Edson Joanni

**Auto-organização interfacial durante a
eletrodeposição de ligas Cu-Sn em
regime oscilatório**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos

2006

Para Elsa...

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela extrema dedicação, apoio, incentivo e carinho

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas

Ao CNPq pelo apoio institucional na forma de bolsa de mestrado

A todos os colegas e funcionários do Instituto de Química de São Carlos

“Em certo sentido, o real não é mais que uma parte do possível”.

Ilya Prigogine

Resumo

A emergência de estruturas espaço-temporais auto-organizadas em sistemas químicos abertos e afastados do estado de equilíbrio termodinâmico resulta da cooperação entre os processos de reação e transporte de espécies ativas e tem se tornado uma área de intensa atividade nos últimos anos. Auto-organização dinâmica na interface sólido/líquido durante a eletrodeposição de Cu-Sn em regime oscilatório é o tema central do presente trabalho. O sistema estudado consistiu da co-eletrodeposição de cobre e estanho sobre eletrodo de ouro policristalino na presença do surfactante Triton X-100. Instabilidades temporais na forma de oscilações de corrente sob controle potencioestático resultantes da presença de uma região de resistência diferencial negativa no perfil voltamétrico têm sido experimentalmente observadas nesse sistema. Acompanhando essas oscilações de corrente há uma deposição intercalada em multicamadas de diferentes composições (basicamente Cu e CuSn), espessuras e morfologias. Especificamente foram estudadas neste trabalho a variedade dinâmica (i.e., o formato e escala de tempo das oscilações de corrente) e a estrutura e composição dos eletrodepósitos formados. Esse estudo tomou como base o mapeamento das regiões de instabilidade no plano (resistência externa, R_{ext}) x (voltagem aplicada, U) sob diferentes concentrações das espécies eletroativas. Curvas de polarização foram obtidas por meio de experimentos quasi-estacionários de varredura catódica a baixas velocidades. De posse do conhecimento da localização das regiões nas quais oscilações de corrente foram observadas, experimentos estacionários foram realizados, e a morfologia e composição dos depósitos foram investigadas ex-situ por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDX, respectivamente.

ABSTRACT

The study of the dynamics self-organization on the solid/liquid interface during the co-electro deposition of copper and tin in the presence of adsorbed surfactant was carried out.

Temporal instabilities in form of current oscillations under potentiostatic control resulted from the presence of a negative differential resistance in the voltametric profile has been reported in this system. The electro deposits obtained by this oscillatory regimen exhibit layer-by-layer structure with different compositions of Cu-Sn alloys.

In the present work current density (j) versus potential(U) curves and j versus time (t) curves were recorded for the co-electro depositions under a series of external resistances (R_{ext}) and polarization potentials.

The characterization of the films were carried out by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX) analysis.

The results confirm that for different values of external resistance and polarization potentials different compositions of the electro deposited Cu-Sn alloys were obtained.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	8
2. INSTABILIDADES TEMPORAIS EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS	11
3. ELETRODEPOSIÇÃO ESTRUTURADA DE Cu^{2+} E Sn^{2+} SOBRE ELETRODO DE OURO	18
4. EXPERIMENTAL	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIA	60

1. INTRODUÇÃO.

A emergência de estruturas espaço-temporais auto-organizadas em sistemas químicos abertos e afastados do estado de equilíbrio termodinâmico resulta da cooperação entre os processos de reação e transporte de espécies ativas e tem se tornado uma área de intensa atividade nos últimos anos.

Em linhas gerais, a ocorrência do fenômeno de auto-organização em sistemas abertos está vinculada a duas condições: (a) o sistema deve estar longe do estado de equilíbrio termodinâmico e (b) mecanismos de retro-alimentação devem estar presentes[1]. Apesar de há muito estudada em física[2], o estudo da formação de padrões espaço-temporais tem atraído a atenção de outras comunidades[3] e, conseqüentemente, novas abordagens têm sido propostas.

Tomando sistemas físico-químicos como exemplo, o arcabouço conceitual elaborado por Whitesides e Grzybowski [4], descreve a emergência de estrutura espaço-temporal como um processo de automontagem, com os qualificativos dinâmica e estática, dependendo da manutenção ou não da estrutura quando a dissipação é suprimida. Em sistemas reais, o número de variáveis a serem consideradas na descrição da sua evolução temporal é normalmente grande. No entanto, na maioria dos casos, a dinâmica pode ser descrita por apenas poucas variáveis, já que as demais se ajustam rapidamente ao seu valor estacionário e são consideradas não-essenciais¹. O número de variáveis essenciais em sistemas espacialmente homogêneos representa os graus de liberdade do sistema. Sistemas contendo apenas um grau de liberdade na forma de autocatálise podem apresentar bi-estabilidade, ou seja, a existência de dois estados estacionários distintos na mesma faixa de parâmetros. Nesse caso, a cinética de reação deve conter um ciclo de retro-alimentação positiva.

¹ Variável essencial é definida como sendo aquela cuja evolução temporal é indispensável na descrição da dinâmica global do sistema[5].

A existência de dois graus de liberdade permite, a princípio, a emergência de auto-organização temporal na forma de oscilações. Uma condição para a ocorrência de oscilações é a presença de um ciclo regulatório de retro-alimentação negativa acoplado ao ciclo positivo. A dependência mútua entre esses dois ciclos é ilustrada em termos das espécies ativadora e inibidora na Figura 1. Como ilustrado, o ativador representa a espécie auto-catalítica (retro-alimentação positiva) e ativa a produção do inibidor.

Figura 1: Ilustração dos ciclos de retro-alimentação envolvidos em um sistema contendo espécies ativadora e inibidora.

O inibidor, por sua vez, inibe o crescimento autocatalítico do ativador. Para a emergência de oscilações nesses sistemas é necessário que a escala de tempo do ativador seja menor que a do inibidor ou, em outras palavras, o inibidor deve responder a uma variação do ativador com um certo atraso.

Auto-organização interfacial em sistemas eletroquímicos tem sido objeto de estudo há alguns anos. Nesses sistemas, a posição relativa ao estado de equilíbrio pode ser facilmente manipulada tanto através do controle do potencial do eletrodo quanto via o controle do fluxo eletrônico na interface eletrodo/eletrólito[6]. O critério relativo à presença de termos não-

lineares nas equações que descrevem a evolução temporal é particularmente comum nessa classe de sistemas. Como exemplo trivial tem-se a presença de um processo genérico que inibe uma reação faradaica em determinada faixa de potencial do eletrodo, gerando uma resistência diferencial negativa (RDN) associada a um ciclo de retro-alimentação positiva. Dada a facilidade com que dinâmica oscilatória é observada na interface sólido/líquido eletrificada, exemplos são encontrados em diferentes áreas, como eletrocatalise [6-9] e dissolução de metais [10]. Vasta literatura pode ser encontrada em algumas revisões publicadas nas últimas décadas[10-14].

A eletrodeposição de metais, ligas e óxidos metálicos em regime oscilatório tem sido objeto de vasta investigação recentemente[15-23]. Em termos de morfologia dos depósitos formados, um aspecto interessante discutido em alguns desses trabalhos é a estruturação interfacial auto-organizada adjacente ao processo oscilatório. No contexto da discussão feita por Whitesides[4] já mencionada anteriormente, tais processos são classificados como auto-montagem estática, tendo em vista que a estruturação cessa mas a estrutura permanece congelada no estado de equilíbrio. Além de questões fundamentais associadas a esses processos ainda não decifradas, tal estratégia de manipulação da arquitetura interfacial por meio de processos auto-organizadores se apresenta como muito promissora nos estudos sobre a obtenção de materiais eletródicos com diferentes propriedades.

Neste trabalho estudou-se a dinâmica da co-eletrodeposição em regime oscilatório de íons Cu^{2+} e Sn^{2+} , em concentrações distintas, na presença do surfactante Triton X-100.

