

ÉVERTON FABIAN JASINSKI

**LITOGRAFIA DE NANOESFERAS PARA OBTENÇÃO DE  
MOLDES SECUNDÁRIOS POLIMÉRICOS  
ELETRODEPOSITADOS EM SILÍCIO**

FLORIANÓPOLIS

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LITOGRAFIA DE NANOESFERAS PARA OBTENÇÃO DE  
MOLDES SECUNDÁRIOS POLIMÉRICOS  
ELETRODEPOSITADOS EM SILÍCIO

Éverton Fabian Jasinski

Autor

Maria Luísa Sartorelli

Orientadora

*Dissertação apresentada à Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Física.*

**UFSC – Florianópolis**

**Março 2007**

## DEDICATÓRIA

Aos amores da minha vida:  
Luiz César, Noêmia, Márcio Geovani,  
Vinícius César e Helen

## **Agradecimentos**

À minha orientadora Professora Dra. Maria Luísa Sartorelli por sua dedicação, orientação, preciosas discussões e por tornar esse trabalho possível.

Ao laboratório de Materiais Magnéticos da USP (LMM), em especial ao Professor Dr. Antônio Domingues dos Santos e a doutoranda Mariana Pojar, pela valiosa ajuda na operação do microscópio eletrônico (pertencente ao LSI) e pelo total amparo fornecido na semana em que estive na USP-SP. Ao Laboratório LSI da escola Politécnica da USP junto ao Professor Dr. Antônio Carlos Seabra pelo auxílio na aquisição de micrografias.

À Professora Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini e ao aluno de doutorado Gustavo Andrade por possibilitar e auxiliar na utilização do microscópio eletrônico do Instituto de Química da USP-SP.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UFSC, coordenado pelo Professor Dr. João Cardoso de Lima, por colocarem seu microscópio ótico à nossa disposição.

Ao laboratório MAGMA – LabMat da UFSC, por permitir que fizéssemos uso do forno com atmosfera controlada.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Universidade Federal de Santa Catarina por possibilitar a utilização do microscópio óptico.

Ao Grupo de Polímeros da USP de São Carlos, por viabilizar a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Professor Dr. Osvaldo Frederico Schilling Neto por compartilhar a estrutura de seu laboratório.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, que tornam o LabSin um agradável e ótimo local de desenvolvimento científico humano: Alex, Guilherme, Lucas, Adriane, Edna, Claudinha, Françoise.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim: Zolda, Stenger, Zando, Marlinho, Eduardo (Alemão), Marquito e Della.

Aos atuais integrantes e todos que passaram e deixaram sua marca na atual República do Ovo (antiga República Sr. Wilson), pelos calorosos debates e aprendizado sobre o convívio entre estranhos.

À Blizzard, responsável por alguns momentos de descontração e fortes emoções.

Às minhas avós, tios e primos, que me apoiaram e incentivaram em todos os momentos. Um agradecimento especial aos meus tios Lindomar e Ilse e aos meus primos Ricardo, Giovane, Willian e Felipe, por todo o auxílio (que não foi pouco), carinho e comodidade na semana em que estive em São Paulo, fazendo-me sentir totalmente em casa.

Aos meus pais, Luiz César e Noêmia, pelo apoio incondicional, base familiar e por todo o amor que me traz força para alcançar meus objetivos. Ao meu irmãozinho Vinícius César por ser uma criança tão amável, companheira e capaz de me fazer sorrir a qualquer momento.

Ao meu irmão e melhor amigo Márcio Geovani, pelas imprescindíveis ajudas computacionais e principalmente por ser um companheiro maravilhoso há 23 anos e sempre estar ao meu lado para tudo o que der e vier. Um grande exemplo que me enche de orgulho.

Ao amor da minha vida, Helen, pela participação direta e indireta nesse trabalho, através de suas preciosas sugestões e correções, palavras de apoio e carinho, inspirando-me em cada amanhecer e fazendo com que eu sonhe com um futuro maravilhoso.

À coordenação de Pós-Graduação da Universidade de Santa Catarina.

Ao Cnpq pelo amparo financeiro.

EPÍGRAFE

Faça o que voce  
gosta.

Vinícius César Jasinski

## ABSTRACT

A new technique for nanostructuring of materials, based on nanosphere lithography, is introduced, which allows the electrodeposition on silicon of ordered arrays of nanospheres by the use of a secondary polypyrrole (Ppy) template. Although this technique was already established for metallic substrates, it was necessary to adapt it for use with semiconductor substrates, aiming at the characterization of transport properties of magnetic nanostructures. An original technology based on spin-coating with hydrophobic confinement is established, which allows the production of colloidal masks of one or two monolayers, over large areas and with homogenous thickness. A method for quality evaluation of spin-coated masks was developed, which can be performed regularly and *in loco*, by using an optical microscope. It is shown that the best fabrication route uses n-type silicon, over which a Ppy/Cl macro porous network is photoelectrodeposited by oxidation, with efficiency around 70%. Results show that the polystyrene colloidal mask acts as a catalyst for pyrrole polymerization, inducing a conformational growth of Ppy around itself. Preliminary results for filling of the secondary masks with electrodeposited cobalt indicate that the method can be used for fabrication of ordered metallic arrays on silicon and suggest strategies for process optimization.

## RESUMO

Este trabalho introduz uma nova técnica de nanoestruturação de materiais baseado em litografia de nanoesferas, que permite a eletrodeposição, em silício, de redes ordenadas de esferas, usando moldes secundários de polipirrol. Embora a viabilidade da técnica já tivesse sido demonstrada para uso em substratos metálicos, foi necessário adaptá-la aos propósitos do grupo, que se utiliza de substratos semicondutores visando a caracterização das propriedades de transporte em nanoestruturas magnéticas. Foi desenvolvida uma metodologia original baseada em spin-coating com confinamento hidrofóbico, que garante a produção de máscaras coloidais de uma ou duas camadas, em grandes áreas e com espessura homogênea. Desenvolveu-se, também, um método de monitoramento da qualidade das máscaras produzidas, que pode ser realizado, *in loco* e rotineiramente, com o uso de um microscópio ótico. Demonstrou-se que a melhor rota de fabricação envolve o uso de substratos de silício tipo-n, sobre o qual constrói-se a rede de PPy/Cl por fotoeletrooxidação. Verificou-se que a eficiência do processo de polimerização gira em torno de 70% e que a matriz coloidal de poliestireno atua como catalisadora do processo de polimerização, induzindo um crescimento conformacional do pirrol sobre as esferas coloidais. Resultados preliminares de preenchimento do molde secundário por eletrodeposição de cobalto demonstram que esse método se aplica à fabricação de estruturas ordenadas metálicas em silício e sugerem estratégias de otimização do processo para trabalhos futuros.

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>01</b>
<b>I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>07</b>
<b>I.1.0 – Máscaras Coloidais e Litografia de Nanoesferas</b> .....	<b>07</b>
I.1.1. – Métodos de fabricação .....	09
I.1.1.1. – Sedimentação Gravitométrica .....	10
I.1.1.2. – Sedimentação inclinada .....	10
I.1.1.3. – Deposição vertical .....	11
I.1.1.3. – Spin-Coating .....	12
<b>I.2.0. – Eletrodeposição</b> .....	<b>14</b>
I.2.1 – Métodos .....	17
I.2.2 – Sistema utilizado .....	17
I.2.3 – Voltametria .....	19
I.2.3.1 – Voltametria linear .....	19
I.2.3.2 – Voltametria cíclica .....	20
I.2.4 – Transiente de corrente.....	21
I.2.5. – Cálculo da espessura nominal em redes porosas.....	22
<b>I.3.0. – Polipirrol</b> .....	<b>31</b>
I.3.1 – Eletrodeposição de Polipirrol .....	34
<b>II – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
<b>II.1.0 – Fabricação de máscaras coloidais</b> .....	<b>36</b>
II.1.1 – Preparação das amostras .....	37
II.1.3 – Parâmetros para fabricação de máscaras coloidais .....	40
<b>II.2.0 – Eletrodeposição</b> .....	<b>42</b>
II.2.1 – Desenvolvimento de aplicativos de aquisição de dados .....	42
II.2.1.1 – Aplicativo Volty51.....	42
II.2.1.2 – Aplicativo Dep1.....	46
II.2.2.1 – Preparação do substrato .....	49
II.2.2.2 – Montagem do eletrodo de trabalho .....	51
II.2.3 – Célula Eletrolítica .....	52

II.2.4 – Eletrólitos .....	53
II.2.5 – Eletrodeposição .....	53
II.2.6 – Fotoeletrodeposição .....	53
<b>II.3.0 - Métodos de Caracterização .....</b>	<b>54</b>
II.3.1 – Microscopia óptica .....	54
II.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	56
II.3.3 – Perfilometria .....	57
<b>III – RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
<b>III.1 – Cristais coloidais .....</b>	<b>59</b>
III.1.2 – Mapa de cores .....	70
<b>III.2 – Eletropolimerização de PPy/Cl .....</b>	<b>77</b>
III.2.1 – Voltametria da interface Si/(pirrol+Cl-)aquoso.....	77
III.2.2 – Eletropolimerização de PPy/Cl em silício .....	79
III.2.3 – Determinação da eficiência do processo .....	82
III.2.2.3 – Deposição de filmes nanoestruturados de PPy/Cl .....	84
III.2.2.4 – Transformação de PPy/Cl em isolante .....	89
<b>III.3 – Deposição de cobalto .....</b>	<b>91</b>
<b>IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>96</b>
<b>IV.1 – Conclusão .....</b>	<b>96</b>
<b>IV.2– Perspectivas Futuras .....</b>	<b>98</b>
<b>V – REFERÊNCIAS BIBILOGRÁFICAS .....</b>	<b>99</b>

## INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi implantar o método de nanoestruturação de materiais por molde secundário produzido por máscaras coloidais e, através deste, eletrodepositar redes ordenadas de esferas submicrométricas de cobalto. A motivação do trabalho é o estudo das propriedades de magnetotransporte de sistemas magnéticos nanoestruturados periódicos. Este trabalho insere-se na meta maior do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN), que é a fabricação de nanoestruturas por técnicas baratas e acessíveis e a caracterização de suas propriedades físicas, visando o desenvolvimento de dispositivos.

Máscaras coloidais são estruturas porosas periódicas formadas a partir do auto-ordenamento de esferas submicrométricas e que são usadas como molde. O material a ser nanoestruturado preenche os interstícios da máscara coloidal, que é então removida. A matriz porosa, assim formada, pode servir ainda como uma máscara secundária a ser preenchida por um terceiro material, gerando uma réplica perfeita da estrutura coloidal original [1]. Pela similaridade com a tradicional técnica de litografia com polímeros fotossensíveis, utilizada massivamente na indústria de semicondutores, o processo de nanoestruturação por máscaras coloidais também recebe o nome de litografia de nanoesferas (LiN).

O grande atrativo da LiN é a possibilidade de gerar nanoestruturas periódicas a um custo relativamente baixo, uma vez que não há a manipulação direta das nanoesferas; elas se auto-organizam sob a ação de forças capilares, formando estruturas hexagonais ou cúbicas com periodicidade de médio ou longo alcance, dependendo do refinamento da técnica de cristalização usada. Nos processos litográficos tradicionais, a obtenção de estruturas com resolução nanométrica exige o uso de feixes de elétrons ou de ultra-violeta, o que requer equipamentos caros e sofisticados, disponíveis somente em alguns poucos laboratórios.

Outra característica ímpar da litografia de nanoesferas é que a nanoestruturação ocorre não só no plano do filme, mas também na direção perpendicular a este, o que pode gerar propriedades diferenciadas dependentes da espessura, como é o caso do campo coercivo oscilatório de redes porosas magnéticas [2].

A litografia de nanoesferas tornou-se viável graças ao desenvolvimento de rotas de síntese química que permitem a fabricação de colóides esféricos e monodispersos [3-7], isto é, com uma distribuição de diâmetros estreita, tipicamente menor que 1%. As soluções coloidais monodispersas mais usuais são de polimetilmetacrilato (PMMA), látex de poliestireno (PS) ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com diâmetros que vão de 50 nm a 1  $\mu\text{m}$ .

As máscaras podem ser bidimensionais, quando formadas por uma monocamada de esferas, ou tridimensionais, formadas por duas ou mais camadas. As nanoestruturas que podem ser geradas por LiN se caracterizam por apresentarem periodicidade e incluem redes de pontos quânticos [8,9], redes porosas [10-14], nanofios [15], discos e arranjos, densos ou não, de esferas [16-18]. O tipo de estrutura formado depende da espessura da máscara e do processo de infiltração. Evaporação, pulverização catódica ou epitaxia por feixe molecular são usadas em combinação com máscaras bidimensionais, para gerar padrões de pontos quânticos, anéis ou superfícies onduladas [19, 20]. A infiltração de máscaras tridimensionais, por outro lado, exige o uso de precursores líquidos, tais como ocorre nas reações sol-gel, deposição química autocatalítica ou eletrodeposição (ED). Em contraste com processos sol-gel, que geram depósitos porosos, com baixo grau de preenchimento dos interstícios da rede [21], a eletrodeposição se destaca pelo fato de permitir o preenchimento compacto dos interstícios, a partir do substrato, e com controle preciso da espessura.

Desde o trabalho pioneiro de Deckman e Dunsmuir [22] uma grande variedade de óxidos, metais, polímeros e compósitos foram nanoestruturados por LiN. As aplicações potenciais são as mais diversas: cristais fotônicos [22,23], filtros moleculares [24], microreatores [25], catalisadores [26], células solares [27], mídia magnética [28] e dispositivos ópticos [29]. A aplicação mais fascinante

dessas nanoestruturas reside no fato de estas apresentarem periodicidade na faixa do visível, gerando efeitos ópticos inusitados, que podem ser manipulados por deformação mecânica da rede [30] (no caso de materiais elastoméricos, piezoelétricos ou magnetorresistivos) ou modificação da constante dielétrica do material (no caso de cristais líquidos, por exemplo).

Interessa-nos, no entanto, explorar as propriedades magnéticas e de magnetotransporte das nanoestruturas, por se apresentarem distintas das observadas, por exemplo, em filmes finos compactos. Por um lado, a anisotropia de forma passa a ser o fator dominante em tais estruturas, determinando o padrão de domínios e o comportamento magnético [31]. Além disso, as interações dipolares, que geram a anisotropia de forma, se tornam tanto mais intensas quanto menor forem as escalas de tamanho envolvidas. Por isso, em redes de nanoesferas magnéticas abaixo de um diâmetro crítico, a reversão da magnetização se dá pelo processo pouco usual de nucleação e aniquilação de vórtices [32]. Por outro lado, a nanoestruturação gera também o confinamento das rotas eletrônicas, com conseqüências ainda pouco exploradas no comportamento magnetorresistivo dessas estruturas [33].

Apesar do grande aumento no número de trabalhos envolvendo a nanoestruturação por LiN, praticamente nenhum trabalho abordou, até o momento, as propriedades magnetorresistivas dessas nanoestruturas. A razão para tal reside, muito provavelmente, na grande dificuldade de preparação de amostras com espessura homogênea e controlada, crescidas em substrato semiconductor. Como se sabe, o uso de substrato semiconductor eletricamente isolado da nanoestrutura metálica é condição *sine qua non* para a caracterização das propriedades de transporte eletrônico. Por outro lado, uma vez que as propriedades magnéticas dependem criticamente da espessura local da amostra, é necessário que as nanoestruturas magnéticas sejam crescidas de forma homogênea, com espessura constante ao longo de toda a amostra, possibilitando a correta interpretação dos resultados.

A primeira etapa deste trabalho consistiu, portanto, em desenvolver um método de fabricação de máscaras coloidais que fosse rápido, reproduzível e

gerasse máscaras coloidais de espessura homogênea e controlada. Este trabalho foi realizado em conjunto com toda a equipe do LabSiN e a técnica desenvolvida, baseada em spin-coating com confinamento hidrofóbico, está descrita em grande detalhe na referência [34].

Paralelamente à fabricação das máscaras coloidais foi necessário desenvolver um método simples e rápido de determinação da espessura da máscara para o controle rotineiro de sua qualidade. O método desenvolvido, baseado em microscopia ótica, e que visava somente um controle qualitativo do processo de fabricação, acabou se tornando uma ferramenta essencial nas atividades de toda a equipe do LabSiN, uma vez que o microscópio eletrônico de varredura que deveria ter sido utilizado para esse fim passou a maior parte do período de dissertação inoperante, estado em que se encontra até o momento (Fev07).

Com o domínio da técnica de fabricação de máscaras coloidais de uma ou duas camadas, passou-se a eletrodepositar redes porosas metálicas de espessura controlada de cobalto e de ferro-níquel em substratos de silício, possibilitando a caracterização de suas propriedades magnetorresistivas [34, 35].

A fabricação de redes ordenadas de nanoesferas por LiN envolve o uso de máscaras secundárias, que podem ser fabricadas por diferentes métodos [1,17,36].

No método desenvolvido por Ghanem et al, os interstícios da máscara de poliestireno são preenchidos por pirrol eletropolimerizado. Após a remoção seletiva das esferas de poliestireno, a matriz condutora de polipirrol é submetida a um processo eletroquímico que a torna isolante, apta a servir de molde para a eletrodeposição de nanoesferas metálicas ou supercondutoras que crescem a partir do substrato de silício. Redes ordenadas de nanoesferas de platina, cobalto, e níquel foram assim crescidas, a partir de substratos metálicos.

Lian Bin Xu, por outro lado, fabricou moldes secundários de NiO, a partir da oxidação térmica de redes porosas de níquel, e moldes de polimetilmetacrilato, por polimerização química. Redes ordenadas tridimensionais de nanoesferas de

níquel, paládio e cobalto foram eletrodepositadas, usando primordialmente os moldes secundários de polimetilmetacrilato.

Nas técnicas supracitadas, as nanoesferas são densamente empacotadas, ou seja, cada esfera está interligada a outras doze esferas, num arranjo fcc (em geral).

Uma outra arquitetura é proporcionada pela técnica desenvolvida por Jiang et al, que parte de uma mistura de nanoesferas de sílica e resina, auto-organizada por spin-coating e fotopolimerizada, para gerar redes ordenadas de nanoesferas que se interligam somente a seis vizinhas de planos subseqüentes.

Neste trabalho, focalizamos nossa atenção no processo de dupla máscara desenvolvido por Bartlett. Mas, ao contrário deste, buscamos eletrodepositar a rede porosa de polipirrol em substrato semiconductor, visando sempre a futura caracterização magnetorresistiva dessas estruturas.

Os primeiros relatos de eletropolimerização de pirrol sobre substrato semiconductor datam de 1979 e visavam o desenvolvimento de um filme insolúvel e condutivo que protegesse os eletrodos tipo n de células solares eletroquímicas contra a fotodegradação em soluções aquosas. A partir dessa proposta, duas linhas de pesquisa se desenvolveram. Por um lado, investigaram-se todos os aspectos relacionados à fotoeletrodeposição de polipirrol em semicondutores tipo-n. Nesse caso, os eletrólitos usados eram sempre à base de solventes não aquosos, como por exemplo, a acetonitrila. Outra linha de investigação concentrou-se nos aspectos relacionados à eletropolimerização de pirrol a partir de soluções aquosas, e nesse caso, os substratos utilizados eram, invariavelmente, condutores. Poucos são os trabalhos que se concentram na eletropolimerização de pirrol em semicondutores usando eletrólitos aquosos [37].

