

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DOS PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE
FILMES FINOS DE Se, ZnSe e PbS”**

VALÉRIA CRISTINA FERNANDES*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr^a. LUCIA HELENA MASCARO SALES

*** bolsista CAPES**

SÃO CARLOS – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F363ep

Fernandes, Valéria Cristina.

Estudo dos processos de eletrodeposição de filmes finos de Se, ZnSe e PbS / Valéria Cristina Fernandes. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

147 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrodeposição. 2. Deposição em regime de sub-tensão (DRS). 3. ZnSe. 4. PbS. 5. Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (ECALE). 6. Semicondutores. Título.

CDD: 540.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Ata da Defesa da 340ª Tese de Doutorado
Candidata: Valéria Cristina Fernandes

Aos treze dias do mês de março de dois mil e oito, às quatorze horas, reuniu-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, a banca examinadora composta pelos seguintes membros: Dra. Lucia Helena Mascaro Sales (presidente), Dra. Adriana Nunes Correia (DFQ/UFC), Dr. Assis Vicente Benedetti (IQAr/UNESP), Dr. Hugo Barbosa Suffredini (UFABC- Santo André) e Dr. Nerilso Bocchi (DQ/UFSCar), para a defesa da tese de doutorado sob o título: “**Estudo dos Processos de Eletrodeposição de Filmes Finos de Se, ZnSe e PbS**”*, apresentado pelo(a) candidato(a) Valéria Cristina Fernandes. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento, tendo os membros decidido atribuir os seguintes níveis: Dra. Lucia Helena Mascaro Sales A, Dra. Adriana Nunes Correia A, Dr. Assis Vicente Benedetti A, Dr. Hugo Barbosa Suffredini A e Dr. Nerilso Bocchi A. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, o(a) candidato(a) foi considerado(a) aprovado. Encerrada a sessão secreta, a presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, Cristina Aparecida Motta, secretária do Programa de Pós-Graduação em Química, lavrei a presente ata, que assino com os demais membros da banca examinadora.

*Sugestão de título: sim não: _____

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Prof. Dr. Hugo Barbosa Suffredini

Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Lucia Helena Mascaro Sales
Adriana Nunes Correia
Assis Vicente Benedetti
Hugo Barbosa Suffredini
Nerilso Bocchi

Aos meus pais

Geraldo Fernandes e Marli Fernandes

Pelo exemplo de dignidade e amor incondicional dedicado.

À minha irmã

Paula Fernanda Fernandes

Pelo apoio e exemplo de dedicação ao próximo

Ao meu marido

Vagner Evandro dos Santos

Pelo amor dedicado, paciência e generosidade

Amo muito vocês!!!

Aos meus avós, maternos Valério (in memoriam) e Maria e paternos Orlando (in memoriam) e Maria, pelo carinho e principalmente pelo apoio em todos momentos que precisei.

*Aos tios e tias, pela amizade,
apoio e incentivo.*

Às cachorrinhas

*Pitchula (in memorian) e babizinha
pelo companherismo e carinho dedicado*

Àos amigos

Paulo e Adélia

Marinho e Alaíde

Obrigada por tanto carinho!!!

*Não posso deixar de agradecer a todos aqueles que
sempre torceram contra...*

Vocês foram os meus maiores incentivadores!!!

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Lucia Helena Mascaro Sales pela orientação, amizade, e valiosas contribuições para minha formação profissional e amadurecimento pessoal.

Ao Prof. Ernesto C. Pereira pelas sugestões e críticas que me auxiliaram no andamento do trabalho.

Aos professores Nerilso Bocchi e Adhemar Colla Ruvolo Filho, pela gentil colaboração neste trabalho de tese.

Ao Prof. Luis Otavio de Sousa Bulhões, pela amizade, palavras incentivadoras e contribuições para minha formação acadêmica e profissional.

Ao Prof. Ernesto C. Pereira pelas sugestões e críticas.

Aos professores Maria Luisa Foresti e Giovanne Pezzatini, pela gentil colaboração neste trabalho de tese e por terem me recebido de braços abertos na Itália.

Aos amigos do Lab (Firenze), Silvano, Roberto Andrea, Francesco, Andrew, Irene, Valentina, em especial: Francesca Loglio, Massimo Innocenti, Nando, Emanuele e Ornela pela amizade, profissionalismo e por me proporcionarem momentos inesquecíveis... SINTO FALTA DE TODOS VOCÊS!!!

Aos mineirinhos da Itália, Lena, Kelly, Amanda, tia Cida, tio Cláudio, Mariinha, Valdir, Fernanda, Jonathan, Vanuza, Loro, Augusto, por serem minha família na Itália. QUE SAUDADE!!!

Aos amigos do LIEC da “velha guarda”, Bete, Ronaldo, Ailton, Alexandra, Jorge, Chico, Márcia, Elvira, Lesinha, pela amizade, profissionalismo e por contribuírem para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Aos amigos LIEC, pela amizade, risadas e pela contribuição de alguma forma no desenvolvimento deste trabalho.

As parceiras Adriane Viana do Rosário e Bete, pelas discussões, apoio e contribuições que foram fundamentais para o meu amadurecimento pessoal e profissional e ainda pela amizade de longa data.

Aos amigos do coração, Chico, Fábio, Luciana Zidoi, Paola, Fran, Amanda Mancuso, pela amizade, risadas e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

Ao Ademir, Edilson e Tubo, que estavam sempre dispostos a ajudar.

A CAPES pelo apoio financeiro e ao LIEC pela estrutura concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Concentração dos reagentes utilizados nas eletrodeposições. ...	27
TABELA 3.1 – Parâmetros experimentais utilizados em cada etapa de deposição do sistema Pt/Zn/Se/Zn.-----	52
TABELA 3.2 – Densidades de carga de dessorção de H e dissolução de Se na ausência de Zn, obtidas para o potencial de deposição de 0,6 V, em função do tempo de deposição.	61
TABELA 3.3 – Densidades de carga de dessorção de H e dissolução de Se na ausência de Zn em função do tempo de deposição.	66
TABELA 3.4 – Densidades de carga de dessorção de Se na presença e ausência de Zn depositado em 0,6 V em função do tempo de deposição.....	70
TABELA 3.5 – Densidades de carga de dissolução de Se na ausência e na presença de Zn em função do tempo de deposição para o potencial de deposição de 0,03 V.	75
TABELA 3.6 – Densidades de carga de dessorção de Se na ausência e na presença de Zn em função do tempo de deposição para o potencial de deposição de 0,03 V.	79
TABELA 3.7 – Parâmetros de deposição para a obtenção das multicamadas de PbS.....	115
TABELA 3.8 – O valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos nos diferentes tempos de deposição do Pb.....	118
TABELA 3.9 – O valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos nos diferentes tempos de deposição do S.....	120
TABELA 3.10 – Parâmetros de deposição otimizados para a obtenção das multicamadas de PbS.	122

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Esquema de deposição de ZnCdSe sobre substrato de Ag (111) utilizando a técnica ECALE.....	6
FIGURA 2.1- Fotografia do cristal de quartzo com corte tipo AT, recoberto com disco de platina sobre substrato de Ti com frequência de ressonância de 9MHz . (ET _m – eletrodo de trabalho da microbalança).....	29
FIGURA 2.2 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada nas eletrodeposições e respostas voltamétricas.....	30
FIGURA 2.3 – Fotografia da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações utilizando a MECQ.....	31
FIGURA 2.4 - Fotografias da célula eletroquímica de Teflon® utilizada em todas as caracterizações eletroquímicas.....	35
FIGURA 2.5 - Fotografias de esferas de Ag após ataque químico.....	36
FIGURA 2.6 – Fotografia do sistema automatizado de deposição utilizado para o crescimento eletroquímico das multicamadas de PbS.....	38
FIGURA 3.1 - (---) Resposta da Pt em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de potenciais de 0,1 V s ⁻¹	40
FIGURA 3.2 - (---) Resposta da Pt em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , (—) primeiro ciclo após adição de SeO ₂ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ a 4 V s ⁻¹ , E _{dep} = 0,6 V e t _{dep} = 300 s.....	42
FIGURA 3.3- Resposta da Pt em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e do primeiro ciclo após a adição de SeO ₂ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em diferentes tempos de deposição a 4V s ⁻¹ e E _{dep} = 0,6 V.....	43
FIGURA 3.4 - Variação da densidade de carga de desorção de hidrogênio em função do tempo de deposição de Se sobre Pt, a partir de SeO ₂ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 4 V s ⁻¹ e E _{dep} = 0,6 V.....	45
FIGURA 3.5 - Variação da densidade de carga de dissolução de Se em função do tempo de deposição de Se sobre Pt, a partir de SeO ₂ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , v = 4 V s ⁻¹ e E _{dep} = 0,6 V.....	45

FIGURA 3.6 - Relação entre as densidades de cargas de dessorção de H_{ads} em função de Se_{ads} sobre Pt obtidas nas Figuras 3.4 e 3.5.....	46
FIGURA 3.7 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) e primeiro ciclo após adição de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $ZnSO_4$, com $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	48
FIGURA 3.8 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) primeiro ciclo após adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) primeiro ciclo em uma solução de $ZnSO_4$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	50
FIGURA 3.9 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) primeiro ciclo voltamétrico em solução de $ZnSO_4$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) primeiro ciclo voltamétrico em uma solução de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ após deposição prévia de Zn; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	51
FIGURA 3.10 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) após adição de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $ZnSO_4$ ($E_{dep} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s), (—) em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 ($E_{dep} = 0,6 \text{ V}$ por 300 s) e (—) em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $ZnSO_4$ ($E_{dep} = 0,05 \text{ V}$ por 600s), após etapa 1 e 2; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	53
FIGURA 3.11 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) após adição de $ZnSO_4$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ com $E_{dep} = 0,6 \text{ V}$ por 300 s, (—) na mesma solução com $E_{dep} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	54
FIGURA 3.12 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) primeiro ciclo após adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com $E_{dep} = 0,6 \text{ V}$ por 300 s, (—) primeiro ciclo na mesma solução com $E_{dep} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$	55
FIGURA 3.13 - (a) (—) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) resposta do processo de dissolução do Se e (—) resposta do processo de dissolução do Se na presença de Zn, após 300 s de deposição, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) curvas de deconvolução do processo de dissolução do Se na ausência e na presença de zinco.....	57

FIGURA 3.14 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se após diferentes tempos de deposição. Solução de SeO ₂ 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , E _{dep} = 0,6 V e v = 0,1 V s ⁻¹	60
FIGURA 3.15 - Variação da densidade de carga de dessorção de hidrogênio sobre Pt em função do tempo.....	62
FIGURA 3.16 - Variação da densidade de carga de dissolução do Se depositado sobre Pt em função do tempo.....	63
FIGURA 3.17 - Relação entre as densidades de cargas de dessorção de H _{ads} em função de Se _{ads} sobre Pt.....	64
FIGURA 3.18 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se depositado em diferentes tempos de deposição. Solução de SeO ₂ 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , E _{dep} = 0,03 V e v = 0,1 V s ⁻¹	65
FIGURA 3.19 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) na presença de Zn (10 ⁻² mol L ⁻¹) em diferentes tempos de deposição. E _{dep} = 0,6 V; v = 0,1 V s ⁻¹	69
FIGURA 3.20 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) na presença de Zn (10 ⁻² mol L ⁻¹) em diferentes tempos de deposição. E _{dep} = 0,03V; v = 0,1 V s ⁻¹	70
FIGURA 3.21 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para t _{dep} = 60s. E _{dep} = 0,03V; v = 0,1 V s ⁻¹	72
FIGURA 3.22 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para t _{dep} = 300 s; E _{dep} = + 0,03 V e v = 0,1 V s ⁻¹	73
FIGURA 3.23 - Resposta da Pt em HClO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para t _{dep} = 2000s; E _{dep} = 0,03 V e v = 0,1 V s ⁻¹	74

FIGURA 3.24 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$. $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$	76
FIGURA 3.25 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	76
FIGURA 3.26 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	77
FIGURA 3.27 - (—) Resposta do processo de dissolução do Se ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sozinho e (—) Resposta do processo de dissolução do Se na presença de Zn ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	81
FIGURA 3.28 - Representação esquemática de configuração experimental utilizada nas caracterizações por MECQ.	84
FIGURA 3.29 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	85
FIGURA 3.30 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.29.	87
FIGURA 3.31 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	89
FIGURA 3.32 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.31.	91
FIGURA 3.33 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	92
FIGURA 3.34 - Valores absolutos de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.33.	95

FIGURA 3.35 - (—) Resposta do processo de dissolução e (----) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.	96
FIGURA 3.36 - Resposta do processo de dissolução do Se em função do tempo de deposição. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.	97
FIGURA 3.37 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.35.	98
FIGURA 3.38 - Micrografias do filme de ZnSe depositado sobre ITO em diferentes tempos de deposição: A) aumento 20000 x, B) aumento 40000 x e C) aumento 80000 x.	102
FIGURA 3.39- Micrografias dos filmes de ZnSe depositados sobre ITO em diferentes tempos de deposição: (a) 10s (aumento 134000 x), (b) 30s (aumento 145000 x).	103
FIGURA 3.40 - Micrografias dos filmes do sistema Zn/Se depositados sobre ITO em diferentes condições de deposição: B) $0 \rightarrow -0,75 \text{ V}$ (30 s) e C) $+0,4 \text{ V} \rightarrow -0,4 \text{ V}$ (10 s) $\rightarrow -0,75 \text{ V}$ (30 s).	105
FIGURA 3.41 – Imagem AFM obtida para o substrato (ITO).	106
FIGURA 3.42 – Imagens AFM do ITO recobertas com um depósito de Se maciço (a e b) e recoberta por um filme de Se na presença de Zn (c). As soluções utilizadas nas eletrodeposições foram: Se $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a e b) e (c) Se $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + Zn $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	107
FIGURA 3.43 - Resposta eletroquímica da DRS de S sobre Ag(111) em tampão amônio contendo $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	110
FIGURA 3.44 - Respostas eletroquímicas do Pb sobre Ag(111) em tampão acetato contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, obtidas em diferentes intervalos de potenciais, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.	111
FIGURA 3.45 – Curvas de dissolução do Pb sobre Ag(111) em tampão acetato, em função do tempo de deposição. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	112

FIGURA 3.46 – Esquema representando a estrutura de ordenação das multicamadas de PbS, onde n = número de ciclos ECALE.....	113
FIGURA 3.47 – Curvas de dissolução redutiva do S sobre Pb/Ag(111) em função do tempo de deposição em meio de tampão amônio e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	114
FIGURA 3.48 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 2 dois ciclos ECALE em tampão acetato, variando o tempo de deposição do Pb; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	116
FIGURA 3.49 – Curvas da dissolução redutiva do S para 2 dois ciclos ECALE em tampão amônio, variando o tempo de deposição do Pb. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	117
FIGURA 3.50 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão acetato e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	119
FIGURA 3.51 – Curvas da dissolução redutiva do S para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S, em tampão amônio e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	119
FIGURA 3.52 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão acetato e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	121
FIGURA 3.53 – Curvas da dissolução redutiva do S para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão amônio e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	121
FIGURA 3.54 - (—) Resposta eletroquímica da DRS de Pb sobre Ag(111) em tampão acetato contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (—) Resposta eletroquímica de S sobre Pb/Ag(111) em tampão amônio contendo $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	123
FIGURA 3.55- Resposta eletroquímica da dissolução oxidativa de 2, 5, 10 e 15 camadas de Pb, e da dissolução redutiva de 2, 5, 10 e 15 camadas de S depositadas em DRS. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	124
FIGURA 3.56 - Variação da densidade de carga envolvida na dissolução oxidativa de Pb e dissolução redutiva de S em função do número de ciclos de deposição por ECALE.....	126

FIGURA 3.57 – Imagens de AFM do filme formado com 50 ciclos ECALE de deposição em função do tempo de exposição ao ar. A = 1h, B = 16h, C = 40h e D = 160h..... 127

FIGURA 3.58 - Variação da rugosidade média de um filme de PbS sobre Ag(111) formado com 50 ciclos de deposição em função do tempo de exposição ao ar. 128

RESUMO

ESTUDO DOS PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Se, ZnSe e PbS. Este trabalho descreve os estudos da deposição em regime de subtensão (DRS) de Se, Zn, assim como para sistemas Zn/Se depositados sobre eletrodos policristalinos de Pt em soluções ácidas. Os efeitos da presença de Zn no processo de dissolução de Se também foram investigados em uma região de potenciais de DRS e deposição massiva 0,6 V e 0,03 V, respectivamente. As medidas foram realizadas usando voltametria cíclica e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Além disso, multicamadas de sulfeto de chumbo (PbS) foram crescidas sobre substrato de Ag(111) utilizando o método de deposição eletroquímica de camadas atômicas epitaxiais (ECALE). Para a DRS de Zn em meio de ácido sulfúrico dois processos distintos foram observados os quais foram atribuídos a sub-monocamadas de Zn_{ads} e átomos de H adsorvidos sobre a superfície do eletrodo. Para a DRS do Se observou-se a inibição completa da dessorção de hidrogênio o que indicou recobrimento total da superfície de Pt por ad-atomo de Se. A deposição de Se em meio de ácido perclórico mostrou a transferência de 4 elétrons com 1,4 e 1,12 sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se, em potenciais de deposição em DRS e sobretensão, respectivamente. Na avaliação do processo de dissolução das monocamadas de Se formadas a 0,03 V e por um tempo de deposição de 2000 s um processo não mencionado na literatura foi observado o qual foi avaliado pela técnica MECQ. Os resultados experimentais obtidos por esta técnica permitiram concluir que o processo de dissolução do Se ocorria por duas etapas, sendo que a primeira envolvia a participação de uma 6 elétrons e a segunda de 4 elétrons. O mecanismo de dissolução com 6 elétrons ocorre com a participação de água no processo de dissolução do Se, levando a formação de compostos de Se oxigenados, os quais em uma etapa posterior sofrem uma oxidação lenta e se dissolvem como espécies solúveis de Se(VI). Então o processo total de dissolução de Se ocorre em uma reação de transferência de 6 elétrons. Já para a deposição de Se na presença de Zn pode-se concluir, devido ao aumento da carga de dissolução da DRS de Se, que a presença de Zn favorece o processo de deposição do Se. No caso das multicamadas de PbS o estudo voltamétrico das primeiras camadas de Pb DRS e S DRS indicam um mecanismo de crescimento bidimensional, que é consistente com o crescimento epitaxial. As cargas medidas no processo de dissolução das camadas indicaram que a quantidade de Pb e S depositados para um dado numero de ciclos é uma função do numero de ciclos realizados, sugerindo novamente um crescimento camada por camada. Este resultado sugere que a quantidade de Pb e S nos filmes possuem uma relação estequiométrica de 1:1, indicando a formação de um composto.

ABSTRACT

STUDY OF ELECTRODEPOSITION PROCESSES OF Se, ZnSe and PbS THIN FILMS. This work describes studies on the underpotential deposition (UPD) of selenium, zinc, as well for Zn/Se systems deposited on polycrystalline Pt electrodes in acid solutions. The effects of Zn presence in the Se dissolution process were also investigated in the UPD and bulk potential range, 0.6 and 0.03 V respectively. The measurements were carried out using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). Furthermore Lead sulfide (PbS) multilayers were grown on a single crystal Ag(111) substrate by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (ECALE) method. For Zn UPD in sulfuric acid, two different processes were observed, which are attributed to the dissolution of submonolayer of Zn_{ads} and H-atoms adsorbed on the electrode surface. For Se UPD was observed that hydrogen desorption were completely inhibited indicating that Se film recovered the Pt surface. The deposition of UPD Se in perchloric acid solution showed the transference of 4 electrons with 1.4 and 1.12 active sites of Pt occupied by 1 Se ad-atom in the UPD and bulk potential range, respectively. In the evaluation of the Se monolayers dissolution process formed at 0.03 V during 2000 s a process not mentioned in the literature it was observed which was evaluated by the technique MECQ. The experimental results obtained by this technique allowed to end that the dissolution process occurred by two stages, and the first involved the participation of $6e^-$. The dissolution mechanism with $6e^-$ happens with the participation of water in the dissolution process of Se, leading to the formation of an oxygenated selenium compound which in next step undergo slow oxidation and is dissolved as soluble Se(VI) species. Then the total dissolution process of Se occurs in a six-electron transfer reaction. For Se deposition in the Zn presence the dissolution charges associated with Se UPD increase, indicating that the presence of Zn favors the deposition of UPD Se. In the case of PbS multilayers on Ag (111) the voltammetric analysis of the first Pb_{UPD} and S_{UPD} peaks indicates a mechanism of two-dimensional growth, which is consistent with epitaxial growth. Electrochemical stripping measurements indicate that the amount of Pb and S deposited in a given number of cycles is a function of the number of cycles employed, again suggesting a layer-by-layer growth. This result indicates that the amount of Pb and S in these films corresponds to the stoichiometric 1:1 ratio, indicating the formation of a compound.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - ASPECTOS GERAIS	1
1.1.1 - Princípios gerais sobre as técnicas de deposição utilizadas	2
<i>1.1.1.1 - Deposição em regime de subtensão (DRS)</i>	2
<i>1.1.1.2 - Deposição eletroquímica de camadas atômicas epitaxiais (ECALE)</i>	6
1.2 - ESTADO DA ARTE	7
1.2.1 - Deposição em regime de subtensão de Zn	7
1.2.2 - Eletrodeposição de Se	10
1.2.3 – ZnSe	18
1.2.4 – Eletrodeposição de PbS	23
1.3 – OBJETIVOS	25
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1 – DEPOSIÇÃO DE Se, Zn e Zn/Se SISTEMA	26
2.1.1 – Soluções e reagentes	26
2.1.2 - Eletrodos	27
2.1.3 - Células eletroquímicas	30
2.1.4 – Caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica	31
2.1.5 – Caracterizações eletroquímicas por varredura anódica de potenciais	32
2.1.6 - Caracterizações eletrogravimétricas	32
2.1.7- Caracterizações morfológicas	32
2.2 – ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE PbS SOBRE Ag(111) POR ECALE	34
2.2.1 - Soluções e reagentes	34

2.2.2 – Célula eletroquímica e eletrodos	34
2.2.3 – Sistema automatizado para o processo de deposição.....	37
2.2.4 – Caracterização por AFM.....	38
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 - DEPOSIÇÃO DE Se, Zn e Zn/Se EM H ₂ SO ₄	39
3.1.1 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica	39
3.1.1.1 - Determinação da área eletroativa do eletrodo de Pt.....	39
3.1.1.2 - Deposição em regime de subtensão de Se sobre Pt.....	41
3.1.1.3 - Deposição em regime de subtensão de Zn sobre Pt.....	47
3.1.1.4 - Deposição em regime de subtensão alternada de Zn e Se sobre Pt.....	48
3.1.1.5 - Deposição de Se sobre Pt em diferentes potenciais de deposição	53
3.2 - DEPOSIÇÃO DE Se, Zn e Zn/Se EM H ₂ SO ₄ e HClO ₄	55
3.2.1 - Caracterização eletroquímica por varredura anódica	55
3.2.1.1 - Deposição de Se sobre Pt na presença e na ausência de Zn em meio de H ₂ SO ₄	56
3.2.1.2 - Deposição em regime de subtensão de Se sobre Pt na ausência de Zn em meio de HClO ₄	59
3.2.1.3 - Deposição de Se sobre Pt na presença de Zn em meio de HClO ₄ para diferentes potenciais de deposição (0,6 V e 0,03 V).....	68
3.2.1.4 – Estudo da influência da concentração de Zn na deposição de Se sobre Pt em meio de HClO ₄	71
3.2.1.5 – Estudo da influência do aumento da concentração de Se e Zn, na deposição de Se sobre Pt.....	75
3.2.1.6 – Algumas considerações:.....	79
3.2.2 - Caracterização eletroquímica da deposição de Se utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ).....	82

3.3 - Análise morfológica de filmes espessos de Se e ZnSe	101
3.3.1 – Caracterização morfológica do sistema Zn/Se sobre substrato de Pt.....	101
3.3.2 – Caracterização morfológica do sistema Zn/Se sobre ITO.....	101
3.4 - ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE PbS SOBRE Ag(111) POR ECALE.	108
3.4.1 - Estudo individual de cada elemento.....	109
3.4.2 - Análise do crescimento do filme de PbS	115
3.4.3 - Resultados obtidos após otimização das condições de deposição.....	122
3.4.4 - Caracterização morfológica	126
<i>4 – CONCLUSÕES.....</i>	<i>129</i>
<i>5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>131</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1 - ASPECTOS GERAIS

Semicondutores binários são considerados materiais tecnológicos importantes, pois podem ser aplicados em dispositivos opto eletrônicos, células solares, detectores de infra-vermelho e lasers¹⁻³. Dentre os diversos semicondutores binários, tem havido, nas últimas décadas, um interesse crescente em semicondutores obtidos a partir de filmes finos de calcogênios, devido a sua vasta aplicação em vários campos da ciência e tecnologia. Os compostos de calcogênios de zinco, eletrodepositados a partir de soluções aquosas ou não aquosas, tem sido atualmente objeto de muitos estudos. Principalmente o ZnSe⁴⁻⁸ tem recebido atenção especial devido ao seu baixo custo, mas alto coeficiente de absorção em aplicações para células fotovoltaicas ou fotoeletroquímicas^{9,10}. Estes semicondutores levam a obtenção de materiais cujos “gaps” cobrem o espectro visível e a eficiência de conversão ótica é alta¹¹. Já o PbS é considerado um material tecnológico muito atrativo que pode exibir fortes efeitos de quantização de tamanho, ou seja, a diminuição das partículas a nível nanométrico resulta em um efeito de tamanho quântico. Nessas dimensões os pares elétrons-buracos fotogerados são espacialmente confinados e a energia de banda proibida (E_g) aumenta com a diminuição dos cristalitos. Dessa forma, a (E_g) pode ser facilmente manipulada, variando o tamanho do material^{12,13}.

Filmes finos de semicondutores de calcogênios são geralmente preparados por processos a seco, como: evaporação a vácuo, deposição química a vapor e “sputtering”^{4,14,15}. Entretanto, outros métodos de deposição também foram propostos para preparar filmes com boa qualidade. Entre eles estão: a deposição química na presença de um agente redutor¹¹, a deposição fotoquímica induzida pela ação de uma fonte de luz¹⁶ e as técnicas de eletrodeposição

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

como: a deposição massiva (bulk), a deposição em regime de subtensão (DRS), comumente conhecida como underpotential deposition (UPD)¹⁷⁻²⁰ e a deposição eletroquímica de camadas atômicas epitaxiais conhecida como Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (ECALE)²¹⁻²⁶.

A eletrodeposição é uma técnica simples, econômica, viável e capaz de produzir filmes de boa qualidade para aplicação em dispositivos. Outro atrativo desta técnica é a capacidade de produzir dispositivos com grande área, várias formas geométricas, baixa temperatura de deposição e possibilidade do controle da espessura e composição. Ainda se tem, em condições específicas de deposição, o controle sobre a estrutura formada pelo ajuste das condições de eletrólise e da composição do banho de deposição. Para a eletrodeposição via ECALE é possível se obter filmes que apresentam nano-estruturas.

O interessante é que as propriedades optoeletrônicas dependem do tamanho das nanoestruturas obtidas e, portanto, é fundamental entender a relação entre o processo de deposição e o tipo de estrutura obtida. Nos semicondutores compostos por nanopartículas as propriedades podem ser controladas, em particular, a mudança na estrutura energética (incluindo o E_g) e as propriedades superficiais melhoradas, com a diminuição do tamanho da partícula. Deste modo, é de extrema importância caracterizar o comportamento eletroquímico e obter condições experimentais adequadas para a deposição dos metais que irão compor o semicondutor desejado.

1.1.1 - Princípios gerais sobre as técnicas de deposição utilizadas

1.1.1.1 - Deposição em regime de subtensão (DRS)

A DRS^{27,28} está associada a formação de mono ou sub-monocamadas de íons metálicos (M^{z+}) adsorvidos (ad-átomos), sobre substratos de natureza distinta (S), é caracterizada pelo fato de ocorrer a

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

potenciais menos catódicos que o potencial de deposição reversível de Nernst para a deposição sobre o mesmo metal ($E_M^{z+/M}$). Este fenômeno é consequência da diferença de potenciais químicos entre ad-átomos e átomos do metal do substrato que, por sua vez, ocorre quando é mais favorável energeticamente um elemento se depositar sobre um substrato de natureza diferente do que sobre ele mesmo. Em outras palavras, o fenômeno DRS tem como explicação o excesso de energia de ligação entre o átomo adsorvido (ad-átomo) e o substrato ($S - M_{ads}^{z+}$) em relação à energia de ligação entre átomo depositado em uma superfície do próprio metal ($M - M_{ads}^{z+}$), segundo a relação 1.1 a seguir²⁹.

$$S - M_{ads}^{z+} \geq M - M_{ads}^{z+} \quad [1.1]$$

A formação de M_{ads}^{z+} sobre S corresponde a transferência de íons solvatados M_{solv}^{z+} do eletrólito para a interface eletrodo/eletrólito, formando os ad-átomos metálicos adsorvidos na superfície do eletrodo, M_{ads}^{z+} que são parcialmente dessolvatados e locados para a parte interna da dupla camada elétrica³⁰:



Simultaneamente as espécies adsorvidas M_{ads}^{z+} podem interagir com os elétrons da interface, o que pode levar a um total ou parcial descarregamento dessas espécies:



onde λ é definido como coeficiente de transferência parcial de carga e $z(1-\lambda)$ o número de carga parcial.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

O número de carga parcial ($z(1-\lambda)$) está diretamente associado com o caráter da ligação entre o ad-átomo-substrato: λ é 0 para uma ligação de caráter totalmente iônico, e se aproxima da unidade para a formação de uma ligação de caráter totalmente covalente; a ligação metal-metal é o caso limite.

Esse fenômeno pode ser observado para diversos sistemas, utilizando substratos monocristalinos ou policristalinos, soluções aquosas e não-aquosas e o processo é caracterizado por picos anódicos e catódicos bem definidos nas voltametrias cíclicas. O aspecto mais importante nesta técnica é a possibilidade única de fazer com que a natureza e a distribuição dos sítios ativos de superfícies eletrocatalíticas sejam modificadas de maneira controlada. Por esta razão este processo tem sido muito utilizado na obtenção de filmes semicondutores ordenados. Além disso, é uma ferramenta poderosa para auxiliar no estudo e na compreensão de alguns fenômenos eletroquímicos como: adsorção, transferência de carga, nucleação, transporte de massa, mudança na dupla camada, entre outros³¹.

O processo de deposição é influenciado fortemente pela orientação cristalográfica do substrato, densidade de defeitos na superfície do substrato, tamanho dos raios atômicos associados ao átomo adsorvido (ad-átomo) e o substrato ($S - M_{ads}^{z+}$), eletrólito, entre outros.

O deslocamento de potencial em regime de subtensão (ΔE), ou seja, o deslocamento positivo do potencial de deposição em relação ao potencial Nernstiano pode variar de alguns milivolts até algumas centenas de milivolts, dependendo da intensidade das interações entre o ad-átomo e o substrato³².

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

A DRS então pode ser descrita por uma equação do tipo:



onde λ é o coeficiente de transferência parcial de carga e ν o número estequiométrico, λ é definido pela diferença entre a carga transferida pelo átomo de metal depositado (z_{ads}) e a carga iônica dos íons adsorvidos (z):

$$\lambda = z - z_{ads} \quad [1.5]$$

Assim, se a carga iônica sobre o átomo do metal depositado é baixa ($z_{ads} \approx 0$) isto indica ausência do fenômeno de co-adsorção e dessa forma o potencial de equilíbrio para o pico na região de subtensão (E_{MC}) pode ser definido de acordo com a equação 1.6.

$$E_{MC} = E^0 + \frac{RT}{\gamma F} \ln \left(\frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^{z+}_{ads}}} \right) \quad [1.6]$$

onde $a_{M^{z+}}$ é a atividade do metal no eletrólito, $a_{M^{z+}_{ads}}$, atividade do metal adsorvido com o grau de recobrimento variando entre 0 e 1 e γ é a valência de eletrossorção do metal adsorvido que é equivalente a valência de Nernst (z) e controla a dependência do potencial e o fluxo de carga durante a DRS do mesmo modo como z faz no caso da eletrodeposição de metais. Caso $\gamma = z$, o processo de deposição é faradaico e ocorre transferência total de carga. No entanto quando a DRS ocorre por um mecanismo não faradaico, com ou sem

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

transferência parcial de carga, $\gamma \neq z$. A valência de eletrossorção é algumas vezes chamada de coeficiente de recobrimento de carga Z_E^{33} .

1.1.1.2 - Deposição eletroquímica de camadas atômicas epitaxiais (ECALE).

Nesta metodologia uma monocamada de um composto é obtida com a mesma orientação cristalográfica do substrato, normalmente alternando a DRS de um elemento metálico com a DRS de um elemento não metálico em um ciclo. A mudança da energia de Gibbs envolvida na formação do composto é geralmente negativa o suficiente para produzir a DRS do elemento metálico sobre a camada previamente depositada do elemento não metálico, e vice-versa. O número de ciclos determina a espessura do depósito. A Figura 1.1 representa um esquema para a deposição de um semiconductor do tipo ternário utilizando a técnica ECALE^{34,35}.

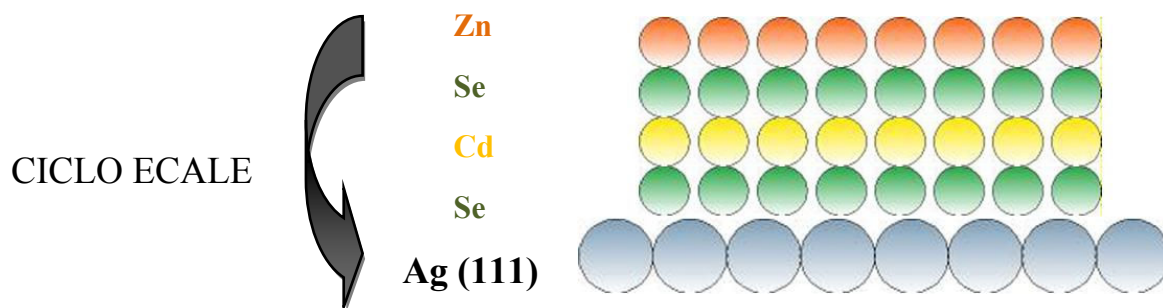


FIGURA 1.1 – Esquema de deposição de ZnCdSe sobre substrato de Ag (111) utilizando a técnica ECALE.

Além disso, essa metodologia requer condições experimentais precisas, como potenciais, reagentes, concentrações, eletrólitos de suporte, pH, tempos de deposição, entre outros, que são variáveis que influenciam significativamente na obtenção do composto^{36,37}. A grande vantagem da técnica é que cada etapa do ciclo ECALE, por exemplo, a

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

deposição do 1º elemento (Se – ver Figura 1.1) pode ser otimizada de forma independente, ou seja, variáveis de deposição como: potencial aplicado, tempo de deposição, etc, podem ser ajustadas em cada etapa do ciclo, garantindo assim um maior controle sobre o depósito e, conseqüentemente, um maior controle sobre as propriedades físico-químicas do material final a ser obtido. A metodologia ECALE tem sido considerada a melhor alternativa para obter controle do processo de crescimento de filmes em nível atômico e também parece facilitar o entendimento da dependência das propriedades físico-químicas com a espessura do depósito.

1.2 - ESTADO DA ARTE

1.2.1 - Deposição em regime de subtensão de Zn

A deposição em regime de subtensão de Zn sobre substratos eletrocatalíticos de Pt e Au apresenta características bastante peculiares. É observado que a DRS de Zn ocorre na mesma região de potenciais da reação de adsorção/dessorção de hidrogênio em Pt e, além disso, ocorre em potenciais cerca de 1,0 V mais positivo que o potencial de equilíbrio de Nernst para esse sistema (Zn^{2+}/Zn).

Dentro deste contexto ARAMATA et al.³⁸ estudaram a deposição em regime de subtensão de Zn sobre Pt policristalina, em meio de H_2SO_4 e KH_2PO_4 por voltametria cíclica (VC). Neste estudo constataram que os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio foram inibidos, principalmente na região onde o hidrogênio está fracamente adsorvido. Além disso, em solução ácida foi observado um deslocamento de potencial de pico $\Delta E_{pico} = 1V$, na DRS do Zn em relação ao potencial de equilíbrio de Nernst para esse sistema.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

ARAMATA et al.³⁹ também estudaram a DRS de Zn sobre Pt policristalina, em soluções de KH_2PO_4 (pH = 4,6) com diferentes concentrações por FTIR (Espectroscopia de reflexão no infravermelho utilizando transformada de Fourier) e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Neste trabalho, o recobrimento observado para a DRS de Zn em potencial 0,05 V, foi de 0,75 e foi associado a um processo com transferência de 2 elétrons. Os experimentos por VC e MECQ indicaram um recobrimento com fosfato de 0,27. Esses resultados são consistentes com espécies fosfato, na forma de HPO_4^{2-} , adsorvidas sobre o Zn depositado por DRS.

DORDA et al.⁴⁰ analisaram a DRS de Zn sobre Pt em solução alcalina por VC. Constataram que a DRS inibe fortemente os picos associados à reação de adsorção/dessorção de hidrogênio, mesmo quando são utilizadas baixas concentrações de Zn.

A DRS do Zn também foi estudada em meio alcalino por IGARASHI et al.⁴¹ variando o pH e a concentração do íon zincato que o autor representa por Zn_2^{2-} . A DRS do Zn diminui na região de potenciais onde ocorrem as reações de adsorção/dessorção de OH^- . Esse resultado sugere que os sítios da superfície disponíveis para a DRS do Zn são sítios vacantes nos quais as espécies OH adsorvidas (OH_{ads}) foram removidas. Entretanto, o mecanismo da DRS de Zn é diferente do processo de dessorção de OH. De acordo com os autores, a deposição em subtensão do Zn ocorre segundo a equação 1.7 a seguir:



Um dos aspectos interessantes observados no processo da DRS de metais é a grande influência dos ânions em solução. Dentro deste contexto TAGUCHI e ARAMATA⁴² estudaram a DRS do Zn sobre Pt (111) em solução de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,4) com e sem a presença de íons haleto

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

(Cl⁻, Br⁻ e I⁻) por VC. Neste trabalho constataram que os potenciais da DRS do Zn são deslocados negativamente de acordo com a ordem da força de adsorção dos ânions H₂PO₄⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻. O recobrimento observado para a DRS do Zn foi de 1/3 em 0,05 V com uma valência de eletrossorção de $\gamma = 2$.

Em outra pesquisa TAGUCHI et al.⁴³ estudaram o efeito da adsorção de diferentes ânions sobre a DRS de Zn em eletrodos monocristalinos de Pt(111), Pt (100) e Pt(110) por VC. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em diferentes soluções variando o pH. Os autores constataram que a DRS do Zn dificilmente ocorre sobre Pt(111) em soluções ácidas com pH = 1. Entretanto, foi observado um aumento do pico da DRS do Zn sobre Pt(111) em solução de fosfato, com aumento do pH. Nas soluções de perclorato e sulfato esse comportamento não é observado. Verificaram também que a adsorção de ânions fosfato sobre a Pt facilita cineticamente a DRS do Zn, enquanto que os íons haleto (Cl⁻, Br⁻, I⁻) adsorvem fortemente sobre a superfície da Pt obstruindo a iniciação da DRS do Zn.