2. INSTABILIDADES TEMPORAIS EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS.

Como antecipado na introdução, a emergência de auto-organização temporal em processos eletródicos é considerada corriqueira. Nesses sistemas a ocorrência de instabilidades dinâmicas pode estar associada à cinética do processo de eletrodo, a processos de transporte de massa no eletrólito ou ao circuito elétrico. Somente o primeiro desses fatores do mecanismo de oscilação depende das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. O papel da configuração experimental, assim como da forma de controle da interface, ou seja, modo galvanostático ou potenciostático, assume importância capital na estabilidade do sistema como um todo. Portanto, para entender a origem física de fenômenos de auto-organização interfacial deve-se considerar os aspectos globais do sistema eletroquímico, e não apenas o processo reacional na interface eletrodo/eletrólito.

O primeiro passo no entendimento do comportamento dinâmico de sistemas eletroquímicos é dado em termos da descrição do seu circuito elétrico equivalente.

Na Figura 2 tem-se o circuito elétrico equivalente a um sistema que consiste de uma reação eletroquímica simples que ocorre na interface do eletrodo de trabalho e a solução (trecho pontilhado delimitando o WE), dada por exemplo por um par redox. C_{DL} corresponde à capacitância da dupla camada elétrica por unidade de área e Z_F à componente faradaica (ou reacional) do sistema. A queda de potencial ao longo da interface é representada por ϕ . R_Ω representa a resistência da solução eletrolítica, R_{ext} uma resistência externa ligada em série entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato. Sob controle potenciostático, o sistema completo está sujeito à voltagem aplicada U , que, como ilustrado nesse esquema, é composta pelas quedas de potencial na interface do WE(ϕ), ao longo da solução eletrolítica (IR_Ω) e através da resistência externa (IR_{ext}).

Figura 2: Circuito equivalente de um sistema eletroquímico sob controle potenciostático. Ver texto para detalhes.

O balanço de carga desse circuito[24] indica que a corrente total é dividida entre duas contribuições: uma parcela de carregamento e uma faradaica, ou seja,

$$\frac{U - \varphi}{R_{\Omega} + R_{ext}} = C_{DL}A \frac{d\varphi}{dt} + I_F(\varphi) \quad (1)$$

Aqui, a corrente total é representada no lado esquerdo da equação pela razão entre a queda de potencial ($U - \varphi$) e a resistência total do circuito ($R_{\Omega} + R_{ext}$) e é dividida entre as contribuições capacitiva (carregamento da dupla camada) e faradaica. Em linhas gerais, a corrente faradaica em função de φ , $I_F(\varphi)$, pode ser representada pela expressão:

$$I_F(\varphi) = nFAk(\varphi)c \quad (2)$$

em que n é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, k é a constante de velocidade da reação

eletródica e c a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Da expressão para a impedância faradaica desse sistema tem-se:

$$Z_F^{-1} = \frac{dI_F(\varphi)}{d\varphi} = nF \left(k(\varphi)c \frac{dA}{d\varphi} + Ac \frac{dk(\varphi)}{d\varphi} + Ak \frac{dc}{d\varphi} \right) \quad (3)$$

Aqui fica claro que uma resistência diferencial negativa (RDN) pode originar-se de três maneiras: $dA/d\varphi < 0$, $dk/d\varphi < 0$ ou $dc/d\varphi < 0$ [12]. No primeiro caso a RDN seria originada por uma diminuição na área A do eletrodo quando do aumento da polarização, e é o que ocorre geralmente em um processo de adsorção dependente do potencial. No segundo caso, a diminuição da constante de velocidade da reação de eletrodo com o aumento do potencial, duas possibilidades podem originar a RDN: por adsorbatos que não inibem totalmente a reação mas aumentam sua energia de ativação, ou por um processo dependente de dessorção de um catalisador, processo esse dependente do potencial. Por último, o decréscimo da concentração em função do aumento da polarização pode ocorrer devido à repulsão entre espécies carregadas localizadas na região da dupla camada. Uma RDN pode manifestar-se em curvas de corrente-potencial, na forma de ‘S’ e, na maioria dos casos ‘N’[25], sendo que no segundo caso, oscilações ocorrem mais facilmente, pois o potencial do eletrodo é a variável ativadora, i.e., envolvida no processo de autocatálise. Em termos de nomenclatura, RDN presente em sistemas com curvas em forma de ‘S’ e ‘N’ são referidos como sistemas do tipo S-RDN e N-RDN.

Na Figura 3(a) são mostradas as curvas correspondentes ao circuito externo (linha reta) e uma curva corrente-potencial do tipo N-RDN característica da interface eletrodo/eletrólito em função do potencial da interface $(\varphi)^2$.

2 Assumiu-se por simplicidade nessa Figura que a resistência da solução é desprezível, mas a análise continua válida no caso mais geral tomando-se a soma ($R\Omega + R_{ext}$) em lugar de R_{ext} na presente discussão.

Figura 3: (a) Perfis da corrente reacional, I_F , e da load line, $(U-\phi)/R_{ext}$, em função de ϕ . (b) identificação dos pontos estáveis (círculos preenchidos) e instáveis (círculo vazio) e dos pontos nos quais as bifurcações sela-nó ocorrem. (c) histerese em voltamograma cíclico do sistema bi-estável mostrado em (b). (d) Diagrama de bifurcação no plano $R_{ext} \times U$ ilustrando as regiões de mono- e bi-estabilidade separadas por uma bifurcação do tipo sela-nó.

Nas intersecções entre essas curvas encontram-se as soluções para a equação 1 (i.e., valores para $d\phi/dt = 0$), que representam os estados estacionários do sistema. O efeito da variação da voltagem aplicada U na estabilidade do sistema é mostrado na Figura 3(b). Nessa figura, para valores extremos (baixos e altos) de U o sistema apresenta apenas um estado estacionário estável (círculos preenchidos). Para valores intermediários de U o sistema apresenta três estados estacionários, sendo dois estáveis (círculos preenchidos a e c) e um instável (círculo vazio b). A transição entre a existência de um para três estados estacionários ocorre por efeito da bifurcação conhecida como sela-nó [26]. Os pontos nos quais essa bifurcação ocorre são ilustrados na Figura 3 (b) como sn. Em geral, diz-se que uma bifurcação ocorre quando o comportamento dinâmico do sistema muda qualitativamente. Na bifurcação do tipo sela-nó, o número de estados estacionários se modifica. No exemplo específico

discutido aqui, dois estados estacionários estáveis separados por um instável emergem a partir de um estado estacionário estável no ponto de bifurcação.

Os estados estacionários a e c são considerados estáveis porque estão em uma região da curva $I \times \phi$ em que $dI/d\phi > 0$. Nestes casos, uma pequena perturbação no estado estacionário b seria suficiente para levar o sistema, dependendo da direção da perturbação, para um dos estados estacionários estáveis (a ou c). Bi-estabilidade se manifesta em forma de histerese nas curvas voltamétricas $I \times U$ como ilustrado na Figura 3 (c). A instabilidade do ramo referente à RDN é expressa pelo fato de que, para certos valores críticos de R_{ext} (ou, no caso geral de $R_{\Omega} + R_{ext}$), essa região não ser visitada durante um experimento sob controle potencioestático (linha pontilhada na Figura 3 (c)). Com base no exposto fica claro que o mapeamento da região de bi-estabilidade deve ser realizado em termos do plano $R_{ext} \times U$.

Assim, o diagrama de bifurcação ilustrando a região fronteira entre os estados mono e biestáveis nesse plano é mostrado na Figura 3 (d).