Na terceira etapa deste trabalho procedemos, portanto, à investigação do processo de eletropolimerização de pirrol em substratos de silício tipos p e n. Essa etapa envolveu também o interfaceamento de um potenciostato antigo, adaptando-o a uma nova plataforma de aquisição de dados, compatível com o sistema operacional atual. Foram determinadas as condições para crescimento de

filmes compactos de polipirrol de boa qualidade, que depois foram aplicadas no crescimento das estruturas porosas de polipirrol.

Finalmente, na quarta etapa, procedeu-se ao preenchimento da máscara secundária de polipirrol com cobalto, eletrodepositado a partir de um eletrólito amplamente utilizado no LabSiN na eletrodeposição, em silício, de filmes compactos, multicamadas, e redes porosas desse metal.

Além desta introdução, o trabalho se compõe de mais quatro partes: fundamentação teórica, introdução às técnicas experimentais utilizadas, resultados e considerações finais.

## I – Fundamentação Teórica

### I.1. – Máscaras Coloidais e Litografia de Nanoesferas

Máscara coloidal é uma estrutura formada por esferas nanométricas, auto-organizadas sobre um suporte no qual se pretende crescer o material nanoestruturado. A máscara é formada pelo auto-ordenamento das esferas a partir da evaporação de uma solução coloidal, em geral, aquosa, com concentrações de nanoesferas em torno de 1% a 10% em peso. Uma boa máscara é aquela que possui um auto-ordenamento eficiente, ou seja, deve ser compacta, uniforme e fechada. A estrutura formada assemelha-se por sua geometria ordenada, a um “cristal”, e por analogia, o processo de ordenamento será também chamado de processo de cristalização e os “cristais” formados, por outro lado, chamados de cristais coloidais, devido a sua origem, ou cristais opalescentes, por sua aparência, ou fotonico, por sua propriedade de difratar luz visível.

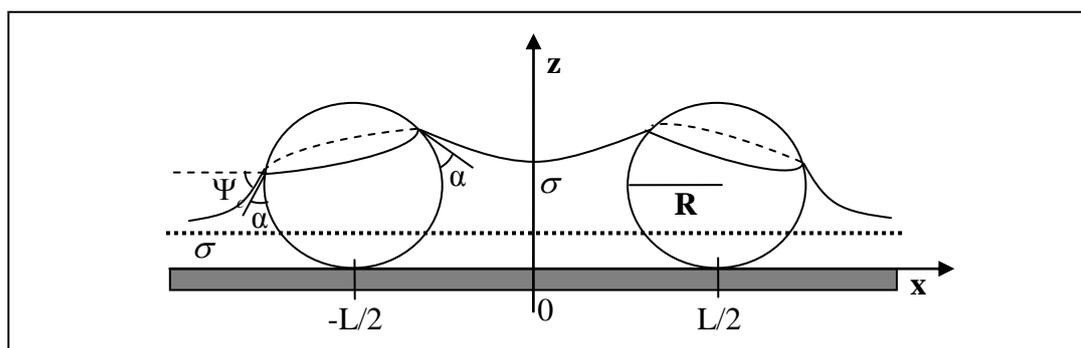
As propriedades da solução coloidal dependem basicamente do material que a compõe. Em solução aquosa, partículas de poliestireno possuem uma carga superficial negativa devido à dissociação de grupos ionizáveis. A força de repulsão eletrostática entre as partículas é igual ou maior que a força de atração de van der Waals, de forma que as esferas permanecem isoladas quando em suspensão. Adicionando-se um eletrólito que contenha íons à solução coloidal, observa-se uma queda no potencial zeta, pois uma parte dos contra-íons (íons positivos) adere à superfície das esferas. Essa blindagem eletrostática permite que a interação atrativa de van der Waals se torne efetiva. Em estudos de cristalização bidimensional de esferas coloidais de poliestireno, Denkov [38] observou que altas concentrações de eletrólito acarretam a coagulação dos colóides já no volume da solução, inibindo o processo de cristalização bidimensional. Baixas concentrações de eletrólito, no entanto, apesar de causarem a formação de agregados transientes no volume da

solução, não alteram o padrão de cristalização dos colóides no substrato. Por outro lado, mudanças na taxa de evaporação do solvente alteram significativamente o padrão e velocidade de cristalização.

Baseados nessa observação e no fato de que o ordenamento se dá pelo movimento convectivo das esferas em solução, Denkov et al [38] mostram que cristalização coloidal bidimensional, isto é, a que ocorre sobre um substrato, sofre pouca influência das forças eletrostáticas e de van der Waals. A formação de cristais 2-D é regida por forças capilares entre as esferas, uma vez que a energia de interação devido a estas é muito mais intensa que a energia térmica do sistema. O mesmo não ocorre para esferas completamente imersas em líquido, quando a energia de interação capilar é da ordem de  $k_B T$ .

Observou-se que a cristalização 2-D começa quando o líquido que compõe a solução evapora deixando as partículas parcialmente imersas no solvente. A deformação da interface gás-líquido origina forças capilares intensas e de longo alcance entre as partículas. O mecanismo de organização ocorre em dois estágios. Primeiramente ocorre um processo de nucleação em que esferas separadas por uma certa distância  $L$  são atraídas por forças capilares originadas pela (i) diferença de pressão hidrostática entre a fase gasosa e o líquido; (ii) tensão superficial relacionada com a curvatura do menisco.

A Figura I.1.1 demonstra a formação de núcleos resultante dos efeitos de capilaridade.



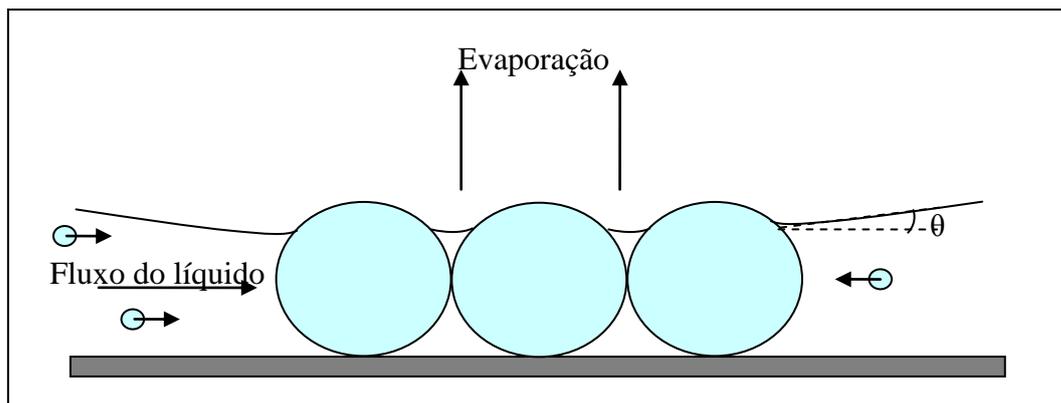
**Figura I.1.1:** Esferas parcialmente imersas em um líquido. Observa-se a formação de menisco na região entre as esferas.

A força de atração no plano horizontal, em razão da força capilar, é definida como sendo [38]:

$$F_x \approx 2\pi r_c^2 \sigma (\sin^2 \Psi_c) \left( \frac{1}{L} \right) \quad r_c \ll L \ll \left( \frac{\sigma}{g(\Delta\rho)} \right)^{\frac{1}{2}},$$

onde  $\sigma$  representa a tensão de superfície do líquido,  $r_c$  é o raio da linha de contato entre as três fases,  $\Psi_c$  é a média do ângulo de inclinação entre o menisco e a linha de contato,  $g$  é a aceleração gravitacional e  $\Delta\rho$  é a diferença entre a densidade na fase líquida e a densidade na fase gasosa.

Após a formação dos núcleos, o crescimento do cristal ocorre através de um fluxo convectivo do solvente que atrai mais esferas na direção do núcleo. Esse fluxo convectivo é causado pela evaporação do líquido, que causa um aumento da curvatura do menisco, aumentando a força de sucção da pressão capilar. O fluxo de líquido arrasta as partículas na direção do núcleo, onde são capturadas pela atração capilar. Desse modo, mais esferas são agregadas ao núcleo ocasionando a formação do cristal. Controlando-se a taxa de evaporação do líquido, pode-se controlar a velocidade do fluxo de partículas, sendo que o aumento da taxa de evaporação provoca um aumento na velocidade do fluxo; uma diminuição na taxa de evaporação ocasiona um decréscimo da velocidade do fluxo. A Figura I.1.2 demonstra a segunda parte da formação de cristais 2-D, onde partículas são agregadas ao núcleo por meio de um fluxo convectivo.



**Figura I.1.2:** Fluxo convectivo em torno de um núcleo na formação de cristais 2-D

### I.1.1. – Métodos de fabricação

Diversos métodos foram desenvolvidos, visando a fabricação de máscaras coloidais compactas e com alto grau de ordenamento: sedimentação gravimétrica, deposição inclinada, deposição vertical, eletroforese,

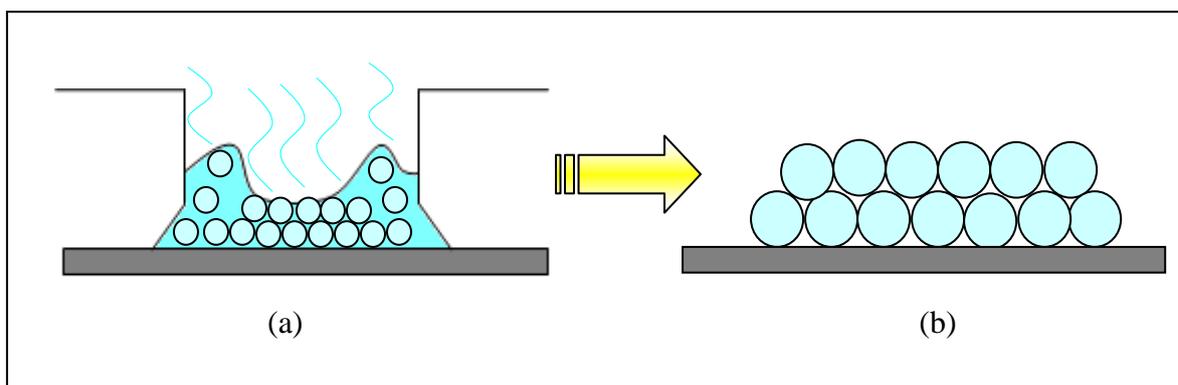
centrifugação, secagem controlada, spin coating. A seguir descreveremos alguns desses métodos.

#### I.1.1.1. – Sedimentação Gravitométrica

A sedimentação gravitométrica é o método mais simples e disseminado. Um volume de solução coloidal é confinado em uma área e deixado em repouso. À medida que o líquido evapora, as esferas se auto-ordenam, formando desde cristais com monocamadas de esferas até cristais com centenas de camadas. A quantidade de camadas é controlada pelo volume e diluição do colóide confinado.

O alto grau de compactação mais a possibilidade de se obterem grandes áreas são as principais vantagens desse método. A desvantagem está no longo tempo de secagem, que pode durar até uma semana e a baixa reprodutibilidade e dificuldade de controle da espessura do cristal.

Está esquematizado na Figura I.1.3 o processo de sedimentação gravitométrica: em (a) tem-se o processo propriamente dito, com o colóide confinado se auto-ordenando com a evaporação do líquido, já em (b) tem-se o cristal pronto para uso.



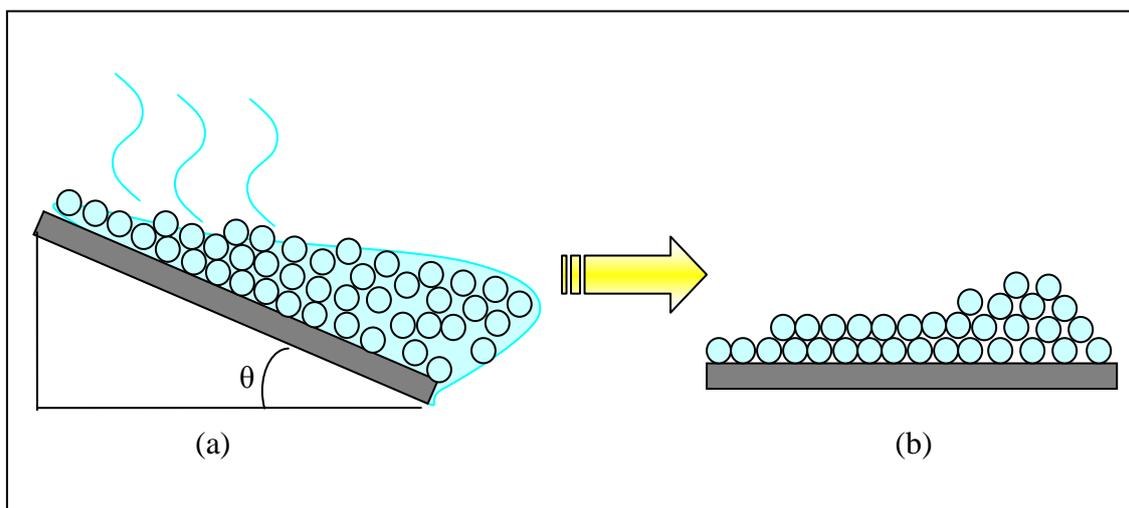
**Fig. I.1.3:** Representação do método de sedimentação gravitométrica (a) Colóide confinado. (b) máscara formada após evaporação total do líquido.

#### I.1.1.2. – Sedimentação inclinada

Com o substrato disposto em ângulo com a horizontal, pipeta-se sobre este uma quantidade de solução coloidal de maneira que esta escoe, espalhando-se vagorosamente sobre o mesmo. Para que a técnica se torne

possível, primeiramente é necessário tornar o substrato hidrofílico, aumentando assim a interação solvente-substrato. A cristalização inicia-se a partir do topo do substrato, onde a espessura do filme de água é menor e a taxa de evaporação maior.

A espessura do cristal é controlada pelo volume e diluição do colóide e também pela inclinação em que a amostra é disposta. As máscaras produzidas por esse método possuem um gradiente de espessura, tendo em seu centro uma maior homogeneidade. A Figura I.1.4 (a) demonstra o que acontece quando o colóide é pipetado sobre uma amostra inclinada; em (b) observa-se o resultado final da máscara. Esse método de cristalização dura cerca de 5 dias e também carece de reprodutibilidade.



**Fig. I.1.4:** Método Sedimentação Inclinada. (a) a medida que o colóide escoava e o líquido evaporava, o cristal é formado. (b) Máscara coloidal, gradiente de espessura com uma pequena parte sendo uniforme.

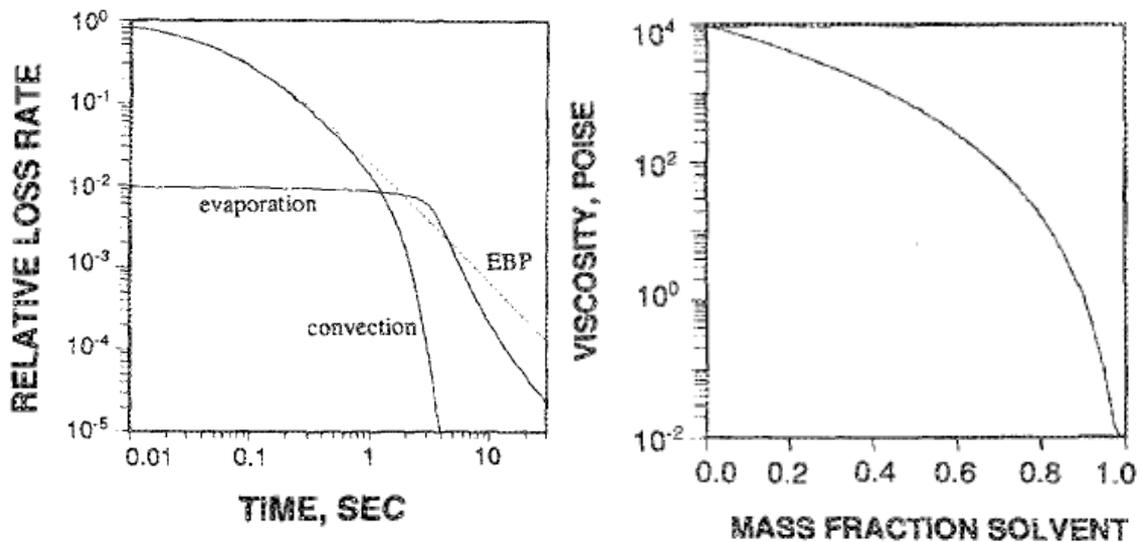
### I.1.1.3. – Deposição vertical

Neste método, os colóides são dispersos em álcool. O substrato é posicionado verticalmente em uma cubeta contendo cerca de 15 ml de solução coloidal e posto a secar. Os cristais gerados são de alta qualidade e a espessura do filme é determinada pela concentração da solução coloidal. O processo de cristalização é, no entanto, demorado (~12 dias) e grandes quantidades de solução coloidal (15 ml) são necessárias.

#### **I.1.1.4. – *Spin-Coating***

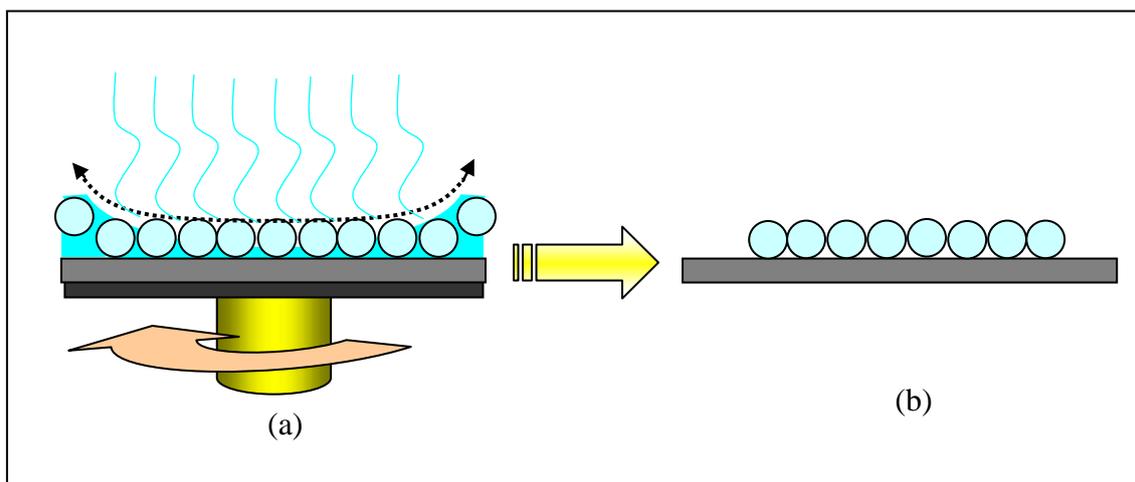
O método de *spin-coating* consiste em pipetar o colóide sobre o substrato posicionado em um disco girante (*spin-coater*) [39;40;41,42], promovendo, assim, o auto-ordenamento das esferas por centrifugação. É necessário tornar a superfície do substrato hidrofílica para que se forme um filme aderente de solução no substrato, impedindo que o colóide seja todo jogado para fora deste.