MASCARO et al.⁴⁴ realizaram estudos da DRS de Zn sobre Pt policristalina em diferentes soluções ácidas (H₂SO₄, HClO₄ e HF) para diferentes concentrações. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas usando VC e eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR). Além disso, a DRS de Zn foi analisada em relação ao comportamento da reação de adsorção/dessorção de hidrogênio. Esses pesquisadores constataram uma forte influência da natureza do eletrólito na resposta voltamétrica. Em meio de H₂SO₄ e HClO₄ observaram um recobrimento de apenas 50% da superfície da Pt por Zn_{ads} com parcial inibição na reação de dessorção de hidrogênio. Já em HF observou-se uma intensa inibição da reação de dessorção de hidrogênio com recobrimento de aproximadamente 86%. Os resultados obtidos foram associados com uma forte interação dos oxi-ânions com os ad-átomos e com o substrato.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

Em um trabalho recente, MÉNDEZ et al.⁴⁵ realizaram um estudo da influência dos íons cloreto e de uma mistura de benzilidinaacetona/etanol (BDA/EtOH) na DRS de Zn sobre Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, por VC e MECQ. Os autores verificaram que na ausência de íons Cl^- e de BDA/EtOH o recobrimento máximo observado de Zn depositado por DRS foi de 0,29. Por outro lado na presença de íons Cl^- , a DRS de íons Zn ocorre simultaneamente com a adsorção de Cl^- sem modificar a quantidade de Zn depositado. Já na presença de íons Cl^- e de BDA/EtOH o recobrimento máximo observado foi de 0,16. Esse último resultado segundo os autores está associado com a adsorção ou produtos de decomposição de BDA/EtOH na inibição parcial da DRS de Zn durante o processo

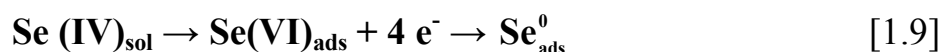
1.2.2 - Eletrodeposição de Se

Existem várias razões para se estudar filmes de Se. Uma das aplicações de Se é seu uso em retificadores que convertem corrente alternada em contínua. Como sua condutividade aumenta em presença da luz, e porque pode converter a luz diretamente em eletricidade, é empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células solares. Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, o selênio serve como descolorante, mas em grandes quantidades dá ao vidro uma coloração vermelha, útil em sinais luminosos. É também usado na manufatura de esmaltes para cerâmica e derivados de aço, assim como na fabricação da borracha para aumentar a resistência à abrasão⁴⁶.

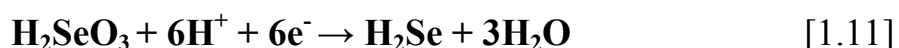
CHAGAS⁴⁷ utilizando um eletrodo de disco rotatório de Pt avaliou o processo de eletrossorção de Se em soluções ácidas de selenatos, selenetos, selenitos e teluretos preparadas em meio de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Foi observado um aumento do ponto de isopotencial na mesma região de potenciais onde ocorre a formação do PtO. O comportamento voltamétrico obtido para as

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

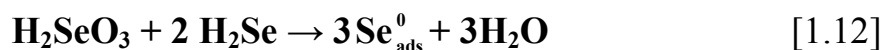
soluções ácidas de Se indicou que a espécie eletrossorvida é apenas Se e propôs que em meio ácido, as reações de redução possíveis são:



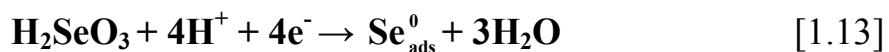
KAZACOS e MILLER⁴⁸ foram um dos pioneiros no estudo da redução catódica de H_2SeO_3 em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo foi realizado em 3 substratos distintos, Au, Pt e carbono, e utilizando o EDAR, observaram que existe uma competição entre a formação de H_2Se e Se na superfície do eletrodo, o que passiva o eletrodo de acordo com a reação:



seguida diretamente por uma reação química entre H_2SeO_3 e H_2Se :



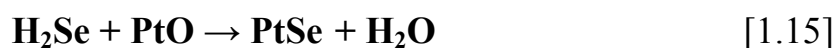
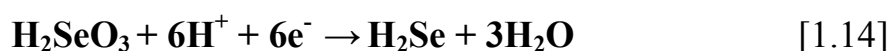
Esta redução é rápida e o processo total torna-se:



CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

FURUYA e MOTOO⁴⁹ analisaram a DRS do Se sobre Pt por VC e propuseram a formação de uma monocamada, com transferência de quatro elétrons, onde cada ad-átomo de Se ocupa dois sítios ativos na superfície do eletrodo. Esses resultados estão de acordo com a relação entre os raios atômicos dos metais $(r_{Pt}/r_{Se})^2$ que é 0,744.

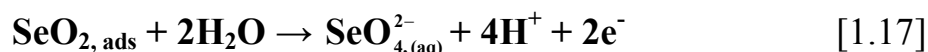
Em outro trabalho, CARBONNELLE et al.⁵⁰ estudaram o processo de eletrodeposição química do sistema Cu + Se. Os autores utilizaram um eletrodo de disco rotatório de Pt em meio de ácido sulfúrico. Nos estudos voltamétricos para o Se, observaram um pico catódico em 0,2 V (vs. eletrodo de calomelano saturado (ECS)) que foi associado à redução de Se (IV) seguida da interação química com PtO presente na superfície do eletrodo formando PtSe. Resultados similares com respeito à formação dessa espécie também foram verificados no trabalho de MODOLO et al.⁵¹. Em uma região mais positiva de potenciais a quantidade de PtO na superfície do eletrodo aumenta e conseqüentemente ocorre um aumento no pico associado a formação de PtSe de acordo com as seguintes reações:



Observaram também uma redução de Se (IV) e do eletrólito em uma região de potenciais mais negativos que -0,40 V (vs. ECS), levando a formação de depósitos de Se α monoclinico e amorfo. A re-oxidação dessas duas espécies foi observada em 0,86 V e 1,00 V, respectivamente, durante a varredura anódica. Observaram também um pico anódico em 0,72 V que é referente a re-oxidação de PtSe.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

FELIU et al.⁵² estudaram o comportamento do Se adsorvido em diferentes monocristais de Pt em meio de ácido sulfúrico e perclórico. A adsorção do Se foi obtida pela imersão dos monocristais em soluções de Se (IV) em um intervalo de concentração de 10^{-2} até 10^{-5} mol L⁻¹. Para o estudo voltamétrico realizado sobre o monocristal de Pt (111) em ácido sulfúrico, foram observados 2 picos de oxidação (0,98 V e 1,08 V vs. eletrodo reversível de hidrogênio) e um de redução (0,79 V). Os autores observaram que dependendo do pH da solução ocorre a participação de moléculas de água na superfície do eletrodo, levando a formação de monocamadas estáveis de compostos oxigenados de Se (IV). Essas monocamadas adsorvidas se oxidam em uma etapa lenta e dissolvem como espécies solúveis de Se (VI) em uma região de potenciais mais positiva de acordo com as reações a seguir:

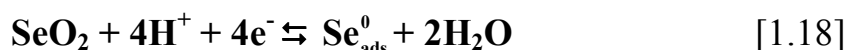


Então, os dois picos de oxidação observados, foram atribuídos a espécies oxigenadas de Se (IV), que após a etapa lenta de oxidação, dissolvem em uma região de potenciais mais positiva como espécies solúveis de Se (VI). Já o pico de redução em 0,79 V foi associado à formação de Se_{ads}^0 , pela redução dessas espécies oxigenadas. O mesmo grupo de pesquisa utilizou eletrodos de Pt (111) modificados com Se em estudos de oxidação de ácido fórmico⁵³ e CO⁵⁴ e avaliou também o comportamento de adsorção de Se sobre monocristal de Pt(775)⁵⁵.

Um dos trabalhos mais completos de análise eletroquímica do processo de eletrodeposição de Se sobre Pt foi publicado por SANTOS e

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

MACHADO⁵⁶. Eles estudaram a DRS do Se sobre eletrodos de Pt em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ por VC, MECQ e EDAR. Os autores observaram a presença de dois picos na varredura anódica com uma densidade de carga total de 420 μC cm⁻². Esses resultados foram atribuídos à deposição de uma monocamada de Se sobre Pt, com ocupação de dois sítios ativos da superfície para cada ad-átomo de Se. As respostas de variação de massa obtidas nos experimentos com MECQ indicaram três regiões bem definidas: *i*) adsorção de água sobre o Se previamente depositado, *ii*) dissolução de espécies (H₂O + Se) e *iii*) dissolução do Se e formação do óxido de Pt. Segundo os autores o processo ocorre segundo a equação 1.18.



Na literatura, como também observado por SANTOS⁷⁷, existem poucas publicações relacionadas com o processo de deposição de Se sobre Pt. O processo de dissolução do Se, depositado em regime de subtensão, ocorre simultaneamente com o processo referente à formação do PtO, o que dificulta a análise referente a:

- i*) cargas de dessorção associadas às monocamadas de Se;
- ii*) sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se;
- iii*) número de elétrons transferidos durante o processo de oxidação;
- iv*) reações associadas ao processo de dissolução;
- v*) espécies intermediárias que participam desse processo, como por exemplo: espécies oxigenadas de Se (SeO_{2, ads}) e presença de H₂Se;
- vi*) interação química entre o Se e a Pt (PtSe);
- vii*) adsorção de moléculas de água, etc.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

Já para o processo de eletrodeposição de Se sobre substratos de Au, encontra-se um número muito maior de artigos publicados. Um dos primeiros trabalhos relacionados a esse sistema foi publicado por ANDREWS e JOHNSON⁵⁷. Os autores observaram por meio de experimentos voltamétricos, três estados distintos de Se, representados por três picos anódicos. Estes picos foram associados às grandes quantidades de Se depositado. A formação do Se massivo produziu um alto gradiente de atividade, que causou um transporte difusional de Se para dentro do eletrodo de Au, formando uma liga Au-Se com estequiometria não conhecida.

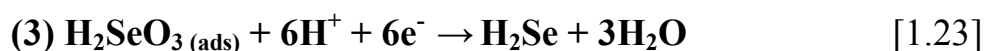
FURUYA e MOTOO⁵⁸ avaliaram o comportamento eletroquímico do Se sobre eletrodo de Au. Os autores constataram que a atividade dos eletrodos de Au para a reação de dessorção de hidrogênio decrescia com o número de sítios ocupados pelos ad-átomos de Se. Pelos experimentos voltamétricos observaram a presença de dois picos de dessorção associados à dissolução maciça e outro a DRS do Se. Neste trabalho, os autores propuseram o mesmo comportamento descrito acima em relação à ocupação dos sítios da superfície pelos ad-átomos de Se.

WEI et al⁴⁶. avaliaram o processo de redução de Se(IV) sobre Au por voltametria e MECQ em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os autores verificaram que o processo de redução de Se ocorre via uma reação direta de redução com transferência de 6e⁻ (1.19) e não de acordo com o esquema considerado por outros autores, no qual o Se se reduz com transferência de 4e⁻ (1.20). Além disso, a reação que ocorre via 6e⁻ compete com a reação inicial na qual são envolvidos 4e⁻.



CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

Os autores identificaram então um sistema complexo de redução do Se e três reações foram sugeridas para explicar o processo de deposição do Se em -0,1 V vs. Ag/AgCl:



A reação 1.21 foi associada a DRS de Se sobre Au (-0,1 V), e em uma região mais catódica há uma combinação das reações 1.22 e 1.23 ($\approx -0,4$ V). A completa dissolução de Se_{ads}^0 , inclusive a dissolução redutiva da monocamada de Se formada só é verificada em -1,0 V. Esse trabalho, juntamente com aquele publicado por KAZACOS e MILLER⁴⁸ ressaltou a importância de considerar um caminho reacional de 6e^- no estudo do processo de deposição do Se.

ALANYAILOGLU et al.⁵⁹ investigaram a eletrodeposição de camadas atômicas de Se sobre Au(111) a partir de soluções de SeO_2 . Os autores identificaram 3 picos característicos de redução em uma região de potenciais que antecede aquela relacionada com a deposição massiva de Se (acima de 0,6 V vs. Ag/AgCl). Dois desses três picos apesar de estarem localizados na região mais anódica (0,25 V \rightarrow 0,4 V) foram atribuídos à conversão de selenatos adsorvidos a selenitos adsorvidos, mas não a formação de camadas atômicas de Se. Medidas coulométricas indicaram que o recobrimento de Se sobre o substrato foi de 0,41 monocamadas e somente o pico localizado na região mais catódica (0,1 V \rightarrow 0,25 V) foi atribuído a Se DRS.

Uma metodologia alternativa para formar uma camada de DRS de Se é apresentada em um trabalho bastante interessante de LOGLIO et al.^{24,36} na

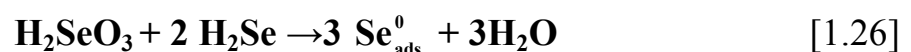
CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

obtenção de CdSe sobre Ag (111). Os autores obtêm uma monocamada de Se (sobre Ag) depositando um excesso de Se maciço e então aplicam um potencial suficiente para oxidar o Se maciço, mas não a camada de Se que está mais fortemente ligada à superfície e que pode, por essa razão, ser considerada uma camada de Se obtida em regime de subtensão.

O trabalho mais recente sobre o processo de eletrodeposição de Se foi publicado por SOLALIENDRES et al⁶⁰. Neste estudo os autores utilizaram as técnicas de VC, MECQ e EDAR e medidas de AFM (Atomic force microscopy) para avaliar o processo de eletrodeposição de Se sobre Au em meio de HClO₄. Observaram que durante o processo de deposição do Se ocorre adsorção/dessorção de moléculas não eletroativas de H₂O e/ou ClO₄⁻. Constataram também que ocorre a formação de espécies H₂Se em uma reação com transferência de 2 ou 6e⁻ de acordo com as equações 1.24 e 1.25.



Em uma região de potenciais mais negativos compreendida entre -0,45 e -0,49 V vs. Ag/AgCl a deposição do Se ocorre de acordo com a reação 1.26.



Durante a varredura anódica não foi observada a dissolução total do Se, e ad-átomos de Se permanecem ligados sobre Au formando uma espécie oxidada ($\text{HO} - \text{Se}_{\text{ads}}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO} - \text{Se}_{\text{ads}}^0 - \text{OH} + 1\text{H}^+ + 1\text{e}^-$). A caracterização por

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

AFM revelou que a morfologia do depósito sofre modificação sugerindo a deposição mista de Se e espécies H_2Se .

1.2.3 – ZnSe

O ZnSe é um material semicondutor com uma E_g de 2,7 eV e é capaz de emitir luz na região do azul-verde. Esse material também tem sido identificado como um importante material na eletrojunção de células solares em substituição ao CdS. As técnicas de deposição mais utilizadas para a obtenção de filmes finos de ZnSe são: a deposição em banho químico, a deposição fotoquímica e a eletrodeposição. Apesar de sua importância o ZnSe é muito menos estudado quando comparado com os calcogênios de Cd, provavelmente porque a co-deposição de ZnSe é dificultada pela grande diferença nos potenciais de redução do íons Zn(II) e Se(IV) .

MISHRA e RAJESHWAR⁶¹ examinaram o mecanismo de eletrodeposição dos semicondutores ZnSe e ZnTe utilizando a técnica fotovoltamétrica. Para o ZnSe foi observado que o começo da onda catódica em aproximadamente $-0,80$ V é acompanhada por uma resposta fotocatódica, sinalizando a eletrodeposição de uma camada do tipo p. Essa onda foi associada a uma rota de redução direta de $6e^-$. Ou seja, íons Zn^{2+} induzem ou catalisam a redução de H_2SeO_3 de acordo com a reação abaixo:

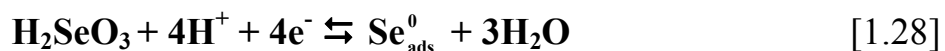


CHANDRAMOHAN et al.⁴ realizaram estudos estruturais, óticos e voltamétricos de filmes finos de ZnSe eletrodepositados sobre diferentes substratos. O tamanho de cristalito médio encontrado foi estimado em 20 até 50 nm considerado o pico de maior intensidade pela equação de Scherrer. Estudos

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

de absorção ótica revelaram um coeficiente de absorção de 10^4 cm^{-1} e um valor de E_g de 2,81 eV. Os estudos voltamétricos, sobre eletrodo de carbono vítreo, para a solução contendo apenas SeO_2 , indicam a redução de H_2SeO_3 para Se em aproximadamente $-0,55 \text{ V}$ seguida por um aumento exponencial de corrente catódica que foi atribuída ao desprendimento de hidrogênio. A adição de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 na solução de SeO_2 tem como efeito a supressão do pico de redução que ocorre em torno de $-0,55 \text{ V}$. Esse comportamento também foi observado no trabalho de NATARAJAN et al.⁶² sobre eletrodo de aço inoxidável.

RIVEROS et al.⁸ estudaram o comportamento voltamétrico do sistema Zn/Se eletrodepositado em meio aquoso ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 e 10^{-4} a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 com pH ajustado para 2,4 com adição de H_2SO_4) sobre diferentes substratos. Os estudos voltamétricos da deposição de Zn^{2+} , sobre eletrodo de ouro, indicaram que havia durante varredura catódica uma corrente relacionada apenas com o desprendimento de hidrogênio, a qual aparece em um potencial mais positivo do que a redução de Zn^{2+} . Já para a solução de SeO_2 aparece um pico bem definido em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$ que está associado à deposição de Se de acordo com a equação abaixo:



Essa reação é evidenciada pela coloração vermelha do Se amorfo depositado, sendo esse comportamento também observado para Se eletrodepositado sobre eletrodo de Ti. Estendendo a varredura para potenciais mais negativos aparece a reação de desprendimento de hidrogênio que está sobreposta com a redução de Se formando H_2Se . Quando ambos precursores estão presentes em solução, aparece um pico em aproximadamente $-0,52 \text{ V}$ associado à eletrodeposição de ZnSe que ocorre com a reação:



De acordo com a teoria de Kröger⁶³ essa reação é favorecida pela energia livre de formação ($\Delta G^\circ = -137 \text{ kJmol}^{-1}$) que desloca o potencial de deposição do Zn para valores mais positivos. É observado também um aumento de corrente após a formação do composto que foi atribuída a deposição simultânea de Se e ZnSe. Em estudos fotovoltamétricos foi verificada a presença de uma fotocorrente catódica sobre iluminação de luz branca. Essa fotocorrente indicou um caráter semicondutor do tipo p para o filme eletrodepositado.

O comportamento eletroquímico observado para a eletrodeposição de Zn sobre eletrodo de Ti foi similar ao observado sobre eletrodo de ouro. No processo de dissolução foi observado um pico anódico que não aparece para o substrato de ouro. No entanto a presença de ambos precursores na solução eletrolítica provocou visíveis mudanças na resposta voltamétrica. Quando comparado com a eletrodeposição do Se, segundo os autores foi observado: **(i)** um decréscimo na corrente catódica, **(ii)** um deslocamento do potencial de pico em direção a valores menos negativos (-0,65 V), **(iii)** aparecimento de um patamar de corrente após a corrente máxima e **(iv)** um pico anódico durante varredura reversa. De acordo com este estudo o intervalo de potencial otimizado para o crescimento do ZnSe está compreendido entre -0,85 e -0,95 V.

Neste mesmo trabalho a amostra de ZnSe foi eletrodepositada sobre substrato de ITO com o objetivo de se determinar a E_g através de medidas de refletância. O pico mais eminente foi observado em 470 nm, e corresponde a um valor de energia de 2,64 eV, que está de acordo com o valor esperado para o filme de ZnSe.

CHAPARRO et al.⁶⁴ utilizaram a técnica de MECQ para estudar a deposição em banho químico do sistema ZnX (X=Se ou O). Nesse estudo foi

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

utilizado hidrazina ou hidróxido de amônio como agente redutor e complexante, os quais melhoram a qualidade fotovoltaica pela obtenção de filmes mais compactos e aderentes. Após um período de indução governado pela formação das primeiras partículas de ZnSe, os autores identificaram três diferentes mecanismos associados com o crescimento do filme. O primeiro está relacionado ao mecanismo de deposição química na presença de hidrazina com redução de água, obtendo-se um filme composto de ZnSe e ZnO. Esta etapa é necessária para conseguir filmes compactos e mais espessos com condições apropriadas para aplicação em células solares. O segundo mecanismo observado é a reação química dos selenetos solúveis com hidróxido e íons Zn^{2+} complexados, gerando uma camada com maior proporção de ZnSe do que a anterior na superfície do substrato e finalmente a terceira está relacionada à precipitação de “clusters” do ZnSe formados no bulk os quais são menos compactos e aderentes.

Outro procedimento para a deposição de compostos semicondutores como ZnSe foi proposto por KUMARESAN et al.⁶⁵. O método envolve a deposição fotoquímica de ZnSe sobre ITO em meio aquoso ($10-50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$, $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ e $1-2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SeSO}_3$). A deposição fotoquímica foi realizada com incidência de luz UV no banho. Os íons SO_3^{2-} presentes na solução absorvem luz UV e são excitados. Estes íons foto excitados fornecem elétrons aos íons do metal (Zn) e semi metal (Se) presentes na solução resultando na formação de ZnSe. O filme depositado foi tratado termicamente a 300 e 400°C e analisado por difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman e AES (Auger electron spectroscopy). Foi observado que o filme como depositado apresenta coloração cinza, que após o tratamento térmico muda para amarelo limão que é a cor típica do ZnSe. Os estudos de DRX confirmaram a formação de ZnSe cúbico (tratado termicamente a 300°C), o fônon (onda térmica de Debye) LO do espectro Raman confirmou a formação

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

do semicondutor e as análises AES indicaram que o filme exhibe composição estequiométrica.

Em outro estudo SOUNDESWARAN et al.⁶⁶ relatam a eletrodeposição de filmes finos de ZnSe sobre eletrodos de Ti em meio aquoso. O comportamento eletroquímico dos elementos Zn e Se, bem como do sistema ZnSe foram avaliados por VC. Foi observado que a deposição individual de Zn começa em $-0,7$ V e a de Se em aproximadamente $-0,5$ V. Foi verificado ainda que o Se pode ser depositado como uma fase única em potencial de deposição menor do que $-0,35$ V. O intervalo para a co-deposição de Se e Zn foi otimizado entre $-0,325$ V e $-0,390$ V onde são obtidos filmes estequiométricos de ZnSe e com boa aderência. Em potenciais acima de $-1,0$ V os depósitos possuem pouca aderência e se dissolvem devido à desprendimento de hidrogênio no eletrodo. Através das análises de DRX foi identificada a formação de uma fase cúbica para os filmes de ZnSe e análises do espectro Raman confirmaram a formação de ZnSe.

MANZOLI et al.⁶⁷ estudaram o processo de eletrodeposição de ZnSe sobre Au policristalino em meio ácido ($0,50$ mol L⁻¹ de HClO₄) utilizando as técnicas de nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo (NECQ) e VC. Os resultados obtidos em ambas as técnicas foram aplicados para identificar as espécies envolvidas na redução do AuO. Segundo os autores a espécie que participa desse processo é H₂SeO₃, que é dissolvida durante a redução do óxido com uma variação de massa muito maior do que aquela observada no eletrólito suporte. Para a formação do ZnSe ocorre inicialmente a redução de Se(IV) formando Se_{ads}⁰, seguido da formação e dessorção de H₂Se que é um gás através da superfície do eletrodo. Finalmente a redução de Zn inibe a formação do H₂Se formando o filme de ZnSe sobre a superfície do eletrodo.

De acordo com o que foi relatado acima, existem ainda vários parâmetros de deposição do ZnSe que devem ser explorados e melhor

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

estabelecidos tanto para eletrodos policristalinos quanto para os monocristais. Esse fato é uma das motivações para o desenvolvimento desta tese.

1.2.4 – Eletrodeposição de PbS

PbS é um material muito interessante e apresenta algumas características especiais quando comparado com outros semicondutores. Uma dessas características está relacionada ao fato que a sua E_g é menor a menores temperaturas. Por exemplo, a 77 K o valor de E_g é 0,307 eV e a 300 K é 0,41 eV⁶⁸. Outra característica importante é que neste semicondutor tem-se a possibilidade de controle com relação ao tipo de condutividade: um excesso de Pb causa uma semi condutividade do tipo n, e um excesso de S causa uma semi condutividade do tipo p.

Vários métodos tem sido propostos para preparar filmes finos de PbS, mas de uma forma geral os mais utilizados são a eletrodeposição, o método ECALE e a técnica conhecida como SILAR (sucessive ionic layer adsorption and reaction), que de uma maneira geral é baseada na imersão seqüencial de substratos nas soluções de cada elemento, com uma etapa de lavagem com água entre cada camada depositada.

PUIŠO et al.⁶⁹ avaliaram o crescimento de filmes finos de PbS sobre Si(100) e Si(111) utilizando a técnica SILAR. O crescimento dos filmes foi realizado utilizando um ciclo de crescimento que consiste em 4 etapas: **1)** adsorção de íons Pb na solução precursora por 20 s, **2)** lavagem com água por 70 s, **3)** reação com a solução precursora de S por 20 s e **4)** lavagem com água por 70 s. Esse ciclo foi repetido até obter o filme com espessura desejada. O filme obtido foi caracterizado por DRX, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) e AFM. O tamanho de cristalito variou de 20 a 60 nm com a espessura do filme. A rugosidade do filme aumenta no início (até uma espessura de 40 nm) e depois diminui com o aumento da espessura. A relação Pb/S

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

apresentou-se levemente rica em Pb devido a presença de oxigênio na superfície do filme.

Em outro trabalho⁷⁰, o mesmo grupo de pesquisa estudou o crescimento dos filmes Pb sobre os mesmos substratos, usando diferentes soluções precursoras de Pb: acetato de chumbo ($(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$), acetato de chumbo complexado com trietanolamina (TEA) ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) e nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, XPS, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e AFM. Os resultados observados indicam que a morfologia e cristalinidade dos filmes podem ser controladas com a mudança da solução precursora de Pb e o filme obtido com a solução $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ é bem orientado em $[2\ 0\ 0]$ em ambos os substratos utilizados. Os filmes de PbS obtidos neste caso são estequiométricos e apresentaram algumas impurezas de oxigênio e carbono.

ÖZNÜLÜER et al.⁷¹, estudaram o crescimento de filmes finos de PbS sobre Au(111) a partir de um processo eletroquímico baseado na co-deposição de Pb e S em uma mesma solução contendo EDTA (etilenodiaminatetracético), Pb^{2+} e S^{2-} , em um potencial constante. Os autores chamaram esta técnica de método ECALE modificado e se baseia na idéia na qual o Pb está complexado e não precipita em solução. Então é possível depositar Pb e S na mesma solução em um potencial constante no qual a DRS dos dois elementos ocorrem. O crescimento do filme neste caso é controlado pelo tempo de deposição. O filme de PbS foi então depositado em -0,48 V durante 30 min. O filme obtido foi caracterizado por AFM e DRX. Os resultados indicaram depósitos com alta cristalinidade e a relação Pb/S foi 1.

Em uma publicação recente FERNANDES et al.⁷² investigaram a preparação de multicamadas de PbS sobre Ag(111) utilizando o método ECALE. As soluções precursoras utilizadas para o crescimento das multicamadas foram: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em tampão acetato e Na_2S em tampão amônio. As multicamadas foram crescidas com o auxílio de um sistema automatizado.

CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

Para a deposição do Pb o potencial utilizado foi de $-0,45$ V e para o S foi de $-0,7$ V. Os resultados observados sugerem um mecanismo com crescimento camada por camada uma vez que as cargas obtidas para o Pb e S apresentaram um comportamento linear em função do número de ciclos de deposição. Além disso, a coincidência entre as cargas envolvidas no processo de dissolução de Pb e S indica uma relação estequiométrica do tipo 1:1 entre Pb e S.

1.3 – OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral a obtenção de filmes finos de semicondutores binários de ZnSe e PbS pela técnica de eletrodeposição.

De modo específico os objetivos eram obter, avaliar e caracterizar eletroquimicamente filmes finos de Se e Zn, bem como verificar a influência do Zn no processo de eletrodeposição do Se. Para uma melhor compreensão do comportamento eletroquímico, os filmes foram eletrodepositados e caracterizados eletroquimicamente em uma condição de deposição maciça e/ou em regime de subtensão. Além disso, pretendia-se encontrar parâmetros de deposição apropriados para obtenção de um composto formado com esses com os dois elementos (Zn e Se) com características semicondutoras.

Em um trabalho paralelo, desenvolvido em colaboração com o Grupo de Eletroquímica da Universidade de Florença havia o objetivo de estudar o processo de eletrodeposição de multicamadas de PbS sobre Ag(111), utilizando a técnica ECALE. Neste caso, também procurou-se avaliar o processo de DRS das espécies separadamente para depois se avaliar a deposição das multicamadas por ECALE.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas todas as condições experimentais utilizadas no estudo do processo de eletrodeposição dos compostos Se, Zn, Zn/Se sistema e PbS. Para uma melhor descrição e entendimento este capítulo foi dividido em duas partes relacionadas aos dois compósitos estudados, pois a metodologia, os materiais, equipamentos, soluções etc. utilizados em cada caso foram bastante distintos.

2.1 – DEPOSIÇÃO DE Se, Zn E Zn/Se SISTEMA

Este item envolverá a descrição dos reagentes, soluções, preparação dos eletrodos, equipamentos, bem como a metodologia experimental e a técnica adotada no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

2.1.1 – Soluções e reagentes

Os reagentes utilizados foram: dióxido de selênio (p.a., Aldrich), sulfato de zinco (p.a., Mallinckrodt), ácido sulfúrico (Merck) e ácido perclórico (Merck), os quais foram usados como recebidos. As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas pela dissolução do SeO_2 e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em solução de H_2SO_4 ou HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações indicadas na Tabela 2.1.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada e posteriormente purificadas, por um sistema de osmose reversa. Além disso, as soluções foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N_2 durante 30 minutos antes do início de cada série de medidas.

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

TABELA 2.1 – Concentração dos reagentes utilizados nas eletrodeposições.

reagente	Caracterização eletroquímica
	Concentração mol L ⁻¹
SeO ₂	1,0 x 10 ⁻⁵
	2,0 x 10 ⁻⁵
	3,0 x 10 ⁻⁵
	4,0 x 10 ⁻⁵
	4,0 x 10 ⁻⁴
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1,0 x 10 ⁻³
	2,0 x 10 ⁻³
	3,0 x 10 ⁻³
	4,0 x 10 ⁻³
	1,0 x 10 ⁻²
	1,0 x 10 ⁻¹

2.1.2 - Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos eletroquímicos foi o de hidrogênio na mesma solução (EHMS). Esse eletrodo foi preparado a partir da aplicação de uma carga catódica de 500 mC a um fio de platina embutido no tubo de vidro. Para a formação do hidrogênio gasoso, o fio de platina foi imerso na solução do eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ ou HClO₄ 0,5 mol L⁻¹) e posteriormente foi inserido em um capilar de Luggin–Haber contendo o mesmo eletrólito. Este eletrodo foi preparado antes da realização de cada série de medidas.

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

Para as caracterizações eletroquímicas foram utilizados como eletrodos de trabalho (ET), um eletrodo de Pt policristalina embutido em vidro na forma de disco, com área geométrica de $0,196 \text{ cm}^2$ e outro na forma de fio. O eletrodo auxiliar (EA) utilizado em todos os experimentos foi um fio de Pt na forma de espiral.

Com objetivo de garantir medidas reproduzíveis, anteriormente a cada série de experimentos, os eletrodos de trabalho foram submetidos a um cuidadoso processo limpeza e polimento.

Inicialmente o ET de disco foi polido com o auxílio de lixas Norton[®] de granulações e $400 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$ e $1200 \mu\text{m}$, partindo-se da de maior granulação para a de menor. Após esse processo a superfície do eletrodo foi polida finamente com pasta de diamante de diferentes granulações $15 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$, partindo-se também da de maior granulação para a de menor. Concluído esse processo de polimento, o ET foi enxaguado abundantemente com água purificada, submerso em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 1:1$, v/v) durante 20 minutos e posteriormente enxaguado com água. Após esse procedimento o eletrodo foi ciclado várias vezes entre os potenciais de $-1,0$ a $1,6 \text{ V}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de potenciais de $0,5 \text{ V s}^{-1}$.

Para o eletrodo de fio, o processo de limpeza foi realizado da seguinte forma: inicialmente o fio de Pt do ET foi submetido a um aquecimento em chama durante 3 minutos. Após esse processo, foi submerso em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1:1$, v/v) durante 20 minutos e posteriormente enxaguado abundantemente com água purificada. Concluído esse procedimento o eletrodo foi submetido a um processo de limpeza eletroquímica. Neste processo o eletrodo foi ciclado várias vezes entre os potenciais de $-0,1$ a $1,7 \text{ V}$ em solução de H_2SO_4 ou HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólitos base) com velocidade de varredura de potenciais de $4,0 \text{ V s}^{-1}$ durante 1000 ciclos. Esse procedimento garantiu uma boa reprodutibilidade nos voltamogramas obtidos.

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

Deve-se ressaltar que no processo de estudo de DRS as cargas envolvidas são da ordem de monocamadas e, portanto, qualquer impureza na solução, células ou eletrodos influenciam significativamente nos resultados.

Para a análise eletroquímica utilizando a MECQ⁷³ (caracterização eletrogravimétrica), foi utilizado um cristal de quartzo, com corte tipo AT e frequência de ressonância de 9 MHz (Figura 2.1). Os cristais foram modificados na região central em ambas as faces com recobrimento circular de Ti depositado por evaporação. Sobre o Ti foi depositada uma camada de Pt, com área geométrica de 0,2 cm² utilizada como eletrodo de trabalho para as caracterizações eletrogravimétricas do processo de dissolução do Se.

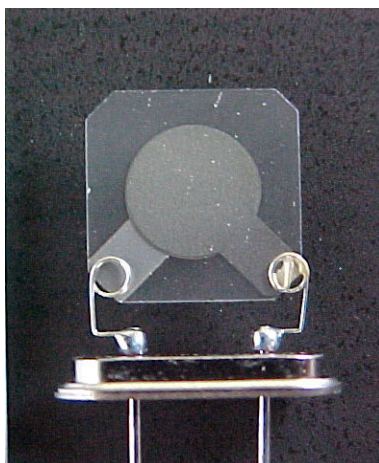


FIGURA 2.1- Fotografia do cristal de quartzo com corte tipo AT, recoberto com disco de platina sobre substrato de Ti com frequência de ressonância de 9MHz . (ET_m – eletrodo de trabalho da microbalança).

Anteriormente a cada série de experimentos, este eletrodo também foi submetido ao mesmo processo de limpeza eletroquímica aplicado ao eletrodo de fio, como descrito anteriormente.

2.1.3 - Células eletroquímicas

A célula utilizada nas caracterizações eletroquímicas é constituída de um copo de vidro Pyrex[®], de capacidade volumétrica de 90 mL, com uma tampa de Teflon[®], construída com orifícios para 3 eletrodos e para a entrada e saída de gás (Figura 2.2). Anteriormente a cada série de experimentos, a célula utilizada era submetida a um processo de limpeza que consiste nas seguintes etapas: *i)* submersa em solução sulfonítrica durante 20 minutos, *ii)* enxaguada abundantemente com água purificada e *iii)* fervida em água purificada durante 30 minutos.



FIGURA 2.2 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada nas eletrodeposições e respostas voltamétricas.

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

A fotografia da célula eletroquímica utilizada nas medidas eletrogravimétricas é mostrada na Figura 2.3.

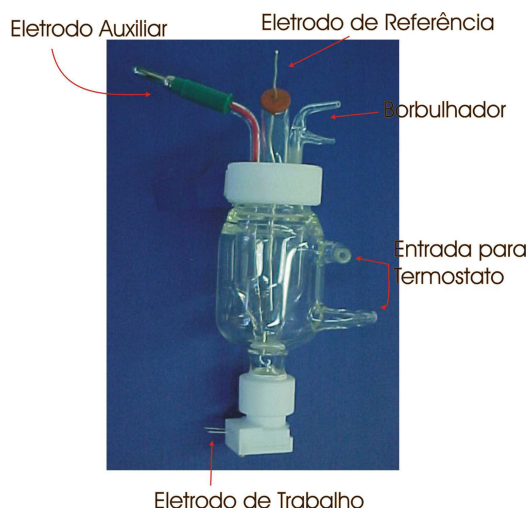


FIGURA 2.3 – Fotografia da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações utilizando a MECQ.

2.1.4 – Caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica

Os estudos de voltametria cíclica para a DRS de Se e Zn, bem como para deposição alternada de Se e Zn sobre Pt policristalina, foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 263, no intervalo de potencial compreendido entre 0,05 V e 1,55 V com velocidade de varredura de 4 V s^{-1} . Antes de cada varredura, o ET era polarizado durante diferentes tempos em um potencial para obter a deposição da monocamada. A seguir era realizada a varredura de potenciais em uma alta velocidade para que não houvesse deposição da espécie durante a varredura catódica.

2.1.5 – Caracterizações eletroquímicas por varredura anódica de potenciais

Os estudos voltamétricos para a eletrodeposição do Se na ausência e presença de Zn sobre Pt policristalina, foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 263, no intervalo de potencial compreendido entre 0,03 V e 1,55 V. Antes de cada varredura, o ET foi polarizado durante diferentes tempos e potenciais para obter a deposição das espécies em estudo. A seguir foi realizada uma varredura anódica de potenciais (0,03 V \rightarrow 1,55 V) para que ocorresse a dissolução do depósito formado. A velocidade de varredura foi de 0,1 V s⁻¹ em todos os experimentos e a eletrodeposição foi realizada em dois potenciais (0,03 V e 0,6 V).

2.1.6 - Caracterizações eletrogravimétricas

As medidas eletroquímicas utilizando MECQ foram realizadas no eletrodo de trabalho da microbalança (ET_m) (cristal de quartzo/Pt) e o comportamento eletroquímico foi avaliado utilizando diferentes tempos e potenciais de deposição com velocidade de varredura de potenciais de 0,1 V s⁻¹. As medidas de variação de frequência foram realizadas com o auxílio de um analisador de cristal de quartzo SEIKO modelo QCA917.

2.1.7- Caracterizações morfológicas

Um dos pontos importantes para a aplicação de semicondutores como ZnSe, é a caracterização de suas propriedades óticas. Para que se possa medir as propriedades óticas destes semicondutores é necessário que os mesmos sejam depositados sobre substrato transparente e neste caso o ITO foi escolhido. Dentro deste contexto, para as caracterizações morfológicas, filmes de ZnSe foram depositados sobre ITO ou sobre Pt, utilizando diferentes condições de

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

deposição. Sobre ITO os procedimentos foram os seguintes: **A)** deposição potencioestática em $-1,2$ V em diferentes tempos de deposição, **B)** a partir de uma varredura de potenciais de 0 a $-0,75$ V, permanecendo neste último potencial por 30 s e **C)** a partir de uma varredura de potenciais de 0,4 a $-0,4$ V, permanecendo neste último potencial por 10 s. Finalizado esse tempo, o potencial foi deslocado para $-0,75$ V e permaneceu então neste potencial por mais 30 s.

Para os filmes de ZnSe depositados sobre Pt, a solução de deposição utilizada consiste de uma solução contendo 10^{-5} mol L⁻¹ de SeO₂ e 10^{-5} mol L⁻¹ de ZnSO₄. A deposição neste caso foi realizada potencioestaticamente em 0,03 V durante 2000 s. A morfologia dos filmes depositados sobre ITO ou Pt foi avaliada por um microscópio eletrônico de alta resolução FE SEM – Supra 35 (Zeiss) (field-emission scanning electron microscopy).

Em uma segunda análise foram realizadas medidas ex-situ de AFM para filmes de Se depositados sobre ITO na ausência e na presença de Zn. O depósito foi obtido a partir de uma varredura de potenciais de 0 a $-0,75$ V, permanecendo neste último potencial por 10 s. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico da Molecular Imaging (PicoSPM), no modo contato com um cantilever comercial de Si₃N₄ (Nanosensors, Wezlar-Blankenfield).

2.2 – ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE PbS SOBRE Ag(111) POR ECALE.

2.2.1 - Soluções e reagentes

Para as caracterizações eletroquímicas foram utilizados os seguintes reagentes: HClO_4 e NH_3 para a preparação de tampão amônio ($\text{pH} = 9,6$) e CH_3COOH e CH_3COONa para a preparação de tampão acetato ($\text{pH} = 5,0$), utilizados como eletrólitos de suporte. As soluções utilizadas para as eletrodeposições foram preparadas pela dissolução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em tampão acetato e Na_2S em tampão amônio, nas seguintes concentrações: $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a solução de Pb^{2+} e $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a solução de S^{2-} . Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e as soluções foram preparadas com água purificada por osmose e posteriormente destilada. Além disso, as soluções foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N_2 durante 90 minutos antes do início de cada série de experimentos.

