}^{2-}, (\text{SO}_3)^{2-}, (\text{SO}_4)^{2-}, (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}, \text{S}_{(s)}$			
$(\text{SO}_3)^{2-} / \text{S}_{(s)}$	$\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}$	42,87	[63]
$(\text{SO}_4)^{2-} / \text{S}^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	20,12	[154]
$(\text{SO}_4)^{2-} / (\text{SO}_3)^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-3,34	[143]
$(\text{SO}_4)^{2-} / \text{S}_{(s)}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}$	36,24	[155]
$(\text{SO}_4)^{2-} / (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	$2 \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$	38,62	[156]
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-} / \text{S}^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{S}^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,62	[143]
$\text{SO}_2_{(aq)}$	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	9,06	[156]
$\text{SO}_2_{(g)}$	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	8,74	[156]
HS^-	$\text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}^-$	13,09	[151]
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	20,92	[151]
$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(g)}$	21,91	[151]
Continuação			
$\text{H}(\text{SO}_3)^-$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}(\text{SO}_3)^-$	7,19	[151]

Espécie	Reação	log (K)	Referência
H ₂ (SO ₃) _(aq)	SO ₃ ²⁻ + 2 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₂ (SO ₃) _(aq)	9,04	[151]
H ₂ (SO ₃) ₂ ²⁻	2 SO ₃ ²⁻ + 2 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₂ (SO ₃) ₂ ²⁻	11,74	[151]
H(SO ₄) ⁻	SO ₄ ²⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H(SO ₄) ⁻	1,99	[151]
H(S ₂ O ₃) ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H(S ₂ O ₃) ⁻	1,60	[145]
H ₂ (S ₂ O ₃) _(aq)	S ₂ O ₃ ²⁻ + 2 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₂ (S ₂ O ₃) _(aq)	2,20	[145]
NaHS _(aq)	Na ⁺ + H ⁺ + S ⁻ $\rightleftharpoons$ NaHS _(aq)	13,10	[151]
Na(SO ₃) ⁻	Na ⁺ + SO ₃ ²⁻ $\rightleftharpoons$ Na(SO ₃) ⁻	0,83	[151]
Na(SO ₄) ⁻	Na ⁺ + SO ₄ ²⁻ $\rightleftharpoons$ Na(SO ₄) ⁻	0,74	[151]
Na(S ₂ O ₃) ⁻	Na ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ $\rightleftharpoons$ Na(S ₂ O ₃) ⁻	0,63	[145]
K(SO ₃) ⁻	K ⁺ + SO ₃ ²⁻ $\rightleftharpoons$ K(SO ₃) ⁻	0,63	[151]
K(SO ₄) ⁻	K ⁺ + SO ₄ ²⁻ $\rightleftharpoons$ K(SO ₄) ⁻	0,85	[151]
K(S ₂ O ₃) ⁻	K ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ $\rightleftharpoons$ K(S ₂ O ₃) ⁻	0,96	[145]
(NH ₃), (NO ₂) ⁻ , (NO ₃) ⁻ , (NH ₄) ⁺			
(NO ₂) ⁻ / (NH ₃)	(NO ₂) ⁻ + 7 H ⁺ + 6 e ⁻ $\rightleftharpoons$ (NH ₃)	81,26	[143]
(NO ₃) ⁻ / (NH ₃)	(NO ₃) ⁻ + 9 H ⁺ + 8 e ⁻ $\rightleftharpoons$ (NH ₃)	109,96	[143]
H(NO ₂)	(NO ₂) ⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H(NO ₂)	3,14	[63]
H(NO ₃)	(NO ₃) ⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H(NO ₃)	-1,37	[63]
Na(NO ₃) _(aq)	Na ⁺ + NO ₃ ⁻ $\rightleftharpoons$ Na(NO ₃) _(aq)	-0,55	[151]
K(NO ₃) _(aq)	K ⁺ + NO ₃ ⁻ $\rightleftharpoons$ K(NO ₃) _(aq)	-0,19	[151]
(NH ₄) ⁺	(NH ₃) + H ⁺ $\rightleftharpoons$ NH ₄ ⁺	9,24	[151]
(NH ₃) _(g)	(NH ₃) $\rightleftharpoons$ (NH ₃) _g	-1,8	[151]
(C ₆ H ₅ O ₇) ³⁻			
H(C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ HC ₆ H ₅ O ₇ ²⁻	6,40	[63]
H ₂ (C ₆ H ₅ O ₇) ⁻	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ + 2 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ⁻	11,16	[63]
H ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) _(aq)	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ + 3 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	14,29	[63]
NH ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ + NH ₃ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ NH ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	10,91	[148]
K(C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	K ⁺ + C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ $\rightleftharpoons$ K(C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	1,10	[145]
Na(C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	Na ⁺ + C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ $\rightleftharpoons$ Na(C ₆ H ₅ O ₇) ²⁻	1,39	[145]
(H ₂ PO ₂) ⁻ , (HPO ₃) ²⁻ , (PO ₄) ³⁻ , PH ₃ , P _(s)			
HPO ₃ ²⁻ / H ₂ PO ₂ ⁻	HPO ₃ ²⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻ $\rightleftharpoons$ H ₂ PO ₂ ⁻ + H ₂ O	-13,79	[143]
HPO ₃ ²⁻ / PH ₃ _(aq)	HPO ₃ ²⁻ + 8 H ⁺ + 6 e ⁻ $\rightleftharpoons$ PH ₃ _(aq) + 3 H ₂ O	-16,88	[136]
PH ₃ _(aq) / PH ₃ _(g)	PH ₃ _(aq) $\rightleftharpoons$ PH ₃ _(g)	1,47	[157]
HPO ₃ ²⁻ / P _(s)	HPO ₃ ²⁻ + 5 H ⁺ + 3 e ⁻ $\rightleftharpoons$ P _(s) + 3 H ₂ O	-17,74	[143]
PO ₄ ³⁻ / HPO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻ + 3 H ⁺ + 2 e ⁻ $\rightleftharpoons$ HPO ₃ ²⁻ + H ₂ O	5,88	[143]
PO ₄ ³⁻ / H ₂ PO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻ + 6 H ⁺ + 4 e ⁻ $\rightleftharpoons$ H ₂ PO ₂ ⁻ + 2 H ₂ O	-15,01	[157]
H ₃ PO ₂ _(aq)	H ₂ PO ₂ ⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₃ PO ₂ _(aq)	1,23	[158]
H ₂ PO ₃ ⁻	HPO ₃ ²⁻ + H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₂ PO ₃ ⁻	6,75	[158]
Continuação			
H ₃ PO ₃ _(aq)	HPO ₃ ²⁻ + 2 H ⁺ $\rightleftharpoons$ H ₃ PO ₃ _(aq)	8,69	[158]

Espécie	Reação	log (K)	Referência
HPO_4^{2-}	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}$	12,38	[151]
H_2PO_4^-	$\text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19,57	[151]
$\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$	$\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$	21,72	[151]
H_4PO_4^+	$\text{PO}_4^{3-} + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{PO}_4^+$	21,72	[151]
NaPO_4^{2-}	$\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NaPO}_4^{2-}$	1,43	[151]
NaHPO_4^-	$\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaHPO}_4^-$	13,45	[151]
$\text{NaH}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}$	$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}$	19,87	[151]
Na_2PO_4^-	$2 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{PO}_4^-$	1,16	[151]
$\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$	$2 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$	13,32	[151]
KPO_4^{2-}	$\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{KPO}_4^{2-}$	1,43	[151]
KHPO_4^-	$\text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KHPO}_4^-$	13,26	[151]
$\text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}$	$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}$	19,87	[151]
K_2PO_4^-	$2 \text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{PO}_4^-$	2,26	[145]
$\text{K}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$	$2 \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})}$	13,44	[151]
$\text{HCHO}, \text{CH}_3\text{OH}, (\text{HCOO})^-, (\text{CHO})^-$			
$\text{HCHO} / \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HCHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	7,85	[63]
$\text{HCOO}^- / \text{HCHO}$	$\text{HCOO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CHO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-8,06	[159]
CHO^-	$\text{CHO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCHO}$	13,27	[63]
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$	$\text{HCHO} + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$	17,15	[160]
HCOOH	$\text{HCOO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	3,74	[145]
Miscelânea			
$\text{H}^+ / \text{H}_{2\text{a}}$	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	3,15	[63]
$\text{NH}_4(\text{SO}_4)^-$	$\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NH}_4(\text{SO}_4)^-$	10,27	[151]
$\text{K}(\text{OH})_{(\text{aq})}$	$\text{K}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{KOH}_{(\text{aq})}$	0,238	[145]
$\text{Na}(\text{OH})_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NaOH}_{(\text{aq})}$	0,1	[145]
$\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(\text{aq})}$	-0,30	[151]
$\text{KCl}_{(\text{aq})}$	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{KCl}_{(\text{aq})}$	-0,30	[151]
$\text{NaCl}_{(\text{s})}$	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(\text{s})}$	-1,55	[151]
$\text{KCl}_{(\text{s})}$	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{KCl}_{(\text{s})}$	-0,90	[151]
Conclusão			

APÊNDICE C – Padronização dos valores de log (K)

Para facilitar comparações e normalizar os valores de log (K) obtidos de fontes diversas, foi adotado o padrão utilizado no programa *Cheaq Pro* e aplicado para todas as reações de equilíbrio utilizadas neste trabalho. Assim, foram adaptados os valores conforme demonstrado a seguir. Os valores indicados em negrito representam os valores considerados ao final de todas as adaptações necessárias à padronização.