O processo de formação de cristais coloidais por *spin-coating* é um processo hidrodinâmico muito complexo [43], que envolve perda de solução (solvente + soluto) coloidal pelas bordas do substrato, por centrifugação (fluxo convectivo), e perda de solvente por evaporação. À medida que a solução coloidal vai ficando mais concentrada, por causa da evaporação, aumenta a sua viscosidade (Figura I.1.5) e a mobilidade das esferas cai abruptamente. Como a secagem do filme por evaporação se dá a partir da superfície do filme aquoso, a partir de um certo instante, a viscosidade do líquido fica maior na superfície da solução, o que acaba criando uma película sólida na superfície do filme que retarda a evaporação do solvente. Quando essa película sólida se forma antes que o fluxo convectivo, sob ela, cesse por completo, ocorrerá a ruptura do filme. O padrão e a espessura do cristal formado dependem de um delicado balanço entre as taxas de perda por evaporação e por centrifugação. Por isso, os parâmetros de aceleração, velocidade angular final e tempo de rotação, assim como natureza e viscosidade do solvente, concentração do soluto, além das condições locais de temperatura e umidade são fatores críticos.



**Fig. I.1.5:** Gráficos da perda de massa com o tempo, por meio da evaporação e convecção, e da viscosidade do colóide pela massa de solvente evaporada. Gráficos extraídos da referência [43].

A grande vantagem desse método é que se consegue obter cristais altamente compactos, de uma ou mais camadas, de maneira rápida, eficiente e altamente reproduzível. A Figura I.1.6 ilustra o processo de fabricação por *spin-coating*, em que, à medida que a amostra é colocada a girar, o colóide se espalha e pode formar monocamadas, como representado em I.1.6 (b), dependendo do parâmetro escolhido.



**Fig. I.1.6:** Spin-Coating . (a) Processo de formação da máscara. (b) Cristal 2-D formado sobre o substrato.

## I.2.0 – Eletrodeposição

A eletrodeposição (ED) é uma técnica versátil e barata usada na fabricação de filmes finos, multicamadas e nanoestruturas metálicas, poliméricas ou semicondutoras. O método consiste em depositar o material desejado em um substrato condutivo, por oxidação ou redução de íons, usando uma fonte externa de corrente.

Na ED o processo de oxi-redução é heterogêneo, isto é, envolve duas semi-reações, uma de oxidação e outra de redução, ocorrendo em interfaces distintas eletrodo/eletrólito. Eletrólito é a solução (aquosa, em geral) onde se encontram os íons que serão incorporados ao eletrodo. O catodo (anodo) é o eletrodo negativo (positivo), onde ocorre a semi-reação de redução (oxidação). O sentido (oxidação ou redução) e a velocidade da reação podem ser controlados com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos.

A semi-reação de redução pode ser expressa da seguinte maneira:



Onde  $A^{+n}$  é o material oxidado e  $A^0$  o material reduzido.

Na semi-reação de oxidação, ânions presentes no eletrólito oxidam-se sobre a superfície do anodo cedendo elétrons a este. A representação da reação de oxidação pode ser observada na equação abaixo:

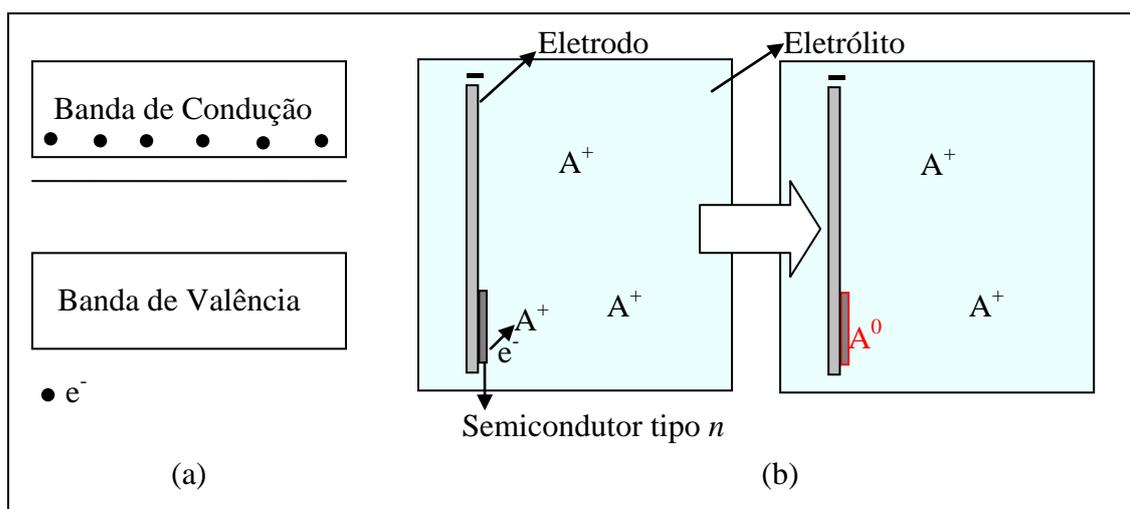


Onde  $B^{-n}$  é o material reduzido e  $B^0$  o material oxidado.

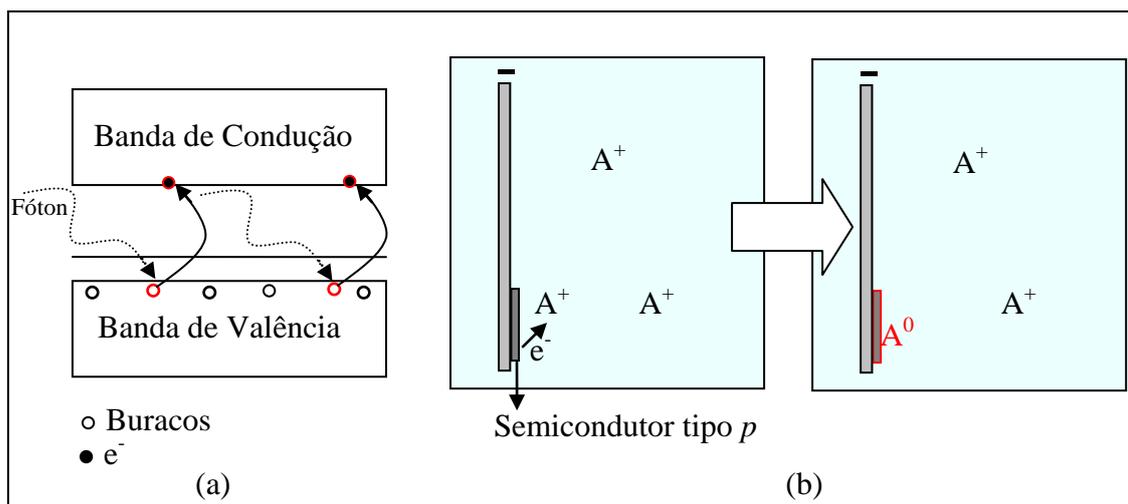
Os eletrodos podem ser metálicos ou semicondutores. No caso de eletrodos semicondutores, surgem algumas limitações em função da natureza dos portadores majoritários.

Por exemplo, quando a reação de interesse ocorre por redução, são os elétrons da superfície do catodo que se combinam com os íons presentes no eletrólito, agregando-os à superfície do substrato. Em um catodo semiconductor tipo  $n$ , os elétrons presentes na banda de condução são os portadores majoritários, e o processo de redução ocorre naturalmente. Já para semicondutores do tipo  $p$  não há elétrons em quantidade suficiente para que a redução seja o processo dominante. É preciso que se forneça energia, para que elétrons da banda de valência sejam promovidos à banda de condução em quantidade suficiente e o processo de redução se efetive.

As Figuras I.2.1 e I.2.2, mostram o processo de redução para semicondutores do tipo  $n$  e  $p$  respectivamente. Os elétrons da Figura I.2.1 estão representados já na forma ionizada (na banda de condução). Também optou-se por representar somente os portadores de cargas majoritários para ambos os casos.



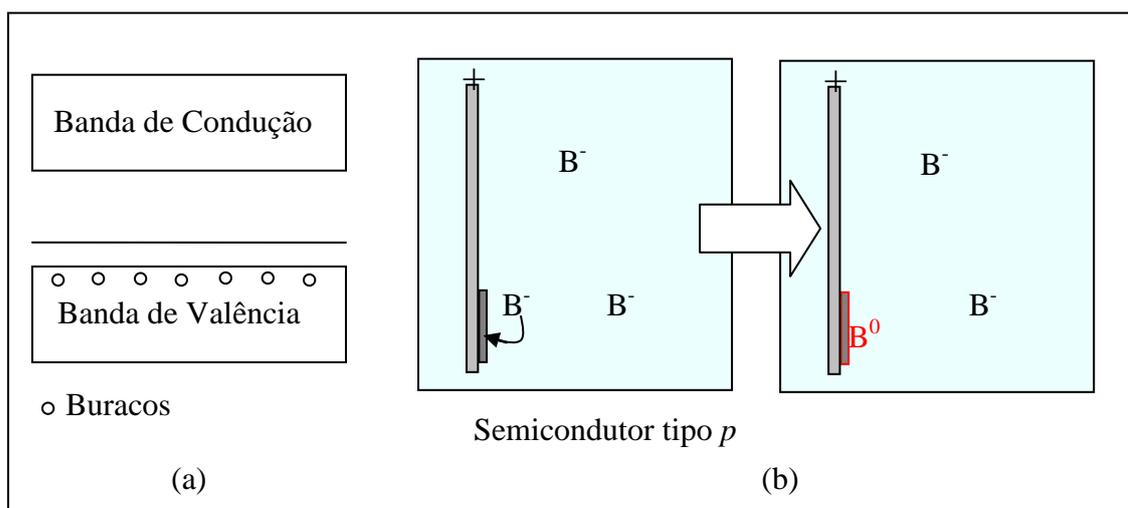
**Figura I.2.1:** Representação do processo de redução em substrato semiconductor do tipo  $n$ . (a) Representação das bandas de condução e valência. (b) Interface eletrodo/eletrólito.



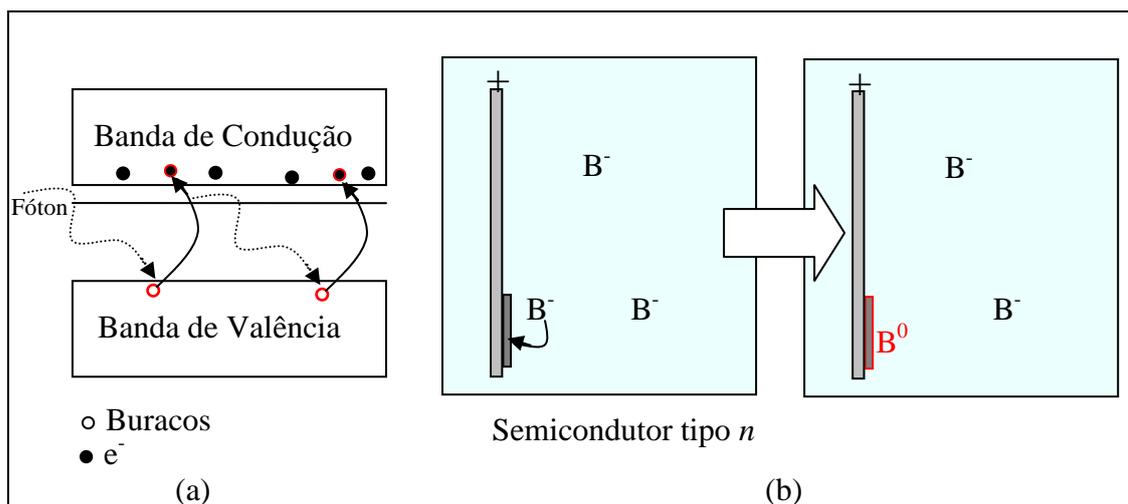
**Figura I.2.2:** Representação do processo de redução em substrato semiconductor do tipo  $p$  (a) Representação das bandas de condução e valência, em vermelho estão representados os pares elétrons buracos devido a incidência de luz sobre o substrato. (b) Interface eletrodo/eletrólito.

Quando a reação de interesse é a oxidação, ocorre o inverso. Aplicando-se um potencial positivo no eletrodo, substratos semicondutores do tipo  $p$  promovem a oxidação dos ânions presentes no eletrólito, pois seus portadores majoritários são formados por buracos (ausência de elétrons) na banda de valência. A oxidação em semicondutores do tipo  $n$  somente acontecerá quando acompanhada da presença de luz para que pares elétron-buraco sejam formados.

O processo de oxidação em semicondutores do tipo  $p$  está representado na Figura I.2.3, a Figura I.2.4 mostra a oxidação em semicondutores tipo  $n$ .



**Figura I.2.3:** Representação do processo de oxidação em substrato semiconductor do tipo  $p$ . (a) Representação das bandas de condução e valência. (b) Interface eletrodo/eletrólito.



**Figura I.2.4:** Representação do processo de oxidação em substrato semiconductor do tipo n (a) Representação das bandas de condução e valência, em vermelho estão representados os pares elétrons buracos devido a incidência de luz sobre o substrato. (b) Interface eletrodo/eletrólito.

### I.2.1 – Métodos de eletrodeposição

Os modos mais utilizados na eletrodeposição são o galvanostático, potenciostático e pulsado. No modo galvanostático a corrente é mantida constante durante o tempo de deposição. Já no método potenciostático a diferença de potencial é mantida constante no período desejado. O modo pulsado consiste na alternância de pulsos de potencial na interface eletrodo/eletrólito.

### I.2.2 – Sistema utilizado

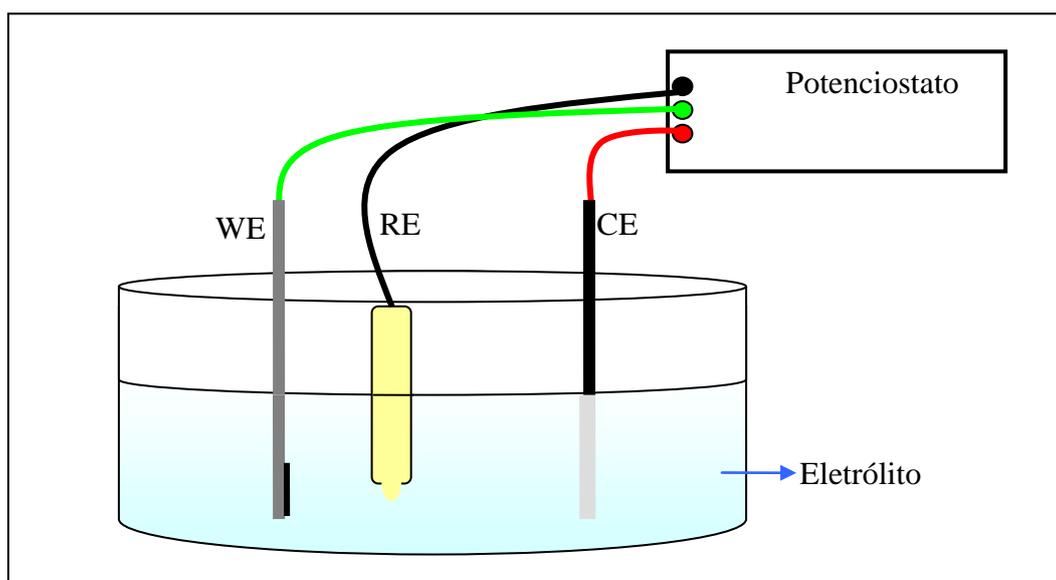
Na maioria dos casos, utiliza-se para eletrodeposição um sistema de três eletrodos arranjados dentro de uma cuba eletrolítica. É na cuba eletrolítica que se encontra o eletrólito desejado. Já os três eletrodos são compostos por: eletrodo de trabalho (*working electrode* – *WE*), eletrodo de referência (*reference electrode* – *RE*) e contra-eletrodo (*counter-electrode* – *CE*). A vantagem de utilizar três eletrodos ao invés de dois (*CE* e *WE*), consiste no fato de tornar possível a medição da diferença de potencial na interface de interesse eletrodo/eletrólito. No caso de dois eletrodos, a diferença de potencial medida é entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

O eletrodo de trabalho é onde ocorre a reação de interesse, ou seja, o substrato de interesse será o próprio eletrodo. Os substratos podem ser metálicos, semicondutores e até mesmo orgânicos como no caso de polímeros condutores. Com o objetivo de depositar um determinado material, uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (*CE*).

Para o contra-eletrodo utiliza-se um material que seja inerte na faixa de potencial utilizada e que possua uma área relativamente grande para que não se torne um fator limitante na taxa de reação de oxi-redução.

Uma vez que se está interessado nas reações que ocorrem na interface *WE*/eletrólito, mede-se a diferença de potencial (*ddp*) entre o *WE* e a solução através de um eletrodo de referência (*RE*). O eletrodo de referência fornece um valor constante e estável de *ddp*, em relação ao qual se mede a voltagem do *WE*. O eletrodo de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode – SHE*) seria a referência primária; porém, devido à complexidade na preparação e armazenamento do mesmo, geralmente utiliza-se como referência o eletrodo de calomelano saturado, que possui o potencial igual a 0,242 mV vs *SHE*.

A representação da cuba eletrolítica é mostrada abaixo (Figura I.2.5). Pode-se observar os três eletrodos imersos na solução eletrolítica. O sistema é ligado a um potenciostato comandado por um programa de aquisição de dados.



**Fig. I.2.5:** Cuba eletrolítica, eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (RE). Os três eletrodos são ligados a um potenciostato.

### I.2.3 – Voltametria

A técnica mais utilizada para se obter informação sobre a interface eletrodo/eletrólito, é a técnica de voltametria, que pode ser linear ou cíclica. Esta técnica consiste em fazer uma varredura do potencial a uma taxa constante com a aquisição da corrente. No processo são obtidas informações importantes sobre o sistema eletrolítico: processo de nucleação, picos de redução e oxidação. A curva da variação do potencial em função da corrente recebe o nome de voltamograma.

#### I.2.3.1 – Voltametria linear

A voltametria linear é a varredura, de um potencial  $\Phi_1$  até um potencial  $\Phi_2$ , esquematicamente representado na Figura I.2.6. No início não há corrente, pois o potencial aplicado é baixo e assim não induz a transferência de carga. Com o aumento do potencial, dá-se início à reação de redução, que tem sua taxa aumentada à medida que o módulo do potencial cresce. Com a evolução da reação, a concentração de reagentes na interface de interesse (eletrodo/eletrólito) começa a diminuir; porém essa diminuição é compensada pela chegada de novos íons, vindos do volume do eletrólito, por difusão. Havendo uma taxa de transferência maior que a dos íons difundidos, observa-se uma diminuição da corrente, até se estabelecer um equilíbrio.