2.2.2 – Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica foi uma célula cilíndrica de Teflon® (Figura 2.4), com aproximadamente 7 mm de diâmetro interno e 42 mm de diâmetro externo, com capacidade volumétrica de 0,5 mL delimitada pelo eletrodo de trabalho (ET) de um lado e pelo eletrodo auxiliar (EA) do lado oposto. Há dois conectores nas duas extremidades que permitem a entrada e saída de solução no interior da célula, sendo que o conector de saída apresenta um orifício para o eletrodo de referência (ER).

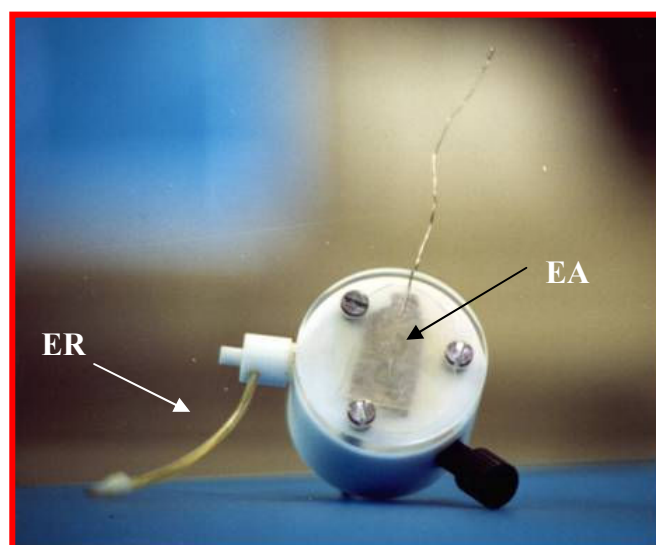
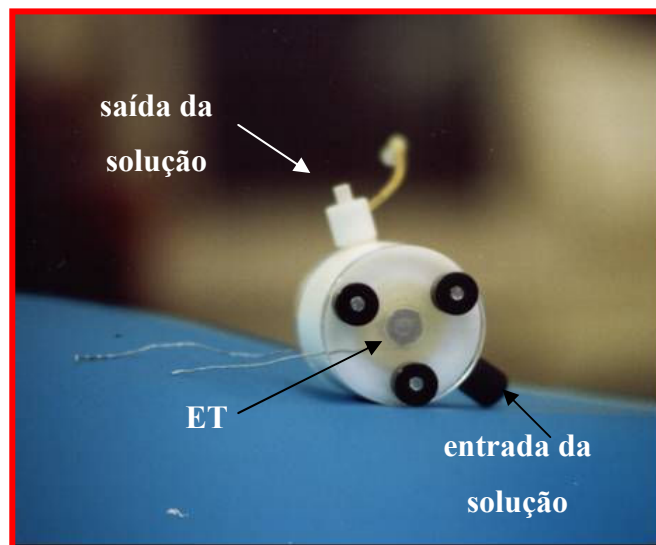


FIGURA 2.4 - Fotografias da célula eletroquímica de Teflon® utilizada em todas as caracterizações eletroquímicas.

Utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de Pt e Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um disco de Ag (111) monocristalino de área geométrica exposta no interior da célula de 0,8 cm². Esse eletrodo foi obtido em forma de esfera por fusão utilizando o método de Bridgman⁷⁴. Após esse processo, a esfera de Ag obtida

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

passa por um ataque químico em solução de H_2O_2 e NH_3 que expõe as faces cristalográficas principais (111, 101, 110), as quais podem ser observadas a olho nu. Após o ataque químico do monocristal, figuras geométricas se dispõem sobre sua superfície com a periodicidade do sistema cúbico de face central no qual se cristaliza a prata. Neste sistema observa-se a formação de triângulos em correspondência a face (111), quadrados associados à face (100) e de retângulos em correspondência a face (110). Na Figura 2.5 estão representadas fotos das esferas de monocristal de Ag após o ataque químico.

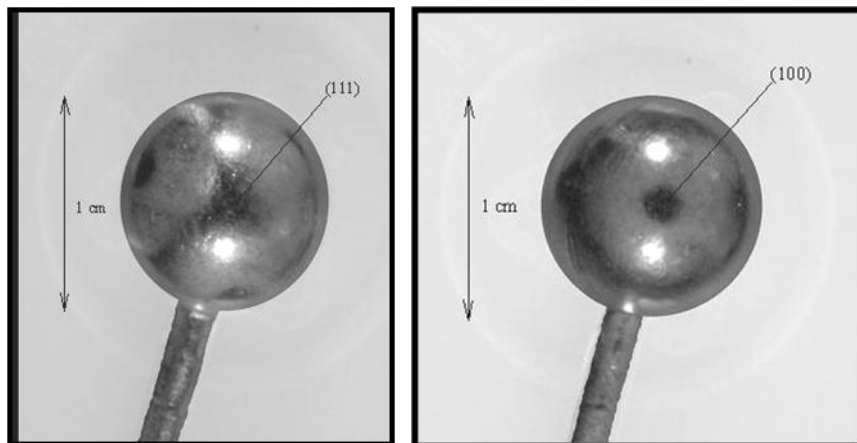


FIGURA 2.5 - Fotografias de esferas de Ag após ataque químico.

Cabe ressaltar aqui que por causa de um efeito de luz, as figuras geométricas observadas nas fotos não correspondem perfeitamente o que se vê a olho nu. O triângulo correspondente a face (111) é bem menor. O círculo visualizado na foto correspondente a face (100), na verdade a olho nu é um quadrado.

Após esse processo a esfera recebe um corte na face de interesse obtendo-se o monocristal de Ag (111) que é polido sucessivo vezes com alumina de granulações abaixo de $0,3 \mu\text{m}$.

O monocristal utilizado como eletrodo de trabalho também passa por um rigoroso processo de limpeza. Inicialmente o monocristal de Ag (111) foi submerso em solução de HClO_4 concentrado durante 6 minutos. Após esse

CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

processo o ET foi submerso em uma solução contendo $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de CrO_3 preparada em meio de $\text{HCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ por 3 minutos. Posteriormente, o eletrodo foi enxaguado abundantemente com água bidestilada e submerso durante 10 minutos em uma solução de $\text{NH}_4\text{OH } 25\%$ aquecida em banho maria. Para finalizar esse processo de limpeza química, o eletrodo foi submerso em uma solução de H_2SO_4 concentrada por 20 minutos e ao final deste tempo foi enxaguado abundantemente com água bidestilada e secado com gás argônio. Concluído esse procedimento o eletrodo foi submetido a um processo de limpeza eletroquímica em meio de tampão amônio. Esse procedimento foi realizado de acordo com as etapas a seguir: a) aplica-se um potencial de -1.6 V durante 30 s; b) lava-se o eletrodo com solução tampão; c) aplica-se -0.1 V por 30 s e lava-se novamente o eletrodo com solução tampão.

2.2.3 – Sistema automatizado para o processo de deposição

Para a preparação das multicamadas de PbS foi utilizado um sistema automatizado (Figura 2.6) que consiste em diversos reservatórios de vidro Pyrex® para as soluções, válvulas solenóides, uma válvula de distribuição e uma célula em fluxo. Todo sistema foi controlado por computador. Todos os experimentos eletroquímicos para a DRS do Pb e S, bem como para a deposição das multicamadas de PbS foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato da Amel Instruments, modelo 2059 e do programa labVIEW para o controle do sistema automatizado e das medidas eletroquímicas.

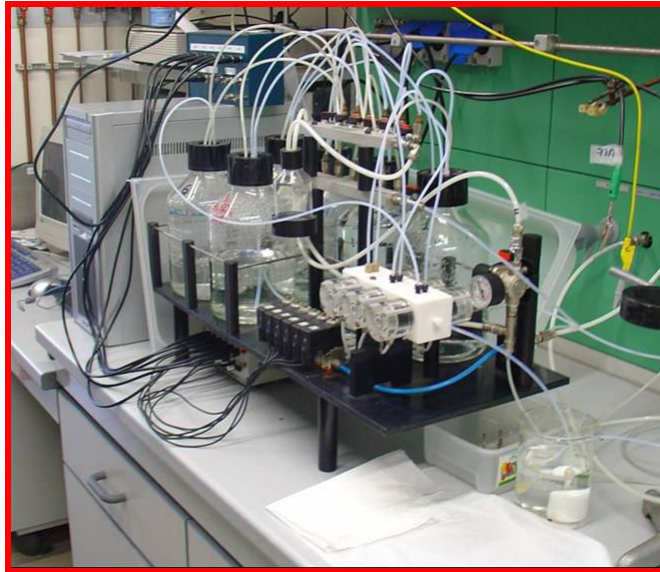


FIGURA 2.6 – Fotografia do sistema automatizado de deposição utilizado para o crescimento eletroquímico das multicamadas de PbS.

2.2.4 – Caracterização por AFM

Para a caracterização das multicamadas de PbS obtidas por ECALE foram realizadas medidas ex-situ de AFM para um filme obtido com 50 ciclos ECALE. A topografia do filmes foi avaliada após 1h do crescimento das multicamadas e após 16, 40 e 160 h da primeira análise. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico da Molecular Imaging (PicoSPM), no modo contato com um cantilever comercial de Si_3N_4 (Nanosensors, Wezlar-Blankenfield).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados experimentais obtidos e discussões. Deste modo, para facilidade da apresentação dos resultados, este capítulo será dividido em quatro partes. Nas duas primeiras partes foi avaliado o processo de deposição de filmes finos de Se, Zn e do sistema Zn/Se em condições de DRS e sobrepotencial. Na terceira parte serão descritos os resultados referentes às caracterizações morfológicas de filmes espessos de Se e do sistema Zn/Se e na quarta e última parte serão apresentados os resultados referentes ao processo de obtenção das multicamadas de PbS.

3.1 - DEPOSIÇÃO DE Se, Zn E Zn/Se EM H₂SO₄

3.1.1 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

3.1.1.1 - Determinação da área eletroativa do eletrodo de Pt

Um dos parâmetros que deve ser analisado nos experimentos de DRS de metais está associado às relações individuais entre os átomos que se depositam e a quantidade de sítios ativos presentes na superfície do eletrodo. Dessa forma, a determinação da área superficial real (área eletroativa) é de extrema importância, uma vez que a área eletroativa de um eletrodo pode apresentar valores com ordens de magnitude maior do que a área geométrica⁷⁵. Uma maneira de determinar a área eletroativa de um eletrodo é a partir da densidade de carga associada à reação de dessorção de uma monocamada completa de ad-átomos de hidrogênio adsorvido (H_{ads})⁷⁵.

Para eletrodos de Pt policristalina, essa monocamada é formada na região compreendida entre 0,05 V e 0,4V e deve produzir uma densidade de carga de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$, com cada ad-átomo de hidrogênio ocupando um único

sítio da superfície da Pt e sofrendo a transferência de apenas um elétron. Associando então as relações acima, pode-se dizer que a ocupação completa dos sítios ativos da superfície da Pt envolve uma densidade de carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ por elétron e por sítio disponível ocupado⁷⁶. Na Figura 3.1 é apresentado um voltamograma típico da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de potenciais de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

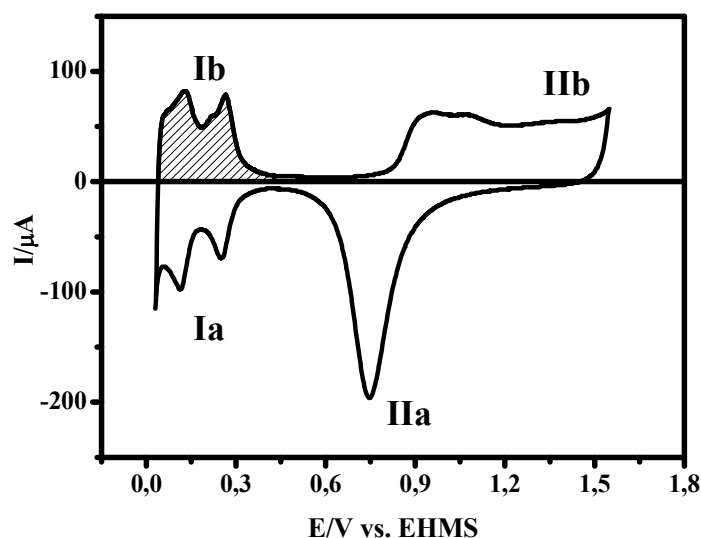


FIGURA 3.1 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de potenciais de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 3.1, podem ser observados picos bem definidos associados às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (regiões Ia e Ib, respectivamente) e a redução e formação do PtO (regiões IIa e IIb respectivamente). A boa definição desses picos pode ser usada como um critério de limpeza da superfície do eletrodo e pureza do eletrólito.

A área assinalada sob os picos corresponde à região de dessorção da monocamada H_{ads} sobre a superfície da Pt. Essa área foi calculada pela integração da curva obtendo-se um valor de $162,1 \mu\text{C}$, que dividido por $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, fornece um valor de área eletroativa de $0,77 \text{ cm}^2$ ⁷⁷.

3.1.1.2 - Deposição em regime de subtensão de Se sobre Pt

Para iniciar o estudo da DRS do Se sobre Pt foram realizadas medidas de voltametria cíclica e as respostas voltamétricas foram obtidas na presença e ausência do Se para comparação. A Figura 3.2 apresenta uma típica resposta voltamétrica da DRS do Se sobre Pt. Nessa Figura a linha tracejada representa a voltametria cíclica da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito base). A linha cheia está associada com o primeiro ciclo voltamétrico após a adição de uma solução de SeO_2 ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Se em solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para esse estudo foi escolhido um potencial de $0,6 \text{ V}$ que de acordo com a literatura⁵⁶ e é suficientemente positivo para se obter um depósito de Se por DRS. Neste sentido, o eletrodo foi polarizado neste potencial durante 300 s para esperar que houvesse o recobrimento máximo de Se sobre a superfície do eletrodo. Finalizado esse tempo de deposição, foi realizada uma varredura cíclica de potenciais iniciando em $0,05 \text{ V}$ com potencial de inversão em $1,55 \text{ V}$, com velocidade de varredura de potenciais de 4 V s^{-1} .

Nesta figura, pode ser observado que o processo de dissolução do Se depositado por DRS ocorre na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO (região IIb: $0,80 \text{ V} \rightarrow 1,55 \text{ V}$). Além disso, observa-se uma total inibição da reação de adsorção/dessorção de hidrogênio (regiões Ia e Ib: $0,05 \text{ V} \rightarrow 0,4 \text{ V}$), indicando que todos os sítios disponíveis da Pt que anteriormente eram ocupados por hidrogênio foram ocupados por Se.

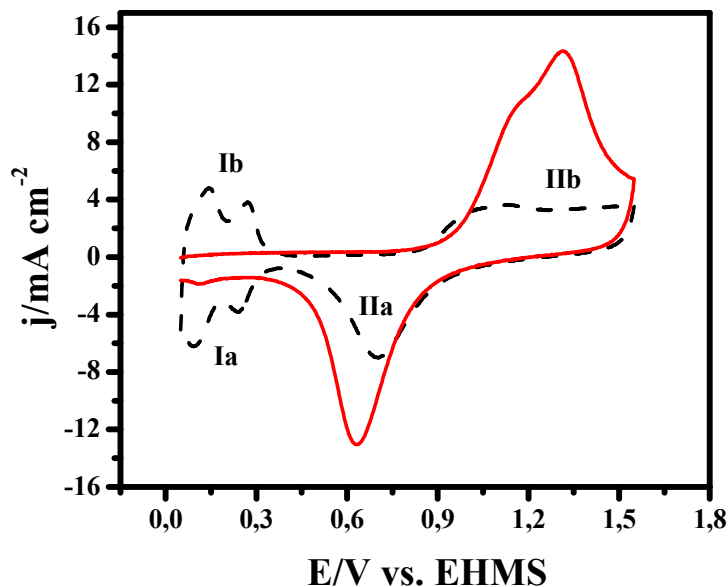


FIGURA 3.2 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) primeiro ciclo após adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 4 V s^{-1} , $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$.

Para quantificar o material estudado em termos de monocamadas e grau de recobrimento da superfície, a carga referente ao processo de dissolução do Se foi comparada com a carga associada com a monocamada de hidrogênio adsorvido na Pt. Dessa forma, a densidade de carga anódica total ($q_{\text{T-ox}}$) calculada entre $0,61 \text{ V}$ e $1,55 \text{ V}$ foi de $1235,55 \mu\text{C cm}^{-2}$, no entanto esse valor corresponde a uma carga total de oxidação, onde estão inseridas as densidades de carga referentes a formação do PtO ($q_{\text{Pt-red}}$) que foi de $412,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ (calculada no eletrólito base) e a associada a dissolução de Se (q_{Se}). Dentro deste contexto, para isolar a contribuição da dissolução do Se, a carga associada à formação do óxido deve ser subtraída da carga total. Dessa forma, o valor de densidade de carga associada somente ao processo de dissolução do Se (q_{Se}) foi de $823,2 \mu\text{C cm}^{-2}$. O procedimento utilizado para tentar isolar a contribuição da densidade de carga associada ao Se foi proposta por MASCARO et al.⁷⁸ e tem sido utilizada em outros trabalhos de DRS com sucesso^{56,76,77}. A densidade de carga calculada neste estudo para o processo de dissolução do Se ($823,2 \mu\text{C cm}^{-2}$) é aproximadamente o dobro daquela encontrada na literatura

($490 \mu\text{C cm}^{-2}$), para o sistema Se(IV)/Se, que considera a ocupação de uma monocamada completa com transferência de 4 elétrons e ocupação de dois sítios da Pt^{56,77}. Então, para o tempo de deposição de 300 s, a densidade de carga obtida utilizando a curva da Figura 3.2 deve ser atribuída à formação de uma monocamada completa de Se_{ads}, com cada ad-átomo de Se ocupando um único sítio da Pt.

Com o objetivo de encontrar a quantidade de Se⁰ formada na superfície da Pt, ou seja, o número de sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se, foi realizado um estudo do efeito do tempo de deposição na dissolução do Se. Desse modo, o experimento anterior foi repetido com diferentes tempos de deposição entre 0 e 300 s e as respostas obtidas são apresentadas na Figura 3.3.

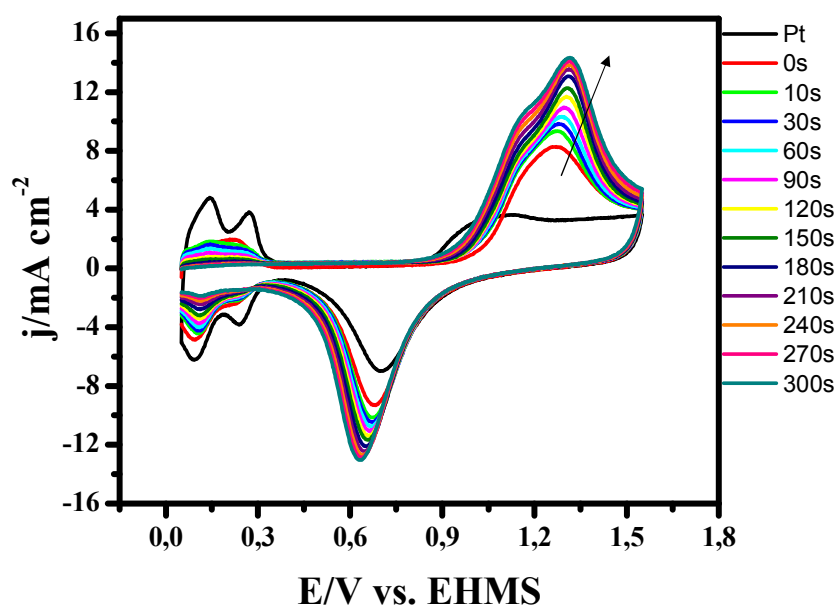


FIGURA 3.3- Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e do primeiro ciclo após a adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de deposição a 4 V s^{-1} e $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$.

Pode ser observado nesta figura que a densidade de corrente de pico associada com a dissolução do Se aumenta com o aumento do tempo de deposição. Esse comportamento indica que uma maior quantidade de Se_{ads} está sendo formado na superfície do eletrodo e conseqüentemente ocorre a inibição das reações de dessorção/adsorção de hidrogênio, como pode ser observado na região de potenciais compreendida entre 0,05 a 0,4 V. Também é possível observar que entre 270 s e 300 s não há variação de corrente de dissolução de Se, indicando a formação da monocamada completa.

Com os resultados obtidos nesse estudo é possível obter uma relação entre a variação das densidades de carga de dessorção de hidrogênio e Se em função do tempo (Figuras 3.4 e 3.5). Para encontrar essa relação, utilizou-se para o Se o mesmo procedimento descrito acima, de subtração da densidade de carga de formação do óxido de Pt da densidade de carga de dissolução do Se total, para cada tempo de deposição entre 0 e 300 s.

Na Figura 3.4 pode ser observada a diminuição da densidade de carga de dessorção de hidrogênio com o tempo de deposição. Esse efeito como já mencionado anteriormente se refere ao aumento da quantidade de Se_{ads} na superfície do eletrodo de Pt com o tempo de deposição. Na Figura 3.5 pode ser observado o aumento da densidade de carga de dissolução de Se com o tempo de deposição. Esse comportamento é responsável por uma maior ocupação dos sítios ativos da Pt por ad-átomos de Se_{ads} em função do tempo de deposição.

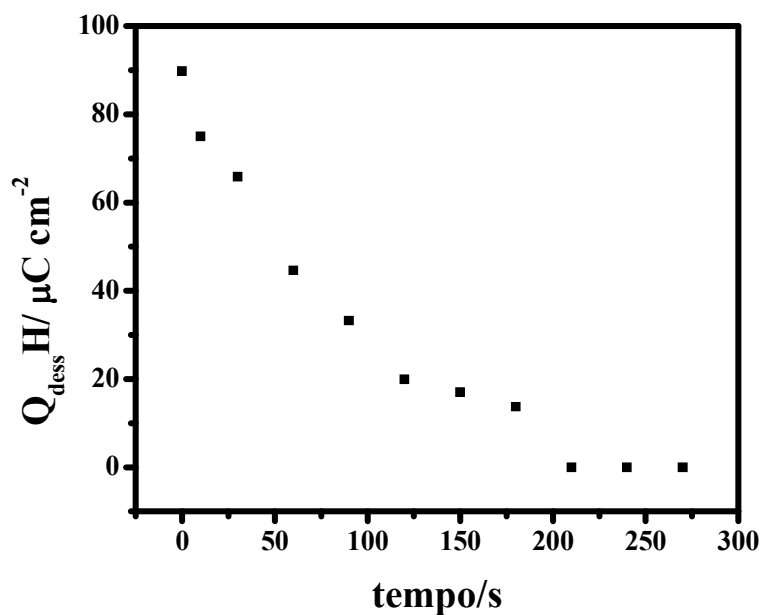


FIGURA 3.4 - Variação da densidade de carga de dessorção de hidrogênio em função do tempo de deposição de Se sobre Pt, a partir de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 4 \text{ V s}^{-1}$ e $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$.

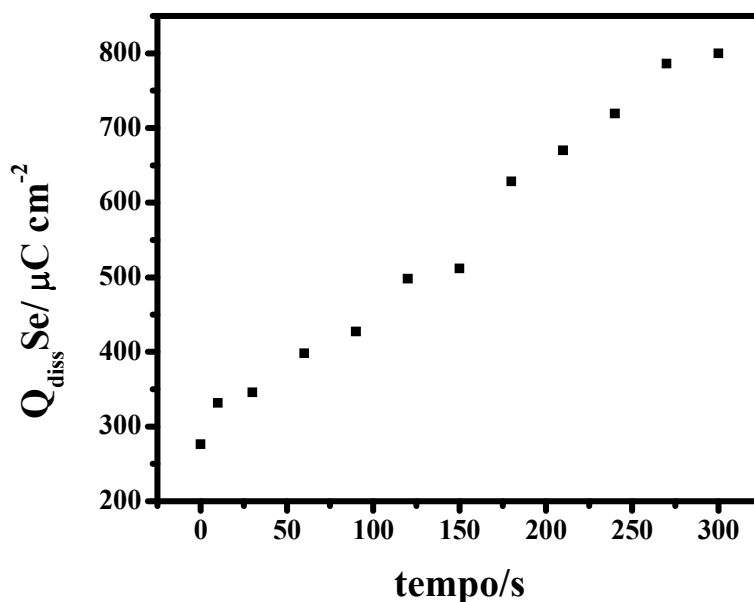


FIGURA 3.5 - Variação da densidade de carga de dissolução de Se em função do tempo de deposição de Se sobre Pt, a partir de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 4 \text{ V s}^{-1}$ e $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$.

A Figura 3.6 apresenta a relação entre as densidades de carga de dessorção de hidrogênio e de dissolução de Se. A partir dessa relação como discutido acima é possível encontrar o número de sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se de acordo com a equação descrita a seguir.

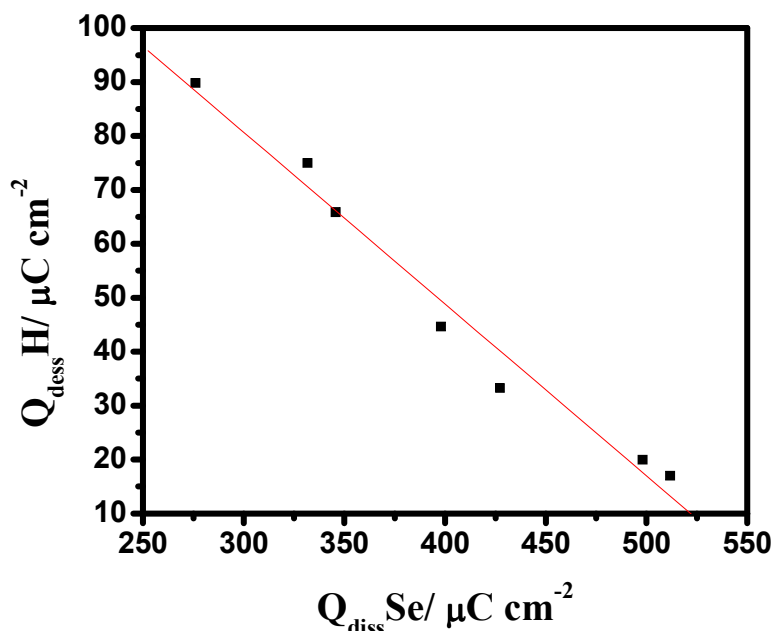


FIGURA 3.6 - Relação entre as densidades de cargas de dessorção de H_{ads} em função de Se_{ads} sobre Pt obtidas nas Figuras 3.4 e 3.5.

O valor do coeficiente linear da Figura 3.6 foi de 0,32 que obedece a seguinte relação^{56,77}:

$$\text{coef. angular} = N \left(\frac{n_{Hads}}{n_{Seads}} \right) \quad [3.1]$$

onde N é o número de sítios de Pt ocupados por ad-átomo de Se, n_{Hads} o número de elétrons transferidos entre o H e a Pt (1 elétron) e n_{Seads} o número de elétrons transferidos entre o Se e a Pt (4 elétrons).

Substituindo então os valores na equação obtém-se $N = 1,3$, ou seja, o Se ocupa 1,3 sítios de Pt durante a adsorção. Este resultado

está próximo da média da área projetada do átomo de Se sobre Pt ($r_{\text{Se}}^2 / r_{\text{Pt}}^2 = 1,38$), mas é menor do que aquele encontrado na literatura que é de 2 sítios de Pt por ad-átomo^{49,56,77}

3.1.1.3 - Deposição em regime de subtensão de Zn sobre Pt

A Figura 3.7 apresenta uma típica resposta voltamétrica da DRS do Zn sobre Pt. Nessa Figura, a linha tracejada representa a voltametria cíclica da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito base). A linha cheia está associada com o primeiro ciclo voltamétrico após a adição de uma solução de ZnSO_4 ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Zn em solução de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Foi escolhido um potencial de deposição mais positivo que o potencial de Nernst do Zn que é de $-0,76 \text{ V}$ para o sistema Zn^{2+}/Zn . O potencial escolhido foi de $0,05 \text{ V}$ e o eletrodo foi polarizado neste potencial durante 300 s para que houvesse a formação da monocamada de Zn. Finalizado esse tempo de deposição, foi realizada uma varredura cíclica de potenciais iniciando em $0,05 \text{ V}$ com potencial de inversão em $1,55 \text{ V}$, com velocidade de varredura de potenciais de 4 V s^{-1} .

O voltamograma referente ao perfil da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ já foi discutido anteriormente na Figura 3.2. Para a DRS do Zn pode ser observado 2 picos anódicos, na região de potenciais entre $0,05 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V}$, que podem ser atribuídos a dissolução do Zn_{ads} depositado em $0,05 \text{ V}$ por 300 s ou a oxidação de hidrogênio atômico adsorvido na superfície do eletrodo.

O pico bem definido observado em aproximadamente $0,34 \text{ V}$ pode estar associado a uma forte adsorção de Zn, enquanto o ombro que aparece por volta de $0,23 \text{ V}$ pode estar relacionado a uma fraca adsorção, como já descrito na literatura^{25,44}. O valor da densidade de carga máxima obtida para os dois picos foi de $243,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ (após 300 s). Supondo que cada ad-átomo de Zn ocupa um sítio da Pt, o que é esperado devido aos tamanhos atômicos serem

muito próximos ($r_{Pt} = 1,39 \text{ \AA}$ e $r_{Zn} = 1,38 \text{ \AA}$) a carga obtida corresponde a um recobrimento de apenas 50% de Zn_{ads} sobre a superfície da Pt e a reação ocorre com transferência de 2 elétrons.

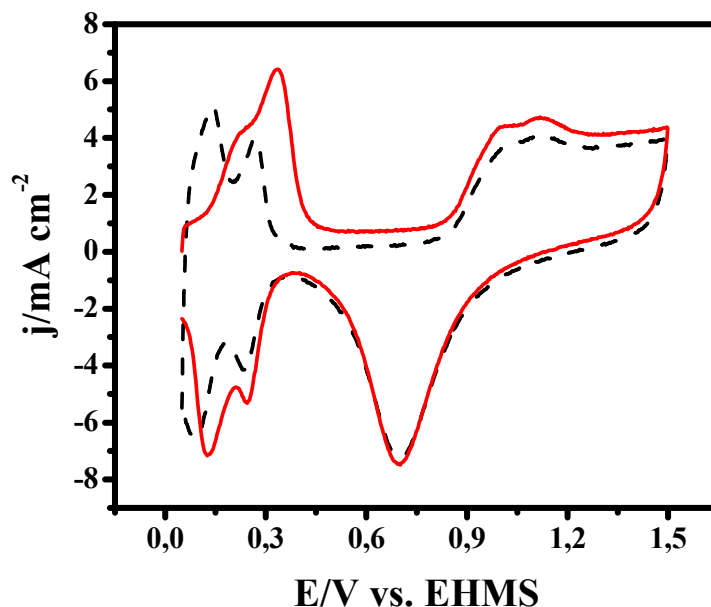


FIGURA 3.7 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, (—) e primeiro ciclo após adição de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $ZnSO_4$, com $v = 4 \text{ V s}^{-1}$.

Esse comportamento, segundo MASCARO et al.⁷⁶, pode estar associado à adsorção do íon bissulfato, sobre o ad-átomo de Zn, que bloqueia o sítio ativo vizinho da Pt, com uma ligação entre o H do bissulfato e a superfície, impedindo a sua ocupação por outro átomo de Zn.

3.1.1.4 - Deposição em regime de subtensão alternada de Zn e Se sobre Pt

Nesta etapa do trabalho o comportamento eletroquímico referente à deposição alternada dos elementos foi avaliado em diferentes condições, as quais serão descritas a seguir.

a) Deposição de Zn sobre Se_{ads}.

Nessa condição os experimentos voltamétricos foram realizados da seguinte forma: na primeira etapa foi obtida uma resposta voltamétrica da Pt no eletrólito base sem a presença de Se. Após esse procedimento adicionou-se uma solução de SeO₂ ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Se em solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O ET foi então polarizado durante um tempo de 300 s (t_{dep}) em 0,6 V (E_{dep}) com a finalidade de se obter um máximo de recobrimento de Se adsorvido (Se_{ads}) sobre a Pt. Finalizado esse tempo de deposição, foi realizada uma varredura cíclica de potenciais iniciando em 0,05 V com potencial de inversão em 1,55 V a 4 V s^{-1} .

Para a segunda etapa, (deposição do Zn sobre Se_{ads}/Pt), repetiu-se o mesmo procedimento descrito acima para a deposição do Se. Após a deposição de Se o ET modificado (Se_{ads}/Pt) foi retirado da solução, lavado com água purificada e imerso em uma solução contendo apenas Zn na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Polarizou-se então o ET por 300 s em 0,05 V para garantir um recobrimento máximo com Zn_{ads}. Finalizado esse tempo de deposição foi realizada uma varredura cíclica nas mesmas condições descritas acima para o Se. Na Figura 3.8 estão apresentados os resultados obtidos pelo procedimento descrito.

Pode ser observado nesta figura que a DRS do Se (curva azul) apresenta o mesmo perfil voltamétrico da resposta obtida anteriormente (Figura 3.2). Já a DRS do Zn sobre Se_{ads} (curva vermelha), durante a varredura de potenciais apresentou um comportamento bastante distinto daquele observado anteriormente para a deposição do Zn sobre Pt (Figura 3.7). Na região de adsorção/dessorção de hidrogênio não foi observado nenhum pico referente à deposição do Zn, o que poderia indicar que não houve a deposição de Zn neste caso.

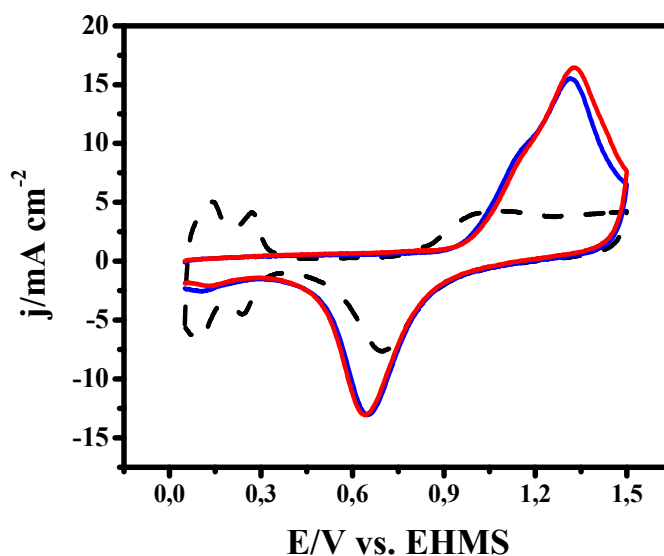


FIGURA 3.8 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) primeiro ciclo após adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) primeiro ciclo em uma solução de ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 4 \text{ V s}^{-1}$.

b) DRS de Se sobre Zn_{ads} .

Nessa condição os experimentos voltamétricos foram realizados da seguinte forma: adicionou-se uma solução de ZnSO_4 ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Zn em solução de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O ET foi então polarizado durante um tempo de 300 s (t_{dep}) em 0,05 V (E_{dep}) com a finalidade de se obter um máximo de recobrimento de Zn adsorvido (Zn_{ads}) sobre a Pt. Em seguida o eletrodo foi retirado da solução, lavado e mergulhado em uma célula contendo uma solução contendo apenas Se na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Polarizou-se então o ET por 300 s em 0,6 V para garantir um recobrimento máximo com Se_{ads} . Finalizado esse tempo de deposição foi realizada uma varredura cíclica nas mesmas condições descritas acima. Na Figura 3.9 estão apresentados os resultados obtidos pelo procedimento descrito.

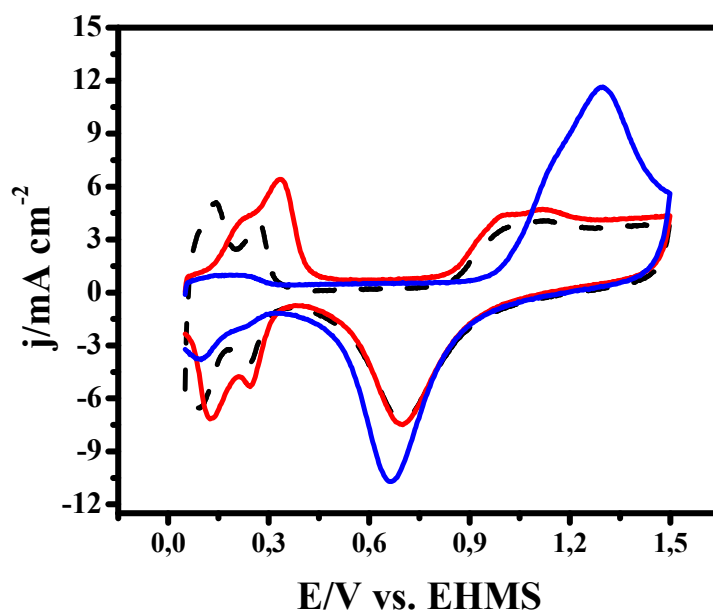


FIGURA 3.9 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) primeiro ciclo voltamétrico em solução de ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e (—) primeiro ciclo voltamétrico em uma solução de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ após deposição prévia de Zn; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$.

A resposta voltamétrica da deposição de Zn obtida em regime de subtensão (curva vermelha) é a mesma apresentada na Figura 3.7. Para a DRS do Se sobre Zn previamente depositado (curva azul), durante a varredura de anódica de potenciais observou-se um comportamento muito semelhante daquele apresentado para Se sobre Pt (Figura 3.2 e 3.8). Entretanto, há uma diferença na região associada às reações de adsorção/dessorção de hidrogênio (comparação com a Figura 3.8) e uma pequena densidade de carga residual de $39,27 \mu\text{C cm}^{-2}$ foi observada. Esta carga que pode estar associada a dois processos: *i*) dessorção de hidrogênio ou *ii*) dissolução do Zn_{ads} que ocorre nesta mesma região. Outro fato importante que deve ser analisado é que, após a deposição do Se, não foi observado o pico no potencial de $0,34 \text{ V}$, anteriormente atribuído à dissolução do Zn_{ads} (Figura 3.7).

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

Uma vez que esse procedimento não permitiu a obtenção de uma resposta satisfatória da presença do Zn no depósito, o próximo passo foi analisar o comportamento eletroquímico do sistema Pt/Zn/Se/Zn, ou seja, adicionar mais uma camada de Zn. Para esse sistema, Zn e Se foram depositados alternadamente e após cada depósito o eletrodo era retirado da solução e lavado com água purificada. Finalizada a última etapa de deposição foi realizada uma varredura cíclica na mesma região de potenciais utilizada até o momento. As condições para cada etapa de deposição são apresentadas na Tabela 3.1. A Figura 3.10 apresenta os dados obtidos após este procedimento.

TABELA 3.1 – Parâmetros experimentais utilizados em cada etapa de deposição do sistema Pt/Zn/Se/Zn.

Etapas	metal depositado	solução	Tempo deposição/s	Potencial deposição/V
1	Zn	ZnSO ₄ 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	300	0,05
2	Se	SeO ₂ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	300	0,6
3	Zn	ZnSO ₄ 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	600	0,05

Nesta figura pode ser observado que a resposta voltamétrica obtida para o sistema Pt/Zn/Se/Zn (curva azul) muda significativamente quando comparada com Se e Zn sozinhos (Figuras 3.2 e 3.7). O processo de dissolução do Se ocorre na mesma região de potenciais observada para o Se sozinho (Figura 3.2), entretanto após essa nova deposição de Zn foi possível observar uma diminuição da carga de dissolução associada ao Se (curva azul). Também é possível observar durante a varredura anódica um pico em 0,34 V que foi associado à dissolução de Zn. Outro aspecto importante, é que o pico relacionado à dessorção de hidrogênio não aparece porque a adsorção de hidrogênio foi inibida devido a presença de Se. Além disso, o comportamento

apresentado indica que para a deposição alternada, a presença de Zn inibe a quantidade de Se depositado.