Lange [63]

(1) Continua abaixo:

Puigdomenech [136]

Lide [143]

(6) Continua abaixo:

(7) Continua abaixo:

(8) Continua abaixo:

(9) Continua abaixo:

Renders et al. [142]

NIST [145] **Forsberg et al. [147]** **Martell et al. [148]** **Tselesh [152]**

Séby et al. [153] **Grenthe [156]** **Bard [157]** **Ali et al. [159]**

⁽¹⁰⁾Continua abaixo:

Pauliukaite et al. [160]

APÊNDICE D – Determinação das atividades das espécies em equilíbrio de solução contendo 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 utilizando *Mathcad*

Espécies e concentrações

iniciais

Given

Equações de equilíbrio químico

$$\text{na} := 0.952$$

$$\text{so3} := 0.476$$

$$\text{h} := 10^{-7}$$

$$\text{oh} := 10^{-7}$$

$$\text{naso3} := 10^{-9}$$

$$\text{naoh} := 10^{-9}$$

$$\text{hso3} := 10^{-9}$$

$$\text{h2so3} := 10^{-9}$$

$$\text{h2so32} := 10^{-9}$$

$$\text{so2aq} := 10^{-9}$$

$$\text{so2g} := 10^{-9}$$

$$\log\left(\frac{\text{hso3}}{\text{h} \cdot \text{so3}}\right) = 7.15$$

$$\log\left(\frac{\text{h2so3}}{\text{h}^2 \cdot \text{so3}}\right) = 9.04$$

$$\log\left(\frac{\text{h2so32}}{\text{h}^2 \cdot \text{so3}^2}\right) = 15.87$$

$$\log\left(\frac{\text{so2aq}}{\text{h}^2 \cdot \text{so3}}\right) = 9.06$$

$$\log\left(\frac{\text{so2g}}{\text{h}^2 \cdot \text{so3}}\right) = 8.96$$

$$\log\left(\frac{\text{naoh}}{\text{na} \cdot \text{oh}}\right) = 0.1$$

$$\log\left(\frac{\text{naso3}}{\text{na} \cdot \text{so3}}\right) = 0.826$$

$$\log(\text{h} \cdot \text{oh}) = -13.99$$

Equações de balanço de massa

$$0.952 = \text{na} + \text{naso3} + \text{naoh}$$

$$0.476 = \text{so3} + \text{hso3} + \text{h2so3} + 2\text{h2so32} + \text{naso3} + \text{so2aq} + \text{so2g}$$

$$10^{-7} = \text{h} + \text{hso3} + 2\text{h2so3} + 2\text{h2so32}$$

$$10^{-7} = \text{oh} + \text{naoh}$$

Cálculo do sistema

$$\text{ma} := \text{Find}(\text{h}, \text{oh}, \text{na}, \text{naoh}, \text{naso3}, \text{so3}, \text{hso3}, \text{h2so3}, \text{h2so32}, \text{so2aq}, \text{so2g})$$

Resultado da 1ª iteração

	0
0	$1.06 \cdot 10^{-10}$
1	$9.496 \cdot 10^{-5}$
2	0.574
3	$6.865 \cdot 10^{-5}$
4	0.378
5	0.098
6	$1.612 \cdot 10^{-4}$
7	$1.21 \cdot 10^{-12}$
8	$8.034 \cdot 10^{-7}$
9	$1.267 \cdot 10^{-12}$
10	$1.007 \cdot 10^{-12}$

ma =

Espécies ajustáveis pela força iônica	Parâmetros iniciais para cálculo
--	---

$h := ma_0$

$ic := 1$

$oh := ma_1$

$fi1 := 1$

$na := ma_2$

$fi2 := 1$

$nao3 := ma_4$

$so3 := ma_5$

$hso3 := ma_6$

$h2so32 := ma_8$

Equação de força iônica

Given

$$ic = 0.5 \left[\left(h \cdot 1^2 \right) + \left[oh \cdot (-1)^2 \right] + \left(na \cdot 1^2 \right) + \left[nao3 \cdot (-1)^2 \right] + \left[so3 \cdot (-2)^2 \right] + \left[hso3 \cdot (-1)^2 \right] + \left[h2so32 \cdot (-2)^2 \right] \right]$$

Equações de coeficiente de atividade

$$\log(fi1) = -0.50791^2 \left[\left(\frac{\sqrt{ic}}{1 + \sqrt{ic}} \right) - 0.3 ic \right]$$

$$\log(fi2) = -0.50792^2 \left[\left(\frac{\sqrt{ic}}{1 + \sqrt{ic}} \right) - 0.3 ic \right]$$

Considerando raio iônico médio de 0,30 nm

Cálculo do sistema

$nf := \text{Find}(ic, fi1, fi2)$

Força iônica inicial e fatores de correção das constantes de equilíbrio

$$nf = \begin{pmatrix} 0.672 \\ 0.748 \\ 0.312 \end{pmatrix}$$

Parâmetros de cálculo

$$ic:=lp1_0$$

$$fi1:=lp1_1$$

$$fi2:=lp1_2$$

Últimos valores utilizados nos parâmetros de cálculo

$$lp1 = \begin{pmatrix} 0.849 \\ 0.769 \\ 0.349 \end{pmatrix}$$

Equações de correção da constante de equilíbrio

Given

$$\log \left[\frac{hso3 \cdot fi1}{(h \cdot fi1) \cdot so3 \cdot fi2} \right] = 7.15 \quad \log \left[\frac{h2so3}{(h \cdot fi1)^2 \cdot so3 \cdot fi2} \right] = 9.04 \quad \log \left[\frac{h2so32 \cdot fi2}{(h \cdot fi1)^2 \cdot (so3 \cdot fi2)^2} \right] = 15.87$$

$$\log \left[\frac{so2aq}{(h \cdot fi1)^2 \cdot so3 \cdot fi2} \right] = 9.04 \quad \log \left[\frac{so2g}{(h \cdot fi1)^2 \cdot so3 \cdot fi2} \right] = 8.96$$

$$\log \left[\frac{naso3 \cdot fi1}{(na \cdot fi1) \cdot (so3 \cdot fi2)} \right] = 0.824 \quad \log \left(\frac{naoh}{na \cdot oh \cdot fi1^2} \right) = 0.1 \quad \log(h \cdot oh \cdot fi1^2) = -13.997$$

Equações de balanço de massa

$$0.952 = na + naso3 + naoh$$

$$0.476 = so3 + hso3 + h2so3 + 2h2so32 + naso3 + so2aq + so2g$$

$$10^{-7} = h + hso3 + 2 \cdot h2so3 + 2 \cdot h2so32$$

$$10^{-7} = oh + naoh$$

Cálculo do sistema

$$o := \text{Find}(h, oh, na, naoh, naso3, so3, hso3, h2so3, h2so32, so2aq, so2g)$$

Valores de atividade das espécies obtidos na última iteração em que os valores calculados convergiram (Critério de convergência de 0,0001)

	0
0	$1.568 \cdot 10^{-10}$
1	$1.086 \cdot 10^{-4}$
2	$6.627 \cdot 10^{-1}$
3	$5.356 \cdot 10^{-5}$
4	$2.893 \cdot 10^{-1}$
5	$1.865 \cdot 10^{-1}$
6	$1.583 \cdot 10^{-4}$
7	$1.039 \cdot 10^{-12}$
8	$1.31 \cdot 10^{-6}$
9	$1.088 \cdot 10^{-12}$
10	$8.64 \cdot 10^{-13}$

Foram realizadas 4 iterações até que os valores convergissem

Parâmetros de cálculo

$$\begin{array}{lll}
 h:=o_0 & \text{naso3}:=o_4 & \text{hso3}:=o_6 \\
 oh:=o_1 & & \\
 na:=o_2 & \text{so3}:=o_5 & \text{h2so32}:=o_8
 \end{array}$$

Given

Equação de força iônica para as iterações (idem anterior)

$$ic = 0.5 \left[\left[h \cdot 1^2 \right] + \left[oh \cdot (-1)^2 \right] + \left[na \cdot 1^2 \right] + \left[naso3 \cdot (-1)^2 \right] + \left[so3 \cdot (-2)^2 \right] + \left[hso3 \cdot (-1)^2 \right] + \left[h2so32 \cdot (-2)^2 \right] \right]$$

Equações de coeficiente de atividade (idem anterior)

$$\log(fi1) = -0.50791^2 \left[\left(\frac{\sqrt{ic}}{1 + \sqrt{ic}} \right) - 0.3ic \right]$$

$$\log(fi2) = -0.50792^2 \left[\left(\frac{\sqrt{ic}}{1 + \sqrt{ic}} \right) - 0.3ic \right]$$

Cálculo do sistema

$$q := \text{Find}(ic, fi1, fi2)$$

Valores de força iônica e coeficientes de atividade obtidos na última iteração em que os valores calculados convergiram (Critério de convergência de 0,0001)

$$q = \begin{pmatrix} 0.849 \\ 0.769 \\ 0.349 \end{pmatrix}$$

Variáveis de comparação dos valores de atividade calculados para verificar se houve convergência (comparação entre os valores da última iteração e da imediatamente posterior)

$$lp =$$

	0
0	$1.568 \cdot 10^{-10}$
1	$1.086 \cdot 10^{-4}$
2	0.663
3	$5.356 \cdot 10^{-5}$
4	0.289
5	0.187
6	$1.583 \cdot 10^{-4}$
7	$1.039 \cdot 10^{-12}$
8	$1.31 \cdot 10^{-6}$
9	$1.088 \cdot 10^{-12}$
10	$8.64 \cdot 10^{-13}$

$$p := 1 - \frac{o}{lp}$$

$$p =$$

	0
0	$1.332 \cdot 10^{-15}$
1	$-1.11 \cdot 10^{-15}$
2	$-2.22 \cdot 10^{-16}$
3	$3.331 \cdot 10^{-16}$
4	0
5	$3.331 \cdot 10^{-16}$
6	$1.887 \cdot 10^{-15}$
7	$4.108 \cdot 10^{-15}$
8	$1.443 \cdot 10^{-15}$
9	$-3.775 \cdot 10^{-15}$
10	$2.22 \cdot 10^{-16}$

$$r := 1 - \frac{q}{lp1}$$

$$r = \begin{pmatrix} 1.1 \times 10^{-5} \\ 1.672 \times 10^{-6} \\ 6.686 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

APÊNDICE E – Resultados das simulações do programa *Cheaq Pro*

Esses são os dados relevantes obtidos como resultado das simulações realizadas com o programa *Cheaq Pro* para as soluções abaixo listadas:

1. Resultado da simulação de solução contendo 60 g L^{-1} de Na_2SO_3

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.568E-010	M
Na	Total concentration	9.520E-001	M
(SO3)	Total concentration	4.760E-001	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 69.