Foi dito até aqui que a presença de autocatálise no potencial do eletrodo na maioria das vezes encontra-se primariamente associada a uma curva $I \times \phi$ em forma de 'N'. Para determinados valores de R_{ext} e U o sistema apresenta bi-estabilidade sob controle potencioestático. Como antecipado na introdução, para sistemas contendo um ciclo de retro-alimentação positiva exibirem oscilações há necessidade da presença adicional de pelo menos um ciclo de regulação do crescimento da variável autocatalítica. Em sistemas eletroquímicos, esse ciclo de retro-alimentação negativa pode ser dado, por exemplo, pelo transporte de massa de espécies reagentes. Tendo em vista que um estado ativo (de alta taxa reacional, ou corrente) corresponde a um alto consumo de espécies reagentes, esse estado é caracterizado por baixa concentração de espécies reagentes na superfície do eletrodo. Da mesma forma, o estado passivo (i.e., de baixa corrente) é caracterizado por alta concentração de espécies reagentes na superfície eletródica, que contribuiria, por sua vez, para a restauração do estado ativo. Utilizando o modelo genérico de duas equações diferenciais ordinárias (EDO's) para

esse tipo de sistema sugerido inicialmente por Koper e Sluyters[24], a presente argumentação pode ser vista de forma mais transparente.

Desconsiderando os detalhes do modelo, alguns resultados da sua integração numérica são mostrados na Figura 4[27].

Figura 4: Ilustração do acoplamento entre o processo de transporte de reagentes à superfície eletródica e uma RDN em um sistema do tipo N-RDN usando um modelo genérico mínimo de duas EDO's[13, 24]. (a) Perfis de corrente e concentração na superfície eletródica durante uma varredura anódica de voltagem U (nesse caso R_{ext} é praticamente desprezível). (b) evolução temporal de corrente e concentração superficial em regime oscilatório (nesse caso $R_{\text{ext}} = 90$ e $U = 250$)[27].

Perfis de corrente e concentração superficial obtidos durante uma varredura potenciodinâmica para uma resistência desprezível são mostrados na Figura 4 (a). Enquanto a corrente reacional do sistema foi modelada por meio de um polinômio que expressa o perfil em forma de 'N', a evolução da concentração superficial é dada em termos do balanço de massa na interface eletródica. A discussão anterior sobre a relação entre corrente e concentração superficial fica clara nessa figura. Na Figura 4 (b) são mostradas séries

temporais da corrente e concentração superficial em regime oscilatório obtidas em condições potencioestáticas para um valor intermediário de resistência. Como mostrado anteriormente na Figura 3 (d) para o sistema bi-estável, também é possível mapear no plano $R_{\text{ext}} \times U$ as regiões mono-estável e oscilatória. Tal diagrama de bifurcação é dado na Figura 5.

Figura 5: Diagrama de bifurcação esquemático no plano $U \times R_{\text{ext}}$ ilustrando a região na qual oscilações de corrente são observadas. A região encerrada pela linha em forma de “gota” separa as regiões (externa) de estado estacionário e (interna) de ciclo limite, i.e. onde oscilações de corrente são observadas.

Nesse caso, durante a variação de um parâmetro (aumento de U para um certo valor de R_{ext} , no exemplo específico da Figura 5) um ponto fixo estável (círculo preenchido) perde estabilidade (círculo vazio) e ocorre o nascimento de um ciclo limite, numa bifurcação conhecida como de Hopf[26].

3. ELETRODEPOSIÇÃO ESTRUTURADA DE Cu^{2+} E Sn^{2+} SOBRE ELETRODO DE OURO.

Oscilações de corrente durante a eletrodeposição de cobre e estanho na presença de surfactante têm sido observadas recentemente [16, 19, 23]. O mecanismo geral associado ao aparecimento de oscilações durante a deposição de metais na presença de surfactantes é conhecido há algum tempo [13, 28]. Nesses sistemas, a adsorção de surfactantes catiônicos compete por sítios superficiais com os cátions em solução na mesma faixa de potencial, gerando, por conseguinte, uma curva $I \times \phi$ em forma de 'N' com sua correspondente RDN, ou seja um sistema do tipo N-RDN. Adicionalmente, o transporte de massa de espécies eletroativas à superfície do eletrodo contribui como um ciclo de retro-alimentação negativa, da mesma forma que discutido anteriormente e ilustrado na Figura 4. Nesses termos, Nakato e colaboradores [19, 23] têm discutido os detalhes da dinâmica oscilatória desse sistema da seguinte forma. Considere-se inicialmente que o cobre é depositado a potenciais em torno de 300 mV menos negativo que o estanho. Devido à diferença de eletronegatividade, o estanho presente no co-depósito Sn-Cu encontra-se carregado positivamente e o cobre negativamente. A quantidade de surfactante catiônico adsorvido na superfície aumenta com o aumento do conteúdo de Sn (ou seja, com o deslocamento negativo em U, já que, sob controle potencioestático: $U = (\phi + IR)$ como mostrado esquematicamente na Figura 6 [23]. Considerando inicialmente o estado de alta corrente catódica, $\phi (= U - IR)$ assume um valor bem mais positivo que U e a cobertura de surfactante é pequena, já que ϕ equivale a um valor precedente ao relativo à região da NDR. Nessas condições, a difusão efetiva de Sn^{2+} e Cu^{2+} à superfície ocorre em sua extensão máxima. Assim, a densidade de corrente máxima corresponde à eletrodeposição ativa da liga Cu-Sn. Durante essa deposição ativa da liga Cu-Sn, há uma diminuição da concentração superficial dos cátions Sn^{2+} e Cu^{2+} , graças à lenta difusão do seio da solução à superfície do eletrodo. Conseqüentemente, há uma diminuição

gradual em I , refletida no termo IR , resultando em um deslocamento de ϕ ($= U - IR$) para valores mais negativos. Por outro lado esse deslocamento em ϕ favorece o aumento da cobertura de surfactante. Nesse caso, a difusão de Sn^{2+} e Cu^{2+} à superfície é retardada pela presença do surfactante, dessa forma, I atinge seu valor mínimo e ϕ se torna praticamente igual à voltagem aplicada U .

Figura 6: Vista transversal ilustrando a interpretação de Nakanishi et al.[23] das diferentes composições superficiais durante a eletrodeposição oscilatória de cobre e estanho, e sua relação com a adsorção de surfactante e, conseqüente, regime de difusão de cátions à superfície. Os sinais '+' e '-' representam a carga parcial nos átomos de cobre e estanho devido à diferença de eletronegatividade. À esquerda é mostrado o estado ativo (alta I e ϕ mais positivo), à direita o estado passivo (baixa I e ϕ mais negativo). Figura adaptada de Nakanishi et al.[23].

No estado de baixa corrente, apenas a redução lenta de Sn^{2+} e Cu^{2+} ocorre nas vacâncias e a concentração dessas espécies no plano reacional aumenta gradativamente, favorecendo o aumento de I até o ponto em que permite que ϕ seja suficientemente positivo, ocasionando um decréscimo na cobertura de surfactante; o ciclo completo se inicia novamente.

A formação de multicamadas alternadas observada experimentalmente é, portanto, explicada pelo fato de que, no estado de deposição passiva, a corrente é suficientemente baixa e apenas cobre se deposita. No estado de deposição ativa, o decréscimo de corrente e conseqüente deslocamento de ϕ para valores mais negativos corresponde a um aumento do conteúdo de Sn na liga.

Apesar da aparente concordância entre os resultados obtidos e a explicação proposta pelos autores[19, 23], entende-se que um aspecto utilizado na argumentação merece questionamento. Como apresentado, a dependência entre a cobertura superficial de surfactante e o potencial do eletrodo é função da concentração superficial de estanho. Por outro lado, Zavarine et al.[29] investigaram o efeito de aditivos orgânicos na eletrodeposição de estanho através da técnica espectro-eletróquímica de Raman. Entre os resultados obtidos, merece destaque o perfil voltamétrico da eletrodeposição de estanho na presença do surfactante Triton X-100, reproduzido na Figura 7.