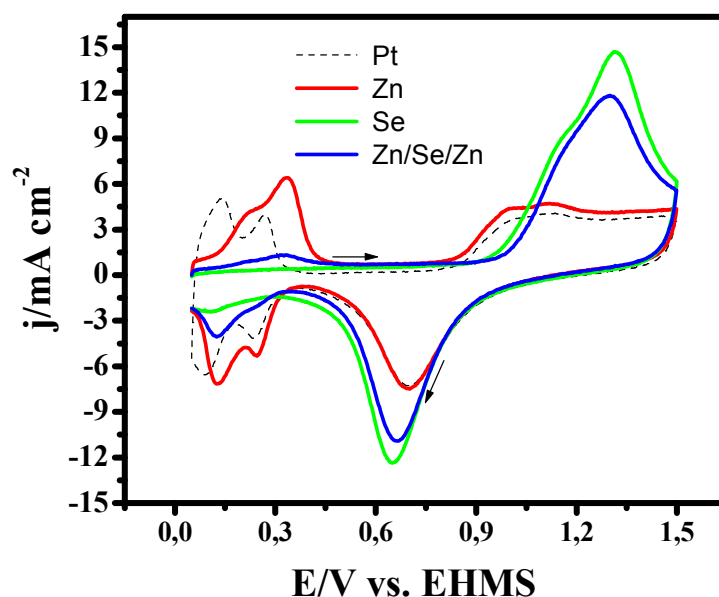


FIGURA 3.10 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) após adição de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 ($E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s), (—) em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 ($E_{\text{dep}} = 0,6\text{V}$ por 300 s) e (—) em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ZnSO_4 ($E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$ por 600s), após etapa 1 e 2; $v = 4\text{V s}^{-1}$.

3.1.1.5 - Deposição de Se sobre Pt em diferentes potenciais de deposição

Como pode ser observado, nos resultados discutidos acima, a condição de deposição influencia de maneira significativa no comportamento voltamétrico. Em vista disso, com o objetivo de compreender melhor o processo que ocorre na DRS dos dois elementos, foi realizado um estudo utilizando os potenciais de deposição usados na deposição individual dos elementos e na deposição alternada dos mesmos. Dentro deste contexto pretende-se avaliar se é possível utilizar um único potencial na deposição alternada dos elementos. Na Figura 3.11 estão representados os voltamogramas cíclicos após a deposição do Zn sobre Pt, nos diferentes potenciais de deposição.

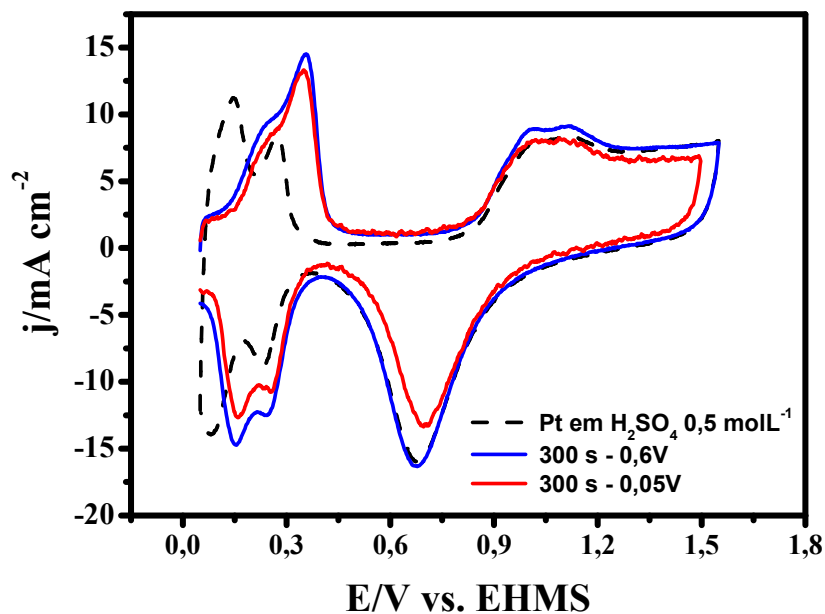


FIGURA 3.11 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ (—) após adição de ZnSO_4 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ com $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ por 300 s, (—) na mesma solução com $E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$.

Analisando a Figura 3.11 não foi observada uma diferença significativa no comportamento voltamétrico do Zn com a mudança do potencial de deposição. Isso indica que o potencial utilizado na deposição da DRS do Se (0,6 V) pode ser usado para a deposição do Zn.

Para a deposição do Se, foi observado um aumento da corrente do pico de dissolução do Se associado aos depósitos obtidos no potencial de 0,05 V. Entretanto, observa-se para os dois potenciais (0,05 V e 0,6 V) uma total inibição, tanto da adsorção, quanto da dessorção de hidrogênio. Esses resultados podem ser observados na Figura 3.12 a seguir.

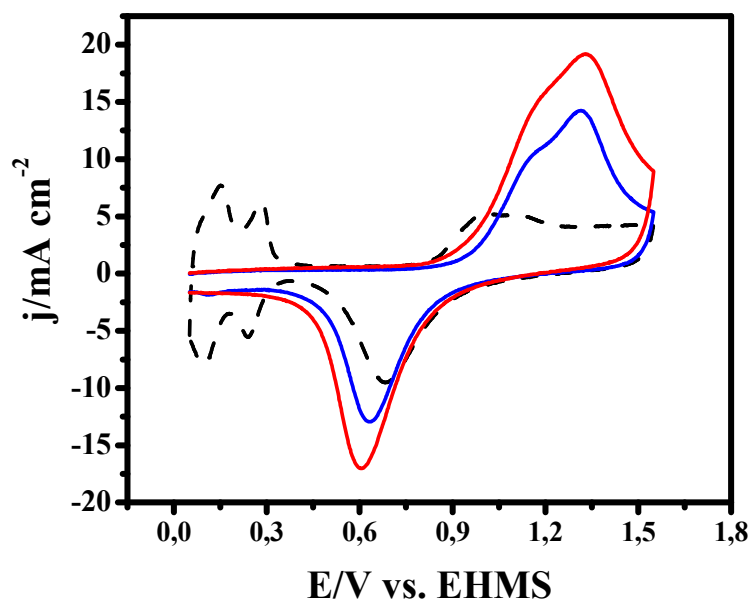


FIGURA 3.12 - (---) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (—) primeiro ciclo após adição de SeO_2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ por 300 s, (—) primeiro ciclo na mesma solução com $E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$ por 300 s; $v = 4 \text{ V s}^{-1}$

3.2 - DEPOSIÇÃO DE Se, Zn E Zn/Se EM H_2SO_4 E HClO_4

3.2.1 - Caracterização eletroquímica por varredura anódica

Como observado, a condição de deposição tem uma forte influência no comportamento voltamétrico. Assim, com o objetivo de compreender melhor os processos que ocorrem na DRS dos dois elementos (Se e Zn), o comportamento eletroquímico do Se na ausência e na presença de Zn foi avaliado em diferentes condições de deposição daquelas apresentadas na seção 3.1. Analisando todos os resultados, os parâmetros de deposição como, potenciais, velocidade de varredura, concentração das soluções, etc, foram repensados e modificados de forma a obter maiores informações.

A primeira modificação realizada foi com relação a velocidade de varredura. Em uma menor velocidade o tempo de varredura em cada potencial é

menor e dessa forma, dependendo da cinética do processo é possível obter uma melhor definição dos processos eletroquímicos que ocorrem. Então, nesta parte do trabalho a velocidade de varredura utilizada em todos os experimentos foi de 100 mV s^{-1} . Além disso, o potencial inicial utilizado nas varreduras anódicas (0,05 V) foi deslocado em 20 mV para uma região de potenciais mais negativos (0,03 V). O objetivo principal dessa modificação é obter uma melhor definição da região associada com as reações de adsorção/dessorção, uma vez que, o valor das densidades de carga calculadas nesta região, é de fundamental importância para descrever o processo estudado.

3.2.1.1 - Deposição de Se sobre Pt na presença e na ausência de Zn em meio de H_2SO_4

Para iniciar o estudo da DRS do Se sobre Pt, o primeiro experimento realizado foi também o da determinação da área eletroativa do ET utilizando a mesma metodologia descrita na seção 3.1.1.1.

Nesse estudo ET foi polarizado em 0,03 V, durante 300 s, para que ocorresse a deposição das espécies e em seguida foi realizada uma varredura anódica de 0,03 V até 1,55 V para que ocorresse a dissolução do filme formado. Os voltamogramas de dissolução obtidos são apresentados na Figura 3.13.

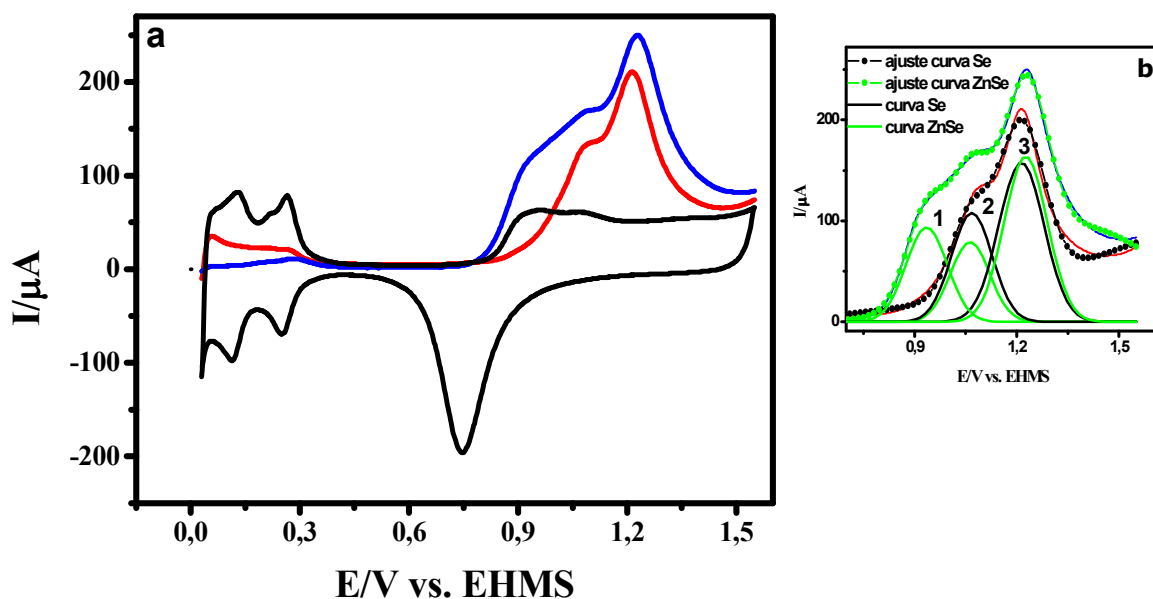


FIGURA 3.13 - (a) (—) Resposta da Pt em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (—) resposta do processo de dissolução do Se e (—) resposta do processo de dissolução do Se na presença de Zn, após 300 s de deposição, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) curvas de deconvolução do processo de dissolução do Se na ausência e na presença de zinco.

Para a deposição do Se na ausência de Zn (curva vermelha) pode ser observado que a dissolução do Se ocorre na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO e que a reação de adsorção/dessorção de hidrogênio é parcialmente inibida, apresentando uma densidade de carga residual. Para os estudos realizados na presença de Zn (curva azul) pode ser observado que um novo ombro aparece na curva de dissolução em uma região de potenciais mais negativos (cerca de $0,9 \text{ V}$). Essa diferença evidencia que o processo de deposição do Se na presença de Zn é diferente daquele do Se sozinho. Duas hipóteses podem ser consideradas: *i*) este novo ombro refere-se à dissolução de uma espécie formada no processo de deposição com a participação dos dois metais (Se e Zn) ou, *ii*) este ombro corresponde a dissolução Se maciço depositado, pois o potencial é característico deste processo. Por esta última hipótese deve-se considerar que a deposição do Se maciço foi facilitada na

presença de Zn, pois para o mesmo tempo de deposição este processo não é detectado quando se tem apenas Se em solução. Outra modificação observada nas curvas voltamétricas da Figura 3.13 é que não há carga residual associada à reação de adsorção/dessorção de hidrogênio, indicando que não há sítios de Pt disponíveis na presença de Zn e Se.

Para compreender melhor todas essas observações foram feitas deconvoluções das curvas de dissolução obtidas na ausência e na presença de Zn, Figura 3.13b. Após a deconvolução, a curva do Se sozinho apresentou duas gaussianas (em preto) e na presença de Zn foram observadas três gaussianas (em verde). O valor obtido da densidade de carga das gaussianas, referente ao processo de dissolução do Se sozinho (2 e 3 em preto) foi de $488,6 \mu\text{C cm}^{-2}$. Com base na literatura^{56,77}, que considera que a espécie depositada durante a deposição é Se^0 ocupando 2 sítios de Pt por ad-átomo, a densidade de carga obtida neste estudo pode ser atribuída ao recobrimento referente a uma monocamada completa de Se_{ads} sobre Pt após o tempo de 300 s de deposição. Ainda pode-se determinar a carga residual de dessorção de hidrogênio que foi de $68,7 \mu\text{C cm}^{-2}$, a qual indica que mesmo com a deposição de Se, há sítios disponíveis na Pt para que ocorra uma pequena adsorção de hidrogênio. Isto ocorre porque cada átomo de Se ocupa 2 sítios de Pt e como seu diâmetro é menor do que os de 2 átomos de Pt sobra área da Pt sem recobrir, possibilitando a adsorção da pequena molécula de hidrogênio.

Para o processo de dissolução do Se na presença de Zn o valor obtido foi de $732,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ (1, 2 e 3 em preto). A gaussiana representada com o numero 1 está em uma região de potenciais mais negativos e não aparece para a dissolução do Se sozinho. O valor obtido de densidade de carga para essa região foi de $184,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ e pode estar associado a contribuição do Zn no processo de deposição de Se maciço.

Avaliando os resultados obtidos para a deposição conjunta dos metais, podemos sugerir três tipos de processos: **1)** ocupação completa sítio a sítio da superfície da Pt com contribuição de cerca de 50% de cada elemento, o que justificaria a ausência de sítios disponíveis na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, **2)** DRS do Zn sobre Se ou vice e versa ou **3)** a presença de Zn favorece a deposição de Se maciço.

3.2.1.2 - Deposição em regime de subtensão de Se sobre Pt na ausência de Zn em meio de HClO₄

Nesse estudo a DRS de Se sobre Pt foi avaliada em meio de HClO₄ 0,5 mol L⁻¹, com o intuito de verificar se a mudança do ânion do eletrólito tem algum efeito sobre o processo com relação aos seguintes parâmetros: **i)** número de sítios de Pt ocupados pelos ad-átomos de Se_{ads} e **ii)** tempo de deposição necessário para o recobrimento máximo do Se sobre a superfície da Pt (formação de uma monocamada completa).

Nessa condição, os experimentos eletroquímicos foram realizados da seguinte forma, na primeira etapa foi obtida uma resposta voltamétrica da Pt no eletrólito base (HClO₄) sem a presença de Se. Após esse procedimento adicionou-se uma solução de SeO₂ ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Se em solução de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. O ET foi então polarizado em 0,6 V durante diferentes tempos de deposição para que ocorresse a deposição da espécie. Neste potencial, a deposição do Se ocorre em regime de subtensão. Finalizado esse tempo, foi realizada uma varredura anódica de 0,03 V até 1,55 V para que ocorresse a dissolução do filme formado. As curvas de dissolução de Se obtidas em diferentes tempos de deposição são apresentadas na Figuras 3.14

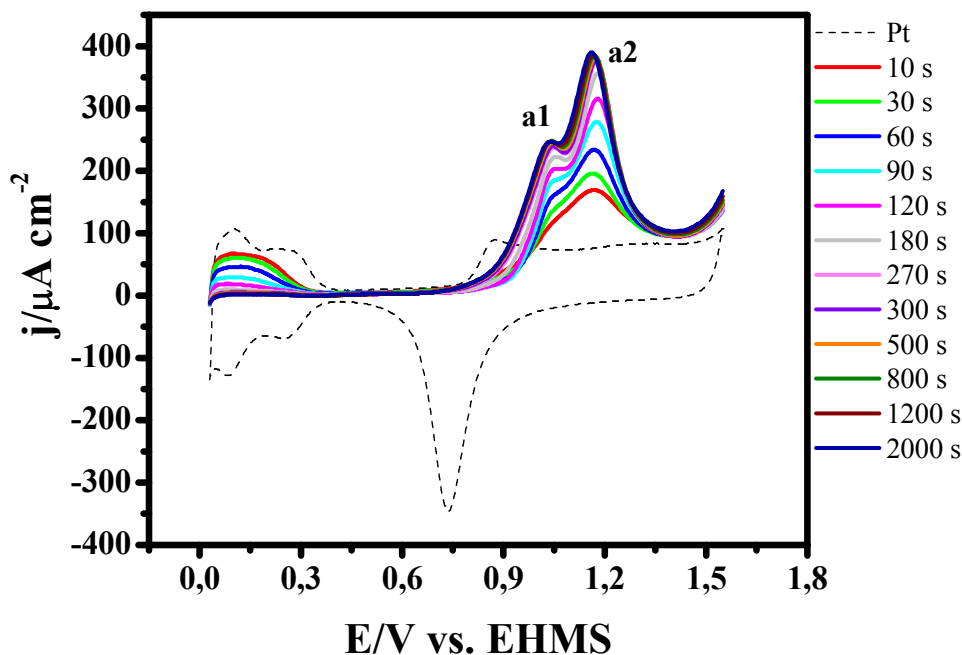


FIGURA 3.14 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se após diferentes tempos de deposição. Solução de SeO_2 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Pode ser observado nos voltamogramas que o Se apresenta dois picos de dissolução (**a1** e **a2**) na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO. Esses picos são atribuídos a Se adsorvido com diferentes interações com o substrato, ou seja, tem-se Se fortemente adsorvido que dissolve em potenciais mais positivos (pico a2) e o Se fracamente adsorvido (pico a1). A carga associada com o processo de dissolução do Se aumenta com o aumento do tempo de deposição até o tempo de 300 s e depois se estabiliza. Concomitantemente, a carga de dessorção de H diminui como pode ser observado na região de potenciais compreendida entre 0,03 e 0,4V. Esse comportamento indica que uma maior quantidade de Se_{ads} está sendo formada na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, bloqueia os sítios da Pt inibindo a reação adsorção de hidrogênio. Na Tabela 3.2 estão apresentados as densidades de carga de dessorção de hidrogênio e dissolução de Se, obtidas a partir das curvas de dissolução da Figura 3.14. O fato da densidade de carga de dissolução

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

de Se não variar significativamente entre 300 e 500 s indica que o tempo de deposição de 300 s já é suficiente para obter a formação da quantidade máxima de Se sobre a superfície da Pt.

TABELA 3.2 – Densidades de carga de desorção de H e dissolução de Se na ausência de Zn, obtidas para o potencial de deposição de 0,6 V, em função do tempo de deposição.

Tempo de deposição/s	Q Se _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$	Q H _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$
30	306,4	114,7
60	333,4	83,9
90	463,1	55,3
180	610,3	21,4
300	687,2	10,6
500	685,9	8,7
800	705,1	5,7
1200	704,4	4,8
2000	708,5	2,6

A densidade de carga obtida para a formação de uma monocamada completa de Se foi de aproximadamente $700 \mu\text{C cm}^{-2}$. Este valor de densidade de carga é maior (cerca de $200 \mu\text{C cm}^{-2}$) do que aquele calculado para o processo de dissolução do Se em meio de ácido sulfúrico. Dessa forma, se considerarmos que a espécie formada durante a eletrodeposição é Se⁰ com transferência de $4e^-$, o número de sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se deve ser menor do que aquele encontrado na literatura que é de 2 sítios de Pt por ad-átomo de Se^{56,77}.

Pensando nas observações feitas acima, o próximo passo foi avaliar a relação entre as densidades de carga de desorção de H e dissolução de Se em

função do tempo (Figuras 3.15 e 3.16), bem como uma relação entre essas densidades (Figura 3.17).

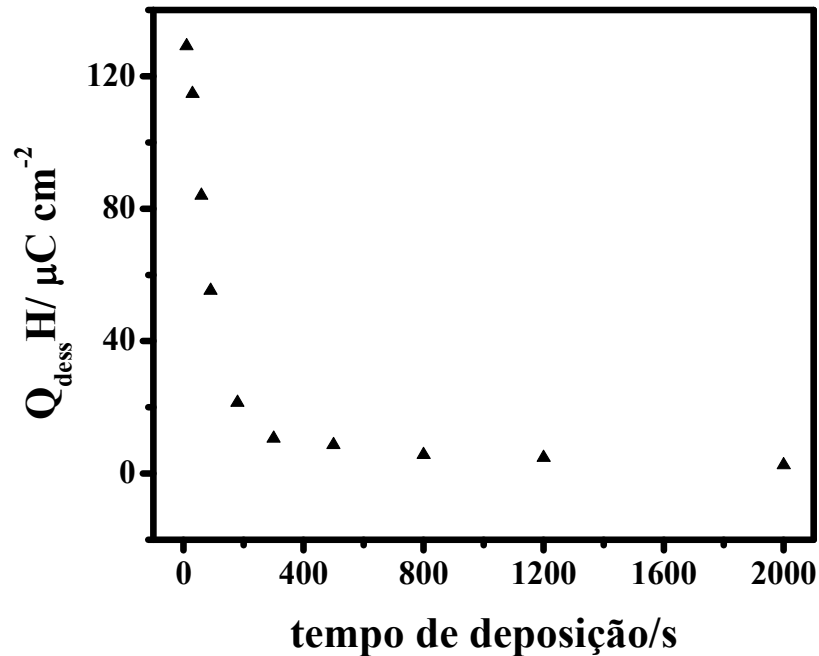


FIGURA 3.15 - Variação da densidade de carga de desorção de hidrogênio sobre Pt em função do tempo.

Na Figura 3.15, pode ser observado uma diminuição da densidade de carga de desorção de hidrogênio com o tempo de deposição. Esse efeito, como já mencionado anteriormente, se refere ao aumento da quantidade de Se_{ads} na superfície do eletrodo de Pt com o tempo de deposição.

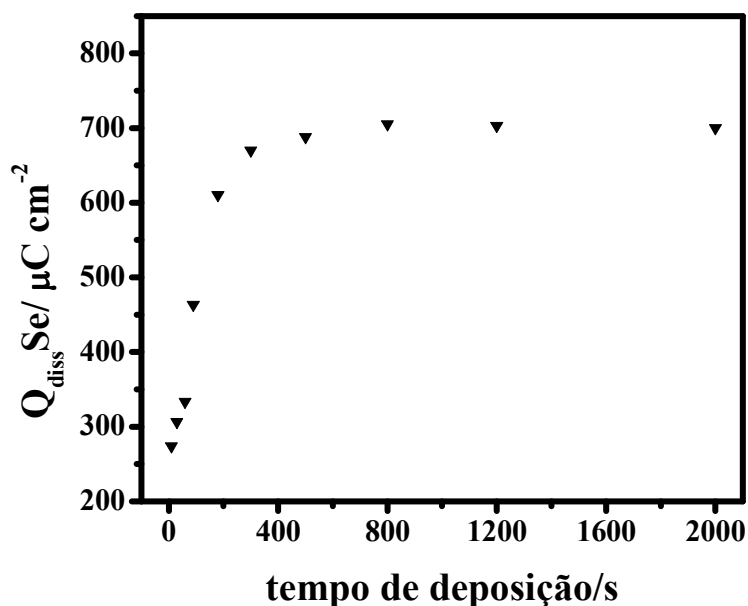


FIGURA 3.16 - Variação da densidade de carga de dissolução do Se depositado sobre Pt em função do tempo.

Na Figura 3.16, pode ser observado o aumento da densidade de carga de dissolução de Se com o tempo de deposição. Esse comportamento é responsável por uma maior ocupação dos sítios ativos da Pt por ad-átomos de Se_{ads} em função do tempo de deposição. Neste caso têm-se dois comportamentos distintos. Até o tempo de 300 s há um aumento acentuado da carga de dessorção de Se, a qual é acompanhada pela igual queda na carga de dessorção de hidrogênio. Para tempos maiores a carga é praticamente constante, indicando que todos os sítios disponíveis para a DRS de Se já foram ocupados e o processo não mais ocorre.

A Figura 3.17 apresenta a relação entre as densidades de carga de dessorção de hidrogênio adsorvido e de dissolução de Se na região de variação mais significativa das mesmas. A partir dessa relação é possível encontrar o número de sítios da Pt ocupados por cada ad-átomo de Se.

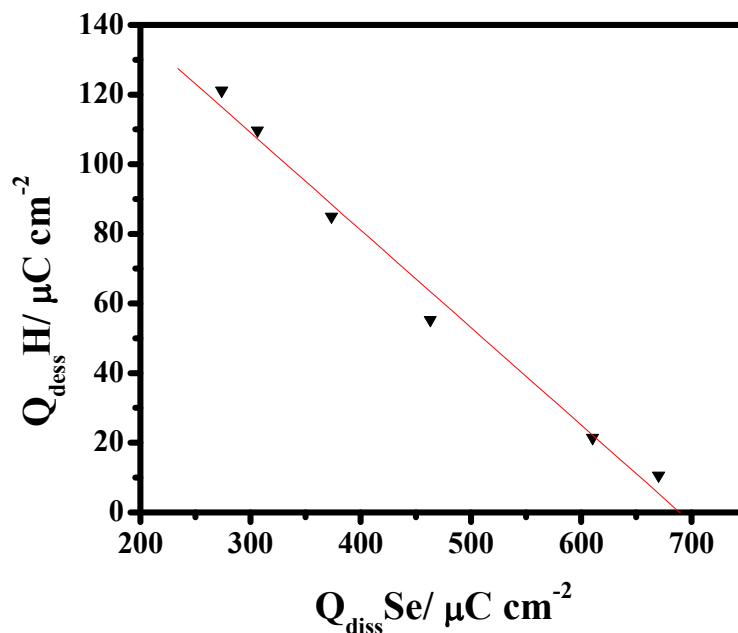


FIGURA 3.17 - Relação entre as densidades de cargas de dessorção de H_{ads} em função de Se_{ads} sobre Pt.

O valor obtido do coeficiente angular da reta foi de 0,28 podendo-se, a partir da relação abaixo, determinar o número de sítios de Pt ocupados por ad-átomo de Se (N).

$$\text{coef. angular} = N \left(\frac{n_{H_{ads}}}{n_{Se_{ads}}} \right) \quad [3.2]$$

onde $n_{H_{ads}}$ o número de elétrons transferidos entre o H e a Pt (1 elétron) e $n_{Se_{ads}}$ o número de elétrons transferidos entre o Se e a Pt (4 elétrons).

Substituindo então os valores na equação obtém-se $N = 1,12$, ou seja, um átomo de Se ocupa aproximadamente 1,1 sítio de Pt no processo de adsorção. Então a densidade de carga obtida no tempo de 300 s pode ser atribuída à formação de uma monocamada completa de Se_{ads} , sendo que aproximadamente cada sítio de Pt é recoberto por um ad-átomo de Se. Além

disso, pode-se observar que a DRS do Se inibiu quase que totalmente a reação de desorção de hidrogênio.

A deposição do Se em função do tempo também foi avaliada no potencial de deposição de 0,03 V, ou seja, em uma condição de potencial mais negativo que o potencial de Nernst (deposição em sobrepotenciais), onde pode ocorrer a DRS e a deposição maciça do Se. O procedimento experimental utilizado neste estudo seguiu as mesmas condições utilizadas para a deposição do Se em 0,6 V. As curvas de dissolução de Se obtidas para o potencial de deposição de 0,03 V são apresentadas na Figura 3.18.

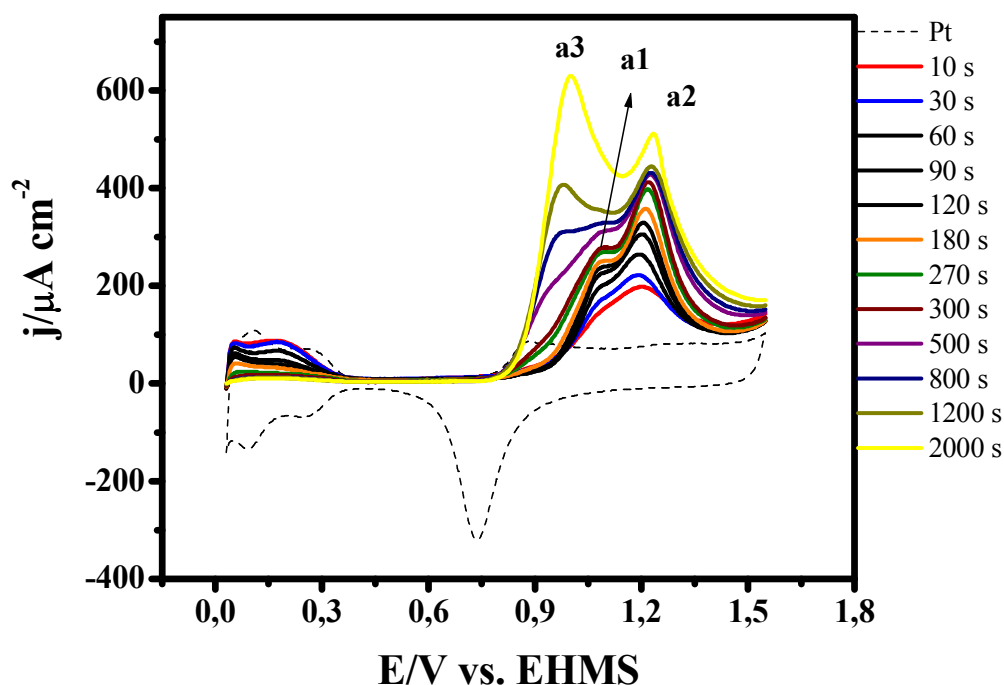


FIGURA 3.18 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se depositado em diferentes tempos de deposição. Solução de SeO_2 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 3.18 observam-se os picos de dissolução do Se, sendo que as curvas apresentaram até o tempo de deposição de 180 s, um comportamento muito semelhante daquele verificado para o potencial de 0,6 V (picos a1 e a2). No entanto, após o tempo de 180 s, as curvas de dissolução

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

apresentaram um terceiro pico em uma região de potenciais mais negativos (a3). Pode-se concluir quando se compara a Figura 3.14 com a Figura 3.18, que até o tempo de 180 s tem-se apenas a deposição de Se formado por DRS e para tempos maiores já se observa o início da deposição maciça do Se, referente ao pico a3. Esse resultado evidencia a influência do ânion do eletrólito no processo de deposição, já que em meio de ácido sulfúrico, mesmo com um maior tempo de deposição (300 s – Figura 3.13) não se observa a presença do pico a3.

Para melhor visualização desses resultados as densidades de carga de desorção de hidrogênio e dissolução de Se, obtidas nos potenciais de deposição de 0,6 V e 0,03 V, são apresentadas na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Densidades de carga de desorção de H e dissolução de Se na ausência de Zn em função do tempo de deposição.

Tempo de deposição/s	Q Se _{ads} / μCcm^{-2}	Q Se _{ads} / μCcm^{-2}	Q H _{ads} / μCcm^{-2}	Q H _{ads} / μCcm^{-2}
	0,6 V	0,03 V	0,6 V	0,03 V
30	306,4	355,9	114,7	172,8
60	333,4	434,8	83,9	131,8
90	463,1	548,1	55,3	96,9
180	610,3	650,3	21,4	69,5
300	687,2	837,9	10,6	30,9
500	685,9	1146,4	8,7	30,8
800	705,1	1318,5	5,7	24,5
1200	704,4	1515,6	4,8	22,8
2000	708,5	1900,0	2,6	21,3

Como pode ser observado na Tabela 3.3, entre 300 s e 2000s para o potencial de deposição de 0,6 V, a densidade de carga de dissolução de Se é praticamente constante, enquanto que para o potencial de 0,03 V sofre um

aumento de 40%. Esta carga maior refere-se ao pico a3 correspondente a dissolução do Se maciço.

Outra análise que pode ser feita com os dados da Tabela 3.3 é referente à carga de dessorção de H. Pode-se observar que a carga residual de H é aproximadamente oito vezes maior para o potencial de deposição de 0,03 V, indicando que neste caso uma quantidade maior de sítios de Pt ficou disponível com a deposição de Se. Pode-se imaginar dois modos de ocupação dos sítios de Pt por Se_{ads} quando se varia o potencial de deposição. No caso de deposição a 0,6 V, ou seja, a subpotencial, cada átomo de Se adsorvido ocupa um sítio de Pt, o que inibe quase que totalmente a adsorção de H.

Para a deposição em 0,03 V tem-se inicialmente a formação de uma monocamada de Se_{ads} (até 180s) seguida da deposição tridimensional ou maciça. A quantidade de Se adsorvido na DRS (650 mC cm^{-2}) é menor do que no potencial de 0,6 V (700 mC cm^{-2}) e ao mesmo tempo a quantidade de dessorção de H aumenta e, portanto, cada átomo de Se deve ocupar mais de um sítio de Pt e sobra espaço para o H se adsorver. Pode-se aqui também avaliar o número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo de Se e o valor de N encontrado foi de 1,38, indicando que cada átomo de Se ocupará 1,4 sítios na Pt. Considerando que o raio atômico do Se é menor do que da Pt, há como o H se adsorver na superfície de Pt, mesmo esta sendo ocupada por Se.

Uma análise também pode ser feita para tempos maiores onde se tem a deposição maciça. Neste caso o H ainda continua a se adsorver mesmo para uma carga de deposição muito alta, ou seja, correspondente a 3 monocamadas, indicando que na nucleação tridimensional também não houve recobrimento completo da superfície de Pt.

3.2.1.3 - Deposição de Se sobre Pt na presença de Zn em meio de HClO₄ para diferentes potenciais de deposição (0,6 V e 0,03 V)

Para este estudo os experimentos eletroquímicos foram realizados da seguinte forma, na primeira etapa foi obtida uma resposta voltamétrica da Pt no eletrólito base (HClO₄) sem a presença de Se e Zn. Após esse procedimento, trocou-se a solução do eletrólito base por uma solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Se e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn preparada em meio de HClO₄ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O ET foi então polarizado durante diferentes tempos de deposição para que ocorresse a deposição das espécies. Finalizado esse tempo foi realizada uma varredura anódica de 0,03V até 1,55 V para que ocorresse a dissolução do filme formado. As curvas de dissolução do composto formado, obtidas para o potencial de deposição de 0,6 V são apresentadas na Figura 3.19.

Para a DRS do Se na presença de Zn pode ser observado que a curva de dissolução para os diferentes tempos de deposição apresenta características semelhantes daquelas observadas na Figura 3.14. O processo de dissolução do Se ocorre na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO e a corrente de pico associada a este processo, também aumenta, com o aumento do tempo de deposição. No entanto, observa-se a presença de um pico em 0,23 V (região ampliada do gráfico), na região de desorção de H, para os tempos de deposição de 10 e 30 s, pico este que não é observado quando Se é depositado sozinho. Este pico pode ser referente ao processo de dissolução do Zn fracamente adsorvido, pois segundo a literatura este processo pode ocorrer nesta região de potenciais^{40,44}.

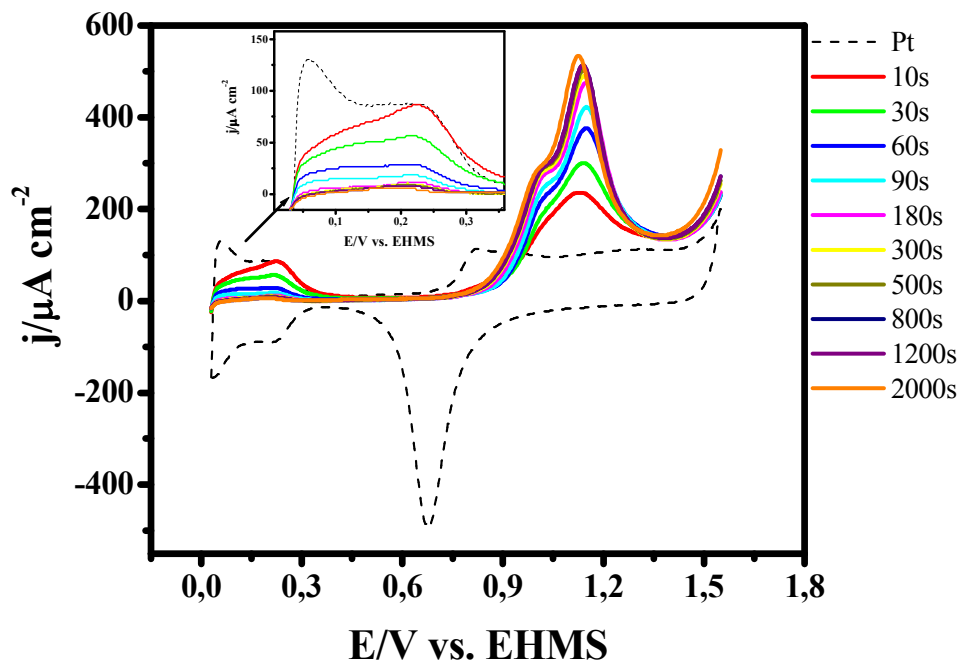


FIGURA 3.19 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de Zn ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes tempos de deposição. $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Na Tabela 3.4 estão apresentadas as densidades de carga de dissolução de Se em função do tempo de deposição na ausência e na presença de Zn para o potencial de deposição de $0,6 \text{ V}$. Pode ser verificado nessa tabela que as densidades de carga obtidas para o Se na presença de Zn são sempre maiores do que para o Se depositado sozinho. Para maiores tempos de deposição (800 e 2000 s) observa-se um aumento de aproximadamente $300 \mu\text{C cm}^{-2}$, em relação aos dados obtidos na ausência de Zn. Com base nesses resultados, fica evidente que a presença de Zn favorece o processo de DRS do Se.

O mesmo estudo descrito anteriormente foi repetido para o potencial de deposição de $0,03 \text{ V}$. Na Figura 3.20 estão representados os resultados obtidos para esse potencial.

TABELA 3.4 – Densidades de carga de dessorção de Se na presença e ausência de Zn depositado em 0,6 V em função do tempo de deposição.

Tempo de deposição/s	Q Se _{ads} / μCcm^{-2} na ausência de Zn	Q Se _{ads} / μCcm^{-2} na presença de Zn
	0,6 V	0,6 V
300	687,9	876,4
500	685,9	976,8
800	701,4	1006,4
2000	708,5	1025,0

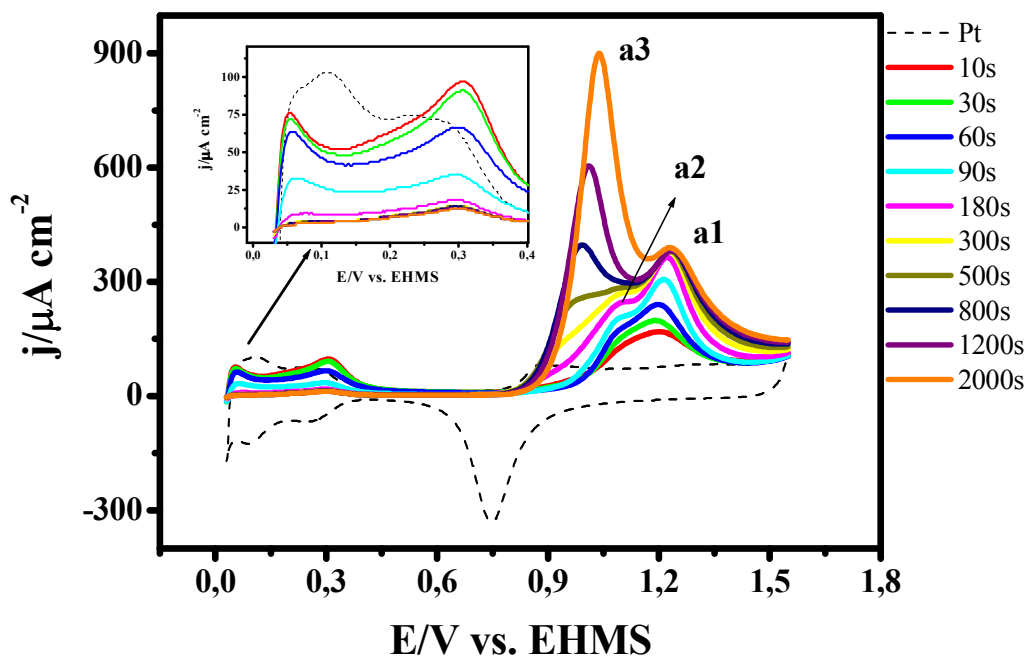


FIGURA 3.20 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de Zn ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes tempos de deposição. $E_{\text{dep}} = 0,03\text{V}$; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Como também observado para o potencial de deposição de 0,6 V (Figura 3.19), as curvas de dissolução ocorrem na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO e a corrente de pico associada com a dissolução do Se na presença de Zn, aumenta com o aumento do tempo de deposição. O pico de dissolução do Se maciço (**a3**) aparece a partir de 180 s e nesse caso não se estabiliza e o pico a1 associado com a DRS (1,24 V) se estabiliza.