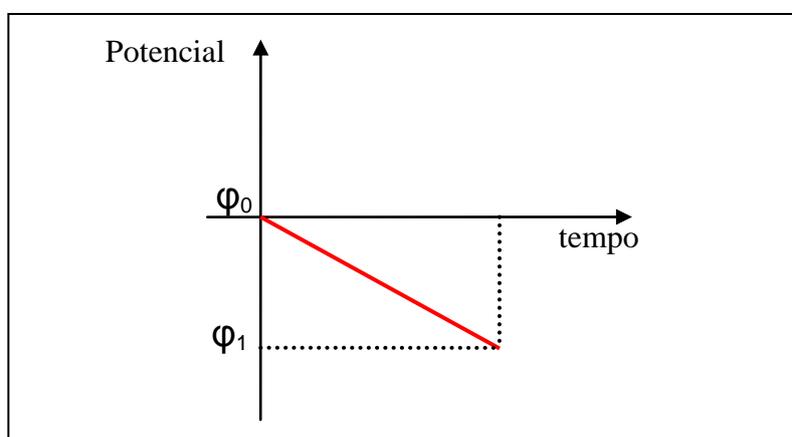


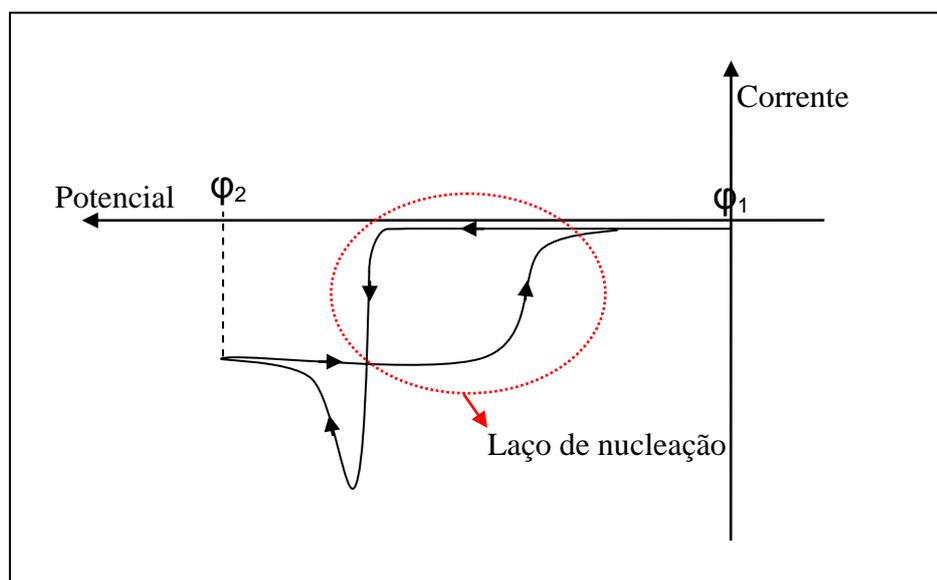
Fig. I.2.6: Representação de uma voltametria linear

### I.2.3.2 – Voltametria cíclica

Na voltametria cíclica o potencial sai de um valor  $\Phi_1$ , vai até  $\Phi_2$  e volta a  $\Phi_1$ . É da voltametria cíclica que podemos extrair o maior número de informações sobre o banho eletrolítico.

No modo cíclico observamos o laço de nucleação. Ele surge quando a deposição é realizada em substrato de material diferente do depositado. A necessidade de nucleação de uma fase heterogênea sobre o substrato exige um consumo maior de energia no início da reação. Na varredura de retorno o substrato já se encontra recoberto, de modo que o processo de deposição perdura até valores menores de sobrepotencial.

A figura abaixo mostra uma voltametria cíclica com destaque para o laço de nucleação gerado na primeira varredura devido à diferente natureza entre os íons e o substrato.

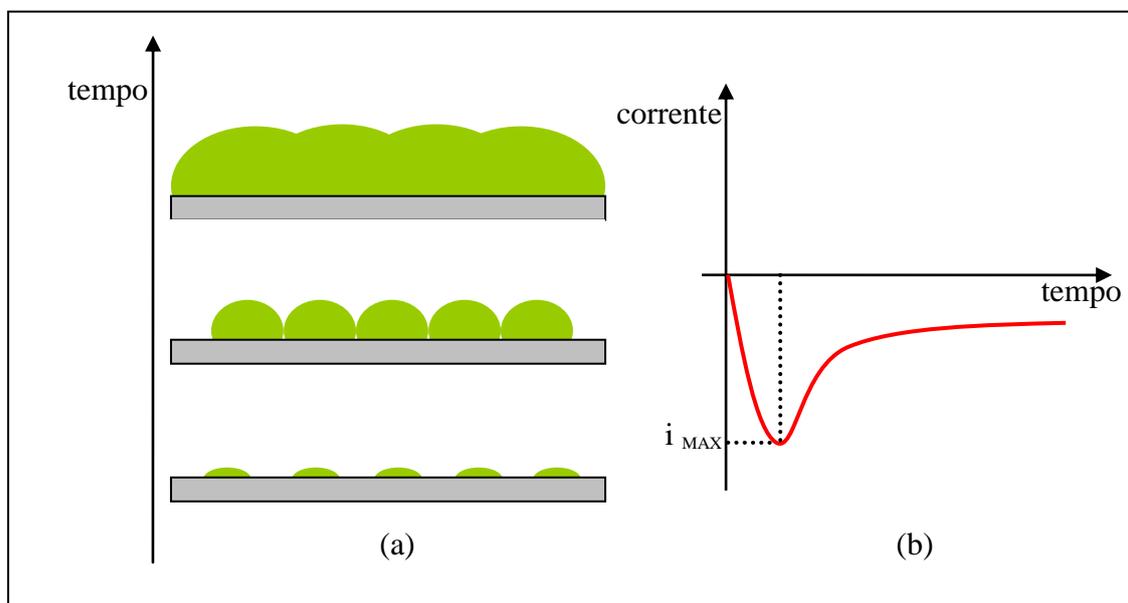


**Fig. I.2.7:** Representação de um voltamograma de uma voltametria cíclica. O laço de nucleação está em destaque.

### I.2.4 – Transiente de corrente

Em deposições heterogêneas o crescimento do depósito se dá a partir de núcleos. Os núcleos crescem em forma de grãos que, por serem eletroativos, fazem com que a área eletroativa do sistema aumente à medida que o depósito cresce. A corrente de deposição, sendo proporcional à área eletroativa, também cresce. Quando os diversos núcleos coalescem, a área do filme se torna constante. No entanto, paralelamente à nucleação e crescimento dos grãos, ocorre a diminuição gradual da concentração de íons na superfície do eletrodo. A superposição desses dois fenômenos concorrentes resulta num valor máximo de corrente. Para que o processo de deposição continue é necessária a difusão de íons do volume do eletrólito. Assim, após um período transiente, a corrente atinge um valor de equilíbrio, quando a taxa de consumo de íons na interface se iguala à sua taxa de difusão.

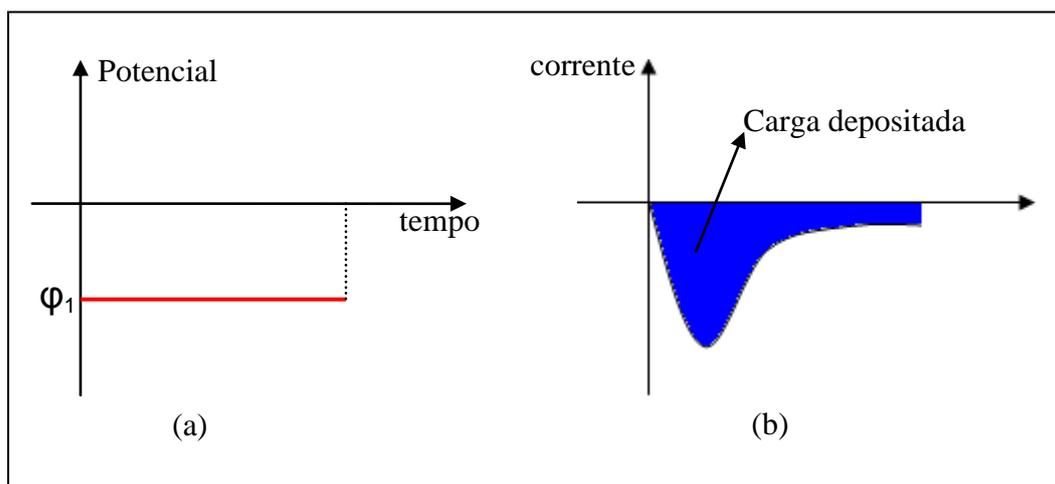
O crescimento e coalescência dos grãos estão representados na Figura I.2.8. Na mesma figura tem-se o transiente de corrente com destaque para o valor de corrente máxima.



**Fig. I.2.8** Representação do processo de nucleação. (a) Modelo do crescimento dos depósitos através de núcleos. (b) Representação do transiente de corrente, nele pode-se observar o pico de corrente.

O controle da espessura do filme (quantidade de material depositado) é feito pela quantidade de carga depositada, que é obtida tomando a integral da corrente no tempo.

Na Figura I.2.9 está representada uma deposição potenciostática. Em (a) a curva do potencial no tempo e em (b) seu respectivo transiente de corrente. A região hachurada representa o total de carga depositada.



**Fig. I.2.9:** Representação do método Potenciostático. (a) Curva do potencial no tempo. (b) Transiente de corrente com o total da carga depositada.

### I.2.5. – Cálculo da espessura nominal em redes porosas

O crescimento de materiais por eletrodeposição dá-se a partir da superfície do substrato. Na ED de filmes finos compactos, a carga total depositada é proporcional à espessura nominal  $h_{compacto}$  do depósito. Para obter a relação entre  $Q$  e  $h_{compacto}$  assume-se que a carga preencheu um volume  $S \cdot h_{compacto}$ , onde  $S$  é a área do depósito, que se supõe constante. Sabendo-se a densidade  $d$  do material, sua massa molar  $M$  e o número de cargas  $n$  envolvidos na redução do íon em questão, a altura nominal  $h_{compacto}$  do depósito é dada por:

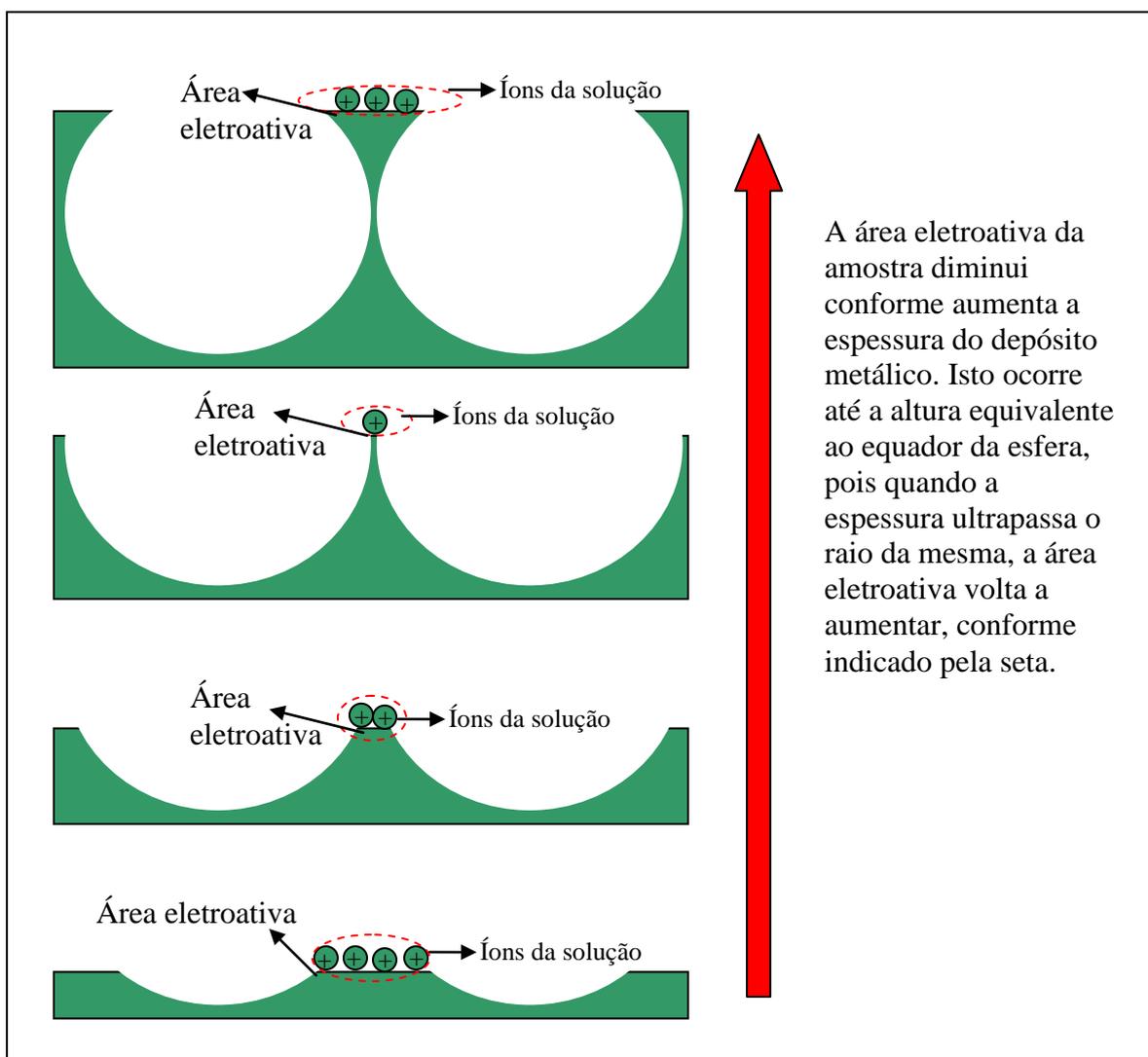
$$h_{compacto} = \frac{Q}{S} \frac{M}{neN_A d} \quad (3)$$

onde  $e$  é a carga elementar do elétron e  $N_A$ , o número de Avogadro.

Se a mesma carga  $Q$  for depositada nos interstícios de uma máscara coloidal, o filme resultante terá uma altura  $h_{poroso} > h_{compacto}$ , uma vez que o volume disponível para preenchimento, por unidade de altura, é bem menor.

Além disso, ao contrário do que ocorre em um filme compacto, a área eletroativa dentro de um cristal coloidal varia em função da altura do depósito  $S=S(h)$ .

A Figura I.2.10 mostra esquematicamente o crescimento de um material sobre um substrato nanoestruturado. Observa-se a variação da área eletroativa à medida em que o material é depositado.

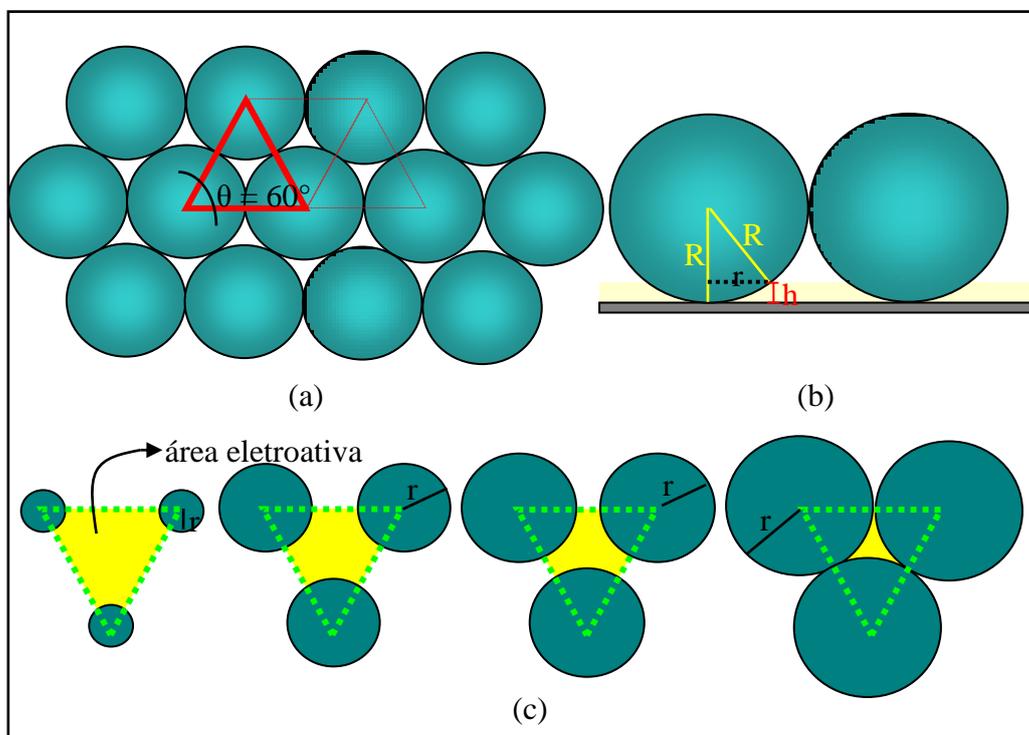


**Figura I.2.10:** Representação da variação da área eletroativa, para filmes nanoestruturados, à medida que se aumenta a espessura depositada [34].

O cálculo da espessura nominal de filmes porosos é essencial no dia-a-dia do laboratório, uma vez que interessa-nos fabricar estruturas de geometria determinada.

No entanto, a determinação da espessura de filmes porosos é complexa. Com o objetivo de tornar esse cálculo acessível e rotineiro, desenvolvemos uma expressão que estabelece uma relação entre as alturas de um filme compacto e de um filme poroso de mesmo volume. A relação estabelecida vale para máscaras coloidais de qualquer diâmetro, desde que tenham simetria hexagonal (*hcp* ou *fcc*). Assim, obtém-se a espessura de um filme nanoestruturado por meio de cálculos bem mais simples, cálculos para filmes compactos.

Como no plano do substrato as esferas se organizam num arranjo hexagonal, tomamos como célula unitária um triângulo equilátero de lado igual a duas vezes o raio das esferas, como pode ser observado na Figura I.2.11 (a). Por meio da célula unitária obtém-se a relação da espessura entre filmes compactos e nanoestruturados, utilizando-se do fato de que o volume total depositado é igual para os dois casos.



**Figura I.2.11:** (a) Arranjo hexagonal das esferas, em vermelho é destacada a célula unitária. (b) Relação da espessura do depósito com o raio da esfera e o raio local do disco. (c) Discos sobre os quais a área eletroativa é calculada, pode-se observar uma diminuição da área eletroativa à medida que o filme cresce até o equador das esferas.