Ionic strength:
 Calculated value: 8.491E-001 M

GASES

For one of the ligands included in the calculations ((SO3) 2-), a gas solution equilibrium is present in the database. That equilibrium was used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gas (SO2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
(SO3) 2-	1.865E-001	M	SO2 (g)	8.633E-013	atm

LIGANDS

Concentration	Unit	% of dissolved concentration
---------------	------	------------------------------

For results of (OH): see H

Speciation of: (SO3)

free (SO3) 2-	1.865E-001	M	39.18%
H(SO3) -	1.582E-004	M	0.03%
H2(SO3) (aq)	1.038E-012	M	0.00%
SO2 (aq)	1.087E-012	M	0.00%
H2(SO3)2 2-	1.309E-006	M	0.00%
Na(SO3) -	2.894E-001	M	60.79%
Total concentration	4.760E-001	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	1.568E-010	M	
free (OH) -	1.087E-004	M	
Speciation of: Na			
free Na +	6.626E-001	M	69.60%
Na(OH) (aq)	5.357E-005	M	0.01%
Na(SO3) -	2.894E-001	M	30.40%
Total concentration	9.520E-001	M	

2. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	5.010E-009	M
Na	Total concentration	9.520E-001	M
K	Total concentration	1.323E-002	M
Au(I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	1.323E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.098E-001	M
(SO4)	Total concentration	5.292E-002	M
Cl	Total concentration	5.292E-002	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 97.

Ionic strength:
 Calculated value: 8.731E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.363	undersaturated
KCl (s)	-4.531	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-16.797	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S^{2-} ; $(\text{SO}_3)^{2-}$), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H_2S (g); SO_2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S^{2-}	4.906E-008	M	H_2S (g)	2.121E-003	atm
$(\text{SO}_3)^{2-}$	1.530E-001	M	SO_2 (g)	7.423E-010	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: S			
free S 2-	4.906E-008	M	0.00%
HS -	6.940E-003	M	52.45%
H ₂ S (aq)	2.171E-004	M	1.64%
NaHS (aq)	4.393E-004	M	3.32%
Au(I) (HS) ₂ -	1.108E-003	M	16.75%
Au(I)S ₂ 2-	1.709E-003	M	25.84%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: (SO ₃)			
free (SO ₃) 2-	1.530E-001	M	37.34%
H(SO ₃) -	4.221E-003	M	1.03%
H ₂ (SO ₃) (aq)	8.925E-010	M	0.00%
SO ₂ (aq)	9.345E-010	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) ₂ 2-	9.233E-004	M	0.45%
Na(SO ₃) -	2.443E-001	M	59.61%
K(SO ₃) -	2.344E-003	M	0.57%
Au(I) (SO ₃) -	1.507E-017	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) ₂ 3-	2.052E-003	M	1.00%
Total concentration	4.098E-001	M	
Speciation of: (SO ₄)			
free (SO ₄) 2-	2.267E-002	M	42.84%
H(SO ₄) -	3.946E-009	M	0.00%
Na(SO ₄) -	2.967E-002	M	56.06%
K(SO ₄) -	5.812E-004	M	1.10%
Total concentration	5.292E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.848E-002	M	72.71%
NaCl (aq)	7.703E-003	M	14.56%
KCl (aq)	1.171E-004	M	0.22%
Au(I) (OH)Cl -	6.622E-003	M	12.51%
Au(I)Cl ₂ -	1.943E-022	M	0.00%
Total concentration	5.292E-002	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	5.010E-009	M	
free (OH) -	3.371E-006	M	
Speciation of: Na			
free Na +	6.699E-001	M	70.37%
Na(OH) (aq)	1.695E-006	M	0.00%
NaHS (aq)	4.393E-004	M	0.05%
Na(SO ₃) -	2.443E-001	M	25.66%

Na(SO ₄) -	2.967E-002	M	3.12%
NaCl (aq)	7.703E-003	M	0.81%
Total concentration	9.520E-001	M	
Speciation of: K			
free K +	1.019E-002	M	77.00%
K(OH) (aq)	3.541E-008	M	0.00%
K(SO ₃) -	2.344E-003	M	17.72%
K(SO ₄) -	5.812E-004	M	4.39%
KCl (aq)	1.171E-004	M	0.89%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	1.389E-028	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	1.111E-013	M	0.00%
Au(I) (OH) ₂ -	9.409E-018	M	0.00%
Au(I) (HS) ₂ -	1.108E-003	M	8.40%
Au(I) 2S ₂ 2-	1.709E-003	M	25.90%
Au(I) (SO ₃) -	1.507E-017	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) ₂ 3-	2.052E-003	M	15.54%
Au(I) (OH)Cl -	6.622E-003	M	50.16%
Au(I)Cl ₂ -	1.943E-022	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

3. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1 g L⁻¹ de NaH₂PO₂

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.000E-008	M
Na	Total concentration	9.630E-001	M
K	Total concentration	1.323E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
(PO4)	Total concentration	5.683E-003	M
S	Total concentration	1.323E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.363E-001	M
(SO4)	Total concentration	2.646E-002	M
Cl	Total concentration	5.292E-002	M
(H2PO2)	Total concentration	5.683E-003	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 104.

Ionic strength:
 Calculated value: 8.797E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.348	undersaturated
KCl (s)	-4.516	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-16.564	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S²⁻; (SO3)²⁻), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H₂S (g); SO₂ (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S ²⁻	2.357E-008	M	H ₂ S (g)	4.091E-003	atm
(SO3) ²⁻	1.561E-001	M	SO ₂ (g)	3.040E-009	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: (PO4)			
free (PO4) 3-	2.312E-007	M	0.00%
H(PO4) 2-	1.170E-003	M	20.60%
H2(PO4) -	6.596E-005	M	1.16%
H3(PO4) (aq)	5.543E-011	M	0.00%
H4(PO4) +	5.543E-019	M	0.00%
Na(PO4) 2-	9.033E-007	M	0.02%
NaH(PO4) -	3.340E-003	M	58.77%
NaH2(PO4) (aq)	5.348E-005	M	0.94%
Na2(PO4) -	1.178E-007	M	0.00%
Na2H(PO4) (aq)	1.018E-003	M	17.91%
K(PO4) 2-	1.374E-008	M	0.00%
KH(PO4) -	3.280E-005	M	0.58%
KH2(PO4) (aq)	8.134E-007	M	0.01%
K2(PO4) -	1.275E-011	M	0.00%
K2H(PO4) (aq)	3.104E-007	M	0.01%
Total concentration	5.683E-003	M	
Speciation of: S			
free S 2-	2.357E-008	M	0.00%
HS -	6.689E-003	M	50.56%
H2S (aq)	4.186E-004	M	3.16%
NaHS (aq)	4.308E-004	M	3.26%
Au(I) (HS)2 -	1.730E-003	M	26.15%
Au(I)2S2 2-	1.116E-003	M	16.88%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: (SO3)			
free (SO3) 2-	1.561E-001	M	35.78%
H(SO3) -	8.638E-003	M	1.98%
H2(SO3) (aq)	3.655E-009	M	0.00%
SO2 (aq)	3.827E-009	M	0.00%
H2(SO3)2 2-	3.858E-003	M	1.77%
Na(SO3) -	2.542E-001	M	58.27%
K(SO3) -	2.440E-003	M	0.56%
Au(I) (SO3) -	2.589E-017	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	3.579E-003	M	1.64%
Total concentration	4.363E-001	M	
Speciation of: (SO4)			
free (SO4) 2-	1.121E-002	M	42.36%
H(SO4) -	3.912E-009	M	0.00%
Na(SO4) -	1.496E-002	M	56.54%
K(SO4) -	2.931E-004	M	1.11%
Total concentration	2.646E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.916E-002	M	74.01%
NaCl (aq)	7.977E-003	M	15.07%
KCl (aq)	1.213E-004	M	0.23%
Au(I) (OH)Cl -	5.658E-003	M	10.69%
Au(I)Cl2 -	3.381E-022	M	0.00%
Total concentration	5.292E-002	M	

Speciation of: (H₂PO₂)

free (H ₂ PO ₂) -	5.683E-003	M	100.00%
H(H ₂ PO ₂) (aq)	5.768E-010	M	0.00%
Total concentration	5.683E-003	M	

CATIONS

Concentration Unit % of dissolved
concentration

Speciation of: H

free H +	1.000E-008	M	
free (OH) -	1.685E-006	M	

Speciation of: Na

free Na +	6.800E-001	M	70.61%
Na(OH) (aq)	8.620E-007	M	0.00%
Na(PO ₄) ²⁻	9.033E-007	M	0.00%
NaH(PO ₄) -	3.340E-003	M	0.35%
NaH ₂ (PO ₄) (aq)	5.348E-005	M	0.01%
Na ₂ (PO ₄) -	1.178E-007	M	0.00%
Na ₂ H(PO ₄) (aq)	1.018E-003	M	0.21%
NaHS (aq)	4.308E-004	M	0.04%
Na(SO ₃) -	2.542E-001	M	26.40%
Na(SO ₄) -	1.496E-002	M	1.55%
NaCl (aq)	7.977E-003	M	0.83%
Total concentration	9.630E-001	M	

Speciation of: K

free K +	1.034E-002	M	78.17%
K(OH) (aq)	1.801E-008	M	0.00%
K(PO ₄) ²⁻	1.374E-008	M	0.00%
KH(PO ₄) -	3.280E-005	M	0.25%
KH ₂ (PO ₄) (aq)	8.134E-007	M	0.01%
K ₂ (PO ₄) -	1.275E-011	M	0.00%
K ₂ H(PO ₄) (aq)	3.104E-007	M	0.00%
K(SO ₃) -	2.440E-003	M	18.44%
K(SO ₄) -	2.931E-004	M	2.22%
KCl (aq)	1.213E-004	M	0.92%
Total concentration	1.323E-002	M	

Speciation of: Au(I)

free Au(I) +	2.327E-028	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	9.328E-014	M	0.00%
Au(I) (OH) ₂ -	3.948E-018	M	0.00%
Au(I) (HS) ₂ -	1.730E-003	M	13.10%
Au(I) ₂ S ₂ ²⁻	1.116E-003	M	16.92%
Au(I) (SO ₃) -	2.589E-017	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) ₂ ³⁻	3.579E-003	M	27.12%
Au(I) (OH)Cl -	5.658E-003	M	42.87%
Au(I)Cl ₂ -	3.381E-022	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

4. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 10 g L^{-1} de NaH_2PO_2

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.000E-008	M
Na	Total concentration	1.070E+000	M
K	Total concentration	1.323E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
(PO4)	Total concentration	5.683E-002	M
S	Total concentration	1.323E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.363E-001	M
(SO4)	Total concentration	2.636E-002	M
Cl	Total concentration	5.292E-002	M
(H2PO2)	Total concentration	5.683E-002	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 91.