De acordo com a discussão realizada acima, com relação aos resultados observados na Figura 3.20, o pico anódico verificado na região de potenciais mais negativo (0,99 V) pode estar associado à dissolução da espécie ZnSe e Se maciço e o pico mais anódico (em 1,24 V) a oxidação do Se DRS. Dentro deste contexto e com o objetivo de evitar interpretações errôneas dos resultados experimentais obtidos, a influência da presença de Zn sobre o processo de deposição do Se foi melhor avaliada. Os resultados obtidos nesse estudo são descritos a seguir.

3.2.1.4 – Estudo da influência da concentração de Zn na deposição de Se sobre Pt em meio de HClO₄

Neste estudo o ET foi polarizado em 0,03 V durante 60 s para que ocorresse a deposição da espécie (etapa de eletrodeposição). Finalizado esse tempo, foi realizada uma varredura anódica de 0,03V até 1,55 V para que ocorresse a dissolução da espécie formada (etapa de dissolução).

Para segunda etapa, adicionou-se uma solução de ZnSO₄ ao eletrólito base (contendo Se), obtendo-se uma concentração final de Zn em solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Novamente o ET foi polarizado em 60 s, e após esse tempo, repetia-se a etapa de dissolução do filme. Após esse procedimento, foram realizadas adições sucessivas da solução de Zn e para cada nova adição aumentou-se a concentração de Zn e o ET era polarizado novamente em 60 s. Esse estudo também foi avaliado para os tempos de deposição de 300 s e 2000 s.

As curvas de dissolução do composto formado, obtidas nesse estudo para os diferentes tempos de deposição são apresentadas na seqüência de Figuras a seguir.

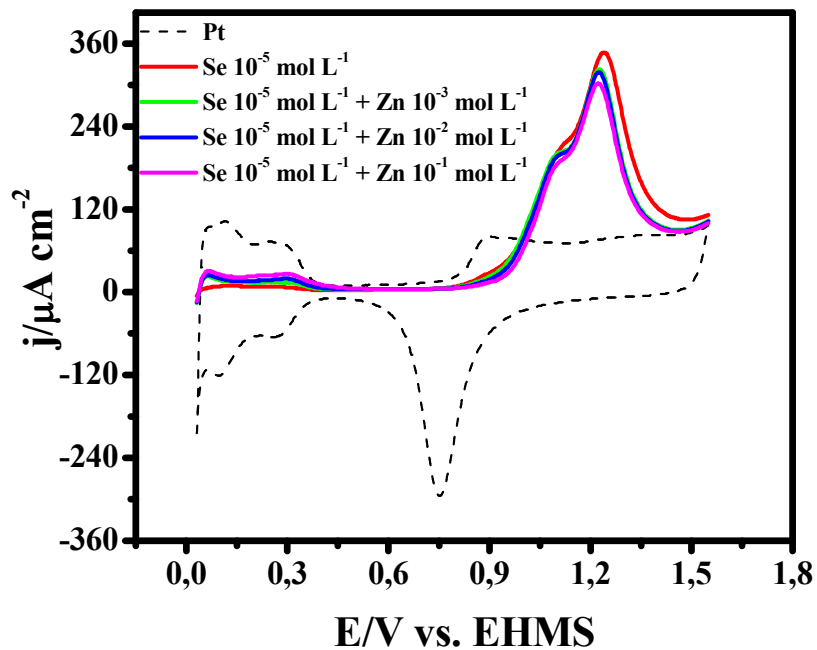


FIGURA 3.21 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$. $E_{\text{dep}} = 0,03\text{V}$; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$

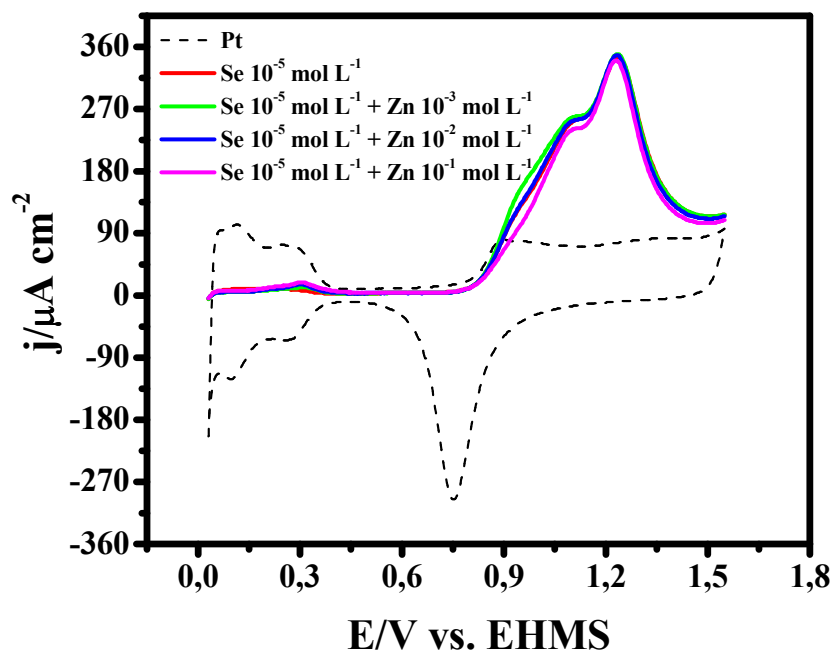


FIGURA 3.22 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Pode-se observar que para o tempo de 60 s não há uma influência significativa da concentração ou da presença de Zn na curva de dissolução. Para o tempo de 300 s observa-se uma pequena variação no ombro que aparece em $0,98 \text{ V}$ e que corresponde a dissolução de Se fracamente ligado ou a de uma espécie ZnSe. Este ombro fica mais pronunciado para a menor concentração de Zn. Nas curvas a 2000 s já se tem uma variação mais clara do processo de dissolução a potenciais mais negativos, isto porque neste tempo já se observa a dissolução de Se maciço e a resposta irá depender do processo de nucleação tridimensional do Se.

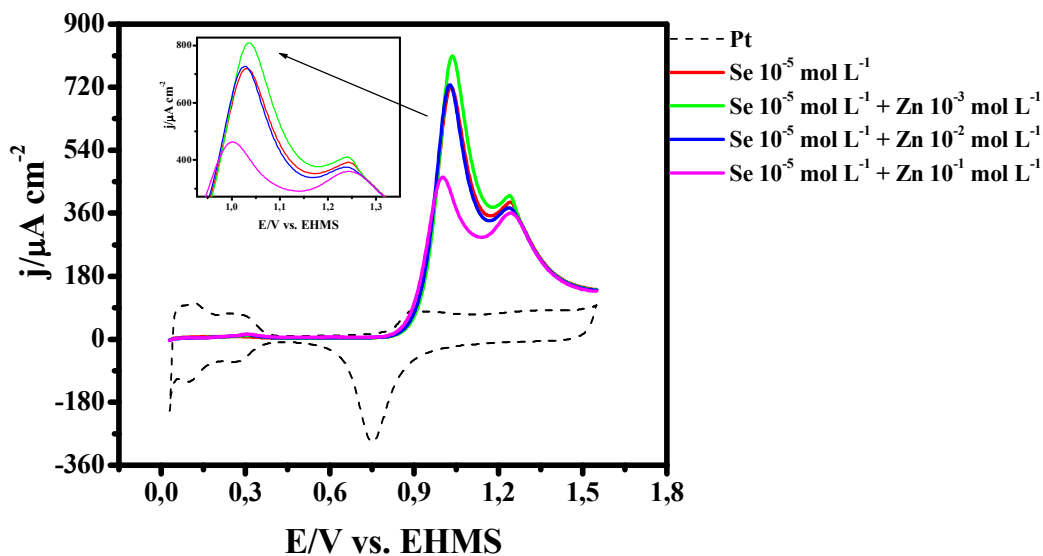


FIGURA 3.23 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e com o aumento da concentração de Zn para $t_{\text{dep}} = 2000\text{s}$; $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Os valores das densidades de carga de dissolução do Se na presença e ausência de Zn em diferentes concentrações de Zn e tempo de deposição são apresentados na Tabela 3.5.

Na maior concentração de Zn o pico de dissolução do Se maciço tem a menor carga, indicando que o Zn inibiu o processo de deposição do Se maciço. Entretanto, comparando a carga na ausência e na presença da menor concentração de Zn (curva verde), observa-se que a carga aumenta na presença de Zn e neste caso, pode-se dizer que o Zn favorece a deposição do Se. Deste modo, pode-se concluir que a concentração de Zn é importante para o processo de deposição do Se, sendo que em baixas concentrações o processo é favorecido e em altas é inibido devido a competição entre os íons (Zn_{ads} e Se_{ads}) pelos sítios da Pt.

TABELA 3.5 – Densidades de carga de dissolução de Se na ausência e na presença de Zn em função do tempo de deposição para o potencial de deposição de 0,03 V.

Tempo de deposição/s	Q Se _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$ na ausência de Zn	Q Se _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$ na presença de Zn ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Q Se _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$ na presença de Zn ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	Q Se _{ads} / $\mu\text{C cm}^{-2}$ na presença de Zn ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)
60	590,3	489,2	462,5	415,2
300	779,2	827,6	770,9	664,7
2000	1593,5	1707,3	1569,2	1273,6

3.2.1.5 – Estudo da influência do aumento da concentração de Se e Zn, na deposição de Se sobre Pt

Nessa condição os experimentos eletroquímicos foram realizados como descrito anteriormente. Uma solução de SeO₂ foi adicionada ao eletrólito base obtendo-se uma concentração final de Se em solução de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O ET foi então polarizado em 0,03 V durante 60 s para que ocorresse a deposição da espécie e depois o filme obtido foi dissolvido. Para a segunda etapa, adicionou-se uma solução de ZnSO₄ ao eletrólito base (contendo Se), obtendo-se uma concentração final de Zn em solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Novamente o ET foi polarizado em 60 s e após esse tempo, foi realizada uma varredura anódica, para promover a dissolução do filme formado, nas mesmas condições descritas acima. Após essa etapa, foram realizadas adições sucessivas das soluções de Se e Zn, onde, para cada nova adição, repetia-se às etapas de deposição e dissolução do filme. As curvas de dissolução do composto formado, obtidas nesse estudo para os diferentes tempos de deposição são apresentadas na seqüência de figuras a seguir.

i) para $t_{\text{dep}} = 60$ s

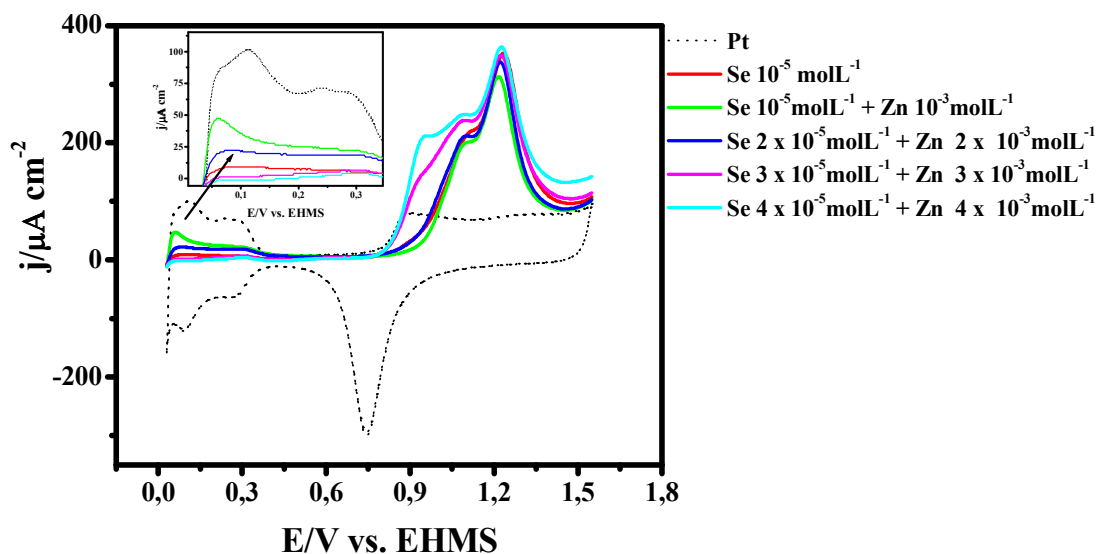


FIGURA 3.24 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 60$ s. $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$.

ii) para $t_{\text{dep}} = 300$ s

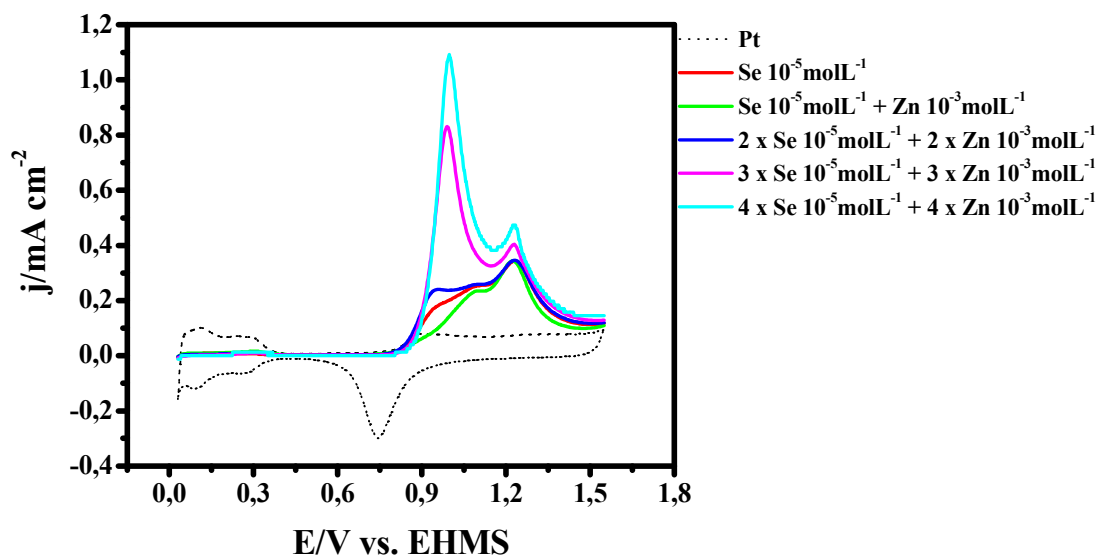


FIGURA 3.25 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 300$ s, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

iii) para $t_{\text{dep}} = 2000\text{s}$

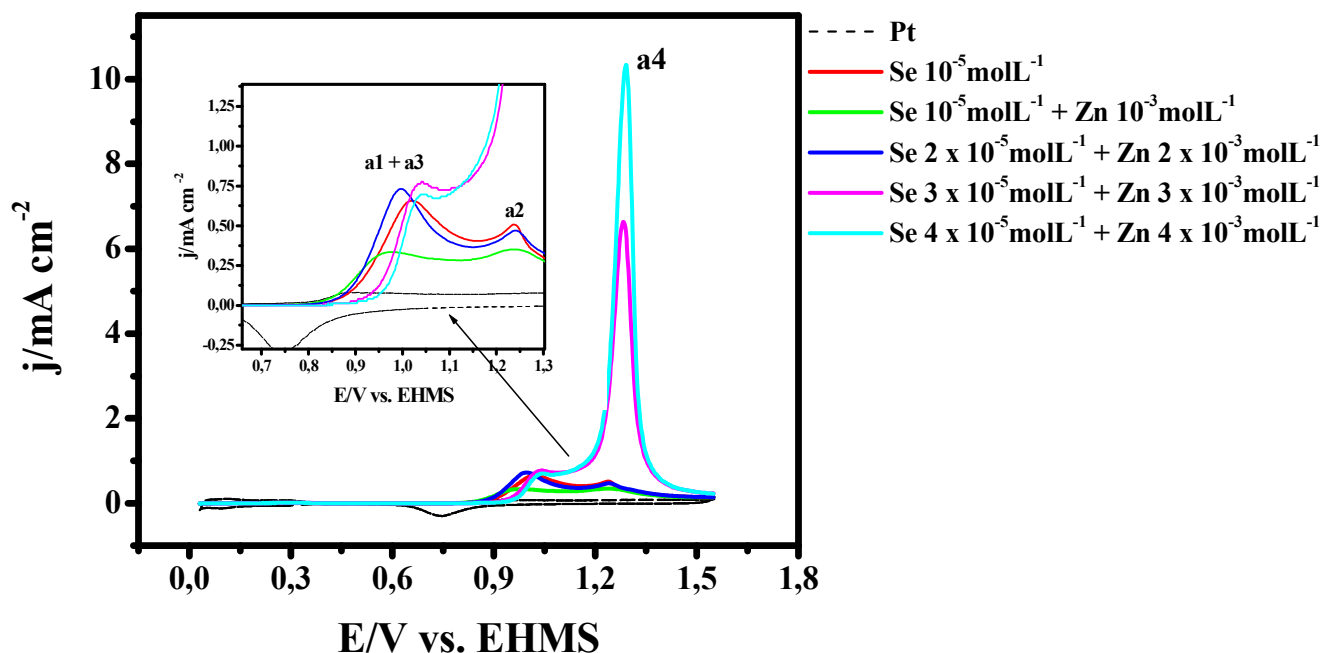


FIGURA 3.26 - Resposta da Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta do processo de dissolução do Se na ausência de Zn e na presença de Zn com o aumento proporcional da concentração para $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Para o tempo de deposição de 60s, na região de formação de PtO, não é observada uma variação significativa quando se compara a resposta voltamétrica obtida para o Se na ausência de Zn, com as respostas obtidas até a segunda adição das espécies (curva azul). Pela forma e pelos potenciais de dissolução pode-se concluir que neste caso o processo de dissolução nesta região, consiste apenas em Se formado por DRS. Entretanto, o comportamento voltamétrico na região de desorção de H varia significativamente nas três primeiras curvas (região ampliada) e vemos que uma maior quantidade de H foi adsorvida quando Zn ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado na solução (curva verde), o que estaria indicando que na presença de Zn o Se recobre uma quantidade menor de sítios da Pt. Para as maiores concentrações de Se ($3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) o processo de dissolução do Se maciço já

aparece mesmo para este tempo curto de deposição. Na região de H não se observa uma variação significativa do processo.

Para os tempos de deposição de 300 s (Figura 3.25) e 2000 s (Figura 3.26) o processo de dissolução do Se maciço é observado de modo mais intenso principalmente para maiores concentrações das espécies. Quanto à influência da concentração de Zn no processo, para esse tempo de deposição, não foi possível verificar se a presença de Zn é favorável ou não. Analisando a região de potencial onde ocorre a deposição do Se maciço na ausência e na presença de Zn (curvas vermelha e verde), observa-se que a presença de Zn inibe o processo, no entanto após as sucessivas adições das espécies a presença de Zn parece favorecer.

As curvas de dissolução para o tempo de 2000 s (Figura 3.26) após 4 e 5 adições das espécies (curva ciano e magenta) apresentaram um pico em 1,3 V (a4) que até o momento não tinha sido observado nos estudos anteriores. Além disso, o pico referente a dissolução do Se maciço e/ou uma espécie formada por Se e Zn (a3), tem seu processo de dissolução se iniciando em uma região de potenciais mais positiva, indicando que o depósito formado é mais estável e conseqüentemente mais difícil de ser removido. Outro aspecto importante é com relação ao pico a2 relacionado com a DRS de Se é totalmente mascarado pela presença do pico a4 por estar na mesma região de potenciais, como pode ser observado nas curvas vermelha e azul na região ampliada da Figura 3.26.

Os resultados observados são intrigantes e não foi encontrado qualquer resultado similar na literatura, pois o pico a4 se encontra em uma região de potenciais de dissolução do Se DRS e não na dissolução do Se maciço. Além disso, apresenta uma densidade de carga de dissolução muito alta na região como pode ser observada na Tabela 3.6.

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

TABELA 3.6 – Densidades de carga de dessorção de Se na ausência e na presença de Zn em função do tempo de deposição para o potencial de deposição de 0,03 V.

Tempo de deposição/s	Q Se _{ads} / μCcm ⁻² na ausência de Zn	Q Se _{ads} / μCcm ⁻² na presença de Zn			
		Se (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) + Zn (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Se (2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) + Zn (2 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Se (3 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) + Zn (3 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Se (4 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) + Zn (4 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)
60	672,2	489,6	599,6	790,3	970,0
300	880,9	719,7	988,7	1690,8	2068,9
2000	1736,8	1198,9	1840,3	6935,7	9225,2

3.2.1.6 – Algumas considerações:

Na seção 3.2 foram apresentados os resultados obtidos para o processo de dissolução do Se, que foi avaliado em dois potenciais (0,6 V e 0,03 V). Os voltamogramas de dissolução do Se obtidos a subpotencial (0,6 V) para diferentes tempos de deposição indicaram a presença de dois picos na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO. Esses picos foram atribuídos a Se adsorvido com diferentes interações com o substrato, ou seja, tem-se Se fortemente adsorvido que dissolve em potenciais mais positivos (1,17 V – a2) e o Se fracamente adsorvido (1,04 V – a1). Nesse estudo também foi determinada a relação entre o Se_{ads} e o H_{ads}, ou seja, foram determinados o número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo de Se e o valor encontrado foi de 1,12, que indicou que cada átomo de Se adsorvido deve ocupar aproximadamente 1 sítio de Pt no processo. O valor encontrado para a ocupação dos sítios é menor que aquele descrito na literatura.

No estudo realizado a sobrepotencial (0,03 V), os voltamogramas de dissolução do Se em diferentes tempos de deposição apresentaram até o tempo de deposição de 180 s, um comportamento muito semelhante daquele verificado para o potencial de 0,6 V. No entanto, após o tempo de 180 s, as curvas de dissolução apresentam um terceiro pico (a3) em uma região de potenciais mais negativos (0,97 V para o tempo de deposição de 1200 s). Pode-se verificar que, até o tempo de 180 s tem-se apenas a deposição de Se formado por DRS e para tempos maiores já se observa o início da deposição massiva do Se referente ao pico a3. A análise da relação entre o Se_{ads} e o H_{ads} indicou que o Se ocupará um maior número de sítios da Pt. O valor calculado foi de 1,4, ou seja, cada átomo de Se ocupará 1,4 sítios na Pt.

Além disso, foram realizados vários estudos para avaliar melhor o pico de dissolução massiva do Se. Nessa etapa, observou-se que parâmetros de deposição tais como: tempo, concentração e presença de Zn influenciavam de forma significativa o comportamento eletroquímico do processo estudado. Sendo que, no estudo de adições sucessivas de Se e Zn (Figura 3.26) foi observado um pico (a4) na mesma região de dissolução do Se DRS, com um alto valor de densidade de carga. Dessa forma, os resultados que serão apresentados a seguir visam esclarecer o comportamento eletroquímico diferenciado observado para o processo de dissolução do Se, depositado em 0,03 V.

Em concordância com o que foi descrito acima, a primeira dúvida que surgiu referente ao pico a4, é se o comportamento intrigante observado estava relacionado somente a presença de Zn ou se esse comportamento é causado pelo aumento da concentração e do tempo de deposição. Dessa forma, o processo de dissolução do Se foi avaliado na ausência e na presença de Zn para o tempo de deposição de 2000 s, utilizando uma maior concentração de Se e Zn.

Para estudo, obteve-se a resposta voltamétrica da Pt no eletrólito base ($HClO_4$). Após esse procedimento adicionou-se uma solução de SeO_2 ao eletrólito obtendo-se uma concentração final de Se em solução de

$4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O ET foi então polarizado em 0,03 V durante 2000 s. Finalizado esse tempo, foi realizada a dissolução do filme formado. Este mesmo estudo foi realizado para o Se na presença de Zn, utilizando as seguintes concentrações: $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o Se e Zn, respectivamente. As curvas de dissolução de Se na ausência e presença de Zn obtidas são apresentadas na Figura 3.27.

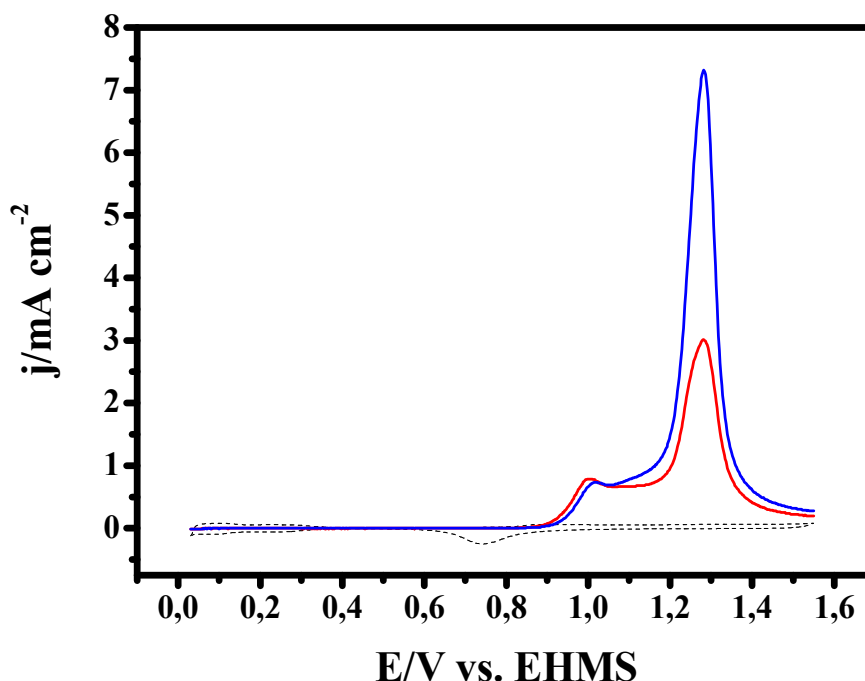


FIGURA 3.27 - (—) Resposta do processo de dissolução do Se ($4 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) sozinho e (—) Resposta do processo de dissolução do Se na presença de Zn ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). $t_{\text{dep}} = 2000\text{s}$, $E_{\text{dep}} = 0,03 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

A resposta voltamétrica do processo de dissolução do Se na ausência e presença de Zn apresentam as mesmas características daquelas relatadas acima (seção 3.2.1.5) com relação ao pico a4. Essa mudança no comportamento voltamétrico foi observada tanto para o Se sozinho como para o Se na presença de Zn, indicando que a presença de Zn não é o fator que determina a mudança da resposta voltamétrica, mas por outro lado, favorece o

processo, o que indica que na presença de Zn pode estar ocorrendo a dissolução de uma espécie formada por Zn e Se.

Com base no observado até o momento, a concentração do Se e o tempo de deposição são então os fatores responsáveis pela mudança no comportamento voltamétrico. O próximo passo então foi avaliar esse comportamento utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ).

3.2.2 - Caracterização eletroquímica da deposição de Se utilizando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ).

Nessa etapa do trabalho o processo de dissolução do Se foi avaliado utilizando a técnica “*in situ*” de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Essa técnica é uma ferramenta poderosa para a compreensão de processos que envolvem transferência de massa e carga na interface eletrodo/solução. Dessa forma é possível obter informações importantes a respeito das espécies participantes da reação eletroquímica: natureza físico-química das espécies, fluxo de entrada e saída das espécies durante o processo redox, etc. Nesta técnica as variações de massa por unidade de área (g cm^{-2}) associadas aos processos eletroquímicos são relacionadas à variação observada na frequência de oscilação do cristal de quartzo de acordo com a equação proposta por Sauerbrey⁸⁰:

$$\Delta f = -\left(\frac{f_0}{N\rho_0}\right)\Delta m = -K\Delta m \quad [3.3]$$

onde:

Δf = variação de frequência observada em Hz

f_0 = frequência de ressonância do modo fundamental do cristal

N = frequência constante para o quartzo ($1,6 \times 10^5$ cm Hz)

ρ_0 = densidade do quartzo ($2,648$ g cm⁻³)

K = fator de sensibilidade ($K_{\text{experimental}} = 858,8$ Hz $\mu\text{g cm}^{-1}$)

Δm = variação de massa (g)

O fator de sensibilidade da MECQ foi determinado seguindo o método previamente descrito⁷⁹. O valor do fator de sensibilidade ($\Delta f/\Delta m$) obtido foi $858,8$ Hz μg^{-1} , que é menor do que aquele pela equação de Sauerbrey, 915 Hz μg^{-1} ⁸⁰. Esta diferença é devida à imersão na solução do eletrólito.

Para melhor visualização desta etapa do trabalho, na Figura 3.28 está representada a configuração experimental do equipamento utilizado.

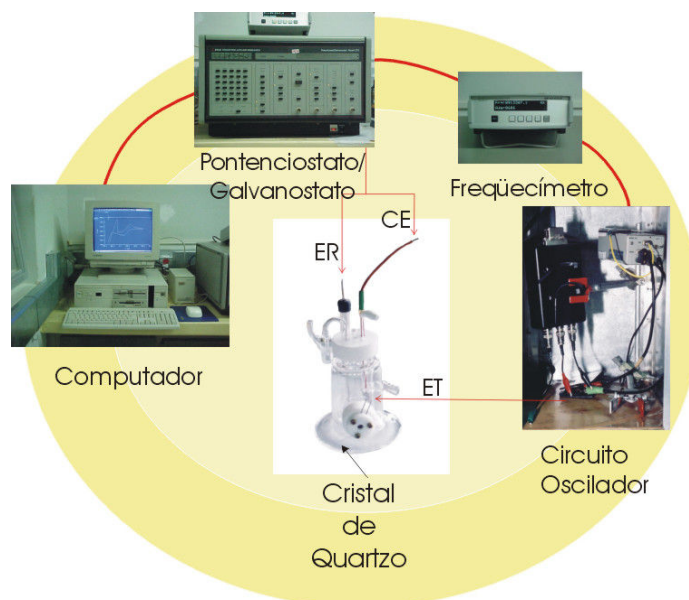


FIGURA 3.28 - Representação esquemática de configuração experimental utilizada nas caracterizações por MECQ.

3.2.2.1 – Estudo eletrogravimétrico de Se sobre Pt na ausência de Zn em meio de HClO₄ depositado em sobrepotencial

No estudo do processo de dissolução do Se, depositado em 0,03 V, os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando o mesmo procedimento descrito na Figura 3.27. A voltametria de dissolução do composto formado é apresentada na Figura 3.29.

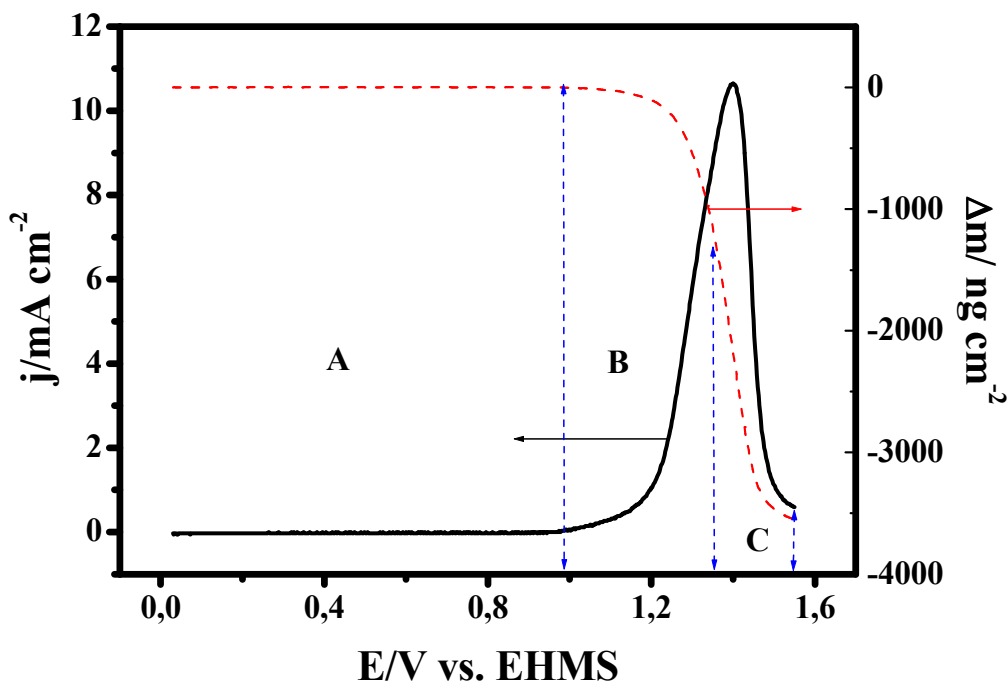


FIGURA 3.29 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 4×10^{-4} mol L^{-1} , $t_{\text{dep}} = 2000$ s; $E_{\text{dep}} = 0,03$ V e $v = 0,1$ V s^{-1} .

A resposta voltamétrica do processo de dissolução do Se apresenta um único pico de dissolução (1,4 V) na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO e pode estar associado, como sugerido acima, com a deposição do Se maciço. Além disso, não há carga residual associada à reação de adsorção/dessorção de hidrogênio, indicando uma ocupação completa dos sítios da Pt por Se.

Para uma melhor compreensão as respostas do processo de dissolução e a variação simultânea de massa foram divididas em três regiões de potenciais: A (0 V \rightarrow 0,98 V), B (0,98 V \rightarrow 1,35 V), C (1,35 V \rightarrow 1,55 V). Na região A, não foram observados processos envolvendo variações de corrente e massa e desse modo essa região não será discutida. As regiões B e C estão associadas ao processo de dissolução de Se com a simultânea perda de massa. Cabe ressaltar que a medida que o Se é dissolvido, simultaneamente ocorre a

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

incorporação de H₂O para formar PtO (com valor teórico de + 39,6 ng cm⁻² para a formação de uma monocamada completa).

Os valores calculados de variação de massa (Δm) para as regiões B e C foram: -1113,86 ng cm⁻² e -2430,80 ng cm⁻², respectivamente. Analisando esses valores, a quantidade de perda de massa referente ao processo de dissolução de Se é muito superior frente à incorporação de massa devido a entrada de água formando PtO. Desse modo, essa massa pode ser desconsiderada sem comprometer os cálculos e hipóteses dadas abaixo. Assim, para avaliar o resultado obtido a variação total de massa e $M/z_{\text{teórico}}$ foram calculadas.

Lembrando que o valor do número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo de Se, para depósitos que apresentam Se maciço era de 1,4 (conforme calculado previamente na seção 3.2), o valor da variação total de massa teórica para o processo de dissolução do Se pode ser calculado de acordo com a equação⁵⁶:

$$\Delta m_t = \frac{N_{\text{Pt}}}{S} \times M_{\text{Se}} \quad [3.4]$$

onde N_{Pt} é o número de átomos de Pt por cm² ($2,2 \times 10^{-9}$ mol cm⁻²), S o número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo de Se e M_{Se} a massa molar do Se (78,96 g mol⁻¹).

Fazendo então o cálculo de variação total de massa teórica, temos, para 4e⁻ transferidos:

$$\Delta m_t = \frac{2,2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}}{1,4} \times 78,96 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta m_t = 124,1 \text{ ng cm}^{-1}$$

Para o valor do $M/z_{\text{teórico}}$ temos:

$$M/z_{\text{teórico}} = \frac{M_{\text{Se}}}{z} \quad [3.5]$$

onde M_{Se} é a massa molar da espécie adsorvida (Se) e z o número de elétrons envolvidos no processo.

Considerando que não ocorrem processos paralelos e que os estados de oxidação possíveis para o Se são +4 e +6 temos, para +4 um valor de $M/z_{\text{teórico}}$ de $19,74 \text{ g mol}^{-1}$ e para +6 um valor de $13,16 \text{ g mol}^{-1}$.

A Figura 3.30 apresenta os resultados de variação de massa em função da densidade de carga para as regiões de potencial B e C descritas na Figura 3.29.

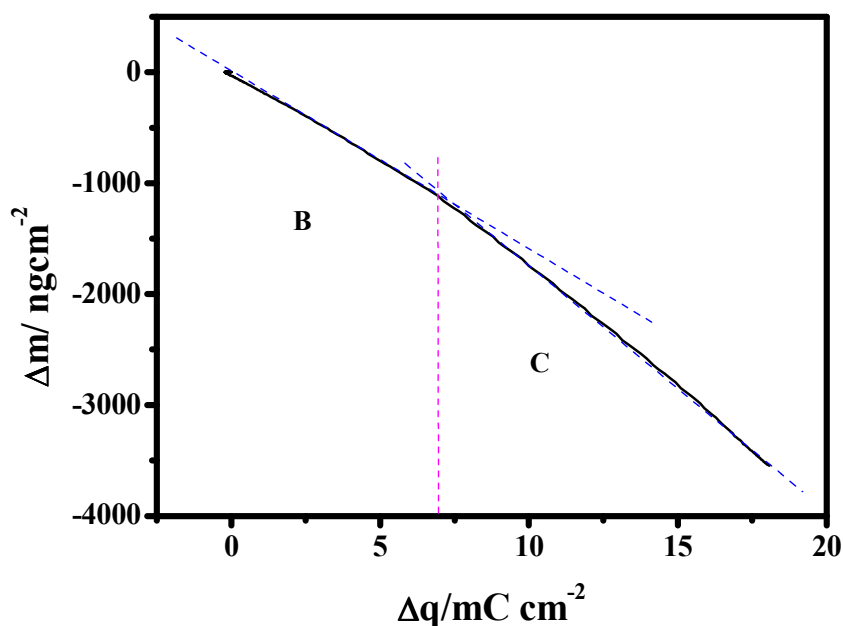


FIGURA 3.30 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.29.

Nessa Figura podemos observar 2 regiões lineares com diferentes inclinações, o que indica que processos distintos podem estar ocorrendo. Os coeficientes angulares calculados para as regiões B e C foram: $1,52 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$ e $2,21 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$ que multiplicados pela constante de Faraday fornece os valores $14,7 \text{ g mol}^{-1}$ e $21,3 \text{ g mol}^{-1}$ respectivamente. Esses valores correspondem aos valores de $M/z_{\text{experimentais}}$. Comparando então os valores obtidos com os valores de $M/z_{\text{teóricos}}$ avaliados para os dois estados de oxidação, temos que na região B o processo de dissolução do Se deve estar ocorrendo via transferência de $6e^-$. Já a região C indica um processo envolvendo $4e^-$. Dentro deste contexto a variação de massa observada na região B ($-1113,86 \text{ ng cm}^{-2}$) corresponderia a dissolução de $\approx 31\%$ da quantidade de Se depositado. Sabendo que para uma monocamada completa tem-se uma variação de massa teórica de $124,1 \text{ ng cm}^{-2}$, a variação de massa observada na região B corresponde a aproximadamente a 9 monocamadas ($1113,86 \text{ ng cm}^{-2}/124,1 \text{ ng cm}^{-2}$) em uma reação via transferência de $6e^-$. Para a região C o valor de perda de massa observado é de $-2430,80 \text{ ng cm}^{-2}$. Então temos nesta região a dissolução dos 69% da quantidade de Se remanescente ($\approx 19,6$ monocamadas de Se) em um processo que envolve $4e^-$.

De acordo com o que foi descrito a concentração das espécies em solução e o tempo de deposição influenciam a formação de Se maciço e como pode ser observado nesta primeira análise eletrogravimétrica também apresentam um papel importante no que diz respeito às reações envolvidas no processo de dissolução. Para buscar então maiores informações, o processo de dissolução do Se foi avaliado em diferentes tempos e potenciais de deposição (0,03 V e 0,6 V).