A área eletroativa para filmes compactos é a área total do triângulo. Já para filmes nanoestruturados, a área eletroativa corresponde à diferença entre a área do triângulo e metade da área de um disco de raio  $r$  correspondente à seção reta da esfera, na altura  $h$ . Na Figura I.2.11 (b) demonstra-se a relação entre a espessura  $h$  com o raio da esfera ( $R$ ) e com o raio do disco ( $r$ ). Em I.2.11 (c) está representado, até o equador das esferas, o que acontece com a área eletroativa à medida que o filme cresce.

Relacionando o raio do disco com a altura do depósito e o raio da esfera teremos:

$$R^2 = r^2 + (R - h)^2 \quad (4)$$

$$r^2 = h(2R - h) \quad (5)$$

A área ativa em sistemas nanoestruturados é apresentada em função de  $r$  na equação (6) e em função de  $h$  na equação (7):

$$S_{ativa} = \sqrt{3}R^2 - \frac{\pi r^2}{2} \quad (6)$$

$$S_{ativa}(h) = \sqrt{3}R^2 - \frac{\pi h(2R - h)}{2} \quad (7)$$

Integrando a equação (7) de zero até uma altura  $h$  temos o volume total depositado em função da altura desejada.

$$dV = S_{ativa}(h)dh \quad (8)$$

$$V = \int_0^h S_{ativa}(h)dh \quad (9)$$

$$V = \int_0^h \left( \sqrt{3}R^2 - \frac{1}{2}\pi h(2R - h) \right) dh \quad (10)$$

$$V_{poroso} = \frac{\pi h_{poroso}^3}{6} - \frac{\pi R h_{poroso}^2}{2} + \sqrt{3} R^2 h_{poroso} \quad (11)$$

A equação (11) fornece o volume de material depositado, para uma altura  $h_{poroso}$ , em um sistema nanoestruturado. Já para filmes compactos, o volume será somente a área da célula, equação (12), multiplicada pela altura do depósito, equação (13).

$$S_{compacto} = \sqrt{3} R^2 \quad (12)$$

$$V_{compacto} = h_{compacto} \sqrt{3} R^2 \quad (13)$$

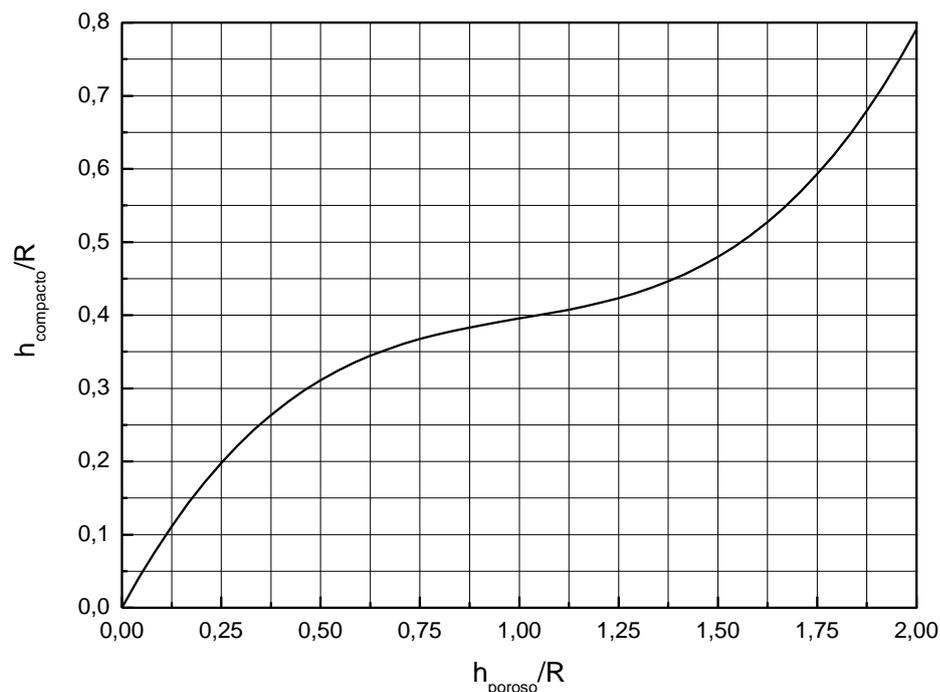
Como dito anteriormente, o volume de material depositado será igual para os dois casos, deste modo igualando a equação (12) à equação (14) teremos:

$$h_{compacto} \sqrt{3} R^2 = \frac{\pi h_{poroso}^3}{6} - \frac{\pi R h_{poroso}^2}{2} + \sqrt{3} R^2 h_{poroso} \quad (14)$$

$$h'_{compacto} = \frac{h_{compacto}}{R} \quad \text{e} \quad h'_{poroso} = \frac{h_{poroso}}{R} \quad (15)$$

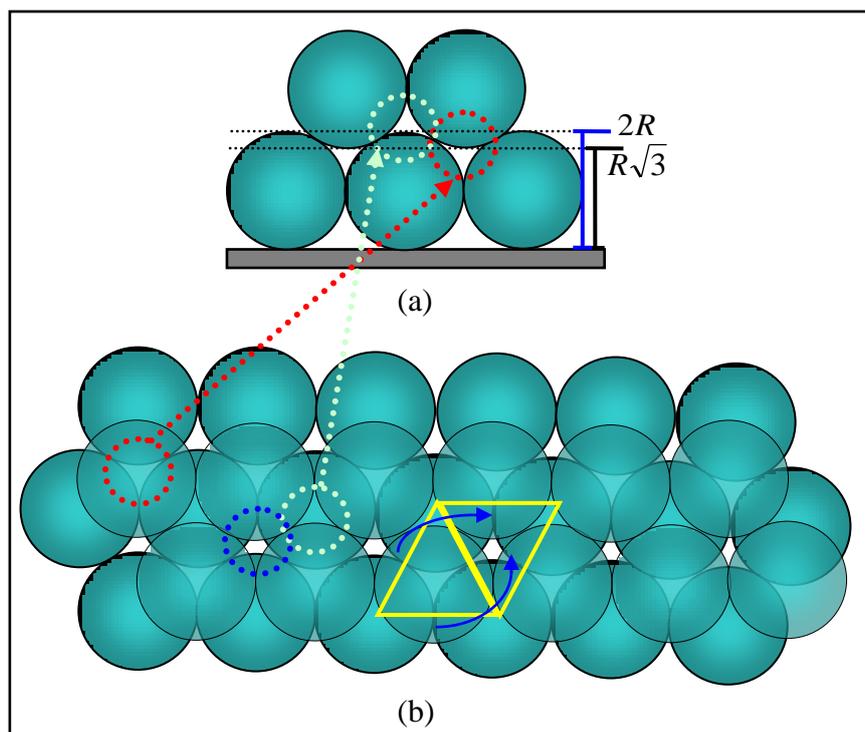
$$h'_{compacto} = h'_{poroso} - \frac{\sqrt{3}\pi}{6} \left( h_{poroso}^2 - \frac{h_{poroso}^3}{3} \right) \quad (16)$$

A equação (16) fornece a relação entre as alturas, para um mesmo volume, de filmes compactos e nanoestruturados e esta relação é apresentada no gráfico da Figura I.2.12.



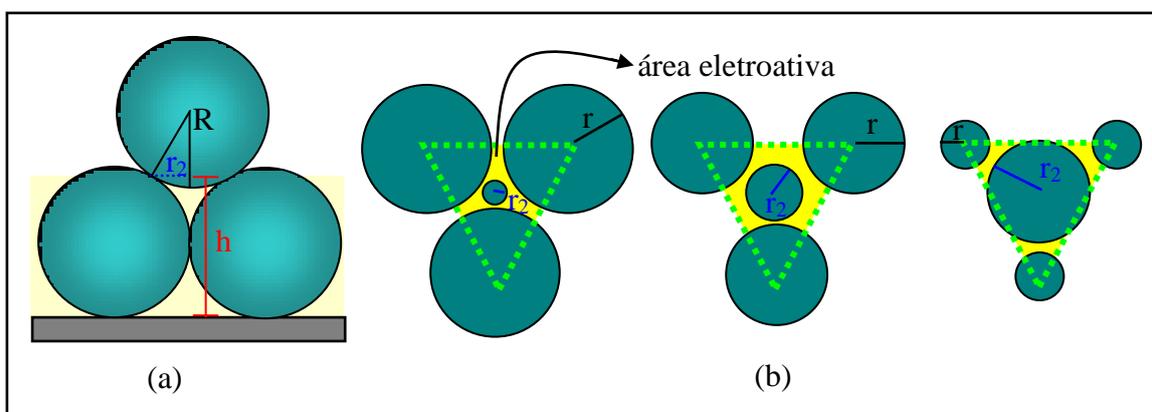
**Figura I.2.12:** Gráfico da relação entre  $h_{\text{poroso}}$  e  $h_{\text{compacto}}$  para cristais formados por monocamadas de esferas.

Para bicamadas é preciso modificar os cálculos da relação de espessura no intervalo entre  $h_{\text{poroso}} = R\sqrt{3}$  e  $h_{\text{poroso}} = 2R$ , pois as esferas da segunda camada interferem na área eletroativa para essa região, como pode ser observado na Figura I.2.13 (a). Neste intervalo, a célula unitária mais adequada compreende a região composta por dois triângulos de lado  $2R$  dispostos conforme mostrado na Figura I.2.13 (b).



**Figura I.2.13:** (a) Duas camadas de esferas, nota-se que a partir de  $R\sqrt{3}$  a segunda camada de esferas interfere na área eletroativa. (b) Diferentes regiões sobre a segunda camada, necessidade de se ter como célula unitária dois triângulos com lados iguais a  $2R$  cada.

Agora a área eletroativa para filmes compactos será a área dos dois triângulos, e para filmes nanoestruturados será: a área dos dois triângulos menos o disco de raio  $r$  referente à primeira camada (meio disco para cada triângulo) e menos um disco crescente de raio  $r_2$  referente às esferas da segunda camada, como demonstrado na figura I.2.14. A partir de  $h_{\text{poroso}} = 2R$ , os cálculos são feitos de maneira idêntica a uma monocamada.



**Figura I.2.14:** (a) Relação entre a altura depositada, o raio da esfera e o raio do novo disco formado ( $r_2$ ). (b) Evolução da área eletroativa para duas camadas de esferas, região de  $h = R\sqrt{3}$  até  $h = 2R$ .

$$S_{ocupado} = 2 \frac{r^2 \pi}{2} + r_2^2 \pi \quad (17)$$

Onde:

$$r_2^2 = h(2R - h) \quad (18)$$

Assim ter-se-á a área ativa para filmes nanoestruturados em uma região de  $h_{poroso} = R\sqrt{3}$  e  $h_{poroso} = 2R$ , como sendo:

$$S_{ativa}(h) = 2R^2 \sqrt{3} - \pi [2hR(2 + \sqrt{3}) - R^2(3 + 2\sqrt{3}) - 2h^2] \quad (19)$$

O cálculo do volume de material depositado nessa região:

$$V = \int_{R\sqrt{3}}^h 2\sqrt{3}R^2 - \pi(2hR(2 + \sqrt{3}) - R^2(3 + 2\sqrt{3}) - 2h^2) dh \quad (20)$$

$$V_{poroso} = \frac{2\pi(h_{poroso}^3 - 3R^3\sqrt{3})}{3} - \pi R(2 + \sqrt{3})(h_{poroso}^2 - 3R^2) + (2\sqrt{3}R^2 + \pi R^2(3 + 2\sqrt{3}))(h_{poroso} - R\sqrt{3}) \quad (21)$$

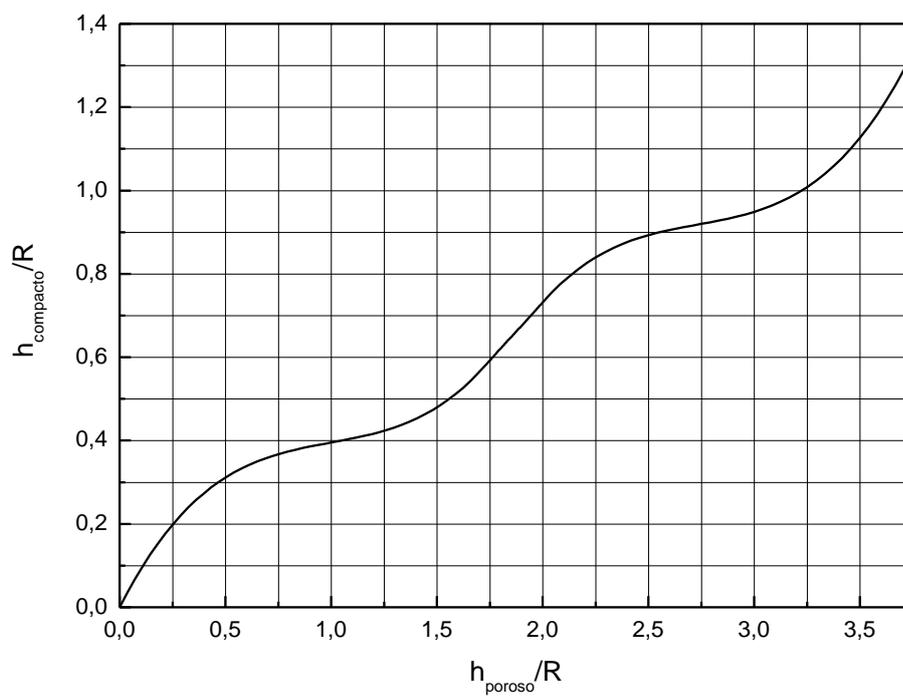
Como o volume depositado é o mesmo para filmes compactos e para filmes nanoestruturados obtém-se:

$$2\sqrt{3}h'_{compacto} = \frac{2\pi(h_{poroso}^3 - 3\sqrt{3})}{3} - \pi(2 + \sqrt{3})(h_{poroso}^2 - 3) + (2\sqrt{3} + \pi(3 + 2\sqrt{3}))(h'_{poroso} - \sqrt{3}) \quad (22)$$

Deste modo, para região correspondente entre  $h_{poroso} = R\sqrt{3}$  e  $h_{poroso} = 2R$  haverá a seguinte relação:

$$h'_{compacto} = \frac{\sqrt{3}\pi(h_{poroso}^3 - 3\sqrt{3})}{9} - \frac{\sqrt{3}\pi(2 + \sqrt{3})(h_{poroso}^2 - 3)}{6} + \frac{(6 + \pi(3\sqrt{3} + 6))(h'_{poroso} - \sqrt{3})}{6} \quad (23)$$

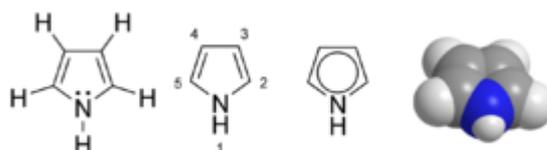
A Figura I.2.15 mostra o gráfico da relação entre as alturas para um cristal formado por duas camadas de esferas.



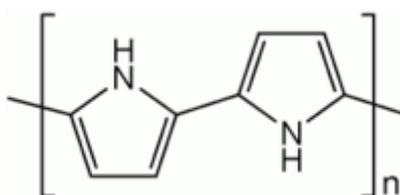
**Figura I.2.15:** Gráfico da relação entre  $h_{\text{poroso}}$  e  $h_{\text{compacto}}$  para cristais formados por bicamadas de esferas.

### I.3. – Polipirrol

O monômero pirrol é um composto orgânico aromático de composição  $C_4H_4NH$ , conforme mostrado na Figura I.3.1[44].



**Figura I.3.1:** Representação estrutural do monômero pirrol



**Figura I.3.2:** Anéis de PPy conectados através de ligações  $\alpha$ - $\alpha'$ .

O polipirrol (PPy) é o polímero formado por uma série de anéis de pirrol conectados por ligações  $\alpha$ - $\alpha'$  (Figura I.3.2) e faz parte de uma classe de polímeros que possui características de semicondutores do tipo  $p$  (com lacuna de energia – “bandgap” – de 2,2 eV), também chamados de metais sintéticos por serem condutores. A descoberta dessa classe de polímeros se deu em 1977, [45] quando observou-se que podia-se aumentar em até 10 ordens de magnitude a condutividade do poliacetileno se dopado com iodo.

Essa descoberta resultou no Prêmio Nobel de Química de 2000 [46].

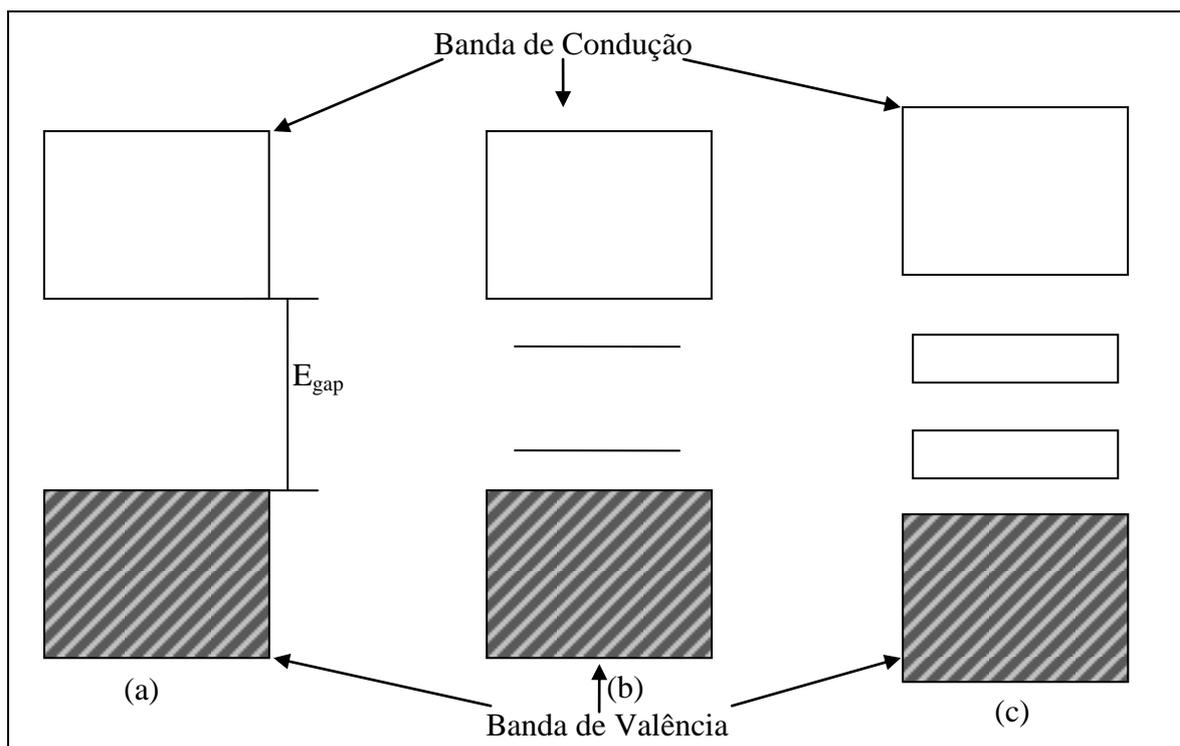
A estrutura dos polímeros condutores é formada por longas cadeias de ligações duplas e anéis aromáticos, tornando possível a movimentação de cargas nestes materiais. Esse fato em si não é responsável pelo caráter condutor, pois para que esta ocorra é preciso que também haja uma variação

parcial das cargas, que é obtida pela oxidação. A oxidação se dá pela introdução, na cadeia polimérica, de ânions como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou dodecilbenzenossulfonato. Quando o polímero é oxidado, elétrons são retirados dele, deixando-o positivamente carregado, assim o ânion se incorpora ao material de maneira que a neutralidade de cargas seja mantida.