Figura 7: Reprodução obtida de trabalho de Zavarine et al [29] mostrando voltamogramas da redução de estanho com e sem adição de Triton X-100.

Nesse experimento fica evidente o papel inibidor do surfactante, similarmente ao observado por Nakato e colaboradores[19, 23]. Aparentemente, a ausência de cobre nos experimentos de Zavarine et al.[29] aponta para o fato de que a inibição causada pelo surfactante não depende da carga parcial induzida no estanho devido à presença de outro metal sendo eletrodepositado. De fato, os autores atribuem o aumento da inibição do processo de deposição com o aumento da voltagem catódica à mudança de orientação com respeito à superfície da molécula de Triton X-100 adsorvida, como mostrado na Figura 8.

Figura 8: Representação das orientações da molécula de Triton X-100 sobre superfície de Au a (a) +0,23V e (b) - 0,5V vs. SCE. Reproduzido de Zavarine et al [29].

Resultados experimentais da deposição oscilatória de cobre e estanho são mostrados na Figura 9, tanto em termos de dados da literatura, (a) e (b) [23], quanto de resultados preliminares obtidos no âmbito do presente trabalho, (c) e (d). A principal diferença entre os dois conjuntos de experimentos é atribuída ao surfactante utilizado: Amiet-320 nos dados de Nakanishi et al.[23] e Triton X-100 no presente trabalho.

Figura 9: Séries temporais de corrente obtidas durante a eletrodeposição de cobre e estanho sobre ouro policristalino. (a) e (b) reproduzidos do trabalho de Nakanishi et al.[23]. Composição do eletrólito: (a) 0,15M CuSO_4 e 0,15M SnSO_4 e (b) 0,10M CuSO_4 e 0,10M SnSO_4 , ambos na presença de 0,6M H_2SO_4 , 0,5M ácido cítrico e 0,5mM Amiet-320[23]. (c) e (d) resultados preliminares do presente trabalho. Composição do eletrólito: 0,01M CuSO_4 , 0,01M SnSO_4 , 0,5M H_2SO_4 e aproximadamente 1 ppm de Triton X-100. Em (c) e (d) $U = -227 \text{ mV}$ (vs. SHE) e $R_{\text{ext}} = 10 \Omega$.

O aspecto mais relevante a ser ressaltado na comparação entre os dois experimentos é a forma das séries temporais de corrente. Nos experimentos mostrados em (a) e (b), as oscilações apresentam forte caráter de relaxação e, no estado passivo, a corrente cai praticamente a zero. Em contraste, nos dados mostrados em (c) e (d), as transições ativo/passivo/ativo podem ser consideradas mais sutis e, no estado passivo, a corrente atinge aproximadamente 1/3 da corrente da eletrodeposição ativa similarmente aos experimentos reportados anteriormente[19]. A partir da resistência externa de 10Ω utilizada nos experimentos (c) e (d) estima-se uma amplitude do potencial ϕ da ordem de 30 mV durante a oscilação. Como essa amplitude é da ordem de dez vezes menor que a separação entre os potenciais de deposição de cobre e estanho, pode-se esperar que a morfologia e composição das camadas intercaladas eventualmente formadas seja fundamentalmente diferente daquela discutida na literatura[23].

4. EXPERIMENTAL.

Os sistemas Cu^{2+}/Au , Sn^{2+}/Au e $\text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Au}$ foram estudados em solução aquosa (água purificada em sistema Milli-Q) de ácido sulfúrico (J.T. Baker) 0,5M e ácido cítrico (J.T. Baker) 0,5M, com diferentes concentrações de sulfato de cobre – CuSO_4 (Merck) e sulfato de estanho – SnSO_4 (Merck). O surfactante Triton X-100 (SPI Supplies) foi utilizado como aditivo. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente com soluções recém preparadas e previamente deaeradas com gás nitrogênio por 20-30 minutos.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional com a configuração de três eletrodos. O eletrodo de trabalho consistiu em um disco de ouro policristalino (0,6 cm de diâmetro) em contato com a solução por meio da configuração de menisco. Uma rede de platina foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio preparado com a mesma concentração de ácido sulfúrico (0,5M) daquela do eletrólito de suporte.

A caracterização eletroquímica dos sistemas em questão foi realizada por meio de procedimentos clássicos como voltametria e curvas potenciostáticas estacionárias. Diagramas de bifurcação no plano $R_{\text{ext}} \times U$ foram obtidos por meio de medidas quasi-estacionárias de varredura potenciodinâmica a velocidades de 1mVs^{-1} . Os resultados foram obtidos utilizando-se um potenciostato/galvanostato marca FAC modelo 200I acoplado a um programador universal EG&G ParC modelo 175. Um conjunto de resistências marca Minipa, modelo MDR610 foi conectado em série entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato. Detalhes sobre as técnicas eletroquímicas são encontrados na literatura clássica [33-35].

De posse do conhecimento da localização das regiões nas quais oscilações foram observadas, séries temporais de corrente foram registradas e a morfologia e composição dos depósitos foram investigadas ex-situ por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDX, respectivamente.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O detector de EDX (energy dispersive x-ray) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição de amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização morfológica e composição da amostra. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite sua identificação. Além da identificação, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição dos elementos químicos da amostra, gerando mapas composicionais dos elementos desejados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 VOLTAMETRIA

Um voltamograma da redução de Cu^{2+} e Sn^{2+} sobre eletrodo de Au policristalino obtido neste trabalho está representado na Figura 10.

Figura 10: Voltamograma da redução de Cu^{2+} e Sn^{2+} sobre eletrodo de Au policristalino com (linha cheia) e sem (linha pontilhada) Triton X-100. Composição do eletrólito: 0,1M CuSO_4 , 0,1M SnSO_4 , 0,5M H_2SO_4 e 0,5M ácido cítrico. Velocidade de varredura: 10mVs^{-1} .

Pode-se observar, para as duas curvas, na região de potenciais entre +0,1 e +0,2V, um pico de corrente característico da redução de cobre(II). No voltamograma obtido sem adição de Triton X-100 (linha pontilhada) segue-se um pronunciado pico em torno de -0,28V, atribuído à redução de estanho(II). Já no voltamograma obtido com adição de 2,5g/l de Triton

X-100 (linha cheia) verifica-se, na faixa aproximada de -0,17 a -0,21V uma acentuada queda da corrente catódica, o que indica a presença de uma resistência diferencial negativa (RDN) nessa região de potenciais. Nessa mesma curva observa-se, deslocado cerca de 250mV para potenciais mais catódicos em relação à curva sem o surfactante, o pico de redução do estanho(II). Este resultado, guardadas as diferenças nos detalhes experimentais, mostra-se de acordo com os obtidos tanto por Nakanishi et al. [23], quanto com os de Zavarine et al. [29]. O mesmo comportamento foi observado nas curvas obtidas para outras concentrações de íons metálicos, como mostrado na Figura 11.

Figura 11: Voltamogramas da redução de Cu^{2+} e Sn^{2+} na presença de Triton X-100. Composição do eletrólito: (a) 0,010M CuSO_4 , 0,010M SnSO_4 , 0,5M H_2SO_4 e 0,5M ácido cítrico. (b) 0,025M CuSO_4 , 0,025M SnSO_4 , 0,5M H_2SO_4 e 0,5M ácido cítrico. Velocidade de varredura: 10mVs^{-1} .

Os resultados revelados até aqui permitem concluir que o sistema em questão apresenta as condições necessárias para um comportamento oscilatório, conforme será visto a seguir nas séries temporais de corrente.