Ionic strength:
 Calculated value: 9.434E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.319	undersaturated
KCl (s)	-4.522	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-16.539	undersaturated

GASES

There were no pressures for gases specified.

For 2 of the ligands included in the calculations (S^{2-} ; $(\text{SO}_3)^{2-}$), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H_2S (g); SO_2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S^{2-}	2.189E-008	M	H_2S (g)	4.085E-003	atm
$(\text{SO}_3)^{2-}$	1.461E-001	M	SO_2 (g)	3.058E-009	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: (PO4)			
free (PO4) 3-	1.937E-006	M	0.00%
H(PO4) 2-	1.055E-002	M	18.56%
H2(PO4) -	6.240E-004	M	1.10%
H3(PO4) (aq)	5.373E-010	M	0.00%
H4(PO4) +	5.373E-018	M	0.00%
Na(PO4) 2-	8.660E-006	M	0.02%
NaH(PO4) -	3.361E-002	M	59.15%
NaH2(PO4) (aq)	5.515E-004	M	0.97%
Na2(PO4) -	1.261E-006	M	0.00%
Na2H(PO4) (aq)	1.117E-002	M	19.65%
K(PO4) 2-	1.216E-007	M	0.00%
KH(PO4) -	3.047E-004	M	0.54%
KH2(PO4) (aq)	7.743E-006	M	0.01%
K2(PO4) -	1.163E-010	M	0.00%
K2H(PO4) (aq)	2.902E-006	M	0.01%
Total concentration	5.683E-002	M	
Speciation of: S			
free S 2-	2.189E-008	M	0.00%
HS -	6.520E-003	M	49.28%
H2S (aq)	4.180E-004	M	3.16%
NaHS (aq)	4.577E-004	M	3.46%
Au(I) (HS)2 -	1.771E-003	M	26.78%
Au(I)2S2 2-	1.146E-003	M	17.32%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: (SO3)			
free (SO3) 2-	1.461E-001	M	33.48%
H(SO3) -	8.482E-003	M	1.94%
H2(SO3) (aq)	3.677E-009	M	0.00%
SO2 (aq)	3.850E-009	M	0.00%
H2(SO3)2 2-	3.631E-003	M	1.66%
Na(SO3) -	2.656E-001	M	60.87%
K(SO3) -	2.353E-003	M	0.54%
Au(I) (SO3) -	2.675E-017	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	3.295E-003	M	1.51%
Total concentration	4.363E-001	M	
Speciation of: (SO4)			
free (SO4) 2-	1.047E-002	M	39.72%
H(SO4) -	3.837E-009	M	0.00%
Na(SO4) -	1.561E-002	M	59.21%
K(SO4) -	2.823E-004	M	1.07%
Total concentration	2.636E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.843E-002	M	72.62%
NaCl (aq)	8.531E-003	M	16.12%
KCl (aq)	1.198E-004	M	0.23%
Au(I) (OH)Cl -	5.841E-003	M	11.04%
Au(I)Cl2 -	3.509E-022	M	0.00%
Total concentration	5.292E-002	M	

Speciation of: (H_2PO_2)

free (H_2PO_2) -	5.683E-002	M	100.00%
$H(H_2PO_2)$ (aq)	5.910E-009	M	0.00%
Total concentration	5.683E-002	M	

CATIONS

Concentration Unit % of dissolved
concentration

Speciation of: H

free H +	1.000E-008	M	
free (OH) -	1.644E-006	M	

Speciation of: Na

free Na +	7.233E-001	M	67.60%
$Na(OH)$ (aq)	9.169E-007	M	0.00%
$Na(PO_4)$ 2-	8.660E-006	M	0.00%
$NaH(PO_4)$ -	3.361E-002	M	3.14%
$NaH_2(PO_4)$ (aq)	5.515E-004	M	0.05%
$Na_2(PO_4)$ -	1.261E-006	M	0.00%
$Na_2H(PO_4)$ (aq)	1.117E-002	M	2.09%
$NaHS$ (aq)	4.577E-004	M	0.04%
$Na(SO_3)$ -	2.656E-001	M	24.82%
$Na(SO_4)$ -	1.561E-002	M	1.46%
$NaCl$ (aq)	8.531E-003	M	0.80%
Total concentration	1.070E+000	M	

Speciation of: K

free K +	1.016E-002	M	76.77%
$K(OH)$ (aq)	1.769E-008	M	0.00%
$K(PO_4)$ 2-	1.216E-007	M	0.00%
$KH(PO_4)$ -	3.047E-004	M	2.30%
$KH_2(PO_4)$ (aq)	7.743E-006	M	0.06%
$K_2(PO_4)$ -	1.163E-010	M	0.00%
$K_2H(PO_4)$ (aq)	2.902E-006	M	0.04%
$K(SO_3)$ -	2.353E-003	M	17.78%
$K(SO_4)$ -	2.823E-004	M	2.13%
KCl (aq)	1.198E-004	M	0.91%
Total concentration	1.323E-002	M	

Speciation of: $Au(I)$

free $Au(I)$ +	2.448E-028	M	0.00%
$Au(I)(OH)$ (aq)	9.815E-014	M	0.00%
$Au(I)(OH)_2$ -	4.054E-018	M	0.00%
$Au(I)(HS)_2$ -	1.771E-003	M	13.42%
$Au(I)_2S_2$ 2-	1.146E-003	M	17.36%
$Au(I)(SO_3)$ -	2.675E-017	M	0.00%
$Au(I)(SO_3)_2$ 3-	3.295E-003	M	24.96%
$Au(I)(OH)Cl$ -	5.841E-003	M	44.25%
$Au(I)Cl_2$ -	3.509E-022	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

5. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de KAUCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 20 g L⁻¹ de NaH₂PO₂

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.000E-008	M
Na	Total concentration	1.180E+000	M
K	Total concentration	1.323E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
(PO4)	Total concentration	1.137E-001	M
S	Total concentration	1.323E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.363E-001	M
(SO4)	Total concentration	2.646E-002	M
Cl	Total concentration	5.292E-002	M
(H2PO2)	Total concentration	1.137E-001	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 88.

Ionic strength:
 Calculated value: 1.009E+000 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.293	undersaturated
KCl (s)	-4.526	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-16.515	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S²⁻; (SO3)²⁻), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H₂S (g); SO₂ (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S ²⁻	2.026E-008	M	H ₂ S (g)	4.092E-003	atm
(SO3) ²⁻	1.368E-001	M	SO ₂ (g)	3.100E-009	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: (PO4)			
free (PO4) 3-	3.238E-006	M	0.00%
H(PO4) 2-	1.908E-002	M	16.78%
H2(PO4) -	1.190E-003	M	1.05%
H3(PO4) (aq)	1.052E-009	M	0.00%
H4(PO4) +	1.052E-017	M	0.00%
Na(PO4) 2-	1.649E-005	M	0.01%
NaH(PO4) -	6.747E-002	M	59.34%
NaH2(PO4) (aq)	1.136E-003	M	1.00%
Na2(PO4) -	2.664E-006	M	0.00%
Na2H(PO4) (aq)	2.421E-002	M	21.29%
K(PO4) 2-	2.158E-007	M	0.00%
KH(PO4) -	5.701E-004	M	0.50%
KH2(PO4) (aq)	1.487E-005	M	0.01%
K2(PO4) -	2.134E-010	M	0.00%
K2H(PO4) (aq)	5.467E-006	M	0.00%
Total concentration	1.137E-001	M	
Speciation of: S			
free S 2-	2.026E-008	M	0.00%
HS -	6.361E-003	M	48.08%
H2S (aq)	4.187E-004	M	3.17%
NaHS (aq)	4.824E-004	M	3.65%
Au(I) (HS)2 -	1.816E-003	M	27.45%
Au(I)2S2 2-	1.169E-003	M	17.67%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: (SO3)			
free (SO3) 2-	1.368E-001	M	31.35%
H(SO3) -	8.374E-003	M	1.92%
H2(SO3) (aq)	3.727E-009	M	0.00%
SO2 (aq)	3.903E-009	M	0.00%
H2(SO3)2 2-	3.447E-003	M	1.58%
Na(SO3) -	2.759E-001	M	63.24%
K(SO3) -	2.278E-003	M	0.52%
Au(I) (SO3) -	2.770E-017	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	3.031E-003	M	1.39%
Total concentration	4.363E-001	M	
Speciation of: (SO4)			
free (SO4) 2-	9.868E-003	M	37.29%
H(SO4) -	3.812E-009	M	0.00%
Na(SO4) -	1.632E-002	M	61.67%
K(SO4) -	2.751E-004	M	1.04%
Total concentration	2.646E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.773E-002	M	71.31%
NaCl (aq)	9.051E-003	M	17.10%
KCl (aq)	1.185E-004	M	0.22%
Au(I) (OH)Cl -	6.016E-003	M	11.37%
Au(I)Cl2 -	3.643E-022	M	0.00%
Total concentration	5.292E-002	M	

Speciation of: (H₂PO₂)

free (H ₂ PO ₂) -	1.137E-001	M	100.00%
H(H ₂ PO ₂) (aq)	1.214E-008	M	0.00%
Total concentration	1.137E-001	M	

CATIONS

Concentration Unit % of dissolved
concentration

Speciation of: H

free H +	1.000E-008	M	
free (OH) -	1.602E-006	M	

Speciation of: Na

free Na +	7.612E-001	M	64.51%
Na(OH) (aq)	9.649E-007	M	0.00%
Na(PO ₄) ²⁻	1.649E-005	M	0.00%
NaH(PO ₄) -	6.747E-002	M	5.72%
NaH ₂ (PO ₄) (aq)	1.136E-003	M	0.10%
Na ₂ (PO ₄) -	2.664E-006	M	0.00%
Na ₂ H(PO ₄) (aq)	2.421E-002	M	4.10%
NaHS (aq)	4.824E-004	M	0.04%
Na(SO ₃) -	2.759E-001	M	23.38%
Na(SO ₄) -	1.632E-002	M	1.38%
NaCl (aq)	9.051E-003	M	0.77%
Total concentration	1.180E+000	M	