A Figura 3.31 apresenta os resultados obtidos utilizando o tempo de deposição de 2000 s, mas para o potencial de 0,6 V.

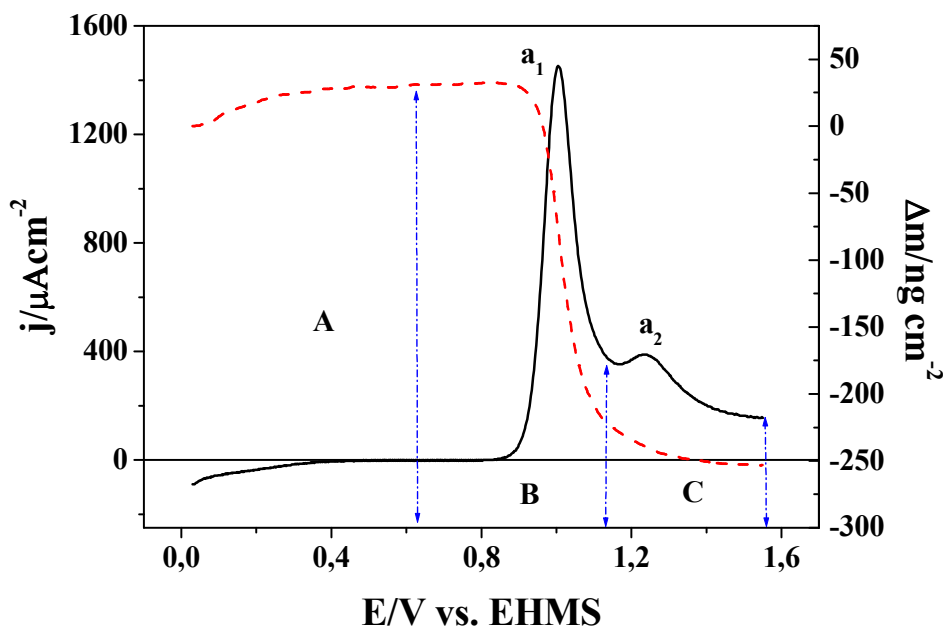


FIGURA 3.31 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 2000 \text{ s}$; $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Nesta figura o comportamento voltamétrico do processo de dissolução é bem diferente daquele observado para o potencial de deposição de 0,03 V (Figura 3.29). Na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO observam-se dois picos bem definidos a_1 e a_2 . O pico localizado na região mais catódica, a_1 (1,00V) como já descrito anteriormente é referente ao Se maciço (bulk), já o pico a_2 (1,24 V), está associado a DRS do Se. Devemos ressaltar também, que apesar da eletrodeposição do Se ter sido realizada em uma região considerada anteriormente de subpotencial (0,6 V) já é possível observar a formação do Se maciço. Isto ocorreu devido ao aumento da concentração de Se de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ o que desloca o potencial de Nernst e, portanto, varia a região de potencial da DRS do Se. Também houve um deslocamento nos potenciais e formas dos picos de

dissolução para estes experimentos e esse comportamento tem como explicação a mudança do ET, ou seja, mudança do substrato utilizado. O ET da microbalança como descrito na seção experimental é constituído de um cristal de quartzo com um recobrimento de Ti e sobre esse recobrimento deposita-se um filme de Pt. Dessa forma, podemos esperar que este substrato apresente uma estrutura cristalina diferente, o que pode modificar o comportamento eletroquímico.

Para uma melhor compreensão dos resultados observados neste estudo, as respostas do processo de dissolução e a variação de massa simultânea também foram divididas em três regiões de potenciais: A (0,0 V → 0,63 V), B (0,63 V → 1,14 V) e C (1,14 V → 1,55 V). Os valores calculados de variação de massa para cada região foram: 31,2 ng cm⁻², -251,8 ng cm⁻² e -32,48 ng cm⁻² para as regiões A, B e C respectivamente.

Na região A do gráfico foi observada uma corrente catódica de 0 a 0,4 V que não foi observada nos experimentos anteriores. Essa corrente pode estar relacionada com um processo de redução de oxigênio, segundo a reação:



As moléculas de água formadas nesta região podem ser adsorvidas sobre o eletrodo recoberto com Se como também verificado por SANTOS e MACHADO⁵⁶. Além disso, existe também a possibilidade de adsorção de outras espécies eletroativas, como os ânions do eletrólito^{60,77}. Dessa forma a variação de massa positiva verificada nesta região (31,2 ng cm⁻²) pode estar associada à adsorção de água e/ou ânions perclorato sobre o eletrodo recoberto com Se.

A variação de massa observada para a região B, -251,8 ng cm⁻² deve estar associada à dissolução de Se, bem como a desorção de espécies

(H₂O e/ou ClO₄⁻), possivelmente adsorvidas sobre o depósito. Subtraindo então a variação positiva de massa referente a adsorção das espécies (ocorrida na região A), o valor de perda de massa referente somente ao processo de dissolução do Se é de -220,6 ng cm⁻² (-251,8 ng cm⁻² + 31,2 ng cm⁻²). Este valor corresponde cerca de 87 % da variação total de massa e está relacionada a dissolução de ≈ 1,8 monocamadas de Se.

Quando se chega à região C quase todo o Se já foi dissolvido e temos a dissolução do Se remanescente e simultaneamente a incorporação de H₂O para formar PtO. Assim, a análise dessa região utilizando a lei de Faraday requer algumas suposições o que poderia levar a interpretação errônea do comportamento eletrogravimétrico observado. Dessa forma, essa região não será discutida.

Na Figura 3.32 estão apresentados os resultados de variação de massa em função da densidade de carga para cada região de potencial descrita na Figura 3.31.

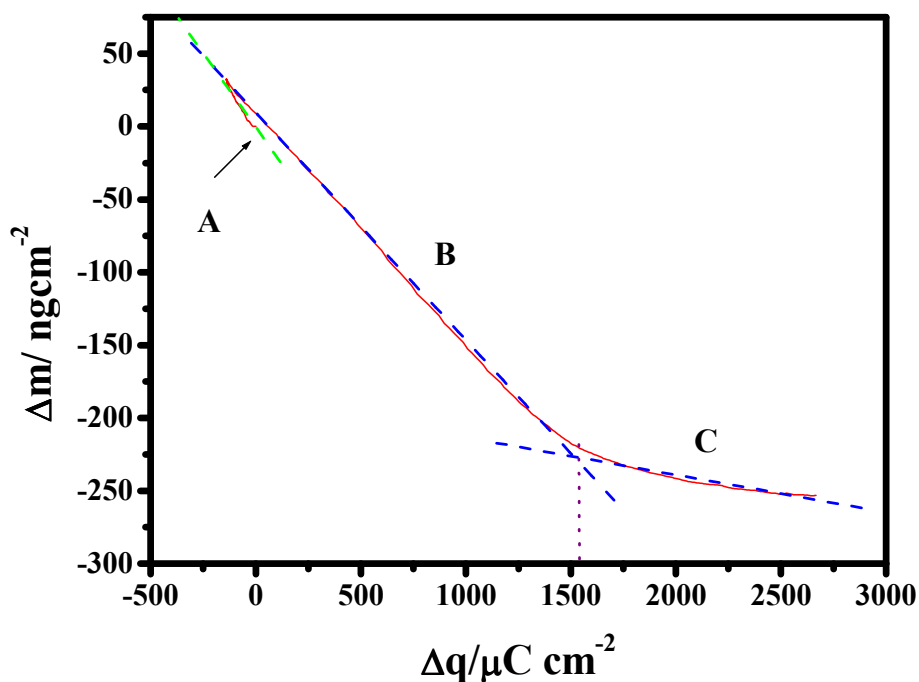


FIGURA 3.32 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.31.

Nessa Figura estão descritas as regiões A, B e C com diferentes inclinações. Os coeficientes angulares obtidos para as regiões B e C foram: $1,56 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$ e $2,63 \times 10^{-5} \text{ g C}^{-1}$ que multiplicados pela constante de Faraday fornecem valores de $M/z_{\text{experimentais}}$ de $15,05 \text{ g mol}^{-1}$ e $2,54 \text{ g mol}^{-1}$ para as regiões B e C, respectivamente. O valor do M/z da região B é muito próximo daquele observado para a região B da Figura 3.30 e conseqüentemente reforça a idéia que o processo de dissolução do Se maciço nesta região ocorre a partir de uma reação com transferência de $6e^-$.

A Figura 3.33 apresenta os resultados obtidos utilizando o mesmo potencial (0,6 V), mas para um menor tempo de deposição (300 s).

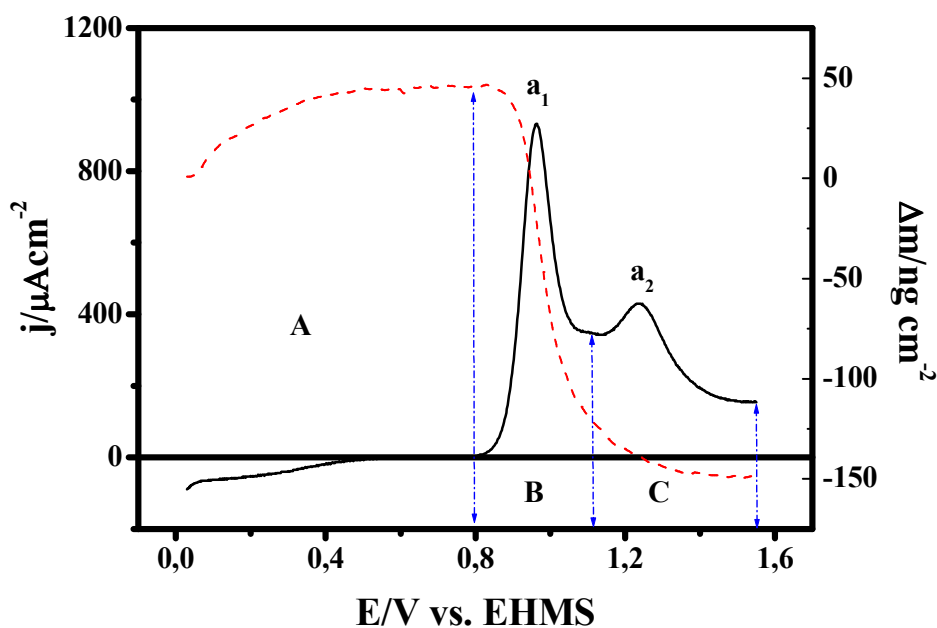


FIGURA 3.33 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

O comportamento voltamétrico observado para o tempo de deposição de 300 s é semelhante ao observado para o tempo de deposição de 2000 s (Figura 3.31). O pico a_1 referente ao Se maciço está localizado em

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

0,96 V e o pico a_2 associado a DRS do Se aparece em 1,24 V. Cabe ressaltar aqui que apesar da eletrodeposição do Se ter sido realizada em um menor tempo de deposição (300 s) e em um potencial mais anódico (0,6 V) é ainda evidente a formação do Se maciço. Os resultados obtidos para a resposta do processo de dissolução e a variação de massa foram divididos em três regiões de potenciais: A (0,0 V \rightarrow 0,79 V), B (0,79 V \rightarrow 1,11 V) e C (1,11V \rightarrow 1,55V). Os valores calculados de variação de massa para cada região foram: + 45,8 ng cm⁻², -166,6 ng cm⁻² e -27,93 ng cm⁻².

Na região A também foi observada uma corrente catódica com as mesmas características daquela observada no estudo anterior. O valor obtido de variação de massa para essa também foi maior do que aquele obtido para o tempo de 2000 s. Se considerarmos que adsorve somente água, o valor de ganho de massa observado (+ 45,8 ng cm⁻²) é maior do que os valores esperados para a formação de uma monocamada completa tanto de água sobre Se (28,3 ng cm⁻²) como sobre Pt (39,6 ng cm⁻²). Esse comportamento reforça a idéia que ocorre também a adsorção de frações do ânion ClO₄⁻ na superfície do eletrodo.

A variação de massa observada para a região B (-166,6 ng cm⁻²), é menor do que aquela observada para o tempo de deposição de 2000 s. Esse comportamento está de acordo com o esperado, pois para um tempo menor de deposição uma quantidade menor de Se é depositada. Novamente, a perda de massa observada nesta região é referente tanto ao processo de dissolução de Se maciço quanto as contribuições referentes às espécies adsorvidas (H₂O, ClO₄⁻). Utilizando o mesmo critério adotado acima, o valor de perda de massa referente somente ao processo de dissolução do Se é de -120,8 ng cm⁻² (-166,6,8 ng cm⁻² + 45,8 ng cm⁻²) que corresponde cerca de 62 % da variação de massa observada nas regiões B e C. Essa variação de massa está relacionada com a dissolução de \approx 1,0 monocamada de Se e dessa forma, podemos esperar

que nesta região ocorra simultaneamente, com a saída de Se, entrada de H_2O formando PtO.

Outro aspecto importante está relacionado com a ocupação do Se sobre os sítios da Pt. Como já descrito acima essa ocupação é de 1,4 sítios da Pt por ad-átomo de Se adsorvido. Então, não se pode descartar a hipótese que sobram sítios de Pt livres onde podem se adsorver outras espécies. Devemos também considerar que no início do processo de deposição para a formação de Se massivo pode ocorrer primeiramente a deposição de uma camada bidimensional que depois, devido a condição de sobrepotencial se rearranja na formação do Se mássico (crescimento tridimensional), liberando assim sítios da Pt.

Considerando então tudo o que foi discutido acima, são necessários outros experimentos para relacionar e distribuir de maneira correta as contribuições referentes a cada espécie participante dos processos simultâneos que ocorrem. Utilizando por exemplo, a técnica de EDAR poderia-se inicialmente, separar do processo de dissolução do Se, as contribuições associadas às reações do eletrólito que ocorrem na mesma região (formação do PtO).

Na Figura 3.34 estão apresentados os resultados de variação de massa em função da densidade de carga para cada região de potencial descrita na Figura 3.33.

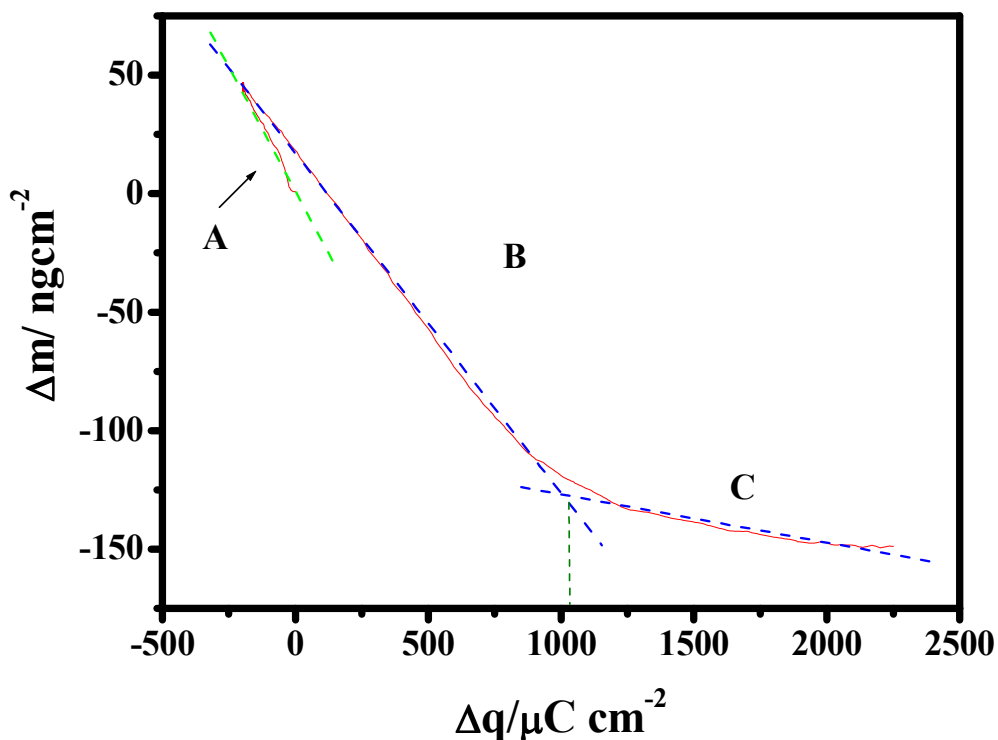


FIGURA 3.34 - Valores absolutos de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.33.

Nessa figura estão descritas as regiões A, B e C com diferentes inclinações, O coeficiente angular obtido para a região B foi de: $1,43 \times 10^{-4}$ g que multiplicado pela constante de Faraday fornece um valor de $M/z_{\text{experimental}}$ de $13,8 \text{ g mol}^{-1}$. Este valor é muito próximo do valor de $M/z_{\text{teórico}}$ ($13,16 - 6e^-$). Este resultado sugere que pelo menos para o início do processo de dissolução do Se, ocorre uma reação envolvendo a participação de $6e^-$.

A Figura 3.35 apresenta os resultados obtidos utilizando o mesmo potencial (0,6 V), para um tempo de deposição ainda menor (180 s).

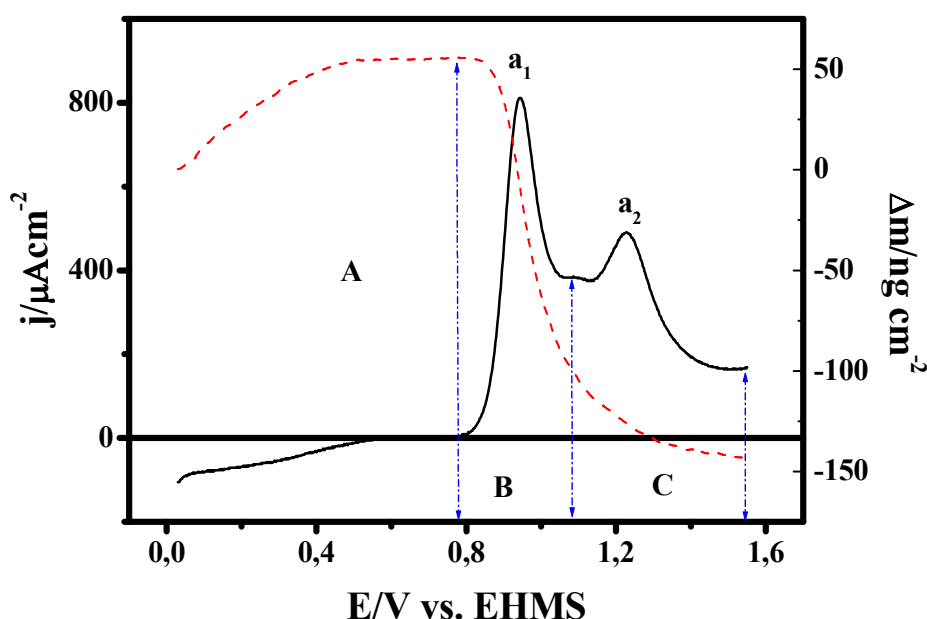


FIGURA 3.35 - (—) Resposta do processo de dissolução e (---) resposta da variação de massa na dissolução de Se. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Para o tempo de deposição de 180 s, como também observado nas Figuras 3.33 e 3.31 o processo de dissolução do Se apresenta dois picos (a_1 e a_2) na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO. O pico a_1 está localizado em 0,94 V (Se maciço) e o pico a_2 em 1,23 V (DRS de Se). Os resultados obtidos para a resposta do processo de dissolução e a variação de massa foram divididos em três regiões de potenciais: A (0,0 V \rightarrow 0,77 V), B (0,79 V \rightarrow 1,08 V) e C (1,08 V \rightarrow 1,55 V). Os valores de variação de massa para cada região foram: + 55,9 ng cm⁻², -154,6 ng cm⁻² e -44,4 ng cm⁻².

O valor obtido de variação de massa obtido para região A é ainda maior do que aquele obtido para o tempo de deposição de 300 s, indicando então uma maior contribuição das espécies adsorvidas sobre o eletrodo com a diminuição do tempo de deposição. Além disso, com a diminuição do tempo ocorre a inibição da formação de Se maciço e a DRS do Se é

favorecida, sugerindo uma maior ocupação bidimensional dos sítios de Pt por Se. Na Figura 3.36 esse comportamento pode ser melhor avaliado quando se compara as três curvas de dissolução do Se nos diferentes tempos de deposição

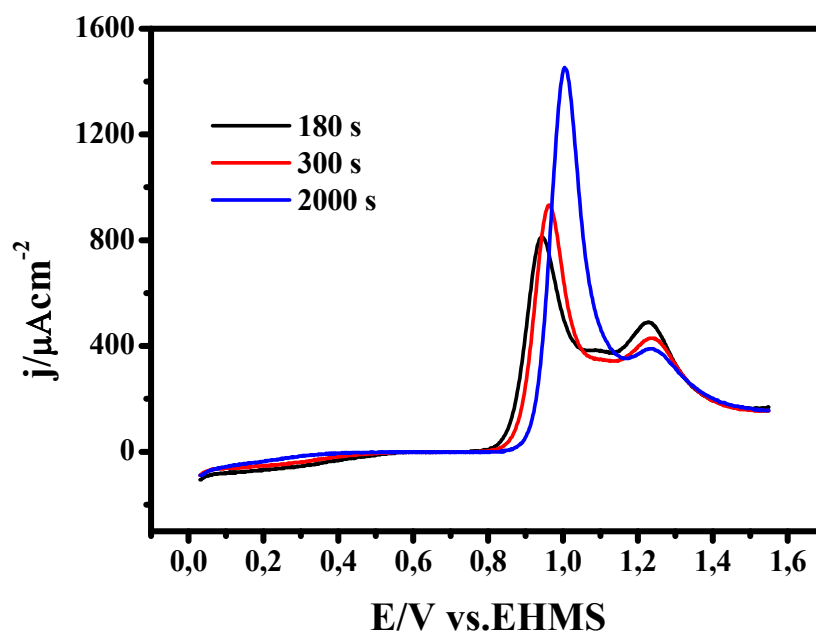


FIGURA 3.36 - Resposta do processo de dissolução do Se em função do tempo de deposição. SeO_2 $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{dep}} = 0,6 \text{ V}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

A variação de massa observada para a região B é menor do que aquela observada para o tempo de deposição de 300 s, como já era esperado. O valor de perda de massa associado a região B, menos a contribuição das espécies adsorvidas é de $-98,7 \text{ ng cm}^{-2}$ ($-154,6 \text{ ng cm}^{-2} + 55,9 \text{ ng cm}^{-2}$) que corresponde cerca de 50 % da variação de massa observada nas regiões B e C.

Na Figura 3.37 estão apresentados os resultados de variação de massa em função da densidade de carga para cada região de potencial descrita na Figura 3.35.

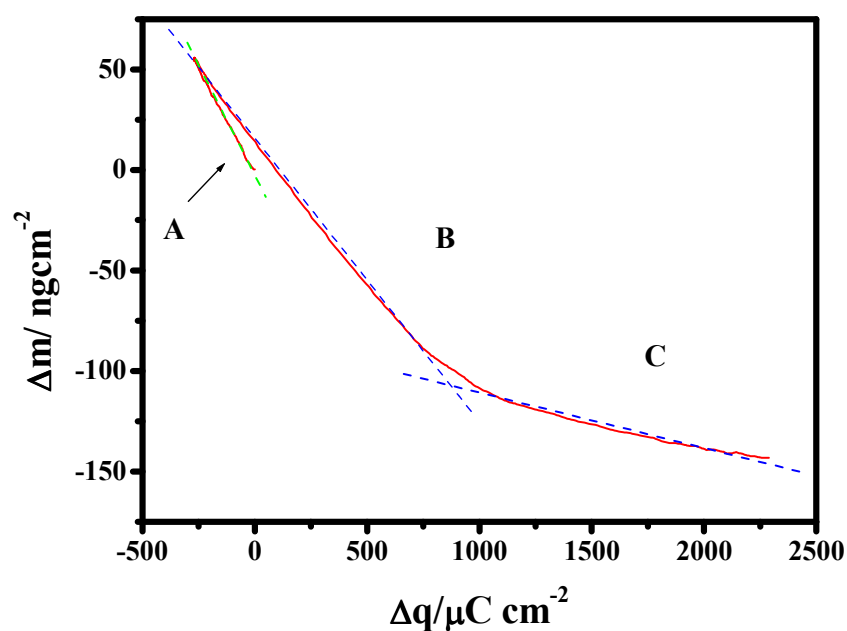
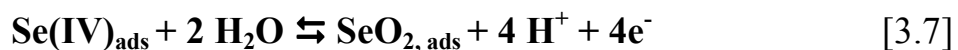


FIGURA 3.37 - Valores de Δm vs. Δq obtidos a partir da Figura 3.35.

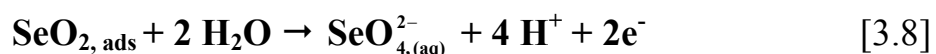
O coeficiente angular obtido para a região B foi de $1,41 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$ que multiplicando pela constante de Faraday é $13,6 \text{ g mol}^{-1}$ que é ainda mais próximo do valor de $M/z_{\text{teórico}}$ ($13,16 \text{ g mol}^{-1}$), para uma reação envolvendo a transferência de $6e^-$. Neste sentido, e se baseando nas observações realizadas por FELIU et al.⁵², propomos a hipótese dada abaixo para explicar os resultados obtidos.

Analisando os resultados apresentados para o potencial de deposição de 0,6 V em diferentes tempos de deposição, fica evidente a participação de moléculas de água no processo de dissolução do Se. A participação dessas moléculas contribuiria para a formação de compostos oxigenados de Se que seriam dissolvidos totalmente através de duas etapas de oxidação parcial, designadas a seguir como etapas 1 e 2:

Na etapa 1 ocorre a oxidação parcial do Se depositado, com a formação de $\text{Se (IV)}_{\text{ads}}$ em uma reação que envolve transferência de $4e^-$.



Na etapa 2, a espécie de Se (IV)_{ads} sofre um segundo processo lento de oxidação, e espécies solúveis de Se (VI) são dissolvidas em uma região de potenciais mais positivos em uma reação que envolve 2e⁻:



Dessa forma o processo de dissolução total do Se envolveria a transferência de 6e⁻.

Neste sentido, os picos anódicos a1 e a2 observados no estudo eletrogravimétrico do Se depositado em 0,6 V, para diferentes tempos de deposição, podem estar ambos associados à formação de compostos oxigenados de Se, que se dissolvem na segunda etapa de oxidação, como espécies solúveis de Se (SeO_{4(aq)}²⁻). Ou ainda, considerando que somente o pico a1 é referente a esse processo, a dissolução observada na região mais positiva de potenciais (pico a2) que se refere a quantidade de Se remanescente no eletrodo, pode ocorrer através de uma oxidação direta com transferência de 4e⁻.



Não se pode também descartar a hipótese que o processo de dissolução total associado aos picos a1 e a2 pode também ocorrer com contribuição mista dos dois processos, ou seja, processo de redução direta com contribuição de 4e⁻ e o de redução em duas etapas com transferência de 6e⁻.

Para os resultados obtidos em 0,03 V durante 2000 s, foi observado um único pico de dissolução (a4) e os dados referentes às variações

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – Se, Zn e sistema Zn/Se

de massa/carga revelaram a presença de duas regiões lineares com diferentes inclinações, indicando que processos distintos de dissolução podem estar ocorrendo. Os valores de $M/z_{\text{experimentais}}$ calculados para cada região foram $14,7 \text{ g mol}^{-1}$ para a região mais negativa e $21,3 \text{ g mol}^{-1}$ para a região mais positiva de potenciais. Esses valores comparados aos valores de $M/z_{\text{teóricos}}$ avaliados para os dois estados de oxidação do Se, sugeriu que no início do processo (região B – Figura 3.29) a reação de dissolução deve ocorrer com transferência de $6e^-$ e no final com transferência de $4e^-$.

Para os resultados obtidos em $0,03 \text{ V}$, a quantidade de Se maciço depositado é muito maior se comparada à quantidade observada nos estudos realizados no potencial de $0,6 \text{ V}$. Neste caso, o processo de dissolução pode ocorrer com a contribuição mista dos dois processos descritos acima: oxidação direta ($4e^-$ transferidos) e oxidação em duas etapas ($6e^-$ transferidos). A proposta deste trabalho para esse sistema é que, no início do processo a dissolução das camadas maciças de Se, ou seja, as camadas de Se sobre Se se dissolvem de acordo com o modelo proposto de 2 etapas de oxidação, onde o Se é dissolvido como espécies solúveis de Se (VI), ocorrendo a transferência de $6e^-$ para o processo total de oxidação. Uma vez dissolvidas essas camadas mais superficiais, as camadas remanescentes de Se, se dissolveriam então através de um processo de oxidação direta com transferência de $4e^-$.

A proposta apresentada para explicar estes resultados é viável uma vez que todos os experimentos realizados apresentaram fortes evidências da contribuição de moléculas de água no processo de dissolução estudado. Além disso, os valores de M/z avaliados experimentalmente para o potencial de $0,6 \text{ V}$ nos diferentes tempos de deposição são muito mais próximos do valor de $M/z_{\text{teórico}}$ avaliado para um sistema com transferência de $6e^-$ do que de $4e^-$. Já os valores de M/z observados para o potencial de $0,03 \text{ V}$ indicam que as reações de oxidação de Se associadas ao processo de dissolução podem ocorrer com transferência de $4e^-$ e $6e^-$.

3.3 - ANÁLISE MORFOLÓGICA DE FILMES ESPESSOS DE Se E ZnSe

Na tentativa de obter filmes com espessura considerável para realizar caracterizações morfológicas, estruturais e óticas foram preparadas amostras com filmes espessos de Se e do sistema Zn/Se depositados sobre Pt e ITO. Nesta parte do trabalho serão apresentados resultados preliminares da caracterização morfológica de filmes maciços de Se e dos filmes obtidos para o sistema Zn/Se.

3.3.1 – Caracterização morfológica do sistema Zn/Se sobre substrato de Pt

Na Figura 3.38 são apresentadas as micrografias em diferentes aumentos para um filme obtido para o sistema Zn/Se, depositado em 0,03 V sobre Pt durante 2000 s. Nesta figura observam-se pequenos cristais de diferentes tamanhos, distribuídos em toda a superfície, indicando um crescimento do tipo tridimensional. Esta figura não permite concluir se há uma camada mais lisa sobre a superfície com grãos na parte superior e, portanto, se toda a superfície é recoberta pelo filme.

3.3.2 – Caracterização morfológica do sistema Zn/Se sobre ITO.

Um dos pontos importantes para a aplicação de semicondutores como ZnSe, é a caracterização de suas propriedades óticas como já descrito anteriormente. Dentro deste contexto, inicialmente foi analisado a influência do efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes do sistema Zn/Se obtidos sobre ITO em um potencial de deposição de -1,2 V a partir de uma solução contendo SeO_2 1×10^{-5} mol L^{-1} e ZnSO_4 1×10^{-1} mol L^{-1} (procedimento A). Na Figura 3.39 são apresentadas as micrografias obtidas.

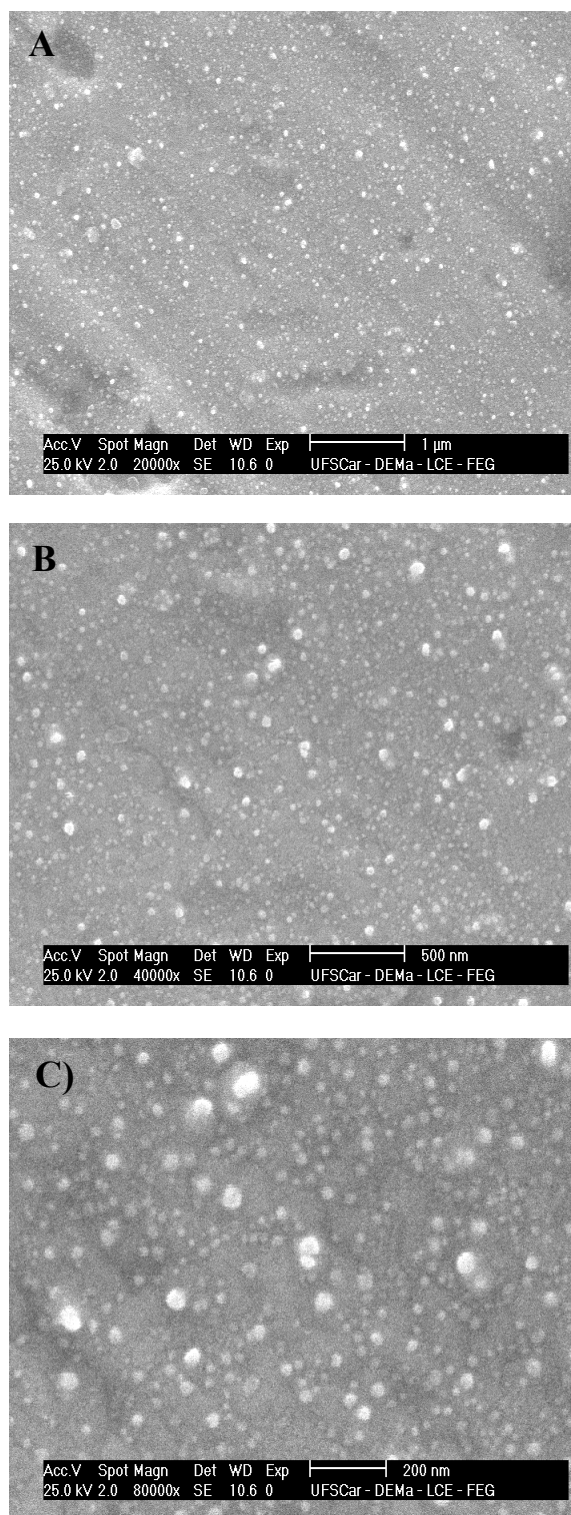


FIGURA 3.38 - Micrografias do filme de ZnSe depositado sobre ITO em diferentes tempos de deposição: A) aumento 20000 x, B) aumento 40000 x e C) aumento 80000 x.

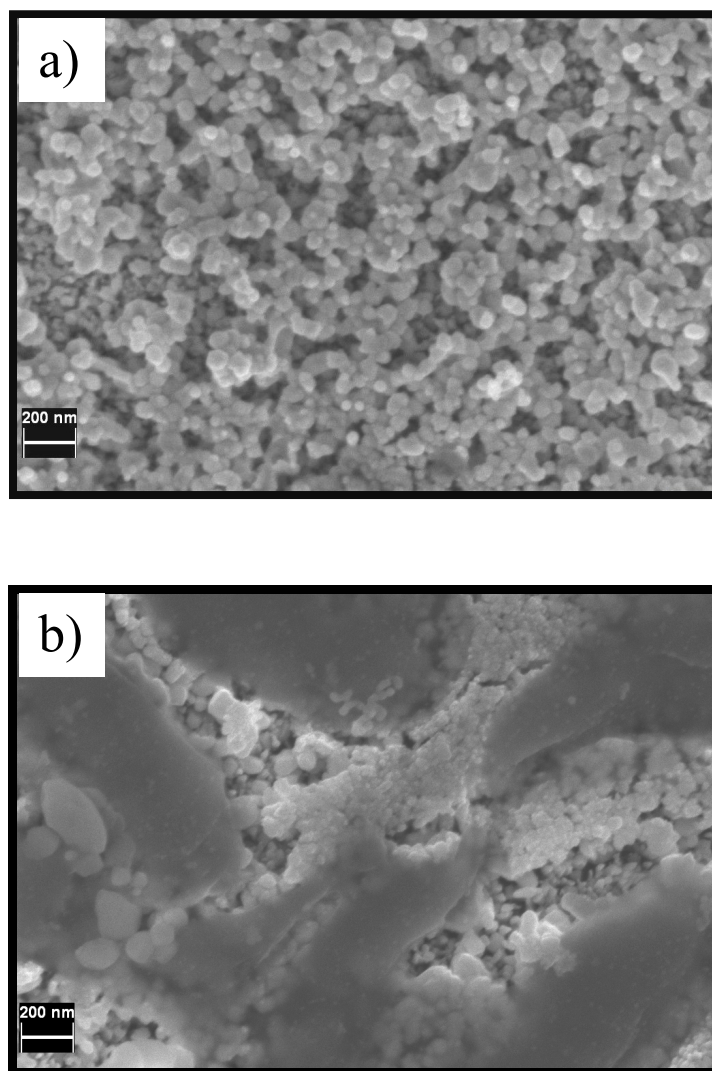


FIGURA 3.39- Micrografias dos filmes de ZnSe depositados sobre ITO em diferentes tempos de deposição: (a) 10s (aumento 134000 x), (b) 30s (aumento 145000 x).

Para a amostra obtida no tempo de deposição de 10 s pode ser observada uma morfologia homogênea do tipo globular. Já para a amostra obtida a 30 s verifica-se uma morfologia mais compacta e a superfície é recoberta por duas camadas, sendo uma camada mais lisa sobreposta à camada do tipo globular.

Analisando as micrografias obtidas utilizando as condições de deposição B (varredura de potenciais de 0 a -0,75 V permanecendo neste último potencial por 30 s) e C (varredura de potenciais de + 0,4 V a - 0,4 V permanecendo neste último potencial por 10 s e depois deslocando o potencial para -0,75 V e permanecendo por mais 30 s), podemos verificar que a mudança da condição de deposição não altera de forma significativa a morfologia dos depósitos. De uma forma geral, pode ser observada uma morfologia bem homogênea referente à camada inferior e com clusters de diferentes tamanhos distribuídos homogeneamente por toda a superfície, na parte superior dessa camada. Na condição de deposição C esses clusters são um pouco maiores, ou seja, o crescimento por saltos potencioestáticos favorece o crescimento dos grãos dos depósitos.

A seguir são apresentadas as imagens de AFM obtidas para um filme de Se na ausência e na presença de Zn. O objetivo principal deste estudo foi mostrar mudanças na topografia relacionadas à presença de Zn no depósito. Para fins de comparação, foram também realizadas imagens do substrato (ITO). Os depósitos foram obtidos sobre ITO a partir de uma varredura de potenciais de 0 a -0,75 V, onde se depositou o metal neste último potencial por 10 s. A Figura 3.40 apresenta a imagem de AFM para o substrato (ITO). Observou-se uma topografia bem regular e homogênea.

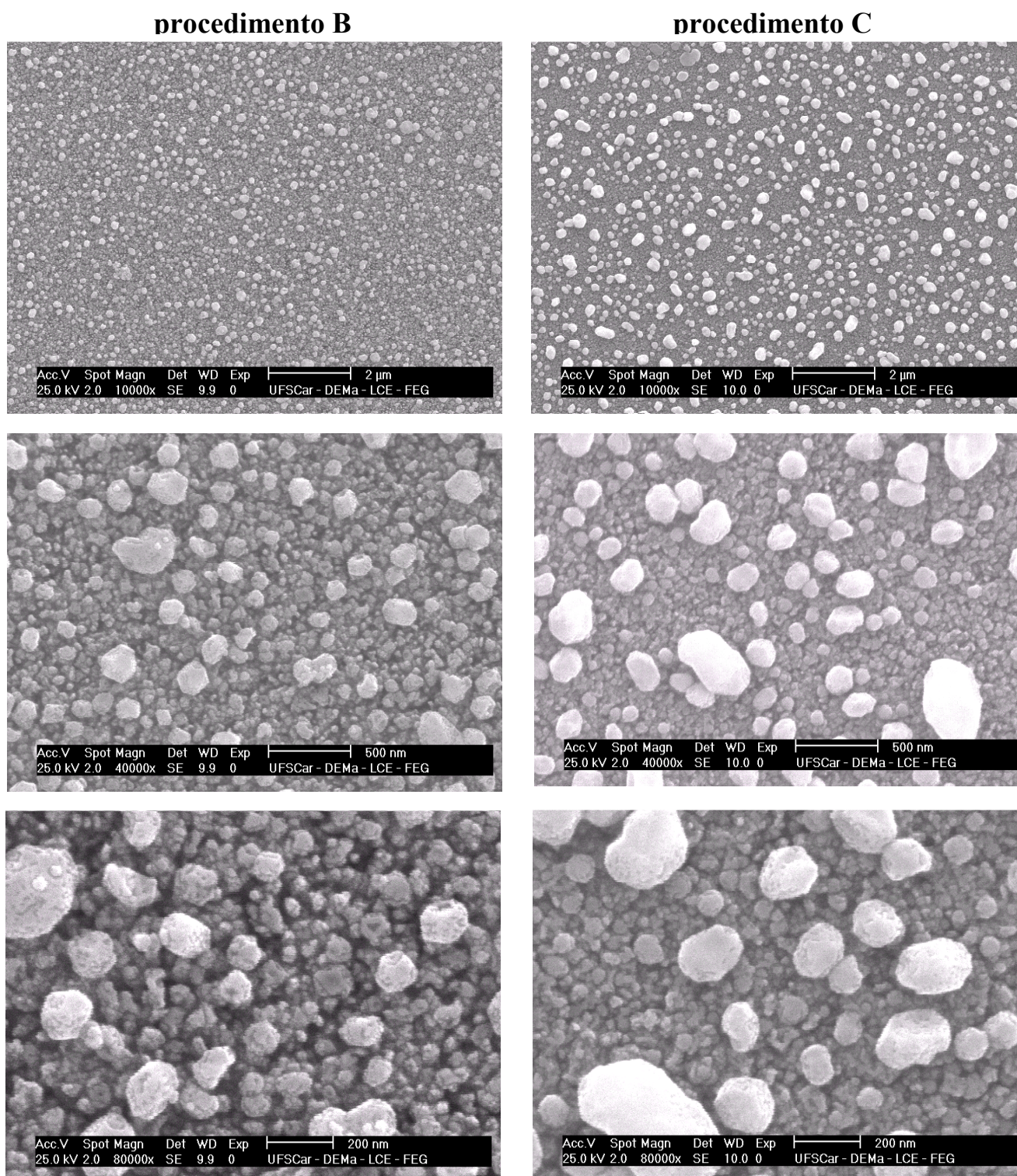


FIGURA 3.40 - Micrografias dos filmes do sistema Zn/Se depositados sobre ITO em diferentes condições de deposição: **B)** $0 \rightarrow -0,75$ V (30 s) e **C)** $+0,4$ V $\rightarrow -0,4$ V (10 s) $\rightarrow -0,75$ V (30 s).