5.2 SÉRIES TEMPORAIS DE CORRENTE

Para o levantamento das séries temporais de corrente durante a co-eletrodeposição de Cu^{2+} e Sn^{2+} procedeu-se conforme relatado a seguir. As faixas de potenciais em que se manifestaram acentuada queda da corrente de redução foram determinadas pela análise das curvas voltamétricas. Com o conhecimento das regiões onde as RDN se apresentaram nas diversas concentrações de íons metálicos estudadas, passou-se a realizar varreduras de potencial com aplicação de diferentes valores de resistência externa (R_{ext}) entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato, parando-se as mesmas nos potenciais em que o início das quedas de corrente ocorreram e registrando-se a evolução da corrente oscilatória com o tempo. A Figura 12 ilustra o procedimento descrito.

Figura 12: série temporal de corrente para a co-eletrodeposição de Cu^{2+} e Sn^{2+} em regime oscilatório. U_{SHE} em “Hold” = -0,207V. $R_{\text{ext}} = 100\Omega$. Na inserção, U_{SHE} X Tempo.

Assim, como verificado na figura, a varredura de potencial foi interrompida por volta de 60 segundos, quando o potencial aplicado era de -0,207V. A partir daí, para esse potencial fixo, a corrente de redução diminuiu até atingir o primeiro patamar, e após alguns segundos voltou a atingir um pico catódico, seguido de outra queda de corrente, e assim sucessivamente. Séries temporais realizadas com a metodologia descrita foram obtidas para concentrações de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ nos valores 10/10mM, 25/25mM, 50/50mM e 100/100mM respectivamente, para vários valores de R_{ext} e em diferentes potenciais de polarização.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada par de concentrações de íons metálicos estudadas. Para todos os casos o eletrólito de suporte consistiu de H_2SO_4 0,5M, ácido cítrico 0,5M e 2,5g/l de Triton X-100.

5.2.1 $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mM

Quatro séries temporais de corrente obtidas com distintos valores de R_{ext} e mesmo potencial de polarização ($U_{\text{SHE}} = -0,210\text{V}$) estão representadas na Figura 13.

Figura 13: séries temporais de corrente da co-eletrodeposição de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mM com potencial de polarização de $-0,210\text{V}$ vs. SHE para distintos valores de R_{ext} .

Analisando-se as curvas apresentadas ficam claras as diferenças entre as quatro séries temporais. Nas duas primeiras (para R_{ext} 30 e 35 Ω) o período das oscilações é da ordem de 1 minuto, mas verifica-se que esse período aumenta à medida que o tempo avança, alcançando mais de 2 minutos no final das séries. O aumento no período das oscilações mostra-se mais acentuado quando $R_{\text{ext}} = 35\Omega$. Esse comportamento já não se verifica quando

a R_{ext} é 285Ω , caso em que o período das oscilações permanece praticamente constante durante todo experimento. Em comum, nessas três primeiras séries, estão as amplitudes de corrente das oscilações, bastante regulares tanto em seus valores máximos quanto nos mínimos, quando caem próximo a zero para todos os casos.

Essas três primeiras séries são bastante semelhantes, quanto à forma, às obtidas por Nakanishi et al.[23] (ver Figura 9 (a) e (b)). Apesar das diferenças nas composições das soluções de trabalho, essas semelhanças das séries temporais de corrente podem indicar que nos dois casos os mecanismos e dinâmicas oscilatórias sejam os mesmos. Cabe neste ponto ressaltar que Nakanishi et al. utilizaram um surfactante catiônico (Amiet-320), enquanto neste trabalho utilizou-se Triton X-100, que é não-iônico, e as implicações disso serão discutidas mais adiante.

Já a quarta série temporal da Figura 13, obtida com $R_{\text{ext}} = 400\Omega$, apresenta comportamento bastante diferente das três anteriores. Neste caso o período das oscilações inicialmente aumenta de 25s para 35s até que, por volta de 15 minutos de experimento, começa a diminuir e no final atinge 10s. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 14.

Figura 14: Período de oscilação X Tempo da série temporal de corrente obtida com $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mM, $R_{\text{ext}} = 400\Omega$ e $U_{\text{SHE}} = -0,210\text{V}$.

Observa-se neste caso a diminuição da amplitude das oscilações até atingir um estado estacionário de corrente (não oscilatório) após pouco mais de 50 minutos de experimento. Ao contrário do que se verifica nas outras três séries, aqui a corrente no estado passivo não decai quase a zero, mas aumenta de cerca de $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$, no início do experimento, até $0,4 \text{ mAcm}^{-2}$, quando cessa o regime oscilatório. Para valores de $R_{\text{ext}} > 400\Omega$ e $R_{\text{ext}} < 10\Omega$ não foram observadas oscilações de corrente.

Outras séries temporais de corrente, para valores intermediários de R_{ext} são apresentadas na Figura 15.

Figura 15: acima, séries temporais de corrente da co-eletródeposição de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mM para $R_{\text{ext}} = 60$ e 80Ω . Abaixo, detalhes de regiões das séries para $U_{\text{SHE}} = -0,195\text{V}$ (60Ω) e $U_{\text{SHE}} = -0,190\text{V}$ (80Ω).

Estão representados, nas linhas pontilhadas, os potenciais de polarização para cada região das séries de corrente oscilatória. Na parte inferior da figura mostra-se detalhes das regiões de cada uma das séries em que oscilações de curto período ocorrem. Nessas regiões verifica-se um progressivo amortecimento das oscilações de corrente com o passar do tempo. Para a curva correspondente a $R_{\text{ext}} = 60\Omega$ só se verifica comportamento oscilatório na região em que $U_{\text{SHE}} = -0,195\text{V}$, enquanto que para $R_{\text{ext}} = 80\Omega$ oscilações ocorrem em $U_{\text{SHE}} = -0,190\text{V}$ e $-0,200\text{V}$. Pode-se atribuir as oscilações de curto período a regiões de potencial correspondentes à borda da N-RDN (ver Figura 3 b), regiões estas em que se está suficientemente próximo de um dos pontos de bifurcação.

A seguir, na Figura 16, estão representadas duas séries temporais de corrente para o mesmo valor de $R_{\text{ext}} = 90\Omega$ e distintos potenciais de polarização. Para $U_{\text{SHE}} = -0,200\text{V}$ observa-se oscilações de amplitude média e baixo período, enquanto que para $U_{\text{SHE}} = -0,210\text{V}$ tanto o período quanto a amplitude de corrente são maiores.

Figura 16: séries temporais de corrente da co-eletródeposição de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mM com $R_{\text{ext}} = 90\Omega$ e $U_{\text{SHE}} = -0,200$ e $-0,210\text{V}$ respectivamente.

Os períodos de oscilação para essas duas séries estão representados na Figura 17. Pode-se verificar nessas figuras diferenças relevantes. Mesmo para valores iguais de R_{ext} tem-

se, em potenciais de polarização que diferem somente 10mV, comportamentos bastantes distintos na evolução temporal do sistema.

Figura 17: períodos de oscilação em função do tempo para as séries temporais representadas na Figura 16.

Para $U_{SHE} = -0,200V$ os períodos das oscilações de corrente são bastante irregulares, enquanto que para $U_{SHE} = -0,210V$ observa-se maior regularidade e um aumento progressivo com o tempo.

Na Figura 18 temos a série temporal e correspondente período de oscilação para o experimento realizado com $R_{ext} = 200\Omega$ e $U_{SHE} = -0,200V$.

Figura 18: série temporal e período de oscilação para Cu^{2+}/Sn^{2+} 10/10mV, $R_{ext} = 200\Omega$ e $U_{SHE} = -0,200V$.

Analogamente ao que se observou nos experimentos anteriores, o período das oscilações aumenta em função do tempo após cerca de 30 minutos de polarização. A amplitude de corrente é inicialmente mais alta e cai para cerca de metade do valor inicial depois de aproximadamente 30 minutos, permanecendo praticamente constante até o final do experimento. A diminuição da amplitude das oscilações se deve tanto ao aumento progressivo da corrente no estado passivo quanto à diminuição na intensidade dos picos catódicos.