Speciation of: K

free K +	9.962E-003	M	75.30%
K(OH) (aq)	1.735E-008	M	0.00%
K(PO ₄) ²⁻	2.158E-007	M	0.00%
KH(PO ₄) -	5.701E-004	M	4.31%
KH ₂ (PO ₄) (aq)	1.487E-005	M	0.11%
K ₂ (PO ₄) -	2.134E-010	M	0.00%
K ₂ H(PO ₄) (aq)	5.467E-006	M	0.08%
K(SO ₃) -	2.278E-003	M	17.22%
K(SO ₄) -	2.751E-004	M	2.08%
KCl (aq)	1.185E-004	M	0.90%
Total concentration	1.323E-002	M	

Speciation of: Au(I)

free Au(I) +	2.568E-028	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	1.029E-013	M	0.00%
Au(I) (OH) ₂ -	4.141E-018	M	0.00%
Au(I) (HS) ₂ -	1.816E-003	M	13.75%
Au(I) ₂ S ₂ ²⁻	1.169E-003	M	17.71%
Au(I) (SO ₃) -	2.770E-017	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) ₂ ³⁻	3.031E-003	M	22.97%
Au(I) (OH)Cl -	6.016E-003	M	45.57%
Au(I)Cl ₂ -	3.643E-022	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

6. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de $KAuCl_4$, 60 g L⁻¹ de Na_2SO_3 e 1,1 mg L⁻¹ de HCHO

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	3.160E-010	M
Na	Total concentration	9.520E-001	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	1.323E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.231E-001	M
(SO4)	Total concentration	3.969E-002	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
HCOO	Total concentration	1.830E-005	M
CHO	Total concentration	1.830E-005	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 97.

Ionic strength:
 Calculated value: 8.708E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.377	undersaturated
KCl (s)	-4.542	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-17.934	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S 2-; (SO3) 2-), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H2S (g); SO2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S 2-	8.191E-007	M	H2S (g)	1.405E-004	atm
(SO3) 2-	1.627E-001	M	SO2 (g)	3.132E-012	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: S			
free S 2-	8.191E-007	M	0.01%
HS -	7.296E-003	M	55.14%
H ₂ S (aq)	1.438E-005	M	0.11%
NaHS (aq)	4.578E-004	M	3.46%
Au(I) (HS) 2 -	9.122E-005	M	1.38%
Au(I) 2S 2-	2.640E-003	M	39.90%
Total concentration	1.323E-002	M	
Speciation of: (SO ₃)			
free (SO ₃) 2-	1.627E-001	M	38.46%
H(SO ₃) -	2.826E-004	M	0.07%
H ₂ (SO ₃) (aq)	3.766E-012	M	0.00%
SO ₂ (aq)	3.943E-012	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	4.142E-006	M	0.00%
Na(SO ₃) -	2.573E-001	M	60.80%
K(SO ₃) -	2.483E-003	M	0.59%
Au(I) (SO ₃) -	1.192E-018	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	1.729E-004	M	0.08%
Total concentration	4.231E-001	M	
Speciation of: (SO ₄)			
free (SO ₄) 2-	1.710E-002	M	43.07%
H(SO ₄) -	1.873E-010	M	0.00%
Na(SO ₄) -	2.216E-002	M	55.83%
K(SO ₄) -	4.366E-004	M	1.10%
Total concentration	3.969E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.766E-002	M	71.18%
NaCl (aq)	7.472E-003	M	14.13%
KCl (aq)	1.143E-004	M	0.22%
Au(I) (OH)Cl -	7.657E-003	M	14.47%
Au(I)Cl ₂ -	1.385E-023	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	
Speciation of: HCOO			
free HCOO -	1.830E-005	M	100.00%
HHCOO (aq)	1.893E-011	M	0.00%
Total concentration	1.830E-005	M	
Speciation of: CHO			
free CHO -	4.233E-135	M	0.00%
H ₂ CHO(SO ₃) -	1.830E-005	M	100.00%
HCHO (aq)	1.484E-131	M	0.00%
H ₂ CHO(OH) (aq)	2.110E-128	M	0.00%
Total concentration	1.830E-005	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	3.160E-010	M	
free (OH) -	5.349E-005	M	
Speciation of: Na			
free Na +	6.646E-001	M	69.81%
Na(OH) (aq)	2.666E-005	M	0.00%
NaHS (aq)	4.578E-004	M	0.05%
Na(SO3) -	2.573E-001	M	27.02%
Na(SO4) -	2.216E-002	M	2.33%
NaCl (aq)	7.472E-003	M	0.78%
Total concentration	9.520E-001	M	
Speciation of: K			
free K +	1.017E-002	M	77.01%
K(OH) (aq)	5.602E-007	M	0.00%
K(SO3) -	2.483E-003	M	18.81%
K(SO4) -	4.366E-004	M	3.31%
KCl (aq)	1.143E-004	M	0.87%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	1.035E-029	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	1.313E-013	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	1.764E-016	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	9.122E-005	M	0.69%
Au(I)2S2 2-	2.640E-003	M	39.99%
Au(I) (SO3) -	1.192E-018	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	1.729E-004	M	1.31%
Au(I) (OH)Cl -	7.657E-003	M	58.00%
Au(I)Cl2 -	1.385E-023	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

7. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de KAUCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 11 mg L⁻¹ de HCHO

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	7.940E-013	M
Na	Total concentration	9.520E-001	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	1.320E-002	M
(SO ₃)	Total concentration	4.231E-001	M
(SO ₄)	Total concentration	3.969E-002	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
HCOO	Total concentration	1.830E-004	M
CHO	Total concentration	1.830E-004	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 250.

Ionic strength:
 Calculated value: 8.783E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.383	undersaturated
KCl (s)	-4.550	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-20.521	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S²⁻; (SO₃)²⁻), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H₂S (g); SO₂ (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S ²⁻	3.162E-004	M	H ₂ S (g)	3.454E-007	atm
(SO ₃) ²⁻	1.638E-001	M	SO ₂ (g)	2.007E-017	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: S			
free S 2-	3.162E-004	M	2.40%
HS -	7.117E-003	M	53.91%
H ₂ S (aq)	3.534E-008	M	0.00%
NaHS (aq)	4.413E-004	M	3.34%
Au(I) (HS) 2 -	2.255E-007	M	0.00%
Au(I) 2S 2-	2.663E-003	M	40.35%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: (SO ₃)			
free (SO ₃) 2-	1.639E-001	M	38.73%
H(SO ₃) -	7.192E-007	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) (aq)	2.415E-017	M	0.00%
SO ₂ (aq)	2.529E-017	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	2.676E-011	M	0.00%
Na(SO ₃) -	2.568E-001	M	60.68%
K(SO ₃) -	2.466E-003	M	0.58%
Au(I) (SO ₃) -	3.129E-021	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	4.544E-007	M	0.00%
Total concentration	4.231E-001	M	
Speciation of: (SO ₄)			
free (SO ₄) 2-	1.718E-002	M	43.30%
H(SO ₄) -	4.758E-013	M	0.00%
Na(SO ₄) -	2.207E-002	M	55.61%
K(SO ₄) -	4.329E-004	M	1.09%
Total concentration	3.969E-002	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	3.755E-002	M	70.99%
NaCl (aq)	7.364E-003	M	13.92%
KCl (aq)	1.121E-004	M	0.21%
Au(I) (OH)Cl -	7.873E-003	M	14.88%
Au(I)Cl ₂ -	3.579E-026	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	
Speciation of: HCOO			
free HCOO -	1.830E-004	M	100.00%
HHCOO (aq)	4.770E-013	M	0.00%
Total concentration	1.830E-004	M	
Speciation of: CHO			
free CHO -	6.604E-129	M	0.00%
H ₂ CHO(SO ₃) -	1.830E-004	M	100.00%
HCHO (aq)	5.832E-128	M	0.00%
H ₂ CHO(OH) (aq)	8.295E-125	M	0.00%
Total concentration	1.830E-004	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	7.940E-013	M	
free (OH) -	2.123E-002	M	
Speciation of: Na			
free Na +	6.550E-001	M	68.80%
Na(OH) (aq)	1.046E-002	M	1.10%
NaHS (aq)	4.413E-004	M	0.05%
Na(SO3) -	2.567E-001	M	26.96%
Na(SO4) -	2.207E-002	M	2.32%
NaCl (aq)	7.364E-003	M	0.77%
Total concentration	9.520E-001	M	
Speciation of: K			
free K +	9.971E-003	M	75.54%
K(OH) (aq)	2.187E-004	M	1.66%
K(SO3) -	2.465E-003	M	18.68%
K(SO4) -	4.329E-004	M	3.28%
KCl (aq)	1.121E-004	M	0.85%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	2.681E-032	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	1.354E-013	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	7.219E-014	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	2.255E-007	M	0.00%
Au(I)2S2 2-	2.663E-003	M	40.35%
Au(I) (SO3) -	3.127E-021	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	4.539E-007	M	0.00%
Au(I) (OH)Cl -	7.873E-003	M	59.65%
Au(I)Cl2 -	3.579E-026	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

8. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 110 mg L^{-1} de HCHO

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.000E-013	M
Na	Total concentration	9.520E-001	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	1.320E-002	M
(SO3)	Total concentration	4.231E-001	M
(SO4)	Total concentration	3.969E-002	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
HCOO	Total concentration	1.830E-003	M
CHO	Total concentration	1.830E-003	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 290.