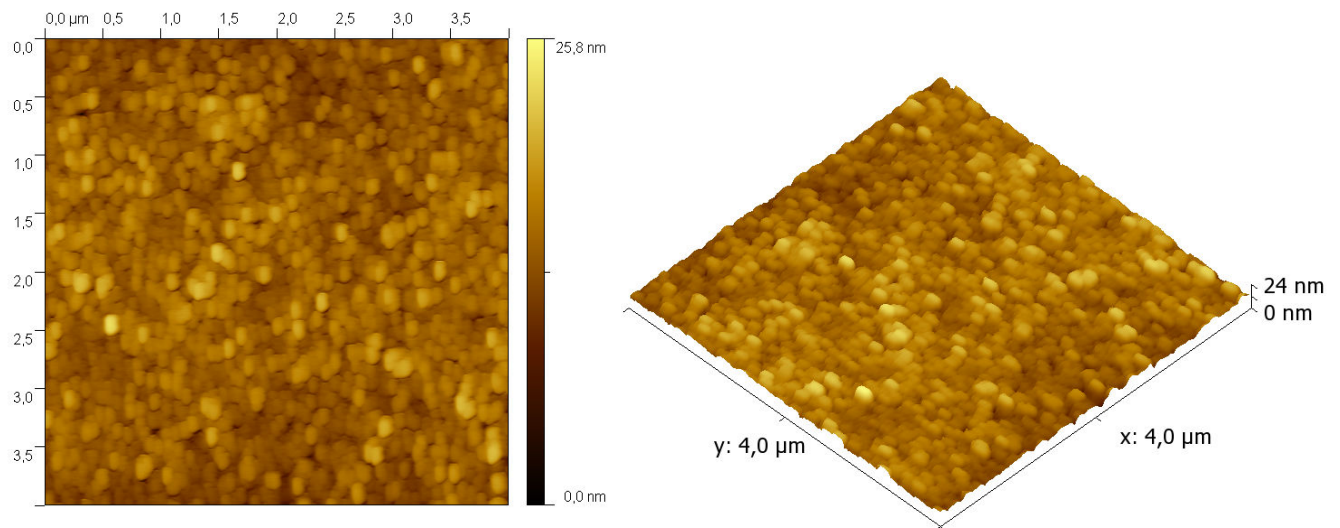


FIGURA 3.41 – Imagem AFM obtida para o substrato (ITO).

Na Figura 3.42 estão apresentadas as imagens de AFM do ITO recobertas com um depósito de Se na ausência (a e b), e na presença de Zn (c). A imagem de AFM obtida para o filme de Se na ausência de Zn (Figura 3.42a e 3.42b) apresenta duas morfologias distintas, uma região clara e lisa e uma região escura que se assemelha a buracos. A camada lisa pode ser considerada como sendo a de Se e a outra camada pode tanto ser do substrato quanto da primeira camada de Se formada sobre o ITO. Já a presença de Zn no depósito causa mudanças nítidas na topografia (Figura 3.42c). Neste caso foi observada uma topografia mais irregular com alguns clusters de diferentes tamanhos, indicando que se tem a presença de Zn no depósito.

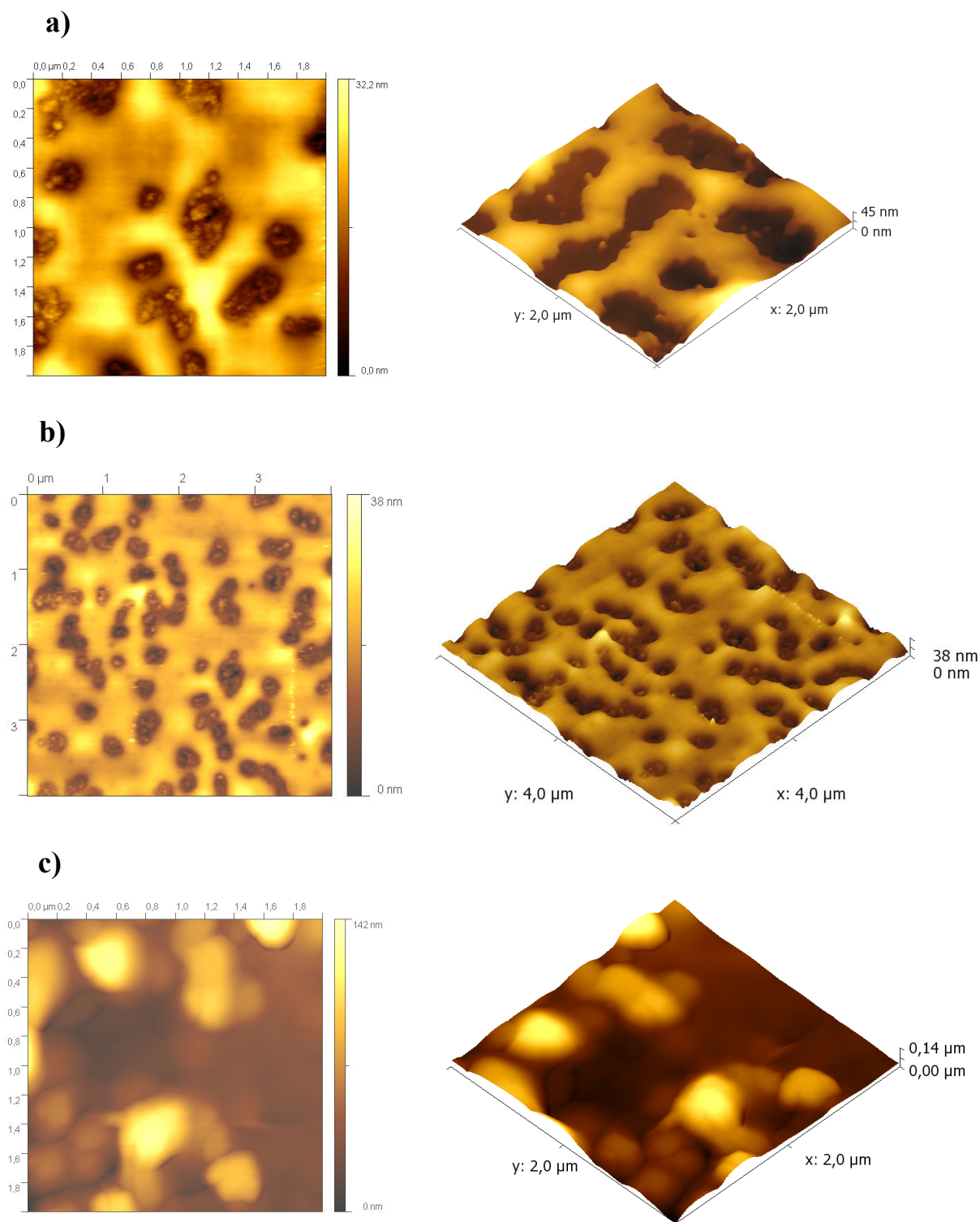


FIGURA 3.42 – Imagens AFM do ITO recobertas com um depósito de Se maciço (a e b) e recoberta por um filme de Se na presença de Zn (c). As soluções utilizadas nas eletrodeposições foram: Se 10^{-2} mol L $^{-1}$ em HClO $_4$ 0,5 mol L $^{-1}$ (a e b) e (c) Se 10^{-2} mol L $^{-1}$ + Zn 10^{-2} mol L $^{-1}$ em HClO $_4$ 0,5 mol L $^{-1}$

3.4 - ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE PbS SOBRE Ag(111) POR ECALE.

Nessa etapa do trabalho foi utilizada a técnica ECALE para preparar multicamadas de PbS sobre monocristal de Ag(111). Esta técnica como já descrita na introdução é baseada na DRS alternada dos elementos, que formam o semiconductor em um ciclo. Este tipo de processo permite a otimização de cada etapa de deposição. Nessas condições parâmetros como: potencial, pH, natureza dos reagentes etc, necessários para a deposição, podem ser ajustados de forma independente, resultando em um aumento do controle sobre o depósito obtido. O crescimento das multicamadas de PbS por ECALE depende da DRS do Pb sobre S e do S sobre Pb. A mudança na energia negativa envolvida na formação do composto é a principal razão para a ocorrência da DRS do Pb sobre o S previamente depositado ou vice-versa. Além disso, tem-se que levar em conta, que o 1º elemento (por exemplo: Pb) é depositado sobre o substrato (Ag(111)) e já na segunda etapa de deposição o 2º elemento (S) é depositado sobre o 1º e não mais sobre o substrato. Dentro deste contexto, para o estudo da deposição das multicamadas de PbS, inicialmente realizou-se uma série de experimentos eletroquímicos para determinar as condições apropriadas para a deposição do semiconductor. Então para descrever esses experimentos iniciais e também apresentar a evolução dos resultados de forma mais objetiva, esses resultados foram divididos em 3 etapas.

Na primeira etapa serão apresentados os experimentos relacionados ao estudo individual de cada elemento (Pb e S) e um estudo preliminar do primeiro ciclo ECALE. Na segunda, serão apresentados os resultados referentes ao estudo preliminar de crescimento do filme e finalmente na 3ª etapa serão apresentados os resultados finais obtidos após otimização das condições de deposição.

3.4.1 - Estudo individual de cada elemento

O primeiro experimento realizado nessa etapa foi o da determinação da região de potenciais adequada para a deposição desses elementos em regime de subtensão. Para realizar esse estudo com o sistema automatizado foram utilizadas diferentes etapas as quais serão descritas abaixo.

i) estudo da DRS do S sobre Ag(111)

A célula descrita na parte experimental foi lavada com tampão amônio aplicando-se simultaneamente um potencial de -1,1 V. Após esse processo injetou-se a solução de S preparada em tampão amônio e realizou-se uma varredura cíclica de potenciais entre - 1,1 e - 0,68 V. Na Figura 3.43 pode ser observada a voltametria que representa a DRS do S sobre Ag(111). O pico da DRS oxidativa de S aparece em -0,71 V (A1) e está associado com a deposição de S a partir da oxidação de espécies S^{2-} (equação 3.10). O pico A2 corresponde à dissolução redutiva da monocamada formada durante a varredura anódica. Em uma região de potenciais mais positivos ocorre a formação do S maciço (não mostrado).



Analisando a curva obtida o potencial de -0,70 V foi escolhido para deposição do S em regime de subtensão.

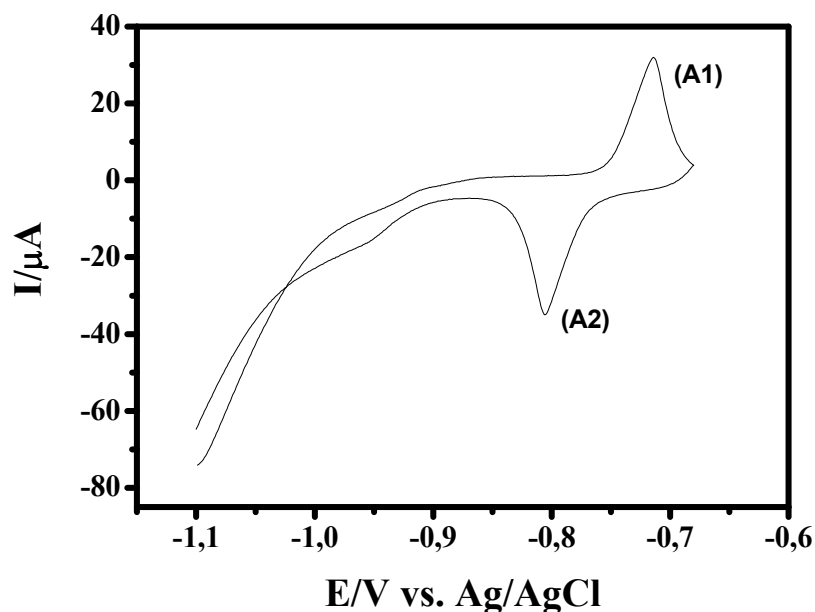


FIGURA 3.43 - Resposta eletroquímica da DRS de S sobre Ag(111) em tampão amônio contendo $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

ii) estudo da DRS do Pb sobre Ag(111)

Lavou-se a célula com tampão amônio, aplicando-se simultaneamente um potencial de -0,1 V. Lavou-se a célula com tampão acetato e após esse processo injetou-se a solução de Pb ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em tampão acetato) e fez uma varredura cíclica de potenciais com diferentes potenciais de reversão de -0,45V e -0,48V, Figura 3.44.

Para uma varredura de potenciais entre -0,2 e -0,45 V, observaram-se dois picos bem definidos e estreitos em -0,35 V e -0,29 V relacionados com o processo de deposição redutiva (B1) e dissolução oxidativa (B2), respectivamente. A carga calculada a partir da integração do pico de dissolução A2 foi de $332 \mu\text{C cm}^{-2}$ e corresponde aos valores reportados para uma monocamada de Pb, assumindo $2e^-/\text{ad-átomo de Pb}$ ^{71,81,82}.

Por outro lado, fazendo a varredura em uma região de potenciais mais negativos (-0,1 e -0,47 V) observa-se a deposição de Pb maciço.

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – PbS

Analisando então as curvas obtidas, o potencial de -0,45V foi escolhido para deposição do Pb em regime de subtensão. Cabe ressaltar também que as medidas apresentadas acima foram repetidas pelo menos três vezes e os resultados observados apresentaram um comportamento reprodutível, além disso, todas as respostas voltamétricas apresentadas nesta etapa do trabalho foram avaliadas na velocidade de varredura que melhor definiu o processo eletroquímico estudado.

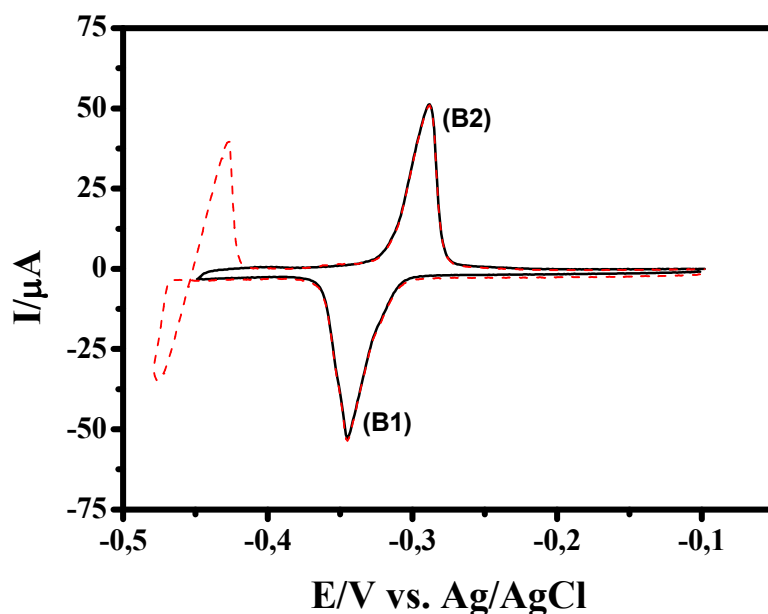


FIGURA 3.44 - Respostas eletroquímicas do Pb sobre Ag(111) em tampão acetato contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, obtidas em diferentes intervalos de potenciais, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Outro estudo que deve ser realizado refere-se ao tempo necessário para que ocorra a deposição máxima de cada elemento sobre o substrato e sobre o outro elemento. Esse estudo é realizado a partir da análise das curvas de dissolução de cada elemento com o tempo de deposição.

Para se avaliar a DRS do Pb, lavou-se a célula com tampão amônio no potencial de -0,1 V e logo em seguida lavou-se com tampão acetato no

mesmo potencial. Após esse processo injetou-se a solução de Pb e polarizou-se o ET em -0,45 V durante diferentes tempos, para que ocorresse a deposição da espécie (etapa de deposição do Pb). Este potencial corresponde a uma região de potencial mais positivo que o potencial de Nernst (em subpotencial); portanto, neste caso, a deposição do Pb ocorre em regime de subtensão. Finalizado esse tempo, lavou-se a célula com tampão acetato e fez uma varredura anódica de -0,55 V até 0,25 V para que ocorresse a dissolução do filme formado. As curvas de dissolução de Pb obtidas em função do tempo de deposição são apresentadas na Figura 3.45.

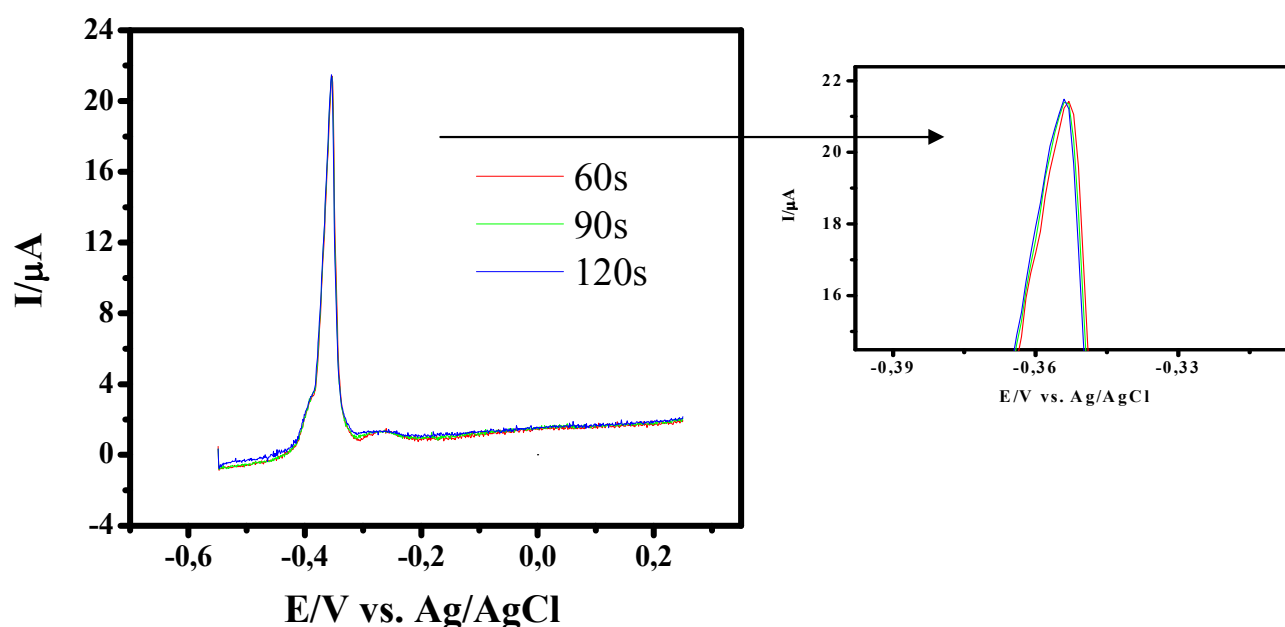


FIGURA 3.45 – Curvas de dissolução do Pb sobre Ag(111) em tampão acetato, em função do tempo de deposição. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser observado que o Pb apresenta um único pico de dissolução na região de potenciais compreendida entre -0,55 a -0,45 V. Além disso, as curvas de dissolução não variam com o tempo de deposição, indicando que o tempo de 60 s já é suficiente para a deposição máxima do Pb sobre o

monocristal de Ag(111). Dessa forma, de acordo com os dados apresentados o tempo de 60 s foi escolhido para DRS do Pb sobre o monocristal.

Como será mostrado no decorrer da descrição dos resultados, a deposição das multicamadas de PbS seguem uma estrutura de ordenação, ou seja, a deposição dos elementos é realizada através de ciclos ECALE, onde cada ciclo, pode iniciar com a DRS de Pb ou S. Nesse estudo escolhemos uma estrutura de ordenação iniciando com a DRS do Pb sobre o monocristal. O esquema da ordenação pode ser observado na Figura 3.46.



FIGURA 3.46 – Esquema representando a estrutura de ordenação das multicamadas de PbS, onde n = número de ciclos ECALE.

Como observado na Figura 3.46, após a deposição do Pb sobre o monocristal, deposita-se o S e assim sucessivamente até obter um filme espesso. Então a próxima etapa do trabalho é obter o tempo necessário para a deposição máxima do S sobre o eletrodo previamente modificado com o Pb (Pb/Ag(111)).

iii) DRS do S sobre Pb/Ag(111)

Para realizar esse estudo, primeiramente o ET foi polarizado em -0,45 V durante 60 s para que ocorresse a deposição do Pb (etapa de deposição do Pb). Após essa etapa, lavou-se o ET modificado com tampão acetato, lavou-se com tampão amônio no mesmo potencial (-0,45 V), deslocou-se o potencial para -0,7 V injetando-se a solução de Na₂S, e manteve-se nesse último potencial por diferentes tempos para que ocorresse a

deposição da espécie. Finalizado esse tempo, lavou-se a célula com tampão amônio e realizou-se uma varredura catódica de -0,7 V até -1,0 V para que ocorresse a dissolução do filme formado. As curvas de dissolução de S obtidas em função do tempo de deposição são apresentadas na Figura 3.47.

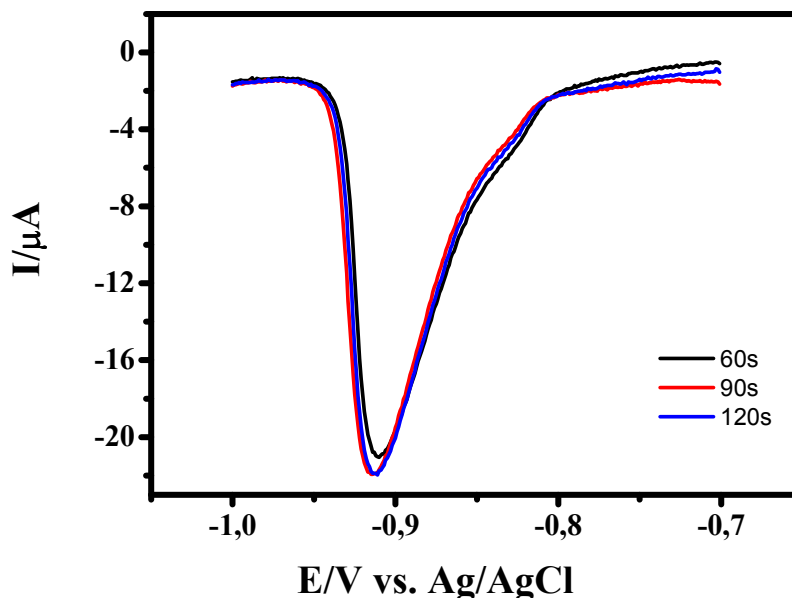


FIGURA 3.47 – Curvas de dissolução redutiva do S sobre Pb/Ag(111) em função do tempo de deposição em meio de tampão amônio e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser observado nesse estudo que as curvas de dissolução apresentam uma pequena variação com o aumento do tempo de deposição. Nesse caso o tempo de 60 s ainda não é suficiente para se obter a deposição máxima de S sobre o eletrodo modificado. Analisando as curvas de dissolução apresentadas, o tempo de deposição de 90 s foi escolhido para DRS do S sobre o eletrodo de Pb/Ag(111).

3.4.2 - Análise do crescimento do filme de PbS

De acordo com os resultados apresentados na seção 3.4, as condições de deposição previamente estabelecidas podem ser observadas na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Parâmetros de deposição para a obtenção das multicamadas de PbS.

Parâmetros de deposição	Pb	S
Potencial/V	-0,45 V	-0,70 V
Tempo/s	60 s	90 s

Uma vez estabelecidos os primeiros parâmetros de deposição, o próximo passo é verificar se esses parâmetros são realmente adequados para a deposição das multicamadas. Para realizar essa análise é necessário um estudo do crescimento do filme.

Para o estudo do Pb utilizou-se o sistema automatizado para realizar o depósito de dois ciclos ECALE, que corresponde a deposição de 2 camadas alternadas de Pb e S, ou seja, Pb-S-Pb-S. O objetivo deste experimento é avaliar se o tempo de deposição de 60 s utilizado para a deposição do Pb é suficiente para a deposição máxima do elemento quando se faz a deposição de mais de um ciclo ECALE, uma vez que na deposição do 2º ciclo ECALE o Pb é depositado sobre S e não mais sobre o substrato. Além disso, deve-se verificar se o tempo de deposição de um elemento não influencia na deposição do outro.

Dentro deste contexto as condições de deposição e crescimento do semiconductor foram realizadas utilizando as seguintes etapas de deposição: lavou-se a célula com tampão acetato, aplicou-se um potencial de -0,45 V por 60 s após injetar a solução de Pb. Em seguida, lavou-se a célula

novamente com tampão amônio, deslocou-se o potencial para $-0,7$ V injetando-se a solução de Na_2S e manteve-se nesse último potencial por 90 s. Para finalizar o ciclo lavou-se a célula com tampão amônio e repetiu-se o ciclo de deposição.

Uma vez que o depósito foi formado, realizou-se uma varredura anódica $-0,55$ a $0,25$ V (em tampão acetato) para promover a dissolução oxidativa do Pb e depois uma varredura catódica, entre $-0,3$ a $-1,0$ V (em tampão amônio), para que ocorresse dissolução redutiva de S. Essas etapas de deposição foram repetidas variando o tempo de deposição do Pb e mantendo as outras condições de deposição fixas. As curvas obtidas podem ser observadas nas Figuras 3.48 e 3.49 para o Pb e S, respectivamente.

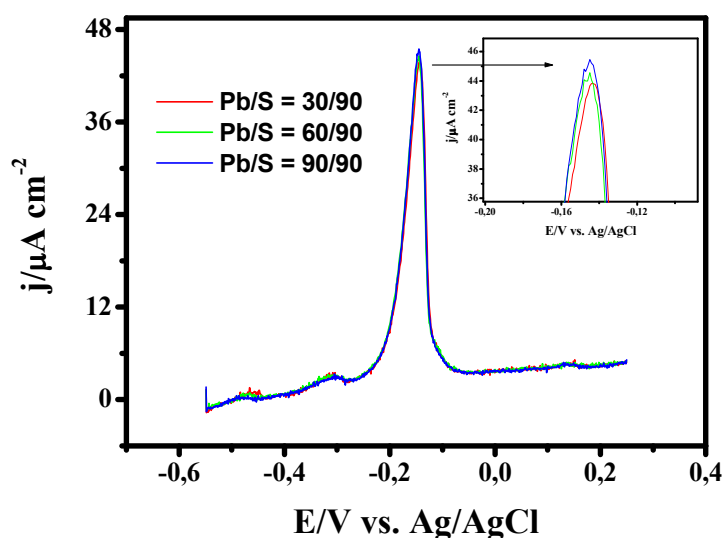


FIGURA 3.48 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 2 dois ciclos ECALE em tampão acetato, variando o tempo de deposição do Pb. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

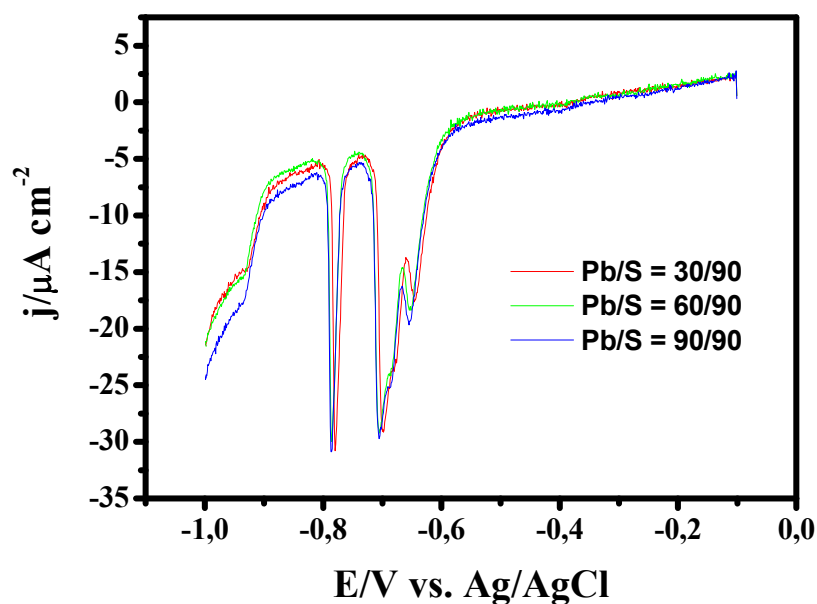


FIGURA 3.49 – Curvas da dissolução redutiva do S para 2 dois ciclos ECALE em tampão amônio, variando o tempo de deposição do Pb. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser observado na Figura 3.48, que o depósito de Pb obtido através de 2 ciclos ECALE tem o seu processo de dissolução deslocado para uma região de potenciais mais positivo (comparado com o pico de dissolução de Pb sobre Ag(111) da Figura 3.44). Esse comportamento indica que o depósito de Pb torna-se mais estável com o aumento do número de camadas depositadas do semicondutor (PbS). Na Figura 3.49 são apresentadas as curvas de dissolução redutiva das camadas de S. Uma vez que todas as camadas de Pb foram dissolvidas, as camadas remanescentes de S, exceto a primeira, comportam-se como camadas maciças e por essa razão são dissolvidas em uma região de potenciais mais positiva (-0,54V a -0,74 V) do que a primeira camada de S sobre Ag(111). Dessa forma, as cargas associadas ao processo que ocorre nesta região dependem do número de ciclos ECALE, enquanto o pico localizado em -0,79 V é atribuído ao processo de dissolução da primeira monocamada de S sobre Ag(111) e não deve sofrer alteração com o aumento do número de ciclos ECALE. Analisando agora as curvas com a variação do tempo de deposição, as

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – PbS

curvas de dissolução do Pb e do S não apresentaram uma diferença significativa com o aumento do tempo de deposição do Pb.

Para melhor visualização desses resultados a quantidade de cada elemento depositado nesses dois ciclos foi estimada por meio da carga de dissolução de cada elemento. O valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos para os diferentes tempos de deposição do Pb é apresentado na Tabela 3.8.

TABELA 3.8 – O valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos nos diferentes tempos de deposição do Pb

Tempo de deposição do Pb/s	Cargas/ $\mu\text{C cm}^{-2}$	Cargas/ $\mu\text{C cm}^{-2}$
	Pb	S
30	421,6	430,7
60	426,5	428,9
90	427,4	436,0

Como pode ser observado na Tabela 3.8, as cargas envolvidas na dissolução do Pb e do S são praticamente constantes. De acordo com os resultados apresentados e para garantir uma margem de segurança o tempo de deposição do Pb foi substituído para 90 s ao invés de 60 s, como previamente estabelecido.

Com relação ao S, para avaliar melhor os resultados obtidos, foi realizado outro experimento onde, manteve-se o tempo de deposição do Pb fixo em 90 s e variou-se o tempo de deposição do S. Para realizar esse experimento não é necessário depositar dois ciclos ECALE, uma vez que a estrutura de ordenação inicia-se com o Pb (PbSPbSPbS...), e com isso, o elemento S estará sempre depositado sobre o Pb. O experimento realizado nesta etapa segue a mesma seqüência de deposição descrita acima para a obtenção dos dois ciclos

ECALE, no entanto nesse caso depositou-se apenas um único ciclo. As curvas obtidas podem ser observadas nas Figuras 3.50 e 3.51 para o Pb e S, respectivamente.

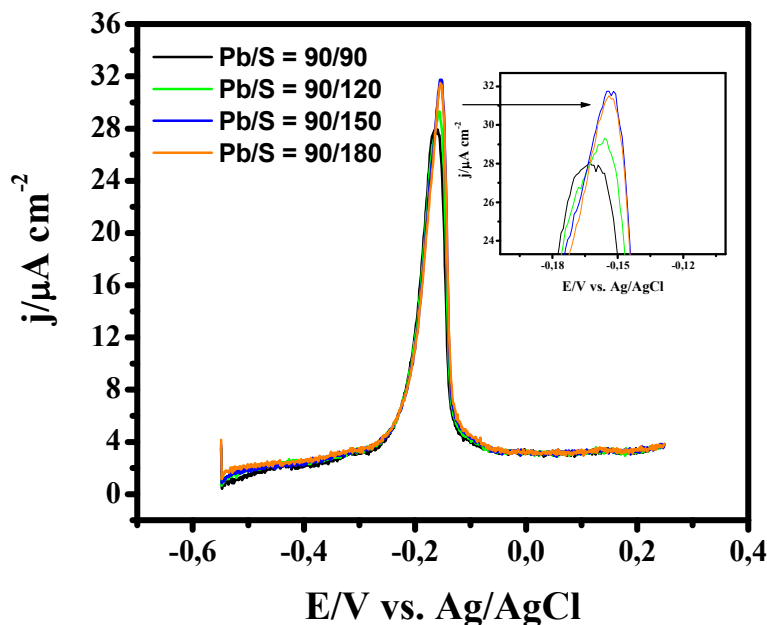


FIGURA 3.50 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão acetato e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

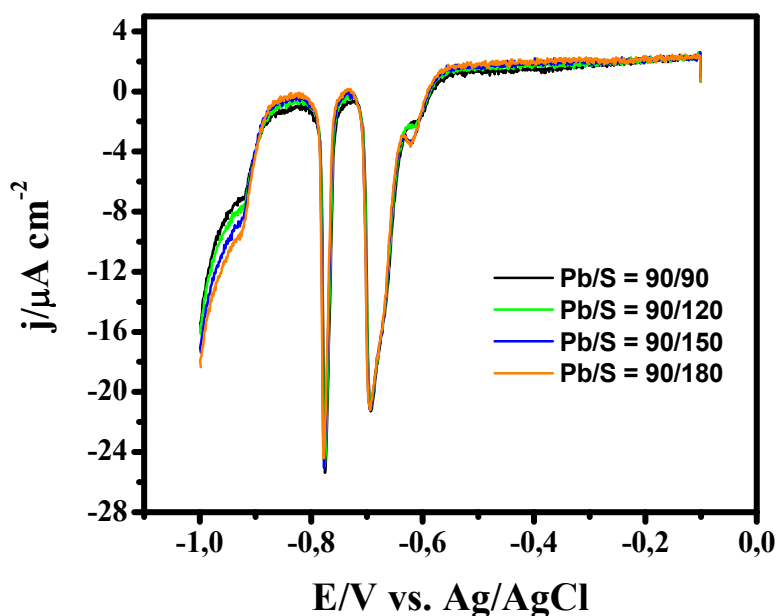


FIGURA 3.51 – Curvas da dissolução redutiva do S para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S, em tampão amônio e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – PbS

Pode ser observado na Figura 3.50 que o processo de dissolução do Pb é levemente deslocado para uma região de potenciais mais positivos com o aumento do tempo de deposição do S. Esse comportamento pode estar indicando que o depósito de Pb torna-se mais estável com o aumento do tempo de deposição do S ou ainda que os tempos de deposição estabelecidos ainda não são suficientes para se obter um depósito estequiométrico dos elementos. Na Figura 3.51 são apresentadas as curvas de dissolução redutiva das camadas de S, onde foi possível observar que o aumento do tempo de deposição do S não provoca mudanças significativas no processo eletroquímico. Na Tabela 3.9 o valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos para os diferentes tempos de deposição do S não apresentam uma variação significativa, sendo de 5,5% para o Pb e de 3,0 % para o S.

TABELA 3.9 – O valor total das cargas envolvidas na dissolução dos depósitos nos diferentes tempos de deposição do S.

Tempo de deposição do S/s	Cargas/ $\mu\text{C cm}^{-2}$	
	Pb	S
90	286,3	321,3
120	289,9	327,3
150	305,3	333,2
180	302,1	331,8

De acordo com os dados apresentados, o depósito de Pb pode tornar-se mais estável com o aumento do tempo de deposição do S. Pensando nessa possibilidade seria mais adequado substituir o tempo de deposição do S de 90 s para 150 s. No entanto, esse aumento pode ser inviável, uma vez que para a deposição de um filme com espessura considerável, seria necessário a deposição de no mínimo 100 ciclos ECALE, dependendo do semicondutor estudado, o que

implicaria em um tempo muito elevado para a deposição completa do filme. Dessa forma, foi realizado um último experimento aumentando a concentração da solução de Na_2S ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com o objetivo de diminuir o tempo de deposição. As curvas obtidas após essa mudança podem ser observadas nas Figuras 3.52 e 3.53 para o Pb e S, respectivamente.

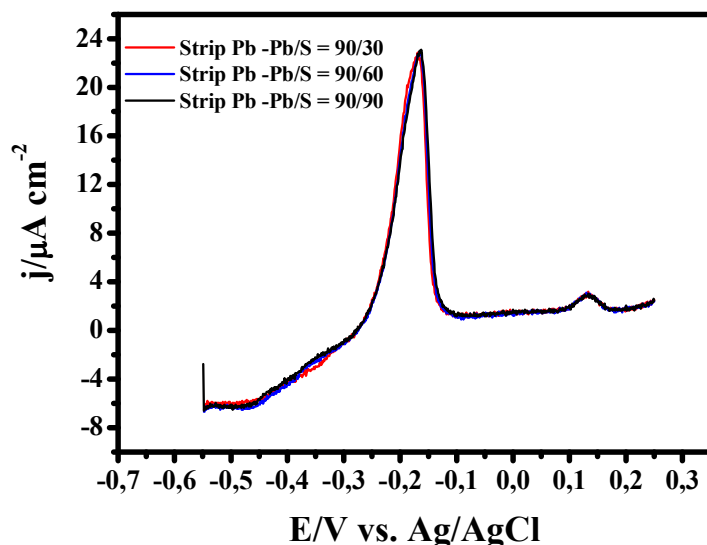


FIGURA 3.52 – Curvas da dissolução oxidativa do Pb para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão acetato e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

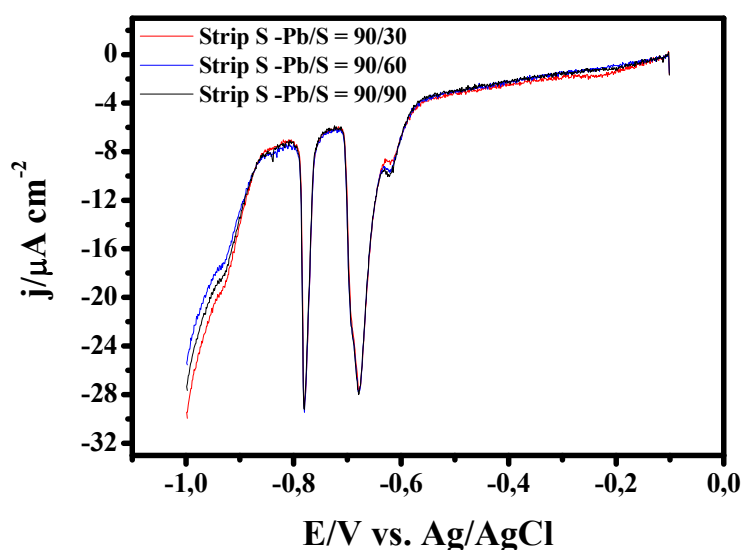


FIGURA 3.53 – Curvas da dissolução redutiva do S para 1 ciclo ECALE variando o tempo de deposição do S em tampão amônio e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – PbS

As curvas de dissolução apresentadas nas Figuras 3.52 e 3.53 não variam com o aumento do tempo de deposição do S. Então para trabalhar em uma margem segura o tempo de deposição de 60 s foi escolhido para o depósito do S nessa nova concentração. Os novos parâmetros escolhidos para deposição das multicamadas de PbS podem ser observados na Tabela 3.10 a seguir.