Pelo que foi relatado até aqui, pode-se dizer que o comportamento dinâmico do sistema apresenta-se bastante diverso dependendo dos parâmetros R_{ext} e U de polarização. Para os diferentes valores desses parâmetros obteve-se séries temporais de corrente oscilatória com altas e baixas amplitudes e também com altos e baixos períodos de oscilação. Um comportamento comum verificado em todos os experimentos realizados foi a tendência ao aumento dos períodos de oscilação com o tempo, mesmo nos casos em que esses períodos se mostraram irregulares. Uma possível interpretação para esse comportamento é que à medida que o filme da liga Cu/Sn se desenvolve sobre a superfície de ouro a interação do surfactante com a superfície se modifica, alterando assim o desenvolvimento da série de corrente. Ou seja, trata-se aqui de uma influência mútua, já que para diferentes regimes de corrente oscilatória espera-se diferentes composições da liga depositada. Voltar-se-á a este tema quando forem discutidos os resultados de EDX.

A série temporal de corrente obtida com $R_{\text{ext}} = 100\Omega$ difere das outras apresentadas até aqui. Durante o desenvolvimento da mesma variou-se manualmente o potencial de polarização com o objetivo de determinar a faixa de potenciais em que o comportamento oscilatório estava presente. Na Figura 19 pode-se verificar o resultado obtido com esse procedimento. Durante o experimento foram fixados 12 valores diferentes de potencial de polarização. A duração total do experimento foi de aproximadamente 90 minutos.

Figura 19: série temporal de corrente obtida para diversos valores de potenciais de polarização. $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 10/10mV, $R_{\text{ext}} = 100\Omega$.

Para uma melhor visualização dos detalhes dessa série temporal ela foi dividida em partes. Nas figuras seguintes esses detalhes podem ser observados.

Figura 20: detalhes da série temporal apresentada na Figura 19. $U_{\text{SHE}} = -0,212\text{V}$ – 120-240 e 240-360s.

Figura 21: detalhes da série temporal apresentada na Figura 19. $U_{SHE} = -0,212V$ – 360-480 e 480-600s.

Figura 22: detalhes da série temporal apresentada na Figura 19. $U_{SHE} = -0,212V$ – 600-720 e 720-840s.

No início (Figura 20 à esquerda) as oscilações apresentam-se bastante regulares. Depois de decorridos 240s elas se desdobram em duas oscilações de períodos distintos e praticamente de mesma amplitude (Figura 20 à direita). Essa duplicação de período persiste no decorrer do experimento, porém com diminuição da amplitude de uma delas, como pode ser visto nas Figuras 21 e 22. Nessas figuras estão representadas também as evoluções das oscilações em termos dos espaços de fase, obtidos pela plotagem das intensidades de corrente em um dado instante versus a intensidade de corrente no instante seguinte. Esse recurso facilita a visualização da duplicação de períodos.

Duplicações de período para o sistema em questão não estão relatadas na literatura, mas são encontradas em outros sistemas eletroquímicos do tipo “osciladores NDR”, ou seja, sistemas com dinâmicas de mesma natureza que este. Em trabalho de K. Krischer [13] esse fenômeno é discutido usando-se cálculos computacionais baseados num modelo de equações diferenciais que preveem esse comportamento quando inomogeneidades nas concentrações das espécies eletro-ativas estão presentes. Pode-se supor que é o que acontece neste caso se lembrarmos que o surfactante Triton X-100 adsorvido sobre a superfície do eletrodo de trabalho pode posicionar-se de maneira diferente (Figura 8), como demonstrado por Zavarine et al. [29], dependendo do potencial. Como o potencial na superfície do eletrodo de trabalho está dado por ($\varphi = U - IR_{\text{ext}}$), e pelo que já foi discutido na introdução, pode-se dizer que a movimentação das moléculas de surfactante adsorvido provoca as inomogeneidades de concentração dos íons metálicos que chegam à superfície do eletrodo de trabalho. Essa perturbação provocada pelo surfactante seria então responsável pela duplicação de período observada. Pode-se adiantar aqui que para concentrações maiores de íons metálicos não foram observadas essas duplicações. Isso pode servir como reforço para a explicação sobre a duplicação de período, admitindo-se que para concentrações mais altas de material eletro-ativo a perturbação provocada pelo surfactante seja insuficiente para causar qualquer inomogeneidade significativa. Outro argumento que pode reforçar o que foi dito é que a duplicação de período só se manifestou em potenciais bem determinados (neste caso para $U_{\text{SHE}} = -0,212\text{V}$ e $-0,210\text{V}$).

Para esta concentração de íons metálicos realizou-se também o levantamento dos intervalos de potenciais em que oscilações foram observadas. Esse levantamento foi feito para uma série de valores distintos de R_{ext} , e com esses dados foi então possível traçar um esboço do diagrama de bifurcação mencionado na seção 2 (ver Figura 5). Esse esboço pode ser visto na Figura 23.

Figura 23: diagrama de bifurcação no plano $U \times R_{\text{ext}}$ para o sistema Cu/Sn 10/10 mM

Apesar de ser apenas um esboço, podemos afirmar que o diagrama está em conformidade com o comportamento esperado para este sistema, ou seja, que a dinâmica do mesmo é compatível com uma bifurcação de Hopf.

5.2.2 $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 25/25mM

De forma análoga aos experimentos relatados na subseção anterior, séries temporais de corrente foram obtidas para concentrações $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 25/25 mM. Nas Figuras 24 e 25 estão representados os resultados obtidos para diversos valores de R_{ext} .

Figura 24: séries temporais de corrente para R_{ext} 70, 80, 90 e 100 Ω - $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 25/25 mM.

Figura 25: séries temporais de corrente para R_{ext} 110, 120, 130, 150, 170 e 200 Ω Cu²⁺/Sn²⁺ 25/25 mM.

Um fato que chama a atenção pela simples análise visual das curvas é que, para todos os valores de R_{ext} ensaiados, as oscilações se apresentam bem regulares, bastante semelhantes entre si, e guardando também grande semelhança com as oscilações relatadas por

Nakanishi et al.[23]. Importante também é relatar que as oscilações ocorreram numa faixa muito estreita de potenciais, $U_{SHE} = -0,200V$ para $R_{ext} = 70\Omega$ e $U_{SHE} = -0,210V$ para $R_{ext} = 200\Omega$. Para todos os outros valores de R_{ext} as oscilações ocorreram em $U_{SHE} = -0,205V$. Quanto ao período das oscilações verifica-se que são, em média, uma ordem de grandeza superiores às observadas quando $Cu^{2+}/Sn^{2+} = 10/10$ mM.

Para o experimento realizado com $R_{ext} = 100\Omega$ foi calculada a carga correspondente à deposição da liga CuSn em função do tempo. O resultado pode ser verificado na Figura 26.

Figura 26: série temporal de corrente e evolução da carga (linha em forma de escada) correspondente ao filme depositado para Cu^{2+}/Sn^{2+} 25/25 mM , $R_{ext} = 100\Omega$ e $U_{SHE} = -0,205V$.

A curva correspondente à carga depositada apresenta-se em forma de “escada”. Observa-se que na região correspondente à deposição passiva (baixa corrente) o aumento da

carga em função do tempo é mais lento do que na região ativa (alta corrente). Isso pode indicar (mas não de forma conclusiva) que a deposição do filme de CuSn se dá em camadas alternadas compostas de diferentes teores de cada metal. Para melhor justificar essa afirmação construiu-se um gráfico em que se representa o potencial na superfície do eletrodo de trabalho (ϕ) e a espessura estimada do filme formado em função do tempo de deposição para duas oscilações de corrente correspondentes à série em questão. O resultado obtido está mostrado na Figura 27.