Ionic strength:
 Calculated value: 9.327E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.416	undersaturated
KCl (s)	-4.597	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-21.375	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S^{2-} ; $(\text{SO}_3)^{2-}$), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H_2S (g); SO_2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S^{2-}	2.079E-003	M	H_2S (g)	3.828E-008	atm
$(\text{SO}_3)^{2-}$	1.684E-001	M	SO_2 (g)	3.480E-019	atm

LIGANDS

Concentration Unit % of dissolved
concentration

For results of (OH): see H

Speciation of: S

free S 2-	2.079E-003	M	15.75%
HS -	6.137E-003	M	46.49%
H ₂ S (aq)	3.917E-009	M	0.00%
NaHS (aq)	3.540E-004	M	2.68%
Au(I) (HS) 2 -	2.354E-008	M	0.00%
Au(I) 2S 2-	2.316E-003	M	35.08%
Total concentration	1.320E-002	M	

Speciation of: (SO₃)

free (SO ₃) 2-	1.693E-001	M	40.00%
H(SO ₃) -	9.747E-008	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) (aq)	4.208E-019	M	0.00%
SO ₂ (aq)	4.406E-019	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	4.815E-013	M	0.00%
Na(SO ₃) -	2.515E-001	M	59.44%
K(SO ₃) -	2.345E-003	M	0.55%
Au(I) (SO ₃) -	4.632E-022	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	6.668E-008	M	0.00%
Total concentration	4.231E-001	M	

Speciation of: (SO₄)

free (SO ₄) 2-	1.770E-002	M	44.59%
H(SO ₄) -	6.428E-014	M	0.00%
Na(SO ₄) -	2.158E-002	M	54.37%
K(SO ₄) -	4.106E-004	M	1.03%
Total concentration	3.969E-002	M	

Speciation of: Cl

free Cl -	3.741E-002	M	70.71%
NaCl (aq)	6.824E-003	M	12.90%
KCl (aq)	1.008E-004	M	0.19%
Au(I) (OH)Cl -	8.569E-003	M	16.20%
Au(I)Cl ₂ -	4.988E-027	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	

Speciation of: HCOO

free HCOO -	1.830E-003	M	100.00%
HHCOO (aq)	6.130E-013	M	0.00%
Total concentration	1.830E-003	M	

Speciation of: CHO

free CHO -	3.810E-126	M	0.00%
H ₂ CHO(SO ₃) -	1.830E-003	M	100.00%
HCHO (aq)	4.325E-126	M	0.00%
H ₂ CHO(OH) (aq)	6.151E-123	M	0.00%
Total concentration	1.830E-003	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	1.000E-013	M	
free (OH) -	1.652E-001	M	
Speciation of: Na			
free Na +	5.970E-001	M	62.71%
Na(OH) (aq)	7.569E-002	M	7.95%
NaHS (aq)	3.540E-004	M	0.04%
Na(SO3) -	2.505E-001	M	26.31%
Na(SO4) -	2.158E-002	M	2.27%
NaCl (aq)	6.824E-003	M	0.72%
Total concentration	9.520E-001	M	
Speciation of: K			
free K +	8.818E-003	M	66.81%
K(OH) (aq)	1.536E-003	M	11.63%
K(SO3) -	2.335E-003	M	17.69%
K(SO4) -	4.106E-004	M	3.11%
KCl (aq)	1.008E-004	M	0.76%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	3.689E-033	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	1.479E-013	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	6.136E-013	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	2.354E-008	M	0.00%
Au(I)2S2 2-	2.316E-003	M	35.09%
Au(I) (SO3) -	4.607E-022	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	6.604E-008	M	0.00%
Au(I) (OH)Cl -	8.569E-003	M	64.91%
Au(I)Cl2 -	4.988E-027	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

9. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 3 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.000E-008	M
Na	Total concentration	9.900E-001	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	2.583E-002	M
(SO3)	Total concentration	3.569E-001	M
(SO4)	Total concentration	1.058E-001	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
(S2O3)	Total concentration	6.300E-003	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 113.

Ionic strength:
 Calculated value: 9.409E-001 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.293	undersaturated
KCl (s)	-4.490	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-17.027	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S²⁻; (SO3)²⁻), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H₂S (g); SO₂ (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S ²⁻	5.397E-008	M	H ₂ S (g)	1.004E-002	atm
(SO3) ²⁻	1.188E-001	M	SO ₂ (g)	2.481E-009	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: S			
free S 2-	5.397E-008	M	0.00%
HS -	1.604E-002	M	62.11%
H ₂ S (aq)	1.028E-003	M	3.98%
NaHS (aq)	1.100E-003	M	4.26%
Au(I) (HS) 2 -	3.207E-003	M	24.83%
Au(I) 2S 2-	6.224E-004	M	4.82%
Total concentration	2.583E-002	M	
Speciation of: (SO ₃)			
free (SO ₃) 2-	1.188E-001	M	33.30%
H(SO ₃) -	6.888E-003	M	1.93%
H ₂ (SO ₃) (aq)	2.983E-009	M	0.00%
SO ₂ (aq)	3.124E-009	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	2.397E-003	M	1.34%
Na(SO ₃) -	2.108E-001	M	59.06%
K(SO ₃) -	1.890E-003	M	0.53%
Au(I) (SO ₃) -	6.503E-018	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	6.531E-004	M	0.37%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	5.447E-007	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	6.192E-003	M	3.47%
Total concentration	3.569E-001	M	
Speciation of: (SO ₄)			
free (SO ₄) 2-	4.265E-002	M	40.31%
H(SO ₄) -	1.560E-008	M	0.00%
Na(SO ₄) -	6.201E-002	M	58.61%
K(SO ₄) -	1.135E-003	M	1.07%
Total concentration	1.058E-001	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	4.181E-002	M	79.03%
NaCl (aq)	9.062E-003	M	17.13%
KCl (aq)	1.288E-004	M	0.24%
Au(I) (OH)Cl -	1.902E-003	M	3.60%
Au(I)Cl ₂ -	1.242E-022	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	
Speciation of: (S ₂ O ₃)			
free (S ₂ O ₃) 2-	4.968E-005	M	0.79%
H(S ₂ O ₃) -	7.401E-012	M	0.00%
H ₂ (S ₂ O ₃) (aq)	1.802E-019	M	0.00%
Na(S ₂ O ₃) -	5.607E-005	M	0.89%
K(S ₂ O ₃) -	1.703E-006	M	0.03%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	5.447E-007	M	0.01%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	6.192E-003	M	98.28%
Au(I) (S ₂ O ₃) -	1.362E-007	M	0.00%
Au(I) (S ₂ O ₃) 2 3-	1.809E-009	M	0.00%
Total concentration	6.300E-003	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	1.000E-008	M	
free (OH) -	1.646E-006	M	
Speciation of: Na			
free Na +	7.070E-001	M	71.41%
Na(OH) (aq)	8.962E-007	M	0.00%
NaHS (aq)	1.100E-003	M	0.11%
Na(SO3) -	2.108E-001	M	21.29%
Na(SO4) -	6.201E-002	M	6.26%
NaCl (aq)	9.062E-003	M	0.92%
Na(S2O3) -	5.607E-005	M	0.01%
Total concentration	9.900E-001	M	
Speciation of: K			
free K +	1.004E-002	M	76.10%
K(OH) (aq)	1.749E-008	M	0.00%
K(SO3) -	1.890E-003	M	14.32%
K(SO4) -	1.135E-003	M	8.60%
KCl (aq)	1.288E-004	M	0.98%
K(S2O3) -	1.703E-006	M	0.01%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	7.328E-029	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	2.938E-014	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	1.215E-018	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	3.207E-003	M	24.30%
Au(I)2S2 2-	6.224E-004	M	9.43%
Au(I) (SO3) -	6.503E-018	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	6.531E-004	M	4.95%
Au(I) (SO3) (S2O3) 3-	5.447E-007	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 (S2O3) 5-	6.192E-003	M	46.91%
Au(I) (OH)Cl -	1.902E-003	M	14.41%
Au(I)Cl2 -	1.242E-022	M	0.00%
Au(I) (S2O3) -	1.362E-007	M	0.00%
Au(I) (S2O3)2 3-	1.809E-009	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

10. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e 6 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	7.940E-009	M
Na	Total concentration	1.030E+000	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	3.853E-002	M
(SO3)	Total concentration	3.569E-001	M
(SO4)	Total concentration	1.058E-001	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
(S2O3)	Total concentration	1.265E-002	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 113.

Ionic strength:
 Calculated value: 9.984E-001 M

SOLIDS

Redox equilibria were not included in the calculations.

Saturation solids were not included in the calculations.

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.256	undersaturated
KCl (s)	-4.472	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-17.848	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S^{2-} ; $(\text{SO}_3)^{2-}$), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H_2S (g); SO_2 (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S^{2-}	1.253E-007	M	H_2S (g)	1.575E-002	atm
$(\text{SO}_3)^{2-}$	1.106E-001	M	SO_2 (g)	1.560E-009	atm

LIGANDS

Concentration Unit % of dissolved
concentration

For results of (OH): see H

Speciation of: S

free S 2-	1.253E-007	M	0.00%
HS -	3.096E-002	M	80.35%
H ₂ S (aq)	1.611E-003	M	4.18%
NaHS (aq)	2.267E-003	M	5.88%
Au(I) (HS) 2 -	1.771E-003	M	9.19%
Au(I) 2S 2-	7.541E-005	M	0.39%
Total concentration	3.853E-002	M	

Speciation of: (SO₃)

free (SO ₃) 2-	1.106E-001	M	30.99%
H(SO ₃) -	5.330E-003	M	1.49%
H ₂ (SO ₃) (aq)	1.875E-009	M	0.00%
SO ₂ (aq)	1.964E-009	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	1.402E-003	M	0.79%
Na(SO ₃) -	2.145E-001	M	60.09%
K(SO ₃) -	1.845E-003	M	0.52%
Au(I) (SO ₃) -	9.182E-019	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	8.195E-005	M	0.05%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	1.177E-006	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	1.084E-002	M	6.08%
Total concentration	3.569E-001	M	

Speciation of: (SO₄)

free (SO ₄) 2-	4.042E-002	M	38.20%
H(SO ₄) -	1.229E-008	M	0.00%
Na(SO ₄) -	6.425E-002	M	60.73%
K(SO ₄) -	1.128E-003	M	1.07%
Total concentration	1.058E-001	M	

Speciation of: Cl

free Cl -	4.256E-002	M	80.45%
NaCl (aq)	9.856E-003	M	18.63%
KCl (aq)	1.344E-004	M	0.25%
Au(I) (OH) Cl -	3.533E-004	M	0.67%
Au(I) Cl ₂ -	1.908E-023	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	