Com a saída de um elétron do polímero, uma vacância é criada. O movimento desta vacância está limitado a apenas algumas cadeias do monômero, criando uma deformação local, ocasionando o surgimento de níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Pelo fato da região ficar polarizada, dá-se o nome ao sistema de pólaron e este possui *spin* igual a  $\frac{1}{2}$ .

Aumentando-se a dopagem, um maior número de elétrons é arrancado. Esses podem ser removidos de uma nova região, formando assim um novo pólaron, ou então o elétron desemparelhado, oriundo do primeiro polaron, pode ser removido. Quando isso acontece, novos níveis de energia surgem no meio da banda proibida (*band gap*) e esse sistema recebe o nome de bipolaron, o qual possui *spin* igual a zero. Quando fortemente dopados os bipolarons ocasionam o surgimento de bandas de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

A energia gasta para a formação de dois polarons é praticamente a mesma gasta para se ter um bipolaron, porém, termicamente, o sistema de bipolaron é mais estável, pelo fato do sistema envolver uma menor energia de ionização. Na Figura 1.3.3 representam-se as bandas do, (a) polímero neutro, (b) polímero fracamente dopado com formação de polaron e em (c) polímero altamente dopado com formação de bipolaron.



**Figura II.3.3:** Representação das bandas de energia em um polímero condutor. (a) polímero neutro, (b) polímero fracamente dopado, formação de polaron, (c) polímero fortemente dopado, formação de bilpolaron.

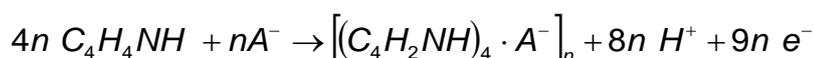
A vantagem dessa classe de polímeros é que se pode deixá-los condutores ou isolantes por meio de processos eletroquímicos. Com a oxidação, ânions são incorporados e o polímero torna-se condutor; já com processos de redução, obtém-se o polímero na sua forma neutra, isolante, pois os ânions são removidos. No caso do polipirrol existem duas maneiras de se introduzir os ânions no polímero: quimicamente com a injeção do ânion dentro do polímero ou então através da eletrodeposição, de maneira que o polímero já cresça com o ânion incorporado [47].

O método de eletrodeposição se mostra mais eficiente pelo fato de não agredir o polímero, pois o ânion é introduzido no substrato ao mesmo tempo em que o polipirrol é depositado, enquanto que no outro método o ânion é injetado no polímero fazendo com que este inche, aumentando assim seu volume e conseqüentemente agredindo sua estrutura.

### I.3.1 – Eletrodeposição de Polipirrol

O encadeamento dos monômeros começa com a oxidação de um pirrol, formando um radical cátion que em seguida se combina com outro radical formando um dímero. À medida que o processo se repete, cadeias poliméricas cada vez maiores são formadas [48].

A composição do polímero eletrodepositado indica a incorporação de um ânion para cada quatro unidades de pirrol. Assim, o processo de eletropolimerização envolve a seguinte reação [49]:



onde  $A^-$  = ânion do eletrólito de suporte.

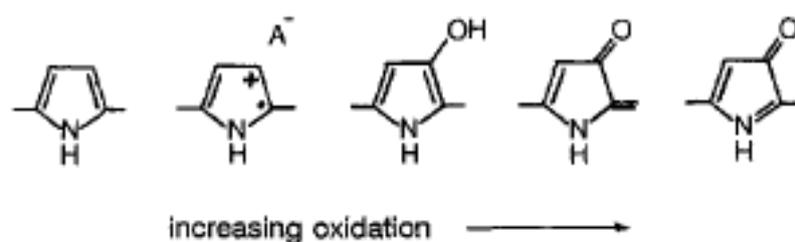
Assim sendo, a formação de uma unidade de polipirrol consome 2,25 elétrons.

Medidas de RBS em filmes de PPy eletropolimerizados em solução aquosa demonstram que a eficiência do processo de eletropolimerização depende do eletrólito de suporte usado e é tanto menor quanto menor o tamanho do ânion. Para eletrólitos aquosos à base de  $NaClO_4$ , a eficiência é da ordem de 67% [48]. Observou-se também, que a eficiência do processo de formação do PPy independe do tipo de solvente utilizado (água ou acetonitrila) [50].

O processo de crescimento do polipirrol em substrato de ouro a partir de solução aquosa envolve a adsorção de monômeros, e estágios alternados de nucleação bidimensional e coalescência, seguido de crescimento tridimensional, gerando um processo de densificação gradual da estrutura até alcançar o valor de  $1,5 \text{ g/cm}^3$  [51]. No processo de eletropolimerização, o tamanho dos ânions influencia a ordem estrutural polimérica. Ânions pequenos, como o Cl, geram estruturas poliméricas mais desordenadas [49].

Filmes de PPy eletropolimerizados em acetonitrila podem transitar reversivelmente entre um estado condutor (oxidado) e isolante (reduzido), através de ciclos voltamétricos [52]. Em filmes polimerizados em água, por outro lado, o próprio processo de dopagem já causa a degradação de alguns sítios eletroativos da cadeia polimérica. Além disso, ao contrário de filmes de

PPy eletropolimerizados em acetonitrila, filmes eletropolimerizados em solução aquosa apresentam uma transformação irreversível já no primeiro processo de redução, envolvendo a expulsão dos ânions e encolhimento do filme. Ciclos subseqüentes de oxidação/redução não são capazes de regenerar a estrutura inicial [49]. Além disso, filmes de PPy também sofrem um processo acelerado de degradação de suas propriedades eletroquímicas quando submetidos a potenciais mais positivos que 0,7 V/SCE. Esse processo de superoxidação (*overoxidation*) está associado a uma perda de 5% em massa/ciclo, quando oxidado até o valor de 1,2 V/SCE [53]. Os estágios de oxidação do pirrol neutro, em função do potencial aplicado, estão esquematizados na figura I.3.4, sendo que somente a primeira etapa é reversível.



**Figura I.3.4:** Representação do processo de superoxidação do pirrol [53].

## II – Parte Experimental

### II.1.0 – Fabricação de máscaras coloidais

No presente trabalho optou-se pelo método de *spin-coating* para obtenção das máscaras coloidais. A técnica foi privilegiada perante as demais por tornar possível a obtenção de máscaras bastante uniformes em curtos intervalos de tempo, além de permitir a obtenção de cristais 2-D e 3-D através de protocolos pré-estabelecidos.

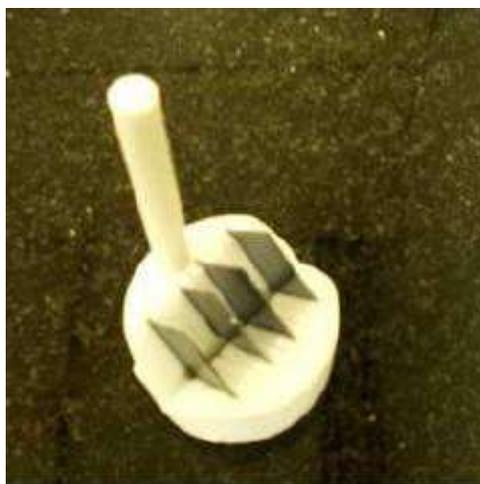
A máscara coloidal precisa ser cristalizada sobre uma superfície que seja hidrofílica o bastante para que a solução coloidal não se precipite para fora dela no momento em que é posta a girar. Desse modo, os substratos hidrofóbicos necessitam ter suas superfícies alteradas quimicamente, de maneira a ficarem hidrofílicos. O silício já possui uma camada de óxido natural, que é hidrofílica, mas não o suficiente. Por isso, os substratos são submetidos a um processo de hidrofilição por uma rota química que será descrita abaixo.

O alto grau de reprodutibilidade das máscaras produzidas por *spin-coating* só se verifica em substratos de simetria circular. Em processos industriais, bolachas inteiras de silício podem ser recobertas por *spin-coating* com homogeneidade e reprodutibilidade. Na escala de laboratório, no entanto, necessitamos trabalhar com pouco material e substratos de pequena área, clivados manualmente na forma de quadrados. A simetria quadrada gera um padrão de borda não circular que, dependendo dos parâmetros de giro, pode se estender até o centro da amostra, impedindo a formação de áreas minimamente extensas onde o cristal formado tenha espessura homogênea. Além disso, pelo fato da clivagem ser manual, o tamanho dos substratos nunca é o mesmo, comprometendo seriamente a reprodutibilidade das máscaras. Para contornar esse problema, desenvolvemos um método que possibilita a fabricação de máscaras circulares com diâmetro controlado e que será descrito a seguir.

### II.1.1 – Preparação das amostras

Os substratos utilizados foram lâminas de silício tipo *n* (100) com resistividade de 8 – 12  $\Omega$ , tendo o fósforo como elemento dopante. Também se utilizou lâminas de silício tipo *p* (100), com resistência igual a 10 – 20  $\Omega$  e dopadas com boro. Tanto o silício tipo *p* quanto o tipo *n* são adquiridos na forma de lâminas circulares com 10 cm de diâmetro e espessura de 0,05 cm. A lâmina então é clivada em quadrados com 1,5 cm de aresta, pois amostras de área igual a 2,25 cm<sup>2</sup> são suficientemente grandes para o desenvolvimento de nossos dispositivos.

O silício clivado é então colocado em um porta-amostra de teflon, com capacidade para nove amostras (Figura II.1.1), e levado a um ultra-sonicador, com água destilada e deionizada (H<sub>2</sub>O DD), onde permanece por 15 minutos, removendo assim a sujeira superficial, como a poeira presente na amostra. Após o procedimento, a amostra está apta para o processo que a torna hidrofílica.



**Figura II.1.1:** Suporte de teflon com capacidade para nove amostras de silício.

Substratos de silício podem ter suas superfícies tornadas hidrofílicas através de um processo de oxidação química. A solução de 100 ml de H<sub>2</sub>O DD (deionizada e destilada), 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 ml de amônia é colocada em banho-maria à temperatura de 82°C. O porta-amostra de teflon com os substratos de silício permanece por 1 h mergulhado no banho (Figura II.1.2).

Após serem retiradas do banho-maria, as amostras devem ir para um béquer contendo água DD para retardar a degradação da camada de óxido. É aconselhável que se utilize o silício o mais rapidamente possível, pois se constatou que após 2 h no béquer com água DD, o grau de hidrofobicidade da superfície já diminuiu sensivelmente.



**Figura II.1.2:** Processo de oxidação, o silício é colocado por 1 h a 82°C em uma solução contendo 100 ml de H<sub>2</sub>O DD, 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 ml de amônia.



### II.1.3 – Parâmetros para fabricação de máscaras coloidais

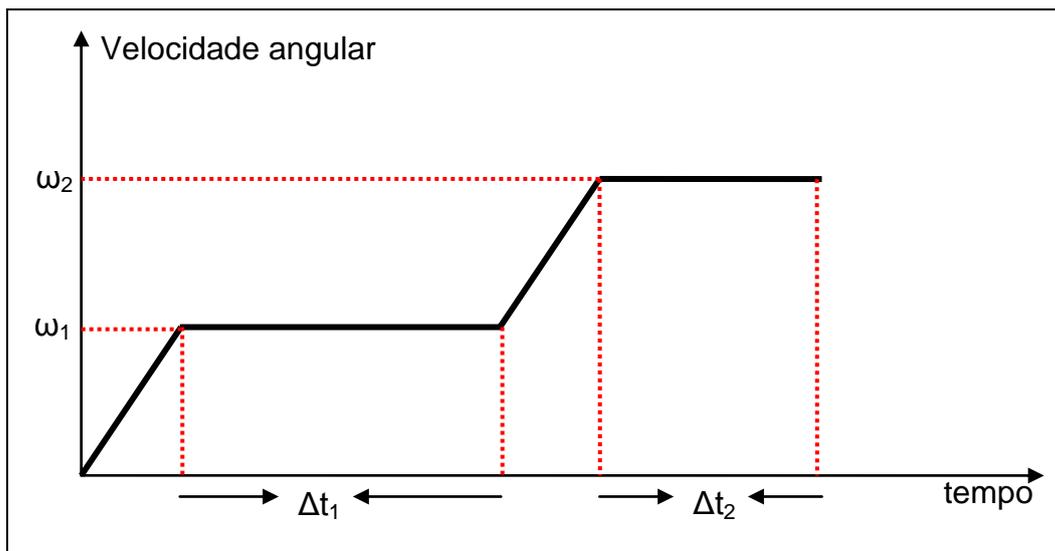
Para a fabricação de máscaras coloidais o laboratório possui três tipos de esferas: poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) e sílica. As características de cada tipo de esfera são mostradas na Tabela II.1.1:

Tabela II.1.1: A tabela mostra as propriedades dos três materiais das esferas utilizadas.

Material	Diâmetros (nm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Superfície	Dissolução em
Poliestireno (PS)	165, 230, 488, 496, 600	1,05	Hidrofóbica	Solvente Orgânico
Polimetilmetacrilato (PMMA)	435, 522	1,19	Hidrofílica	Solvente Orgânico
Sílica	494, 540	1,0 – 2,0	Hidrofílica	HF

As máscaras coloidais são fabricadas em dois ou três passos, sendo que cada passo representa uma velocidade angular diferente. Devido ao colóide no centro secar mais rapidamente que nas extremidades, a primeira velocidade angular é destinada à formação do cristal na porção central da amostra, seja ele 2-D ou 3-D. Em seguida a velocidade é elevada a uma rotação alta, com o objetivo de lançar para fora da amostra o excesso presente na fronteira da região oxidada. Esse procedimento é necessário para que o líquido presente na borda não retorne ao centro no momento em que a amostra parar de girar.

Na Figura II.1.5 está representado um protocolo de dois passos: o sistema é levado a uma velocidade angular igual a  $\omega_1$  permanecendo nessa velocidade por um intervalo  $\Delta t_1$ ; após esse tempo a amostra é acelerada para uma velocidade igual a  $\omega_2$ , fazendo com que o colóide se cristalize por completo.



**Figura II.1.5:** Protocolo com dois passos: a amostra é colocada a girar com uma velocidade  $\omega_1$  até ocorrer a formação do cristal na região desejada. Após este processo a amostra tem sua velocidade angular elevada até  $\omega_2$  para que o excesso de material seja expelido.

Os parâmetros para a produção das máscaras coloidais dependem fortemente das condições ambiente, principalmente da umidade e temperatura da sala. Esses dois fatores determinam a taxa de evaporação do solvente que compõe a solução coloidal. Sendo assim é preciso controlá-los para que o processo de formação do cristal seja reprodutível.

## II.2.0 – Eletrodeposição

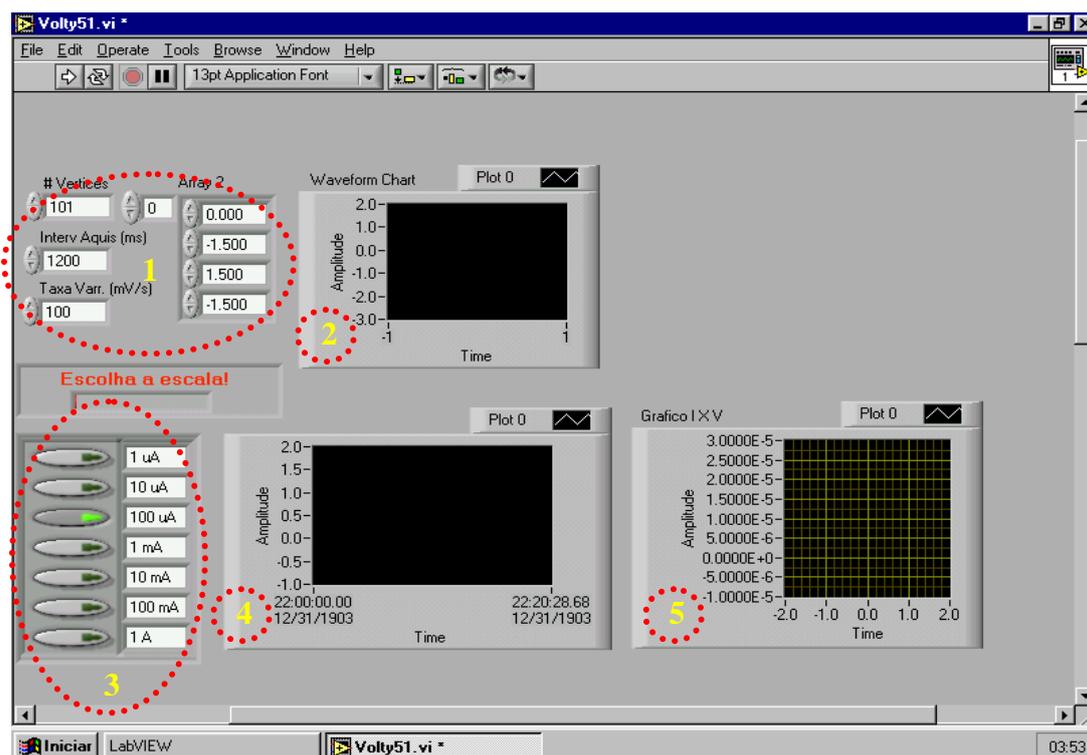
### II.2.1 – Desenvolvimento de aplicativos de aquisição de dados

O potenciostato disponível no LabSiN (Omnimetra Instrumentos Modelo PG-19) dispunha de um sistema de aquisição de dados obsoleto e estava, por isso, inoperante. Para recolocá-lo em operação, desenvolvemos dois aplicativos na plataforma *Labview*, para aquisição de dados e controle do equipamento. O programa *Volty51* é responsável por realizar voltametrias cíclicas (*Volty51*); o programa *Dep1* realiza eletrodeposição no modo potenciostático. A plataforma *Labview* foi escolhida pois possui componentes que facilitam o interfaceamento *software/hardware*, além de possuir recursos gráficos que facilitam a operação do equipamento por leigos.

#### II.2.1.1 – Aplicativo *Volty51*

O *software* executa uma varredura de potencial e registra os valores de tempo, corrente e potencial aplicado. O programa também permite que o operador determine o número de ciclos, a taxa de varredura e os potenciais limites da varredura (vértices).