Figura 27: ϕ (linha cheia) e espessura do filme formado (linha pontilhada) em função do tempo para a deposição em regime oscilatório de ligas CuSn. $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 25/25 mM, $R_{\text{ext}} = 100\Omega$ e $U_{\text{SHE}} = -0,205\text{V}$.

Aqui fica claro que quando a corrente percorre os estados passivo/ativo/passivo, o potencial na superfície do eletrodo varia (neste caso) em cerca de 150 mV dentro da faixa de

deposição dos metais. Assim, enquanto uma camada de aproximadamente 10nm está se depositando (ver na figura a região em torno de 150s), a composição do depósito também deve variar com o tempo, já que essa composição é função de ϕ . Espera-se portanto que, quanto mais negativo ϕ , maior o teor de estanho no filme formado. Como a deposição se realiza em regime oscilatório conclui-se que o filme exiba sucessivas camadas formadas por diferentes teores dos dois metais. Espera-se também, por tudo que já foi discutido anteriormente, que essas camadas sejam mais distintas em sua composição quanto maiores forem os períodos e as amplitudes das oscilações. Enfatiza-se aqui a importância dos parâmetros R_{ext} (resistência externa), U (potencial aplicado ao circuito) e concentração das espécies metálicas, já que, em última instância, são eles que determinarão as características do regime oscilatório e, por conseguinte, a morfologia e composição dos eletrodepósitos formados. Essa afirmação pode ser melhor compreendida observando-se a Figura 28, onde estão representados os crescimentos de distintos depósitos de ligas para diferentes valores de R_{ext} .

Figura 28: Espessura versus Tempo para filmes de ligas CuSn formados por deposição em regime oscilatório a partir de soluções com mesma composição e mesmo potencial aplicado mas diferentes valores de R_{ext} .

5.2.3 $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 50/50mM

Para estes valores de concentração de íons metálicos foram obtidas quatro séries temporais de corrente, para $R_{\text{ext}} = 10, 20, 30$ e 50Ω . Dos filmes de ligas CuSn depositados foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também os espectros EDX. As séries de corrente podem ser vistas na Figura 29, e as respectivas imagens obtidas no MEV na Figura 30.

Figura 29: séries temporais de corrente para quatro valores de R_{ext} (indicadas na figura). $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 50/50 mM. Estão indicados também na figura os valores dos potenciais de polarização em que as séries foram obtidas.

Figura 30: imagens obtidas por MEV para os depósitos obtidos durante as séries temporais mostradas na Figura 29. Aumento: 20000x. Detector SE1 20kV.

As imagens obtidas por MEV revelam, para os quatro experimentos realizados, que os filmes depositados apresentam-se bastante porosos, formados por grânulos de diversos tamanhos. Somente para o filme formado com $R_{\text{ext}} = 50\Omega$ pode-se dizer que se apresenta grânulos maiores. O bom contraste das imagens obtidas permite visualizar a alta porosidade dos filmes, o que indica que durante seu crescimento a área efetiva do eletrodo de trabalho sofreu um aumento. Apesar disso, as oscilações de corrente para $R_{\text{ext}} = 10$ e 50Ω durante os experimentos mantiveram-se bastante estáveis quanto à amplitude. Ao contrário do que seria

de se esperar portanto, a série temporal para $R_{\text{ext}} = 20\Omega$ sofreu uma diminuição da amplitude com o decorrer do experimento. O único caso em que houve aumento da amplitude foi para o experimento realizado com $R_{\text{ext}} = 30\Omega$. A simples análise visual das imagens, portanto, não permite qualquer conclusão sobre a influência dos parâmetros experimentais na morfologia dos filmes formados.

A seguir são apresentados, para os mesmos experimentos comentados acima, os resultados das análises obtidas com o detector EDX.

Amostra 001 – $R_{\text{ext}} = 10\Omega$

SEMQuant results. Listed at 09:09:48 on 27/07/2005

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

7 peaks possibly omitted: 0.00, 0.24, 0.44,
1.64, 2.14, 9.70, 11.50 keV

Standards :

Cu K Cu 01/12/93

Sn L Sn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic
------	--------	---------	--------

Type	%	%
------	---	---

Cu K	ED	75.48	85.19
------	----	-------	-------

Sn L	ED	24.52	14.81
------	----	-------	-------

Total		100.00	100.00
-------	--	--------	--------

- = <2 Sigma

Amostra 002 – $R_{\text{ext}} = 20\Omega$

SEMQuant results. Listed at 09:32:11 on 27/07/2005

Operator: Carlos Bento

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 2.14 keV

Standards :

Cu K Cu 01/12/93

Sn L Sn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic
------	--------	---------	--------

Type	%	%
------	---	---

Cu K	ED	74.82	84.73
------	----	-------	-------

Sn L	ED	25.18	15.27
------	----	-------	-------

Total		100.00	100.00
-------	--	--------	--------

- = <2 Sigma

Amostra 003 – $R_{\text{ext}} = 30\Omega$

SEMQuant results. Listed at 09:27:45 on 27/07/2005

Operator: Carlos Bento

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

6 peaks possibly omitted: 0.00, 0.44, 1.64,

2.14, 9.68, 11.46 keV

Standards :

Cu K Cu 01/12/93

Sn L Sn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
Cu K	ED	74.23	84.33
Sn L	ED	25.77	15.67
Total		100.00	100.00

- = <2 Sigma

Amostra 004 – $R_{\text{ext}} = 50\Omega$

SEMQuant results. Listed at 09:18:23 on 27/07/2005

Operator: Carlos Bento

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

6 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 0.46,

1.66, 2.14, 9.70 keV

Standards :

Cu K Cu 01/12/93

Sn L Sn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic
------	--------	---------	--------

Type	%	%
------	---	---

Cu K	ED	72.44	83.08
------	----	-------	-------

Sn L	ED	27.56	16.92
------	----	-------	-------

Total		100.00	100.00
-------	--	--------	--------

- = <2 Sigma

Os espectros obtidos revelam claramente a presença dos dois metais nos filmes formados. As porcentagens de cada um deles nos depósitos encontram-se listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Porcentagens de Cu e Sn nas ligas formadas por eletrodeposição em regime oscilatório para quatro valores de resistência externa. $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 50/50 mM.

Resistência Externa (Ω)	Porcentagem Atômica	
	Cu	Sn
10	85,19	14,81
20	84,73	15,27
30	84,33	15,67
50	83,08	16,92

Pelos resultados apresentados na Tabela 1 verifica-se que o teor de estanho nas ligas formadas é maior quanto mais elevada a resistência externa aplicada ao circuito. Na Figura 31 estão plotadas as porcentagens de cada metal em função de R_{ext} .

Figura 31: Porcentagens atômicas de Cu e Sn nas ligas depositadas conforme Tabela 1.

Apesar dos resultados obtidos mostrarem uma dependência linear entre as porcentagens dos metais nas ligas e as R_{ext} aplicadas, não se pode estender essa conclusão para outros valores de resistência nem tampouco para outras concentrações de metais nas soluções eletrolíticas, já que, como visto nas seções anteriores, a dinâmica oscilatória desse sistema é bastante complexa e merece estudos mais detalhados. Na subseção que se segue mais um resultado contribuirá para corroborar esta afirmação.

5.2.4 $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 100/100mM

Para estas concentrações de íons metálicos foram realizados dois experimentos conforme descritos a seguir.