Speciation of: (S₂O₃)

free (S ₂ O ₃) 2-	7.960E-004	M	6.29%
H(S ₂ O ₃) -	9.860E-011	M	0.00%
H ₂ (S ₂ O ₃) (aq)	1.951E-018	M	0.00%
Na(S ₂ O ₃) -	9.822E-004	M	7.76%
K(S ₂ O ₃) -	2.863E-005	M	0.23%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	1.177E-006	M	0.01%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	1.084E-002	M	85.70%
Au(I) (S ₂ O ₃) -	3.312E-007	M	0.00%
Au(I) (S ₂ O ₃) 2 3-	6.728E-008	M	0.00%
Total concentration	1.265E-002	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	7.940E-009	M	
free (OH) -	2.026E-006	M	
Speciation of: Na			
free Na +	7.382E-001	M	71.67%
Na(OH) (aq)	1.179E-006	M	0.00%
NaHS (aq)	2.267E-003	M	0.22%
Na(SO3) -	2.145E-001	M	20.82%
Na(SO4) -	6.425E-002	M	6.24%
NaCl (aq)	9.856E-003	M	0.96%
Na(S2O3) -	9.822E-004	M	0.10%
Total concentration	1.030E+000	M	
Speciation of: K			
free K +	1.006E-002	M	76.24%
K(OH) (aq)	2.207E-008	M	0.00%
K(SO3) -	1.845E-003	M	13.98%
K(SO4) -	1.128E-003	M	8.55%
KCl (aq)	1.344E-004	M	1.02%
K(S2O3) -	2.863E-005	M	0.22%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	1.062E-029	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	5.361E-015	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	2.728E-019	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	1.771E-003	M	13.41%
Au(I)2S2 2-	7.541E-005	M	1.14%
Au(I) (SO3) -	9.182E-019	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	8.195E-005	M	0.62%
Au(I) (SO3) (S2O3) 3-	1.177E-006	M	0.01%
Au(I) (SO3)2 (S2O3) 5-	1.084E-002	M	82.13%
Au(I) (OH)Cl -	3.533E-004	M	2.68%
Au(I)Cl2 -	1.908E-023	M	0.00%
Au(I) (S2O3) -	3.312E-007	M	0.00%
Au(I) (S2O3)2 3-	6.728E-008	M	0.00%
Total concentration	1.320E-002	M	

11. Resultado da simulação de solução contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 12 g L⁻¹ de Na₂S₂O₃

INPUT

pH: fixed
 Ionic strength: calculated
 Convergence criterion: 0.01% (1.000E-004)

Component	Type of input value	Input value	Unit
H	Free concentration	1.850E-008	M
Na	Total concentration	1.100E+000	M
K	Total concentration	1.320E-002	M
Au (I)	Total concentration	1.320E-002	M
S	Total concentration	6.380E-002	M
(SO3)	Total concentration	3.569E-001	M
(SO4)	Total concentration	1.058E-001	M
Cl	Total concentration	5.290E-002	M
(S2O3)	Total concentration	2.530E-002	M

GENERAL RESULTS

Number of iterations required: 113.

Ionic strength:
 Calculated value: 1.044E+000 M

SOLIDS

Solid	Saturation index	Status
NaCl (s)	-3.219	undersaturated
KCl (s)	-4.468	undersaturated
Au(I)Cl (s)	-18.475	undersaturated

GASES

For 2 of the ligands included in the calculations (S²⁻; (SO3)²⁻), a gas solution equilibrium is present in the database. Those equilibria were used to (retrospectively) calculate the equilibrium pressure of the corresponding gases (H₂S (g); SO₂ (g)). For details see the table below.

Ligand	Concentration of free ligand	Unit	Gas	Pressure of gas	Unit
S ²⁻	8.539E-008	M	H ₂ S (g)	6.165E-002	atm
(SO3) ²⁻	9.672E-002	M	SO ₂ (g)	7.834E-009	atm

LIGANDS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
For results of (OH): see H			
Speciation of: S			
free S 2-	8.539E-008	M	0.00%
HS -	5.105E-002	M	80.02%
H ₂ S (aq)	6.309E-003	M	9.89%
NaHS (aq)	4.126E-003	M	6.47%
Au(I) (HS) 2 -	1.153E-003	M	3.61%
Au(I) 2S 2-	2.045E-006	M	0.01%
Total concentration	6.380E-002	M	
Speciation of: (SO ₃)			
free (SO ₃) 2-	9.672E-002	M	27.10%
H(SO ₃) -	1.127E-002	M	3.16%
H ₂ (SO ₃) (aq)	9.419E-009	M	0.00%
SO ₂ (aq)	9.863E-009	M	0.00%
H ₂ (SO ₃) 2 2-	6.159E-003	M	3.45%
Na(SO ₃) -	2.109E-001	M	59.09%
K(SO ₃) -	1.679E-003	M	0.47%
Au(I) (SO ₃) -	1.958E-019	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 3-	1.472E-005	M	0.01%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	1.666E-006	M	0.00%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	1.199E-002	M	6.72%
Total concentration	3.569E-001	M	
Speciation of: (SO ₄)			
free (SO ₄) 2-	3.756E-002	M	35.50%
H(SO ₄) -	2.763E-008	M	0.00%
Na(SO ₄) -	6.714E-002	M	63.46%
K(SO ₄) -	1.092E-003	M	1.03%
Total concentration	1.058E-001	M	
Speciation of: Cl			
free Cl -	4.200E-002	M	79.39%
NaCl (aq)	1.073E-002	M	20.29%
KCl (aq)	1.354E-004	M	0.26%
Au(I) (OH)Cl -	3.515E-005	M	0.07%
Au(I)Cl ₂ -	4.446E-024	M	0.00%
Total concentration	5.290E-002	M	
Speciation of: (S ₂ O ₃)			
free (S ₂ O ₃) 2-	5.487E-003	M	21.69%
H(S ₂ O ₃) -	1.644E-009	M	0.00%
H ₂ (S ₂ O ₃) (aq)	7.724E-017	M	0.00%
Na(S ₂ O ₃) -	7.613E-003	M	30.09%
K(S ₂ O ₃) -	2.054E-004	M	0.81%
Au(I) (SO ₃) (S ₂ O ₃) 3-	1.666E-006	M	0.01%
Au(I) (SO ₃) 2 (S ₂ O ₃) 5-	1.199E-002	M	47.39%
Au(I) (S ₂ O ₃) -	5.567E-007	M	0.00%
Au(I) (S ₂ O ₃) 2 3-	7.508E-007	M	0.01%
Total concentration	2.530E-002	M	

CATIONS

	Concentration	Unit	% of dissolved concentration
Speciation of: H			
free H +	1.850E-008	M	
free (OH) -	8.533E-007	M	
Speciation of: Na			
free Na +	7.995E-001	M	72.68%
Na(OH) (aq)	5.478E-007	M	0.00%
NaHS (aq)	4.126E-003	M	0.38%
Na(SO3) -	2.109E-001	M	19.17%
Na(SO4) -	6.714E-002	M	6.10%
NaCl (aq)	1.073E-002	M	0.98%
Na(S2O3) -	7.613E-003	M	0.69%
Total concentration	1.100E+000	M	
Speciation of: K			
free K +	1.009E-002	M	76.43%
K(OH) (aq)	9.496E-009	M	0.00%
K(SO3) -	1.679E-003	M	12.72%
K(SO4) -	1.092E-003	M	8.27%
KCl (aq)	1.354E-004	M	1.03%
K(S2O3) -	2.054E-004	M	1.56%
Total concentration	1.320E-002	M	
Speciation of: Au(I)			
free Au(I) +	2.494E-030	M	0.00%
Au(I) (OH) (aq)	5.404E-016	M	0.00%
Au(I) (OH)2 -	1.158E-020	M	0.00%
Au(I) (HS)2 -	1.153E-003	M	8.73%
Au(I)2S2 2-	2.045E-006	M	0.03%
Au(I) (SO3) -	1.958E-019	M	0.00%
Au(I) (SO3)2 3-	1.472E-005	M	0.11%
Au(I) (SO3) (S2O3) 3-	1.666E-006	M	0.01%
Au(I) (SO3)2 (S2O3) 5-	1.199E-002	M	90.84%
Au(I) (OH)Cl -	3.515E-005	M	0.27%
Au(I)Cl2 -	4.446E-024	M	0.00%
Au(I) (S2O3) -	5.567E-007	M	0.00%
Au(I) (S2O3)2 3-	7.508E-007	M	0.01%
Total concentration	1.320E-002	M	

APÊNDICE F – Instrumento virtual de análise fractal e rugosidade cinética

O painel frontal do instrumento virtual desenvolvido (FRA.vi) é apresentado na Figura F.1.

Figura F.1 – Painel frontal do instrumento virtual implementado para realizar os cálculos necessários ao método ASPT de análise de fractal e também da análise de rugosidade cinética.

O primeiro passo para a execução desse VI consiste na indicação de qual tipo de imagem será analisada. As imagens devem ser previamente convertidas em uma matriz de dados, salvas em arquivos .txt. O conversor utilizado para as imagens de SEM (ImageJ, versão 1.43u) gera um arquivo contendo localmente os valores de escala cinza (de 0 a 255) de cada pixel da imagem. O conversor das imagens de AFM (WSxM, versão 3.0) gera um arquivo com um cabeçalho de dados acima dos valores da escada Z de cada pixel da imagem. Devido a essas diferenças é necessário indicar o tipo correto de imagem que será analisada.

Em seguida, é dada a opção de carregar previamente o diretório em que estão localizadas as imagens. Esse recurso visa facilitar a seleção da imagem a ser analisada, principalmente quando muitas imagens serão analisadas sequencialmente.

Os parâmetros necessário às análises das imagens devem ser indicados na região superior central do VI. Devem ser preenchidos o tamanho mínimo do box que será utilizado, em pixels, o tamanho máximo do box, em relação ao tamanho da imagem (em porcentagem). No

caso da análise de imagens SEM, também é necessário indicar o valor máximo da escala do eixo Z da imagem. As imagens de AFM já fornecem essas informações em seu cabeçalho, não havendo a necessidade de preenchê-los. Ao carregar uma imagem de AFM, esses campos serão automaticamente atualizados.

Há duas opções que também podem ser configuradas, sendo uma delas a indicação de que os resultados devem ser sempre salvos e a outra sobre o interesse em realizar o ajuste linear da análise fractal. Ambas as opções agilizam a análise de múltiplas imagens.