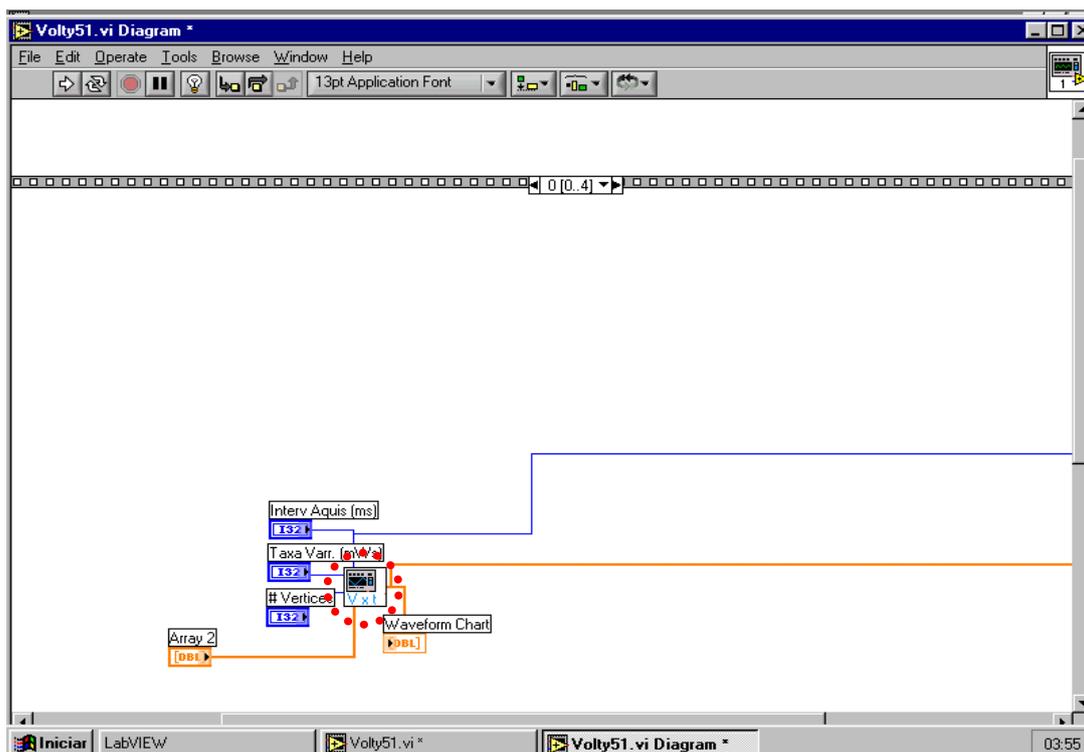
A seqüência de imagens abaixo mostra a estrutura do software desenvolvido. A Figura II.2.1 mostra a página gráfica que simula o painel frontal do equipamento virtual, onde se inserem os parâmetros de controle e onde são mostrados os gráficos corrente x tempo e corrente x potencial (voltamograma).



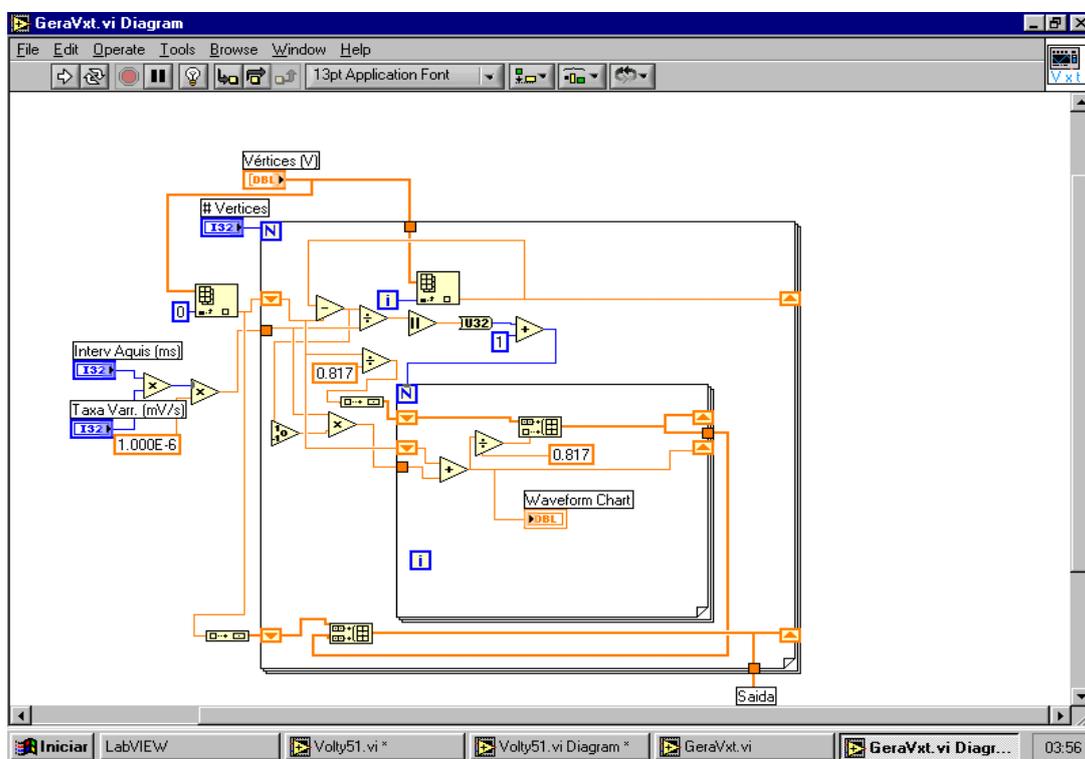
**Figura II.2.1:** Imagens do layout do programa Volty51: 1) Local de entrada de dados: número de vértices, o intervalo de aquisição, a taxa de varredura e os valores dos vértices desejados. 2) Mostra a varredura que será enviada ao potenciostato. 3) Seletor da escala de corrente utilizada. 4) Gráfico em tempo real da corrente pelo tempo. 5) Voltamograma em tempo real.

Programas em *Labview* são desenvolvidos através de diagramas de blocos. Cada item do diagrama tem uma representatividade no *layout*, que pode ou não ser ocultado. A Figura II.2.2 mostra a primeira página do diagrama de blocos do *Volty51*: o programa executa as ações obedecendo a ordem das páginas. O diagrama de blocos mostrado possui um subprograma *Vxi*, também desenvolvido neste trabalho, que é responsável por criar a função que ocasionará a varredura do potencial; seu respectivo diagrama de blocos está representado na Figura II.2.3.

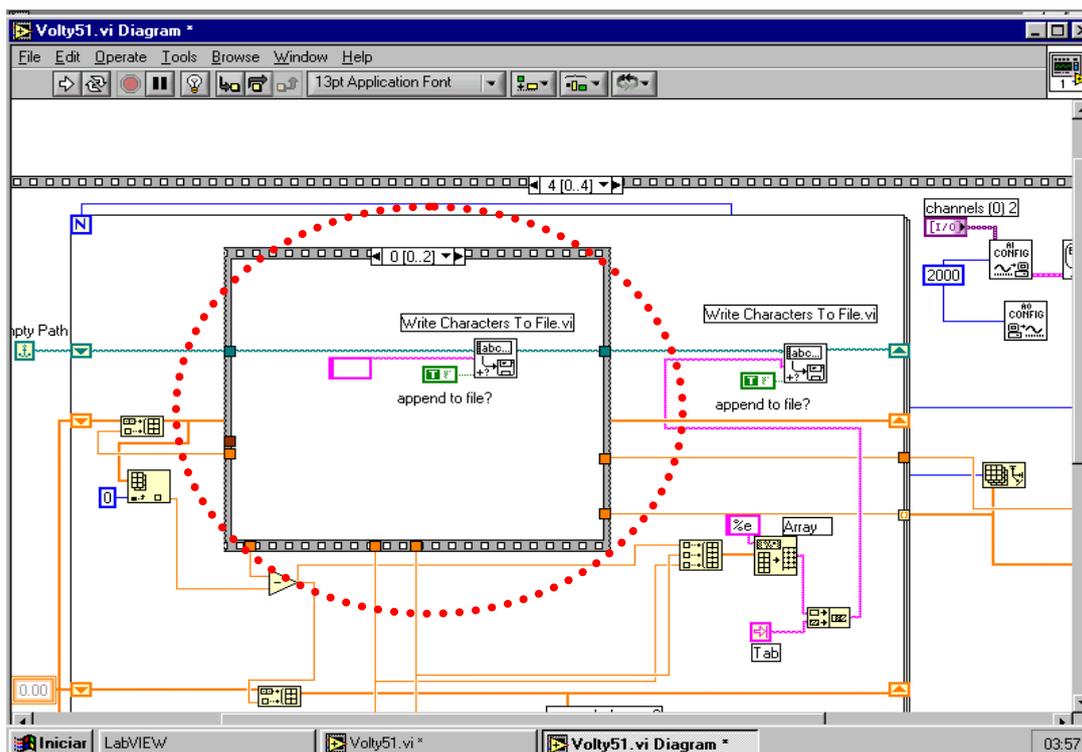
As Figuras II.2.4 e II.2.5 mostram a última página do diagrama de blocos. Em destaque mostra-se a existência de uma sub-rotina. A Figura II.2.4 mostra a sub-rotina na etapa inicial onde o arquivo é criado; já a Figura II.2.5 mostra a etapa final onde os dados são recebidos do potenciostato e processados pelo programa.



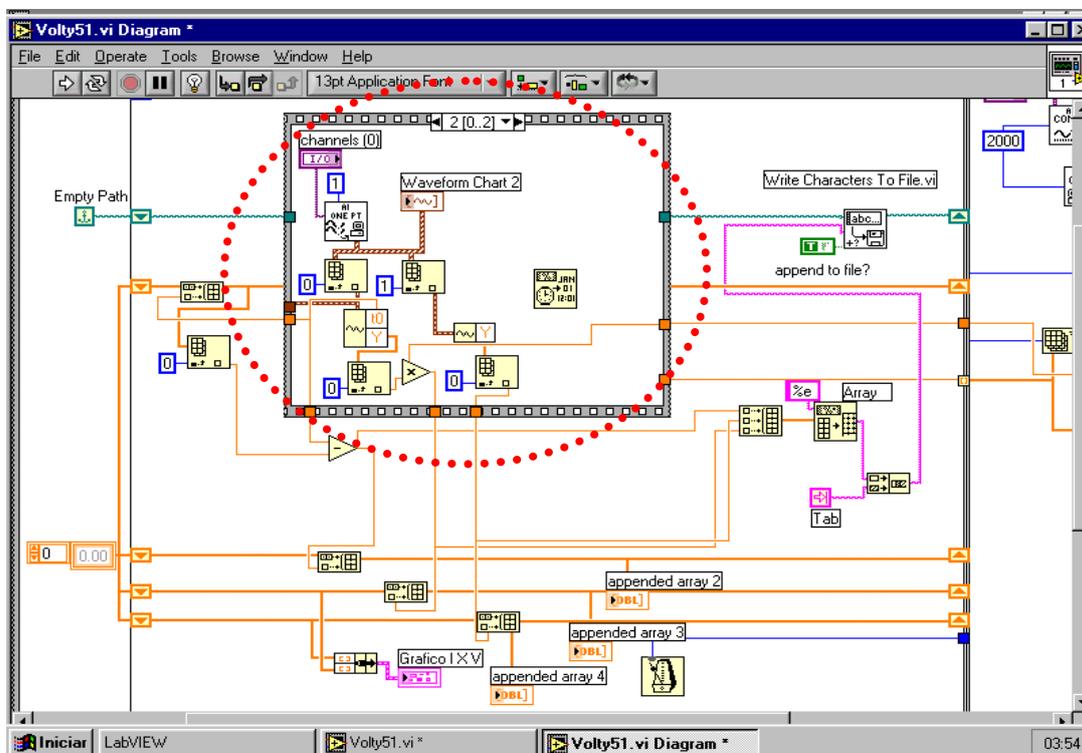
**Figura II.2.2:** Primeira página no diagrama de blocos, em destaque o subprograma desenvolvido, Vxi.



**Figura II.2.3:** Diagrama de blocos do subprograma Vxi.



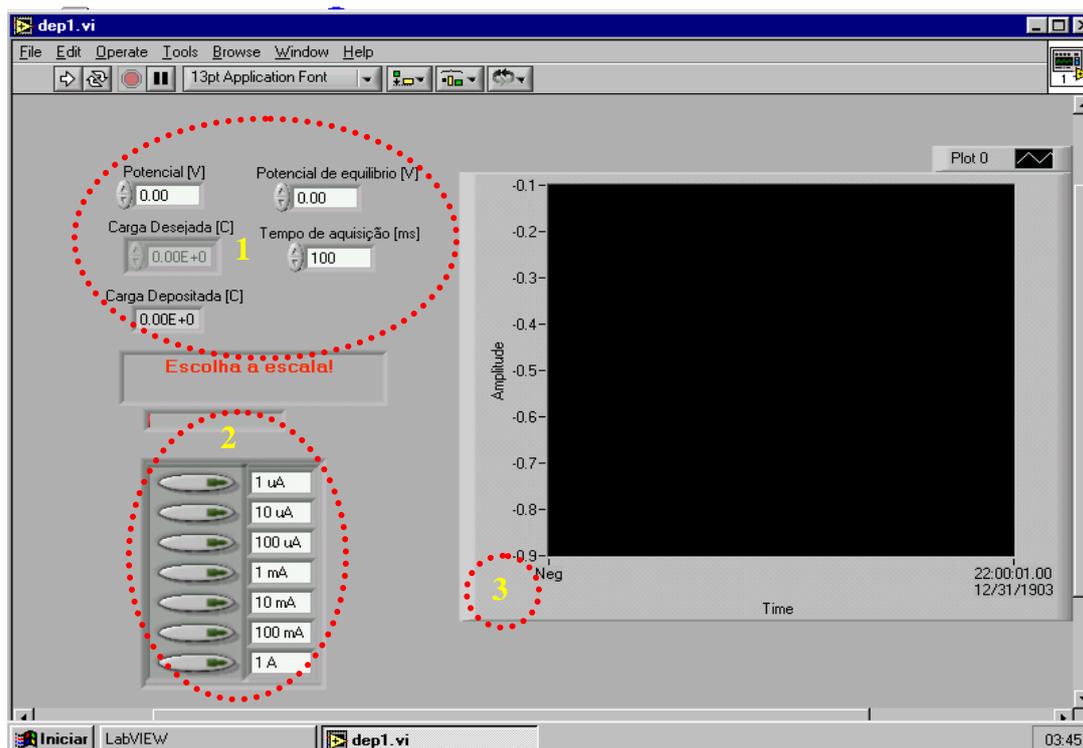
**Figura II.2.4:** Última página do programa Volty51. Em destaque mostra-se a sub-rotina 0 de 2: é neste local que o arquivo é criado.



**Figura II.2.5:** Página final do programa Volty51. Em destaque, a sub-rotina 2 de 2 que é responsável pela aquisição dos dados do potenciostato. É nesta etapa que o arquivo é criado e processado pelo programa.

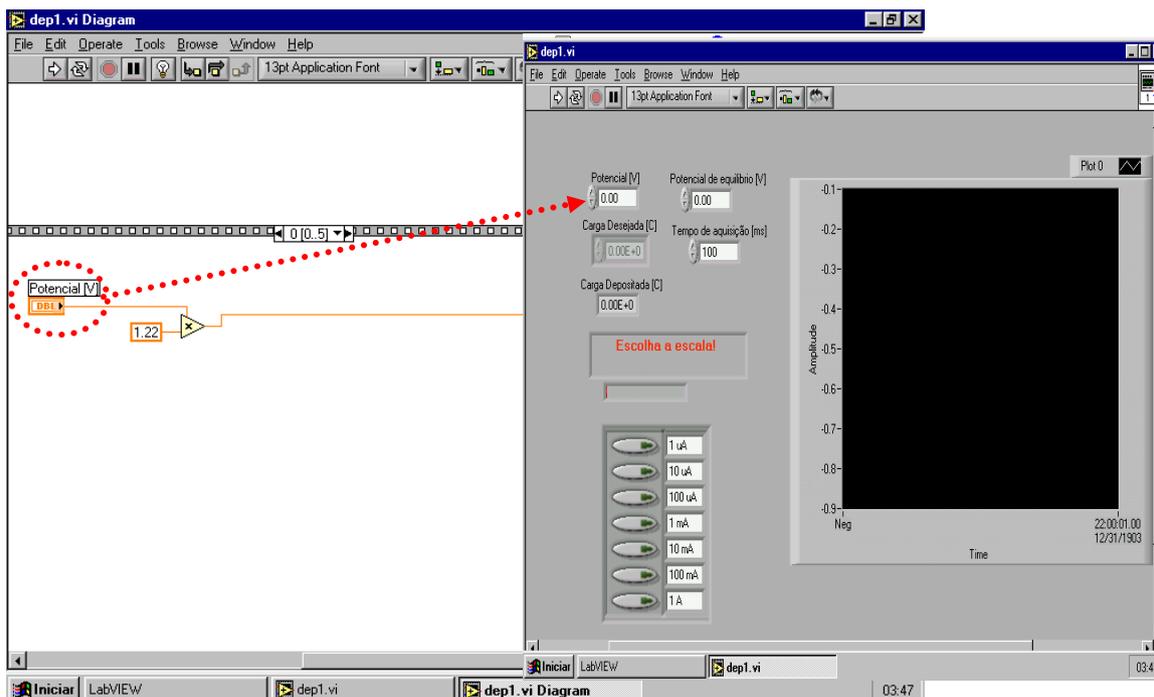
### II.2.1.2 – Aplicativo *Dep1*

Por meio deste *software* aplica-se um valor de potencial constante por um período pré-determinado. Os dados de entrada do programa desenvolvido são: potencial de deposição, intervalo de aquisição, potencial de equilíbrio e carga desejada. O programa também faz a aquisição em tempo real dos seguintes dados: corrente, potencial e tempo.



**Figura II.2.6:** Layout do programa *Dep1*: 1) Local de entrada dos valores desejados, potencial, potencial de equilíbrio, tempo de aquisição e carga total. 2) Seletor da escala de corrente utilizada. 3) Gráfico em tempo real do transiente de corrente.