No primeiro realizou-se uma varredura catódica a 10mVs^{-1} a partir de $U_{\text{SHE}} = +0,400\text{V}$, potencial em que não se verifica qualquer processo na superfície do eletrodo de trabalho, já que a corrente nesse potencial é virtualmente zero. A varredura foi interrompida em $U_{\text{SHE}} = -0,210\text{V}$, potencial em que se manifestou o início da NDR, ou seja, uma brusca queda na corrente catódica que vinha se desenvolvendo pela redução de Cu^{2+} em regime de controle difusional (ver voltamograma da Figura 10). A partir daí, com o potencial fixado em $-0,210\text{V}$, as oscilações de corrente, que se manifestaram depois de cerca de dois minutos de contínuo decaimento, foram registradas em função do tempo. Desta forma, quando as oscilações tiveram início, já estava presente na superfície do eletrodo de trabalho um filme constituído basicamente por cobre metálico.

Já no segundo experimento, imediatamente após a imersão do eletrodo de ouro aplicou-se o potencial de $-0,210\text{V}$, acompanhando-se a corrente com o tempo. Depois de aproximadamente 15 segundos as oscilações de corrente se iniciaram. Nos dois experimentos a resistência externa aplicada foi de 10Ω .

Nas Figuras 32 (experimento 1) e 33 (experimento 2) estão representadas as séries temporais bem como a evolução dos períodos das oscilações.

Figura 32: série temporal de corrente e evolução dos períodos das oscilações para o experimento 1.

Figura 33: série temporal de corrente e evolução dos períodos das oscilações para o experimento 2.

Para os dois experimentos as oscilações são bastante regulares. Entretanto, como pode ser observado nas figuras, enquanto que no experimento 1 a corrente máxima aumenta ligeiramente no início, no experimento 2 acontece justamente o oposto. Depois de algum tempo porém, as amplitudes, nos dois casos, se estabilizam praticamente nos mesmos patamares, tanto nos valores máximos quanto nos mínimos.

Já os períodos de oscilação apresentam-se bastante diferentes. No experimento 1 eles variam de 7 até quase 10 segundos. No experimento 2 a variação é de 2 a 4 segundos.

Para uma melhor visualização das diferenças entre as duas séries de corrente, na Figura 34 elas estão representadas na mesmas escalas de tempo.

Figura 34: Detalhe das séries de corrente dos experimentos 1(esquerda) e 2(direita)

Também na Figura 35, onde estão representadas as espessuras dos filmes formados, fica evidente as diferenças entre as evoluções temporais do sistema nos dois experimentos. Para o mesmo tempo de ensaio (180s) a diferença na espessuras dos filmes depositados é da ordem de 20 nanômetros.

Figura 35: Espessura dos filmes de liga CuSn em função do tempo para os experimentos 1 e 2.

6. CONCLUSÕES

O estudo da eletrodeposição em regime oscilatório de ligas Cu-Sn sobre eletrodo de ouro policristalino na presença do surfactante Triton X-100 foi objeto deste trabalho.

Por meio das curvas voltamétricas pôde-se comprovar a presença de uma região de resistência diferencial negativa (RDN), que foi atribuída a uma diminuição na área efetiva do eletrodo de trabalho pela adsorção dependente do potencial do surfactante Triton X-100.

Em todas as soluções de trabalho estudadas foi possível registrar séries temporais de corrente em regime oscilatório para determinadas faixas de potenciais de deposição e resistências externas (R_{ext}) inseridas entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato.

Para baixas concentrações de íons metálicos em solução ($Cu^{2+}/Sn^{2+} = 10/10mM$) verificou-se uma duplicação de período que foi atribuída à modificação da posição da molécula de Triton X-100 adsorvida na superfície do eletrodo.

Em soluções de trabalho com concentrações $Cu^{2+}/Sn^{2+} = 25/25 mM$ foi demonstrado que para diferentes valores de R_{ext} formam-se ligas com diferentes composições e espessuras.

Os resultados de MEV e EDX para os eletrodepósitos formados a partir de soluções $Cu^{2+}/Sn^{2+} 50/50 mM$ foram insuficientes para verificar a presença de camadas com teores distintos dos dois metais. Pôde-se estabelecer, entretanto, que existe uma relação linear entre os valores de R_{ext} e as porcentagens de cada metal na liga eletrodepositada na faixa de parâmetros estudada.

Finalmente, para soluções $Cu^{2+}/Sn^{2+} 100/100 mM$ ficou demonstrado que a presença prévia de um filme de Cu depositado sobre o eletrodo de trabalho dá origem a séries temporais distintas quanto a amplitudes e períodos de oscilação em relação à superfície de ouro, mesmo para experimentos realizados com os mesmos valores dos parâmetros R_{ext} e potencial de deposição.

7. REFERÊNCIA.

1. D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*, Wiley, 1998.
2. M. C. Cross and P. C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* 65:851 (1993).
3. G. Nicolis and I. Prigogine, *Exploring Complexity: An Introduction*, W.H. Freeman and Company, New York, 1989.
4. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science* 295:2418 (2002).
5. M. Eiswirth, A. Freund, and J. Ross, *Adv. Chem. Phys.* 80:127 (1991).
6. H. Varela, PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
7. H. Varela and K. Krischer, *Catal. Today* 70:411 (2001).
8. J. Lee, , Freie Universität Berlin, Berlin, 2001.
9. K. Krischer and H. Varela, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology, Applications*, Vol. 2 (W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm, eds.), John Wiley & Sons, Chichester, 2003, p. 679.
10. J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 49:1493 (1994).

11. J. Wojtowicz, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 8 (J. O. M. Bockris and B. E. Conway, eds.), Plenum Press, New York, 1972, p. 47.
12. M. T. M. Koper, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 92 (I. Prigogine and S. A. Rice, eds.), Wiley, New York, 1996, p. 161.
13. K. Krischer, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32 (B. E. Conway, J. O. M. Bockris, and R. White, eds.), Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999, p. 1.
14. K. Krischer, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 8 (R. C. Alkire and D. M. Kolb, eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 89.
15. J. A. Switzer, C.-J. Hung, L.-Y. Huang, E. R. Switzer, D. R. Kammler, T. D. Golden, and E. W. Bohannon, *J. Am. Chem. Soc.* 120:3530 (1998).
16. A. Survila, Z. Mockus, and R. Juskenas, *Electrochimica Acta* 43:909 (1998).
17. E. W. Bohannon, L.-Y. Huang, F. S. Miller, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, *Langmuir* 15:813 (1999).
18. J. Lee, H. Varela, S. Uhm, and Y. Tak, *Electrochem.Comm.* 2:646 (2000).
19. S. Sakai, S. Nakanishi, K. Fukami, and Y. Nakato, *Chem. Lett.* 640 (2002).
20. S. Nakanishi, K. Fukami, S. Sakai, and Y. Nakato, *Chem Lett.* 636 (2002).

21. K. Fukami, S. Nakanishi, S. Sakai, and Y. Nakato, *Chem.Lett.* 532 (2003).
22. S. Nakanishi, K. Fukami, T. Tada, and Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* 126:9556 (2004).
23. S. Nakanishi, S. Sakai, T. Nagai, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* 109:1750 (2005).
24. M. T. M. Koper and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 303:73 (1991).
25. P. Strasser, M. Eiswirth, and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 478:50 (1999).
26. S. H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1994.
27. H. Varela, personal communication.
28. H. D. Dörfler and E. Müller, *J. Electroanal. Chem.* 135:37 (1982).
29. I. S. Zavarine, O. Khaselev, and Y. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 150:C202 (2003).
30. M. Alper, M. C. Baykul, L. Péter, J. Tóth, and I. Bakonyi, *J. Appl. Electrochem.* 34:841 (2004).
31. K. D. Bird and M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.* 142:L65 (1995).
32. W. R. A. Meuleman, S. Roy, L. Péter, and I. Varga, *J. Electrochem. Soc.* 149:C479 (2002).

33. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Willey, New York, 1980.
34. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*(Southampton Electrochemistry Group), Ellis Horwood, Chichester, 1985.
35. C. H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
36. H. Varela, M. Malta, and R. M. Torresi, *Quim. Nova* 23:664 (2000).