TABELA 3.10 – Parâmetros de deposição otimizados para a obtenção das multicamadas de PbS.

Parâmetros de deposição	Pb	S
Potencial/V	-0,45 V	-0,70 V
Tempo/s	90 s	60 s

Para o composto estudado, o potencial de deposição do Pb está numa região de potenciais mais positivos do que aquele necessário para a dissolução do S. Já o potencial de deposição do S está em uma região de potenciais mais negativos que aquele associado com a dissolução do Pb. Dessa forma, os resultados voltamétricos observados indicaram que a DRS de cada elemento ocorre em diferentes potenciais favorecendo a obtenção das multicamadas de PbS. A deposição de cada elemento em um potencial distinto é fundamental para o crescimento do filme, pois assim a deposição de um elemento não implica na dissolução do outro e vice-versa.

3.4.3 - Resultados obtidos após otimização das condições de deposição

Nessa etapa serão apresentados os resultados obtidos após otimização dos parâmetros de deposição. Na Figura 3.54 podem ser observadas as respostas voltamétricas da DRS de Pb sobre Ag(111) e a DRS de S sobre eletrodo modificado de Pb/Ag(111).

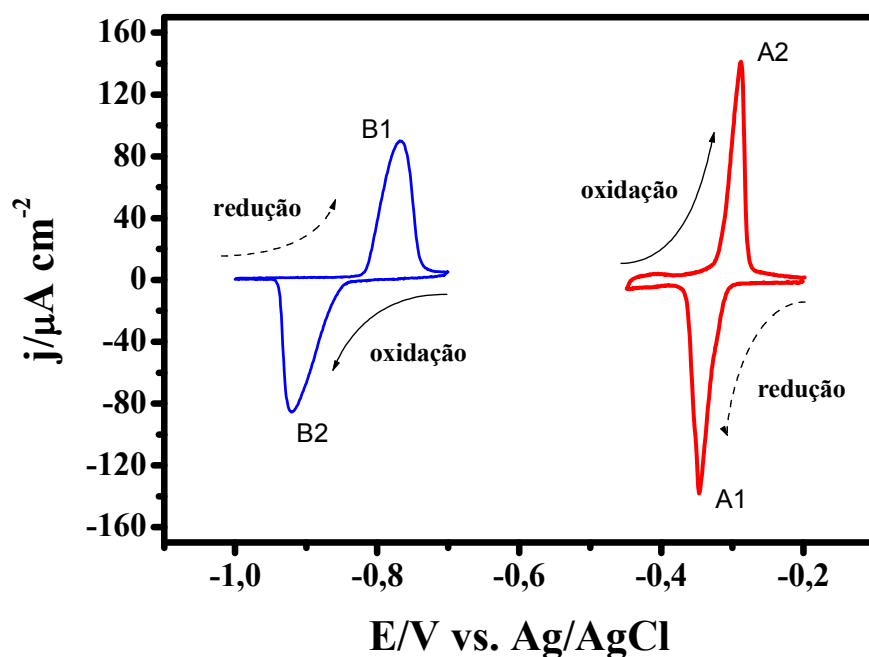


FIGURA 3.54 - (—) Resposta eletroquímica da DRS de Pb sobre Ag(111) em tampão acetato contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (—) Resposta eletroquímica de S sobre Pb/Ag(111) em tampão amônio contendo $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A curva que representa a DRS de Pb/Ag(111) apresenta dois picos bem definidos e estreitos em $-0,35$ e $-0,29 \text{ V}$ relacionados com o processo de deposição (A1) e dissolução (A2), respectivamente. Para a DRS de S sobre Pb/Ag(111) (curva azul) também se observaram picos bem definidos onde B1 ($-0,92 \text{ V}$) é relacionado com a deposição e B2 ($-0,78 \text{ V}$) com a dissolução redutiva de S.

Analisando então as curvas obtidas na Figura 3.54 e utilizando as condições de deposição otimizadas, a deposição das multicamadas de PbS foi obtida utilizando as seguintes etapas: lavou-se a célula com tampão acetato por 10 s, injetou-se a solução de Pb ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{pH} = 5,0$) e um potencial de $-0,45 \text{ V}$ foi aplicado durante 90 s, para depositar a monocamada de Pb. Em seguida, lavou-se novamente a célula com tampão acetato no mesmo potencial por 10 s, deslocou-se o potencial para $-0,7 \text{ V}$ injetando-se a solução de

CAPÍTULO III – Resultados e Discussão – PbS

Na_2S ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S , $\text{pH} = 9,6$) e manteve-se nesse último potencial por 60 s. Para finalizar o ciclo, lavou-se a célula com tampão amônio e esse ciclo foi repetido várias vezes de acordo com a espessura que se pretendia obter do filme semicondutor. Então, cada ciclo ECALE resulta da combinação da DRS do calcogênio (S) com a DRS do elemento metálico (Pb), com uma etapa intermediária de lavagem da célula eletroquímica com o respectivo eletrólito suporte para evitar quaisquer reações químicas diretas.

O crescimento do composto foi então avaliado para diferentes número de ciclos ECALE (entre 2 a 15 ciclos). Na Figura 3.55 estão representadas as curvas de dissolução oxidativa para o Pb de $-0,55$ a $0,25$ V e as subseqüentes curvas de dissolução redutiva para o S de $-0,1\text{V}$ a $-1,0\text{V}$.

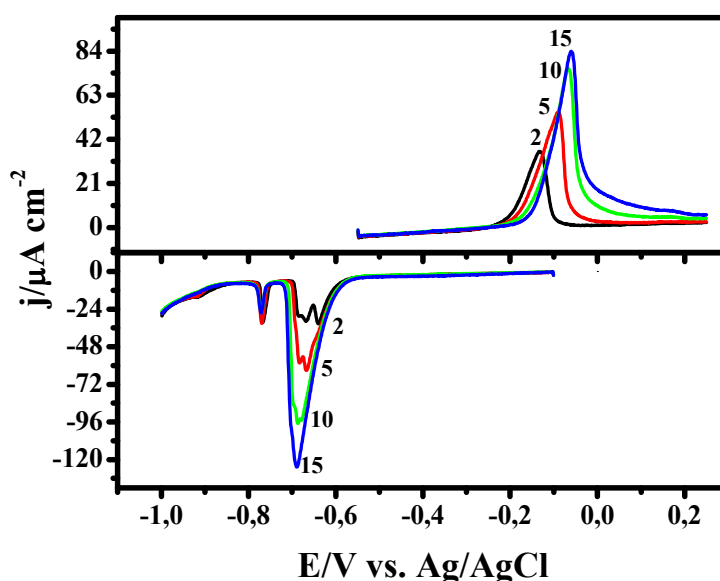


FIGURA 3.55- Resposta eletroquímica da dissolução oxidativa de 2, 5, 10 e 15 camadas de Pb, e da dissolução redutiva de 2, 5, 10 e 15 camadas de S depositadas em DRS. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Nessa figura podem ser observados os picos de dissolução de Pb referentes as camadas obtidas em tampão acetato e os respectivos picos de dissolução de S obtidos em tampão amônio. Foi observado que o processo de

dissolução de Pb apresenta um único pico de dissolução que se desloca para potenciais mais positivos com o aumento do número de ciclos ECALE. Esse comportamento indica que o depósito de Pb torna-se mais estável com o aumento do número de camadas depositadas do PbS, uma vez que um potencial mais positivo é necessário para a dissolução do filme depositado.

No caso da dissolução redutiva do S, dois picos são observados em $-0,68$ V e $-0,76$ V. Uma vez que todas as camadas de Pb foram dissolvidas anodicamente, as camadas remanescentes de S, exceto a primeira camada, comportam-se como camadas maciças de S. Dessa forma, o primeiro pico em $-0,68$ V é atribuído a dissolução do S maciço e o segundo corresponde a dissolução da monocamada depositada sobre o substrato (Ag (111)) no primeiro ciclo ECALE. Esta conclusão pode ser confirmada uma vez que a carga do segundo pico é constante com o aumento do número de ciclos ECALE.

Após a dissolução das camadas depositadas, a quantidade de cada elemento depositado, em um dado número de ciclos, foi estimada por meio da densidade de carga de dissolução. O valor total das densidades de cargas envolvidas na dissolução dos depósitos em função dos diferentes números de ciclos de deposição é representado na Figura 3.56.

Observa-se um comportamento linear das densidades de cargas de dissolução em função do número de ciclos ECALE com uma densidade média de carga por ciclo de $87 \mu\text{C cm}^{-2}$, indicando um crescimento camada por camada. Esse comportamento pode ser observado para outros semicondutores obtidos com a técnica ECALE^{83,84}. As densidades de cargas envolvidas na dissolução do Pb para um dado número de ciclos coincide com as correspondentes cargas obtidas para o S, indicando uma estequiometria de 1:1 entre Pb e S.

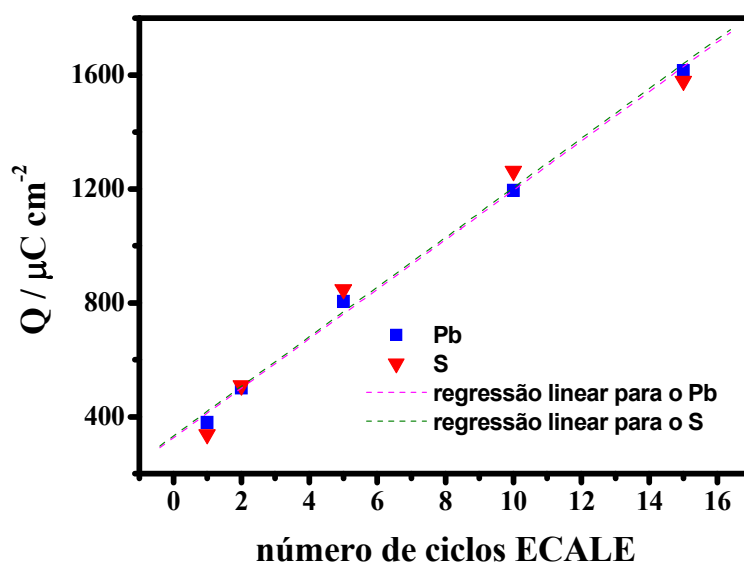


FIGURA 3.56 - Variação da densidade de carga envolvida na dissolução oxidativa de Pb e dissolução redutiva de S em função do número de ciclos de deposição por ECALE.

3.4.4 - Caracterização morfológica

Neste estudo a evolução morfológica das multicamadas de PbS obtidas com 50 ciclos ECALE foi investigada por AFM a partir de medidas ex-situ. As análises de AFM foram realizadas 1h depois do crescimento das multicamadas e após 16, 40 e 160h da primeira análise. A Figura 3.57 apresenta as imagens de AFM de um filme de PbS sobre Ag(111) formado com 50 ciclos ECALE de deposição em função do tempo de exposição ao ar.

A qualidade do filme foi avaliada utilizando um parâmetro de rugosidade média ao quadrado (RMS^2) fornecido pelo software do AFM. O RMS foi calculado segundo a equação:

$$RMS^2 = (1/N) \sum_{ij} [h_{ij} - \hat{h}]^2 \quad [3.11]$$

onde N é o número de pixels na imagem, h_{ij} a altura local do pixel ij, e \hat{h} a altura média.

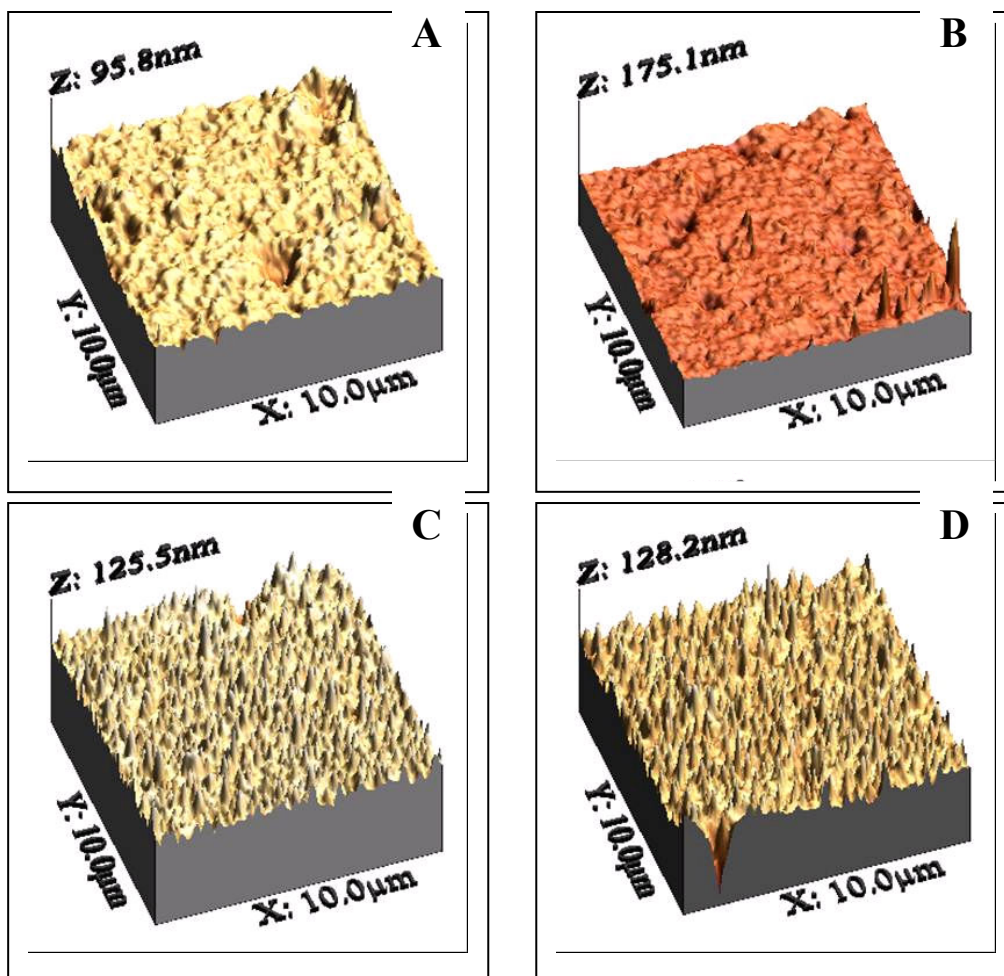


FIGURA 3.57 – Imagens de AFM do filme formado com 50 ciclos ECALE de deposição em função do tempo de exposição ao ar. A = 1h, B = 16h, C = 40h e D = 160h.

A evolução morfológica em função do tempo de exposição ao ar é indicada claramente pelo RMS e é apresentada na Figura 3.58. Durante as primeiras horas de exposição do filme de PbS ao ar a rugosidade aumenta rapidamente. No entanto, após 40h a rugosidade se mantém constante. Esse comportamento pode estar associado com o início de um processo de oxidação do filme ou um rearranjo estrutural das multicamadas de PbS⁸⁵.

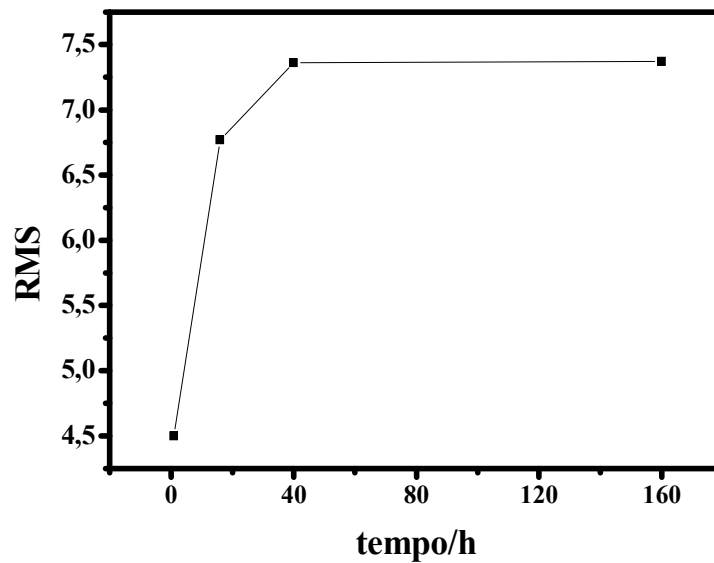


FIGURA 3.58 - Variação da rugosidade média de um filme de PbS sobre Ag(111) formado com 50 ciclos de deposição em função do tempo de exposição ao ar.

4 – CONCLUSÕES

Para o estudo realizado em meio de ácido sulfúrico foi possível avaliar o comportamento voltamétrico da DRS do Se, do Zn, bem como o das camadas alternadas desses metais (Pt/Zn/Se/Zn).

Nos estudos referentes a DRS do Se em meio de ácido sulfúrico, observou-se que o processo de dissolução do Se ocorre na mesma região de potenciais da reação de formação do PtO. A densidade de carga de dissolução do Se calculada para o tempo de deposição de 300 s foi $823,16 \mu\text{C cm}^{-2}$ e está associada à formação de uma monocamada completa de Se_{ads} com transferência de $4e^-$ e com cada ad-átomo de Se ocupando um único sítio da Pt.

No estudo da deposição alternada, a carga associada ao processo de dissolução do Se na presença de Zn é menor do que aquela para o Se depositado sozinho, indicando que a presença de Zn inibe a quantidade de Se depositado.

Para o estudo da deposição do Se em 0,03 V na ausência e na presença de Zn em meio de ácido sulfúrico, foi observado uma inibição parcial da reação de dessorção de hidrogênio, o que indica que após a deposição da monocamada de Se restam sítios da Pt disponíveis para que ocorra uma pequena adsorção de hidrogênio, ou ainda, como o depósito foi formado a sobrepotencial, pode ter ocorrido que durante a formação do Se maciço houve um rearranjo da monocamada liberando sítios da Pt. Também foi possível observar neste estudo que a presença de Zn favorece o processo de deposição de Se maciço

O processo de dissolução do Se em ácido perclórico foi avaliado em dois potenciais (0,6 V e 0,03 V). Os voltamogramas de dissolução do Se obtidos a subpotencial (0,6 V) mostrou que o número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo foi de 1,12. No estudo realizado a sobrepotencial (0,03 V) o número de sítios de Pt ocupados por cada ad-átomo foi de 1,4.

No estudo de adições sucessivas de Se e Zn foi observado um pico de dissolução (a4), não ainda relatado na literatura, com um alto valor de

CAPÍTULO IV – Conclusões

densidade de carga ($t = 300 \text{ s} \rightarrow 2068,9 \mu\text{C cm}^{-2}$), na mesma região de dissolução do Se DRS. Este processo foi avaliado por eletrogravimetria para os potenciais de deposição de 0,6 V e 0,03 V. Os resultados indicaram a participação de moléculas de água no processo de dissolução do Se levando a formação de compostos oxigenados de Se (IV) que seriam dissolvidos totalmente através de duas etapas de oxidação parcial, onde o processo de dissolução total do Se envolveria a transferência de $6e^-$.

As análises de FE SEM e AFM realizadas sobre ITO indicaram que ocorre mudança na morfologia dos depósitos do sistema Zn/Se com o aumento do tempo de deposição, além disso, a presença de Zn causa diferenças significativas na topografia.

Nos estudos referentes ao crescimento de multicamadas de PbS, observou-se um comportamento linear das densidades de cargas de dissolução em função do número de ciclos ECALE com uma densidade média de carga por ciclo de $87 \mu\text{C cm}^{-2}$, indicando um crescimento camada por camada. A carga envolvida na dissolução do Pb para um dado número de ciclos coincide com as correspondentes cargas obtidas para o S, indicando uma estequiometria de 1:1 entre Pb e S. As análises de AFM indicaram que pode estar ocorrendo um processo inicial de oxidação dos filmes de PbS com o tempo de exposição ao ar.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HODES G. in: I. Rubinstein (Ed.), *Physical electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995. p. 515.
- [2] PANDEY R. K.; SAHU S. N. & CHANDRA S., *Handbook of Semiconductor Electrodeposition* (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1996 p. 27–60, 82–85, 205–238.
- [3] MAKHNI, V. P.; MEL'NIK V. V. & SOBISHCHANSKI B. M. "Optoelectronic properties of indium-doped zinc selenide". *Sov. Phys. Semicond.*, **26**: 638, 1992.
- [4] CHANDRAMOHAN, R.; SANJEEVIRAJA, C. & MAHALINGAM, T. "Preparation of Zinc Selenide Thin Films by Electrodeposition Technique for Solar Cell Applications". *Phys. Stat. Sol. (a)*, **163**: R11, 1997.
- [5] SAMANTILLEKE, A. P.; BOYLE M. H.; YOUNG, J. & DHARMADASA, I. M. "Electrodeposition of n-type and p-type ZnSe thin films for applications in large area optoelectronic devices". *Journal of materials science: materials in electronics.*, **9**: 289, 1998.
- [6] DHARMADASA, I. M.; SAMANTILLEKE, A. P.; YOUNG, J.; BOYLE M. H.; BACEWICZ, R. & WOLSKA, A. "Applied Physics Electrodeposited p-type and n-type ZnSe layers for light emitting devices and multi-layer tandem solar cells". *Journal of materials science: materials in electronics.*, **10**: 441, 1999.

- [7] LOKHANDE, C. D.; PATIL, P. S.; ENNAOUI, A. & TRIBUTSCH, H. “Chemical bath ZnSe thin films: deposition and characterization”. *Appl. Surf. Sci.*, **123**: 294, 1998.
- [8] RIVEROS, G. H.; GOMEZ, R.; HENRIQUEZ, R.; SCHREBER, R.; MAROTTI, R. E. & DALCHIELE, E. A. “Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films”. *Solar Energy Mater. & Solar Cells.*, **70**: 255, 2001.
- [9] MISHRA K. K. & RAJESHWAR, K. “A re-examination of the mechanisms of electrodeposition of CdX and ZnX (X = Se, Te) semiconductors by cyclic photovoltammetric technique”. *J. Electroanal. Chem.*, **273**: 169, 1989.
- [10] NOZIK, A. J. & MEMMING, R. “Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces”. *J. Phys. Chem.*, **100**: 1306, 1996.
- [11] CHAURE N. B.; SAMANTILLEKE A. P. & DHARMADASA I. M. “The effects of inclusion of iodine in CdTe thin films on material properties and solar cell performance”. *Solar Energy Mater. & Solar Cells.*, **77**: 303, 2003.
- [13] TORIMOTO, T.; TAKABAYASHI, S.; MORI, H. & S. KUWABATA, J. “Photoelectrochemical activities of ultrathin lead sulfide films prepared by electrochemical atomic layer epitaxy”. *Electroanal. Chem.*, **522**: 33, 2002.
- [14] KLEIN, J. D.; HERRICK, R. D.; PALMER, D.; SAILOR, M. J.; BRUMLIK, C. J. & Martin, C. R. “Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays”. *Chem. Mater.*, **5**: 902, 1993.

[15] SHIBATA, T. K.; HIRABAYASHI, H. & KOZAWAGUCHI, B. T. “MOCVD Preparation of Polycrystalline ZnS Films with Pronounced Columnar Grains”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**: L1664, 1987.

[16] STRELTSOV, E. A.; POZNYAK, S. K. & OSIPOVICH, N. P. “Photoinduced and dark underpotential deposition of lead on selenium”. *J. Electroanal. Chem.*, **518**: 103, 2002.

[17] STRELTSOV, E. A.; OSIPOVICH, N. P.; IVASHKEVICH, L. S.; LYAKHOV, A. S. & SVIRIDOV, V. V. “Electrochemical deposition of PbSe films”. *Electrochim. Acta.*, **43**: 869, 1998.

[18] IVANOV, D. K.; OSIPOVICH, N. P.; POZNYAK, S. K. & STRELTSOV, E. A. “Electrochemical preparation of lead-doped amorphous Se films and underpotential deposition of lead onto these films”. *Surface Science.*, **503**: 1092, 2003.

[19] BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T.; LOIZOS, Z. & SPYRELLIS, N.” Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions”. *J. Solid. State Electr.*, **6**: 272, 2002.

[20] SHARMA, R. K.; JAIN, K. & RASTOGI, A. C “Growth of CdS and CdTe thin films for the fabrication of n-CdS/p-CdTe solar cell”. *Current Applied Physics*, **3**: 199, 2003.

[21] HUANG, B. M.; COLLETTI, L. P.; GREGORY, B. W.; ANDERSON, J. L. & STICKNEY, J. L. “Preliminary Studies of the Use of an Automated Flow-Cell Electrodeposition System for the Formation of CdTe Thin Films by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy”. *J. Electrochem. Soc.*, **142** (9): 3008, 1995.

[22] GREGORY, B. W. & STICKNEY, J. L. “Electrochemical atomic layer Epitaxy (ECALE)”. *J. Electroanal. Chem.*, **300**: 543, 1991.

[23] COLLETTI, L. P.; FLOWERS, B. H. Jr. & STICKNEY, J. L. “Formation of Thin Films of CdTe, CdSe, and CdS by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy”. *J. Electrochem. Soc.*, **145** (5): 1442, 1998.

[24] PEZZATINI, G.; CAPORALI, S; INNOCENTI, M. & FORESTI, M. L. “Formation of ZnSe on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy”. *J. Electroanal. Chem.*, **475**: 164, 1999.

[25] SASAGAWA, M. & NOSAKA, Y. “The effect of chelating reagents on the layer-by-layer formation of CdS films in the electroless and electrochemical deposition processes”. *Electrochim. Acta.*, **48: 483, 2003.**

[26] TORIMOTO, T.; TAKABAYASHI, S.; MORI, H. & KUWABATA, S. J. “Photoelectrochemical activities of ultrathin lead sulfide films prepared by electrochemical atomic layer epitaxy”. *Electroanal. Chem.*, **522**: 33, 2002.

CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

[27] OBRETENOV, W.; SCHMIDT, U.; LORENZ, W. J.; STAIKOV, G.; BUDEVSKI, E.; CARNAL, D.; MÜLLER, U.; SIEGENTHALER, H. & SCHMIDT, E. “Underpotential deposition and electrocrystallization of metals: An atomic view by scanning tunneling microscopy”. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (3): 692, 1993.

[28] JOVIĆEVIĆ, J. N. & BEWICK, A. “A Study of the initial stages of the electrochemical deposition of metals on foreign metal substrates: lead and thallium on copper and silver surfaces – General discussion”. *Physical Chemistry and Technology*, **3** (2): 183, 2005.

[29] SZABÓ, S. “Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates”. *International Reviews in Physical Chemistry*, **10**: 207, 1991.

[30] BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W. J., *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Publishers., 1ª ed., New York, 1996. cap. 3

[31] SWATHIRAJAN, S. & BRUCKENSTEIN, S. “Thermodynamics and Kinetics of underpotential deposition of metal monolayers on polycrystalline substrates”. *Electrochim. Acta.*, **28**: 865, 1983.

[32] KOLB, D. M. PRZASNYSKI, M. & GERISCHER, H. “Underpotential deposition of metals and work function differences”. *J. Electroanal. Chem.*, **54**: 25, 1974.

[33] OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. & TORRESI, S. I. C. “Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples”. *Química Nova.*, **23**: 79, 2000.

[34] INNOCENTI, M.; LOGLIO, F.; CECCONI, T.; SERAVALLI, G.; CATTARIN S. & FORESTI, M. L. “Ternary cadmium and zinc sulfides: composition, morphology and photoelectrochemistry”. *Electrochim. Acta.*, **49**: 1327, 2004.

[35] LOGLIO, F. INNOCENTI, M.; PEZZATINI, G. & FORESTI, M. L. “Ternary cadmium and zinc sulfides and selenides: electrodeposition by ECALE and electrochemical characterization”. *J. Electroanal. Chem.*, **562**: 117, 2004.

[36] FORNI, F.; INNOCENTI, M.; PEZZATINI, G. & FORESTI, M. L. “Electrochemical aspects of CdTe growth on the face (111) of silver by ECALE”. *Electrochimica Acta.*, **45**: 3225, 2000.

[37] LOGLIO, F. INNOCENTI, M.; D’ACAPITO, F.; FELICI, R.; PEZZATINI, G.; SALVIETTI, E. & FORESTI, M. L. Cadmium selenide electrodeposited by ECALE: electrochemical characterization and preliminary results by EXAFS”. *J. Electroanal. Chem.*, **575**: 161, 2005.

[38] ARAMATA, A.; QUAIYYUM, Md. A.; BALAIS, W. A.; ATOGUCHI, T. & ENYO, M. “UPD of zinc on polycrystalline platinum in various pH solutions”. *J. Electroanal. Chem.*, **338**: 367, 1992.

[39] ARAMATA, A.; TERUI, S.; TAGUCHI, S.; KAWAGUCHI, T. & SHIMAZU, K. “Underpotential deposition of zinc ions on polycrystalline platinum: FTIR and EQCM study”. *Electrochim. Acta.*, **41**: 761, 1996.

[40] DORDA, A. A.; MCLARNON, F. R. & CAIRNS, E. J. “The effect of zinc ions on the platinum electrode in alkaline solutions”. *J. Electroanal. Chem.*, **364**: 71, 1994.

CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

[41] IGARASHI, K. ARAMATA, A. & TAGUCHI, S. “Underpotential deposition of zinc ions and specific adsorption of hydroxyl species at Pt(111) in alkaline solutions”. *Electrochim. Acta.*, **46**: 1773, 2001.

[42] TAGUCHI, S. & ARAMATA, A. “Voltammetric study of underpotential deposition (upd) on Pt(111): Effect of adsorbed anion of Zn²⁺ ions”. *J. Electroanal. Chem.*, **396**: 131, 1995.

[43] TAGUCHI, S. & ARAMATA, A. “Correlation of the underpotential deposition (upd) of zinc ions on Pt(111), Pt(100), and Pt(110) with anion specific adsorption”. *J. Electroanal. Chem.*, **457**: 73, 1998.

[44] MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. “Voltammetric and rotating ring-disc studies of the influence of anions in the underpotential deposition of zinc on platinum”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**: 529, 2002.

[45] MÉNDEZ, P. F.; LÓPEZ, J. R.; MEAS, Y.; ORTEGA, R.; SALGADO, L. & TREJO, G. “Effect of Cl⁻ ions and benzylideneacetone/ethanol on the underpotential deposition of zinc in acidic media: cyclic voltammetry and EQCM studies”. *Electrochim. Acta.*, **50**: 2815, 2005.

[46] WEI, C.; MYUNG, N. & RAJESHWAR, K. “A combined voltammetry and electrochemical quartz crystal microgravimetry study of the reduction of aqueous Se(IV) at gold”. *J. Electroanal. Chem.*, **375**: 109, 1994.

[47] CHAGAS, H. C. “isopotencial points in the electrosorption of selenite, selenate, selenide, and tellurite at the platinum rotating disc electrode”. *Can. J. Chem.*, **57**: 2560, 1979.

- [48] KAZACOS, M. S. & MILLER, B. “Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition”. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology Chem.*, **127** (4): 869, 1980.
- [49] FURUYA, N. & MOTOO, S. “Arrangement of ad-atoms of various kinds on substrates : Part I. Platinum substrate”. *J. Electroanal. Chem.*, **98**: 189, 1979.
- [50] CARBONNELLE, P. & LAMBERTS, L. “A voltammetric study of the electrodeposition chemistry of the Cu + Se system”. *J. Electroanal. Chem.*, **340**: 53, 1992.
- [51] MODOLO, R.; TRAORÉ, M. & VITTORI, O. “Électrodéposition et électrodissolution de sélénium sur électrode de platine em milieu neutre”. *Electrochim. Acta.*, **31**: 859, 1986.
- [52] FELIU, J. M.; GÓMEZ, R.; LLORCA, M. J. & ALDAZ, A. “Electrochemical behavior of irreversibly adsorbed selenium dosed from solution on Pt(h,k,l) single crystal electrodes in sulphuric and perchloric acid media”. *Surface Science.*, **289**: 152, 1993.
- [53] LLORCA, M. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. & ALDAZ, A. “Formic acid oxidation on Pt(111) electrodes modified by irreversibly adsorbed selenium”. *J. Electroanal. Chem.*, **373**: 217, 1994.
- [54] HERRERO, E.; RODES, A.; PÉREZ, J. M.; FELIU, J. M. & ALDAZ, A. “CO adsorption and oxidation on Pt(111) electrodes modified by irreversibly adsorbed selenium and tellurium”. *J. Electroanal. Chem.*, **412**: 165, 1996.

[55] HERRERO, E.; CLIMENT, V. & J. M.; FELIU, J. M. “On the different adsorption behavior of bismuth, sulfur, selenium and tellurium on a Pt(775) stepped surface”. *Electrochemistry Communications.*, **2**: 636, 2000.

[56] SANTOS, M. C. & MACHADO, S. A .S. “Microgravimetric, rotating ring-disc and voltammetric studies of the underpotential deposition of selenium on polycrystalline platinum electrodes”. *J. Electroanal. Chem.*, **567**: 203, 2004.

[57] ANDREWS, R. W. & JOHNSON, D. C. “Voltammetric deposition and stripping of selenium (IV) at rotating gold-disk electrode in 0,1 M perchloric acid”. *Analytical Chem.*, **47** (2): 294, 1975.

[58] FURUYA, N. & MOTOO, S. “The electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: Part V. Selenium ad-atoms on gold”. *J. Electroanal. Chem.*, **102**: 155, 1979.

[59] ALANYALIOGLU, M.; DEMIR, U. & SHANNON, C. “The electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite”. *J. Electroanal. Chem.*, **561**: 21, 2004.

[60] SOLALIENDRES, M. O.; MANZOLI, A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; TANIMOTO, S. T. & MACHADO, S.A.S. “The processes involved in the Se electrodeposition and dissolution on Au electrode: the H₂Se formation”. *J. Solid. State Electrochem.*, **12**: 679, 2008.

[61] MISHRA K. K. & RAJESHWAR, K. “A re-examination of the mechanisms of electrodeposition of Cd and ZnX (X= Se, Te) semiconductors by the cyclic photovoltammetric technique”. *J. Electroanal. Chem.*, **273**: 169, 1989.

CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

- [62] NATARAJAN, C.; SHARON, M.; LÉVY-CLÉMENT, C. & NEUMANN – SPALLART, M. “Electrodeposition of zinc selenide”. *Thin Solid Films.*, **237**: 118, 1994.
- [63] KRÖGER, F. A. “Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds”. *J. Electrochem. Soc.*, **125**: 2028, 1978.
- [64] CHAPARRO, A. M.; GUTIÉRREZ, M. T. & HERRERO, “Quartz-crystal microbalance study of the growth of Zn(Se,O) thin-films in a chemical bath. A sequential electroless-chemical process”. *J. Electrochim. Acta.*, **47**: 977, 2001.
- [65] KUMARESAN, R.; ICHIMURA M. & ARAI, E. “Photochemical deposition of ZnSe polycrystalline thin films and their characterization”. *Thin Solid Films.*, **414**: 25, 2002.
- [66] SOUNDESWARAN, S.; KUMAR, O. S.; DHANASEKARAN, R.; RAMASAMY, P.; KUMARESEN R. & ICHIMURA, M. “Growth of ZnSe thin films by electrocrystallization technique”. *Materials Chemistry and Physics.*, **82**: 268, 2003.
- [67] MANZOLI, A. SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. “A voltammetric and nanogravimetric study of ZnSe eletrodeposition from an acid bath containing Zn(II) and Se (IV)”. *Thin Solid Films.*, **515**: 6860, 2007.
- [68] SALONIEMI, H. Electrodeposition of PbS, PbSe, and PbTe thin films. Helsinki, Faculty of Science - University of Helsinki (Finland), 2000. Tese de doutorado, 82 p.

CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

[69] PUIŠO, J.; TAMULEVIČIUS, S.; LINDROOS, S.; LESKELÄ, M. & SNITKA, V. “Growth of ultra thin PbS films by SILAR technique”. *Thin Solid Films.*, **403-404**: 457, 2002.

[70] PUIŠO, J.; LINDROOS, S.; TAMULEVIČIUS, S.; LESKELÄ, M. & SNITKA, V. “Growth of ultra thin PbS films by SILAR technique”. *Thin Solid Films.*, **428**: 223, 2003.

[71] ÖZNÜLÜER, T.; ERDOĞAN, İ.; ŞIŞMAN, İ.; & DEMİR, Ü. “Electrochemical Atom-by-Atom Growth of PbS by Modified ECALE Method”. *Chem. Mater.*, **17**: 935, 2005.

[72] FERNANDES, V. C.; SALVIETTI, E.; LOGLIO, F.; INNOCENTI, M.; MASCARO, L. H. & FORESTI, M. L. “Electrodeposition of PbS Multilayers on Ag(111) by ECALE”. *ECS Transactions.*, **11**: 279, 2007.

[73] VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R. M. “Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo”. *Química Nova.*, **23** (5) : 664, 2000.

[74] HAMELIN, A. In *B.E. Modern Aspects of Electrochemistry*; Conway, R.E. White and J.O'M. Bockris Eds; Plenum Press: New York, Vol. 16, p. 1, 1985.

[75] WOODS, R. In *Electroanalytical Chemistry*: BARD, A. J. Ed., Marcel Dekker: New York, 1976.

[76] SANTOS M. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. “Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão”. *Química Nova.*, **23**: 393, 2000.

CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas

[77] SANTOS, M. C. “Estudo da deposição em regime de subtensão de Cd, Se e Te e da formação de monocamadas atômicas ordenadas de CdSe e CdTe sobre diferentes substratos em meio ácidos. São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001, Tese de doutorado.

[78] MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. “Underpotential deposition of silver on polycrystalline platinum studied by cyclic voltammetry and rotating ring-disc techniques”. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**: 3999, 1997.

[79] SANTOS, M. C.; MIWA, D. W. & MACHADO, S.A.S. “Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance”. *Electrochemistry Communications.*, **2**: 692, 2000.

[80] SAUERBREY, G. “Verwendung von schwingquarzen zur wagung dünner schichten und zur mikrowagung”. *Zeitschrift für Physik.*, **155**(2): 206, 1959.

[81] HAMELIN A. Lead adsorption on gold single crystal stepped surfaces”. *J. Electroanal. Chem.*, **101**: 285, 1979.

[82] XING, X.; BAE, I. T. & SCHERSON, D. A. “Solvent effects in metal underpotential deposition on single crystal metal surfaces”. *Electrochim. Acta.*, **40**: 29, 1995.

[83] LOGLIO, F.; INNOCENTI, M.; D’ACAPITO, F.; FELICI, R. PEZZATINI, G.; SALVIETTI, E. & FORESTI, M. L. “Cadmium selenide electrodeposited by ECALE: electrochemical characterization and preliminary results by EXAFS”. *J. Electroanal. Chem.*, **575**: 161, 2005.

[84] INNOCENTI, M.; PEZZATINI, G.; FORNI, F. & FORESTI, M. L. J. “CdS and ZnS Deposition on Ag(111) by Electrochemical Atomic Layer Epitaxy”. *Electrochem. Soc.*, 148 (5): C357-C362, 2001.

[85] NOWAK, P. & LAAJALEHTO, K, “Oxidation of galena surface – an XPS study of the formation of sulfoxy species”. *Appl. Surface Science.*, 157: 101, 2000.