Ao ser iniciada a execução do VI, uma caixa de diálogo é mostrada solicitando a localização do arquivo .txt que contém a matriz de dados da imagem. Essa matriz é carregada e exibida no gráfico de intensidades localizado à esquerda do painel frontal. Os cálculos necessários são realizados e os resultados são exibidos nos gráficos XY localizados à direita do painel frontal, após o indicador progressivo atingir o seu limite máximo. Nesse momento, o usuário poderá ajustar os limites da regressão linear da análise fractal (mínimo e máximo), exibido em linha vermelha sobre os valores de área calculados. O valor de dimensão fractal é atualizado cada vez que o usuário modifica um dos parâmetros do ajuste linear, e o mesmo ocorre com a reta de ajuste da regressão no gráfico XY. Terminado o ajuste, o usuário deverá acionar o botão indicativo do final do ajuste. Por fim, uma caixa de diálogo é exibida, questionando sobre a possibilidade de salvar os resultados em um arquivo .txt, seguida da indicação do local onde o arquivo será salvo.

O arquivo gerado contém os valores dos parâmetros iniciais de análise mostrados no VI, a dimensão fractal calculada e seis colunas de dados, duas colunas referentes aos logaritmos naturais da área superficial da imagem pela área do box, duas colunas referente à análise do escalamento dinâmico da rugosidade e duas colunas referentes à regressão linear da análise fractal.

Name and formula

Reference code: 03-065-3435

ICSD name: Gold Tin

Empirical formula: AuSn

Chemical formula: AuSn

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

a (Å): 4,3230

b (Å): 4,3230

c (Å): 5,5230

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 89,39

Z: 2,00

RIR: 13,83

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

NIST Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments**References**

Primary reference: Calculated from NIST using POWD-12++

Structure: S.Stenbeck & A.Westgren, Z. Phys. Chem. (B), B14, 91, (1931)

Peak list

No.	H	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	374,383	23,747	59,5
2	1	0	1	309,895	28,786	47,8
3	0	0	2	276,150	32,394	2,3
4	1	0	2	222,234	40,561	100,0
5	1	1	0	216,150	41,755	70,0
6	2	0	0	187,191	48,599	7,4
7	2	0	1	177,285	51,507	8,0

Continua

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
8	1	1	2	170,209	53,816	2,9
9	1	0	3	165,206	55,584	6,2
10	2	0	2	154,947	59,622	27,9
11	2	1	0	141,503	65,963	5,2
12	0	0	4	138,075	67,819	4,5
13	2	1	1	137,076	68,382	6,0
14	2	0	3	131,258	71,869	2,4
15	1	0	4	129,545	72,971	3,6
16	2	1	2	125,933	75,421	24,4
17	3	0	0	124,794	76,232	8,9
18	3	0	1	121,726	78,516	0,1
19	1	1	4	116,360	82,905	13,7
20	3	0	2	113,721	85,275	0,7
21	2	1	3	112,192	86,722	2,7
22	2	0	4	111,117	87,773	2,0
23	2	2	0	108,075	90,918	5,2
24	1	0	5	105,945	93,284	1,1
25	3	1	0	103,835	95,779	1,6
26	3	1	1	102,047	98,024	1,9
27	2	2	2	100,642	99,883	0,5
28	2	1	4	0,98824	102,424	2,8
29	3	1	2	0,97192	104,851	9,7
30	2	0	5	0,95132	108,137	0,8
31	4	0	0	0,93596	110,774	0,6
32	3	0	4	0,92583	112,612	6,7
33	0	0	6	0,92050	113,613	0,4
34	3	1	3	0,90442	116,796	1,4
35	1	0	6	0,89388	119,027	4,2
36	4	0	2	0,88643	120,684	4,2
37	2	1	5	0,87072	124,422	1,4
38	3	2	0	0,85889	127,495	1,1
39	2	2	4	0,85105	129,679	6,2
40	3	2	1	0,84869	130,360	3,9
41	1	1	6	0,84690	130,887	0,8
42	4	0	3	0,83432	134,816	0,7
43	3	1	4	0,82988	136,315	2,2
44	2	0	6	0,82603	137,666	3,9
45	3	2	2	0,82014	139,845	7,9
46	4	1	0	0,81697	141,080	6,0
47	4	1	1	0,80818	144,779	0,1

Conclusão

Name and formula

Reference code: 03-065-2188

ICSD name: Gold Tin

Empirical formula: Au₅SnChemical formula: Au₅Sn**Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R3

Space group number: 146

a (Å): 5,0920

b (Å): 5,0920

c (Å): 14,3330

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 321,84

Z: 3,00

RIR: 34,87

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

NIST Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments**References**Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*Structure: K.Osada, S.Yamaguchi & M.Hirabayashi,
Trans. Jpn. Inst. Met., 15, 256, (1974)**Peak list**

No.	H	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	477,767	18,557	0,7
2	1	0	1	421,483	21,061	2,0
3	0	1	2	375,573	23,671	1,0
4	1	0	4	278,092	32,162	0,1
5	1	1	0	254,600	35,222	24,7
6	0	1	5	240,343	37,386	0,8
7	0	0	6	238,883	37,623	26,6
8	1	1	-3	224,688	40,099	100,0
9	0	2	1	217,927	41,399	0,1
10	2	0	2	210,741	42,879	0,5

Continua

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
11	0	2	4	187,786	48,435	0,2
12	1	0	7	185,714	49,011	0,1
13	2	0	5	174,771	52,303	0,1
14	1	1	-6	174,207	52,485	13,9
15	0	1	8	165,986	55,301	0,2
16	1	2	-1	165,559	55,456	0,3
17	2	1	-2	162,342	56,653	0,3
18	0	0	9	159,256	57,853	0,1
19	1	2	-4	151,126	61,289	0,1
20	0	2	7	150,039	61,781	0,1
21	3	0	0	146,993	63,207	14,3
22	2	1	-5	144,089	64,634	0,2
23	0	3	3	140,494	66,498	0,1
24	2	0	8	139,046	67,282	0,2
25	1	0	10	136,311	68,819	0,1
26	1	1	-9	135,017	69,573	15,2
27	1	2	-7	129,263	73,156	0,1
28	2	2	0	127,300	74,473	2,0
29	3	0	6	125,191	75,947	15,0
30	0	1	11	124,959	76,114	7,4
31	2	2	-3	123,008	77,543	10,7
32	2	1	-8	122,033	78,281	0,2
33	1	3	1	121,863	78,411	0,1
34	3	1	2	120,563	79,423	0,1
35	0	2	10	120,171	79,733	0,1
36	0	0	12	119,442	80,319	2,1
37	3	1	-4	115,749	83,440	0,1
38	2	2	-6	112,344	86,575	2,5
39	4	0	1	109,920	88,980	0,1
40	0	4	2	108,963	89,973	0,1
41	1	2	-10	108,674	90,278	0,1
42	1	1	-12	108,134	90,854	2,2
43	1	0	13	106,961	92,137	0,1
44	4	0	4	105,371	93,947	0,1
45	3	1	-7	105,000	94,381	0,1
46	0	4	5	102,898	96,939	0,1
47	2	1	-11	102,654	97,247	0,1
48	1	3	-8	101,013	99,383	0,1
49	2	3	2	100,175	100,520	0,1

Continuação

Name and formula

Reference code: 00-031-0568

PDF index name: Gold Tin

Empirical formula: Au_5Sn Chemical formula: Au_5Sn **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R3

Space group number: 146

a (Å): 5,0920

b (Å): 5,0920

c (Å): 14,3330

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 17,08Volume of cell (10⁶ pm³): 321,84

Z: 3,00

RIR: 11,50

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

Quality: Calculated (C)

Comments

Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.6097, a=53.98.

References

Primary reference: Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada., ICDD Grant-in-Aid

Unit cell: Osada, K. et al., Trans. Jpn. Inst. Met., 15, 256, (1974)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,211	21,08	2
2	0	1	2	3,754	23,682	1
3	1	1	0	2,5461	35,221	25
4	0	0	6	2,389	37,621	27
5	1	1	3	2,2468	40,1	100
6	1	1	6	1,7422	52,481	14
7	3	0	0	1,4701	63,199	14
8	1	1	9	1,3501	69,577	16
9	2	2	0	1,2729	74,48	2
10	3	0	6	1,252	75,941	15
11	2	2	3	1,2301	77,542	11
12	0	0	12	1,1944	80,32	2
13	2	2	6	1,1234	86,579	3
14	1	1	12	1,0813	90,858	2
15	2	2	9	0,9944	101,544	6
16	4	1	0	0,9622	106,367	2
17	4	1	3	0,9434	109,475	11
18	3	0	12	0,927	112,395	7
19	1	1	15	0,8945	118,892	5
20	4	1	6	0,8924	119,351	6
21	2	2	12	0,871	124,352	2
22	3	3	0	0,8487	130,358	3
23	4	1	9	0,8236	138,548	9
24	3	3	6	0,7996	148,883	6
25	0	0	18	0,7963	150,637	1

Name and formula

Reference code: 03-065-6388

ICSD name: Gold Tin

Empirical formula: Au₁₇Sn₃Chemical formula: Au₁₇Sn₃**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

a (Å): 2,9305

b (Å): 2,9305

c (Å): 4,7761

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 35,52

Z: 0,10

RIR: 22,25

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetallic

NIST Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Sample preparation: Weighed quantities of the pure metal were melted under reduced pressure of helium in small, sealed thin-walled tubes of fused quartz or "Vycor" with vigorous shaking .

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,53789	35,338	25,2
2	0	0	2	2,38805	37,636	27,6
3	1	0	1	2,24113	40,206	100
4	1	0	2	1,73917	52,58	13,8
5	1	1	0	1,46525	63,432	13,6
6	1	0	3	1,34864	69,663	14,6
7	2	0	0	1,26894	74,752	1,8
8	1	1	2	1,2489	76,163	14
9	2	0	1	1,2264	77,82	9,8
10	0	0	4	1,19403	80,35	1,9
11	2	0	2	1,12057	86,852	2,2
12	1	0	4	1,08042	90,953	1,9
13	2	0	3	0,9923	101,842	4,3
14	2	1	0	0,95923	106,843	1,3
15	2	1	1	0,94045	109,985	7,2
16	1	1	4	0,92561	112,652	4,6
17	1	0	5	0,89399	119,002	3,3
18	2	1	2	0,89011	119,857	2,2
19	2	0	4	0,86958	124,707	1
20	3	0	0	0,84596	131,166	2
21	3	0	1	0,833	135,256	0,1
22	2	1	3	0,82162	139,285	5,7

References

Primary reference: Calculated from NIST using POWD-12++

Structure: Massalski, T. B., King, H. W., Acta Metall., 8, 677, (1960)