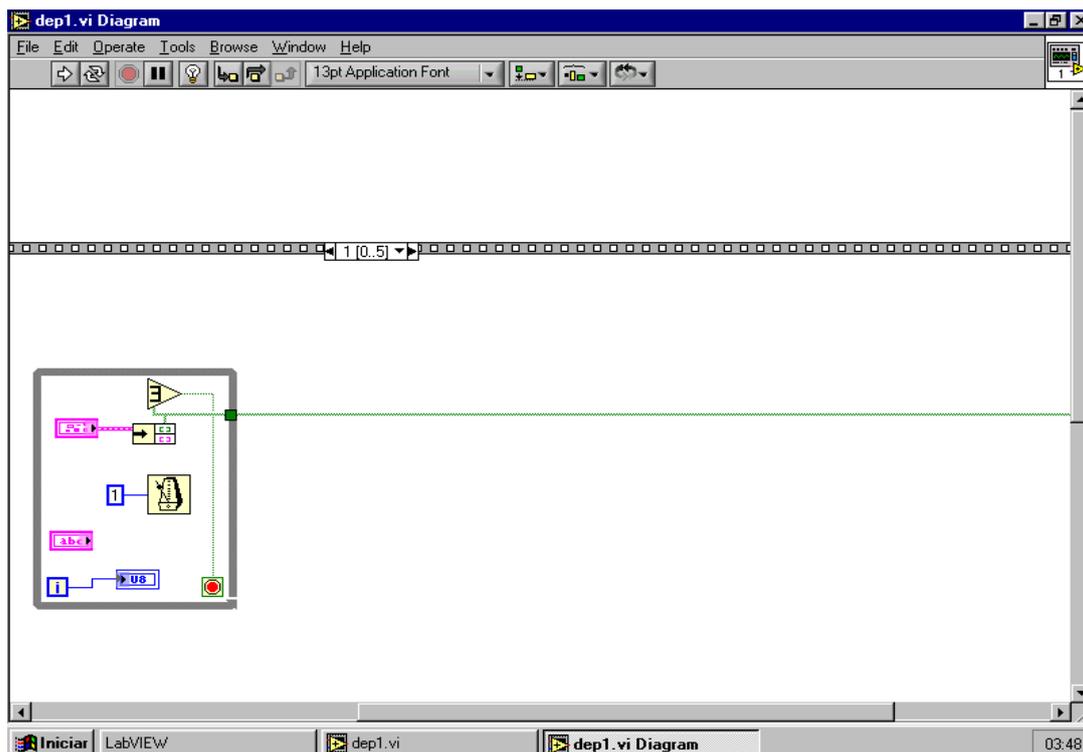
Com o *Dep1* pode-se manter o potencial desejado no potenciostado até o momento em que a carga, determinada no programa, seja alcançada. Assim que o valor de carga desejado é atingido, o sistema vai para o potencial de equilíbrio e pára em seguida. Para o cálculo da carga é utilizado o valor da corrente adquirida do potenciostato e o programa integra a corrente no tempo de maneira instantânea, tornando possível o acompanhamento em seu *layout* do valor da carga em cada instante. No *layout* do programa, Figura II.2.6, além dos locais de entrada de dados, há um gráfico que mostra o transiente de corrente em tempo real e um indicador que informa o total da carga depositada.



**Figura II.2.7:** Diagrama de blocos da primeira página do programa Dep1, mostra-se a relação entre o diagrama de blocos e o layout do programa.

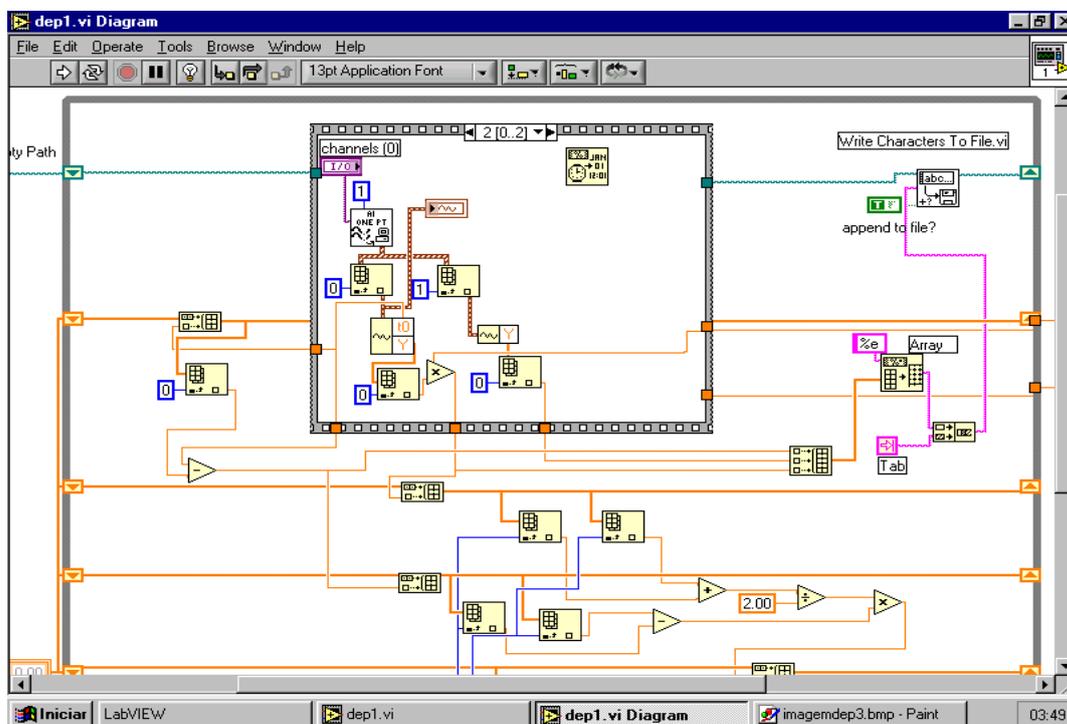
A primeira página do diagrama de blocos do *Dep1* é mostrada na Figura II.2.7, em que se pode ver, em destaque, o comando que envia o valor do potencial desejado ao potenciostato. Junto ao diagrama de blocos é colocada a imagem do *layout* mostrando a relação entre a interface e o diagrama.

Devido à necessidade de selecionar manualmente a escala de corrente utilizada, o programa possui uma etapa de validação que alerta o usuário e impede que o processo se inicie antes que uma escala seja selecionada, evitando que o programa rode e se perca o experimento. O diagrama de blocos da validação está mostrado na Figura II.2.8.



**Figura II.2.8:** Diagrama de blocos da análise da escala de corrente: caso nenhuma escala seja selecionada a execução do programa é interrompida.

A Figura II.2.9 mostra a última página do diagrama de blocos do *Dep1*: é nesta parte do programa que são feitas as aquisições de dados e o cálculo da carga depositada.



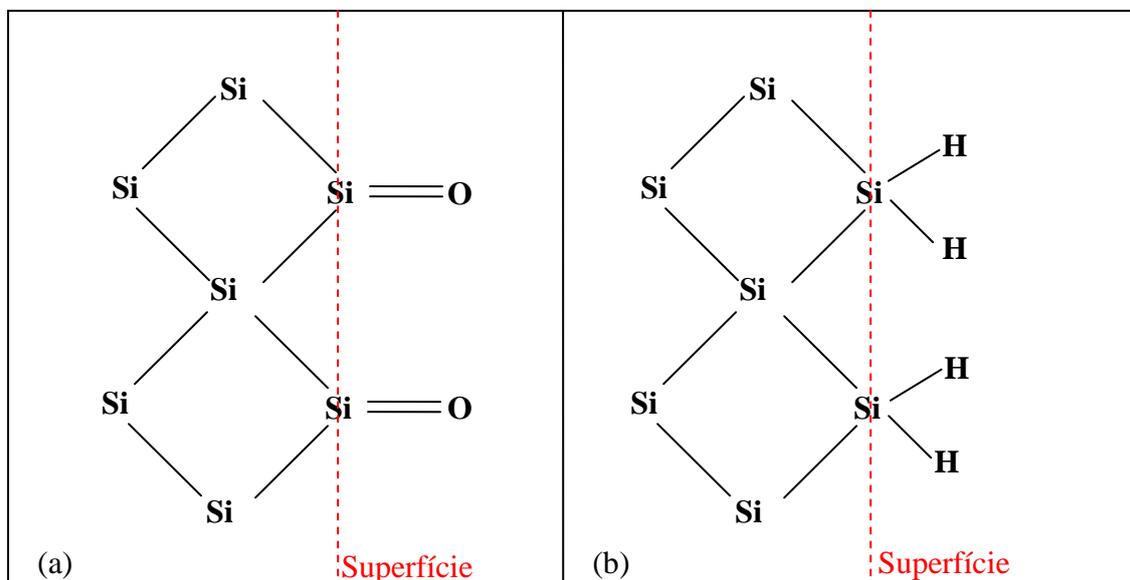
**Figura II.2.9:** Última página do programa *Dep1*, parte responsável pela aquisição de dados e cálculo da carga depositada

### II.2.2.1 – Preparação do substrato

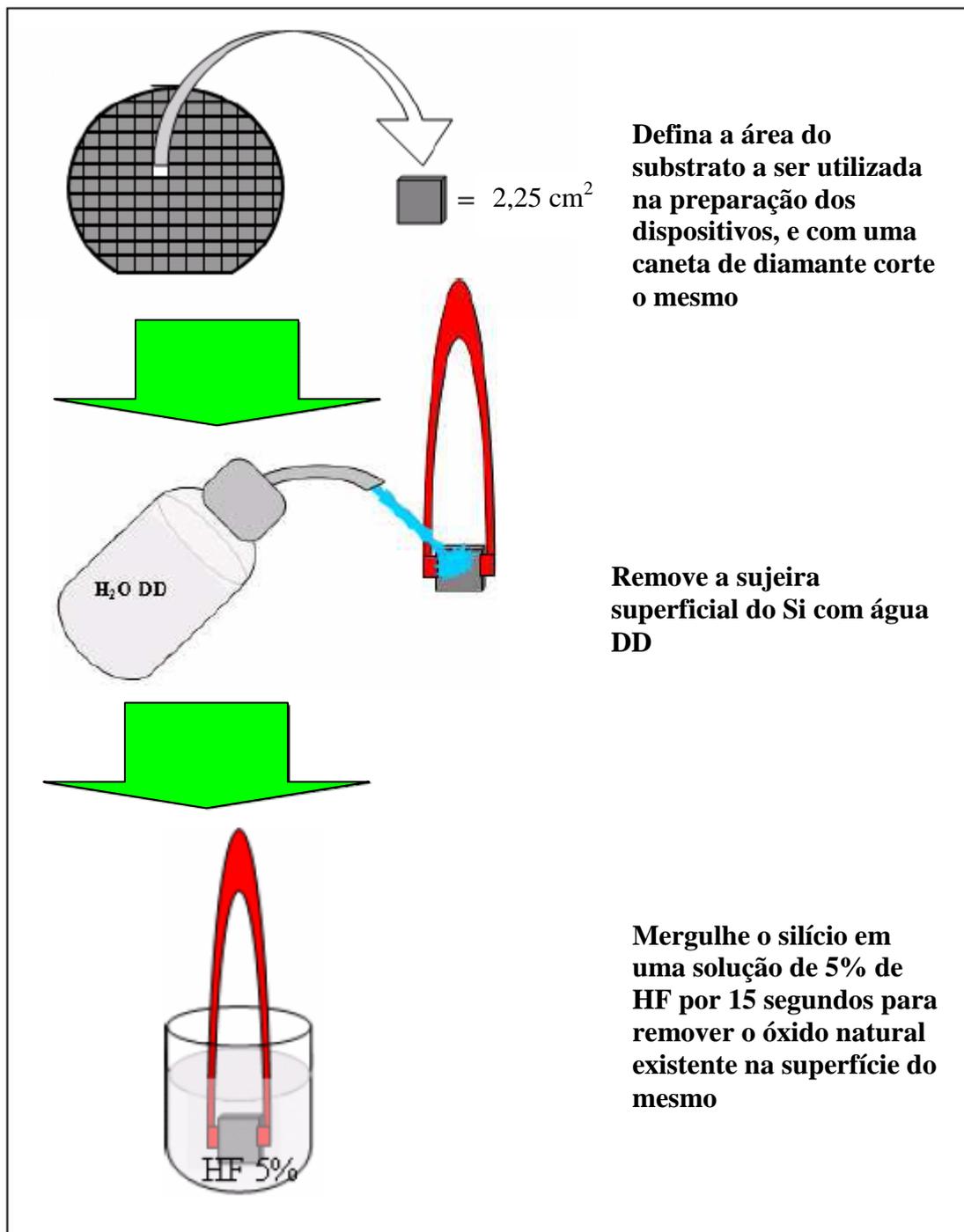
Para a eletrodeposição foram utilizadas como substrato, lâminas de silício tipo-*n* (100) dopado com fósforo, e tipo-*p* (100) dopado com boro, que possuem uma face polida e resistividade de 8 a 12 ohm-cm e 10 a 20 ohm-cm, respectivamente. O silício é adquirido no formato de discos com diâmetro de 125 mm e espessura de 500 – 550  $\mu\text{m}$ . Esse discos são riscados com diamante e clivados em quadrados de áreas iguais a 2,25  $\text{cm}^2$ .

As condições de preparo da superfície de deposição influenciam a qualidade do eletrodepósito. Portanto, certos cuidados devem ser tomados na preparação do substrato, como utilização de máscaras, luvas e principalmente, uso de pinças na manipulação da amostra.

A limpeza do silício pode ser feita de diversas maneiras. O método adotado neste trabalho consta das seguintes etapas: o substrato é lavado com água DD e em seguida imerso em uma solução contendo HF 5% por um tempo de 15 segundos (Figura II.2.2). Esse procedimento faz com que o óxido presente no silício seja eliminado, tornando assim a sua superfície hidrofóbica e passivada. Abaixo (Figura II.2.1) tem-se uma representação do que ocorre na superfície de Si oxidado quando mergulhado em HF 5%.



**Figura II.2.1:** Representação da superfície do Si, (a) oxidada e (b) passivada



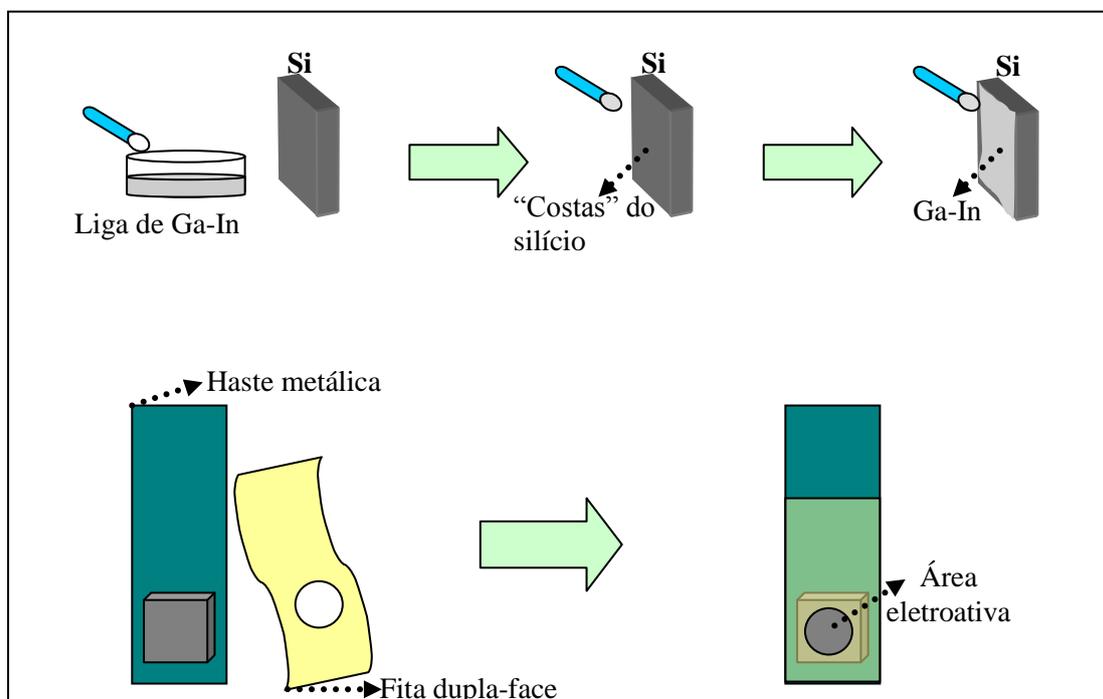
**Figura II.2.2:** Representação esquemática do processo de limpeza da superfície do silício.

### II.2.2.2 – Montagem do eletrodo de trabalho

Após o processo inicial de limpeza, o substrato é fixado em uma haste metálica que estabelecerá o contato elétrico com o potenciostato. Para evitar o surgimento de barreira *Schottky* – fenômeno que impede o fluxo de elétrons em interface semicondutor-metal [59] – esfrega-se na face rugosa do silício uma liga de gálio e índio (Ga-In). A liga é composta por 70% de gálio e 30% de índio e faz com que o contato entre o silício e a haste se torne ôhmico. Deste modo, é possível estabelecer uma conexão elétrica entre o semicondutor e a célula eletroquímica.

A área a ser eletrodepositada é demarcada por uma fita dupla face vazada. A fita é colada sobre a haste, deixando exposta somente a área do silício que será utilizada, processo demonstrado na Figura II.2.3.

No momento do uso remove-se a película protetora da fita dupla face, e mergulha-se o substrato novamente em HF 5% por 15 segundos. Após a remoção do HF com água destilada e deionizada (DD), o substrato está pronto para ser utilizado.



**Figura II.2.3:** Processo de preparação do eletrodo de trabalho. Primeiramente se obtém um contacto ôhmico através de uma liga Ga-In. Após, delimita-se a área eletroativa por meio de uma fita dupla face

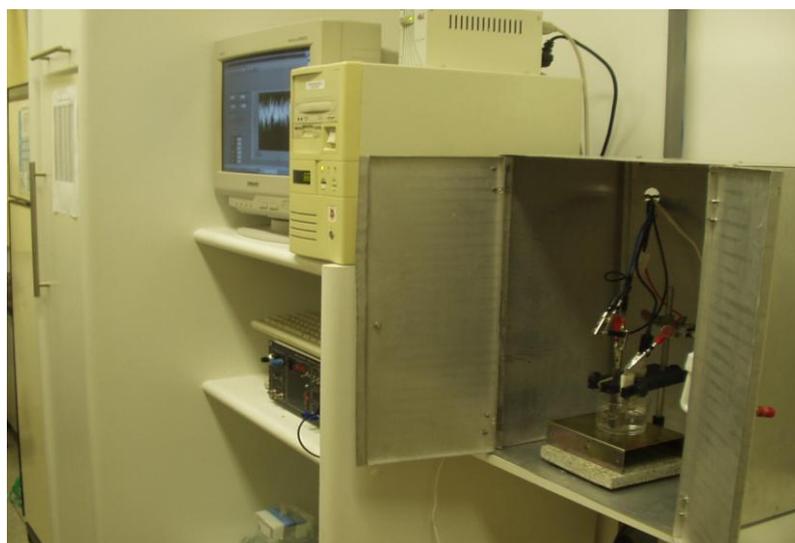
### II.2.3 – Célula Eletrolítica

O contra-eletrodo utilizado foi uma placa de platina, com dimensões de 1,5 cm de largura por 3,0 cm de comprimento, presa a uma haste metálica. Optou-se por platina, pelo fato dela ser eletroquimicamente inerte no intervalo de potenciais utilizado. Uma grande área em relação ao eletrodo de trabalho foi utilizada para evitar que as taxas das reações que ocorrem nessa interface se tornassem um fator limitante em nosso experimento. A limpeza da platina é feita por meio de uma solução piranha, composta por 50% de água DD, 25% de ácido clorídrico (HCl) e 25% de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e por fim, a platina é lavada em água DD.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado.

Dois potenciostatos foram utilizados neste trabalho. Um potenciostato da Omnimetra Instrumentos, Modelo PG-19, para eletrodeposições e voltametrias rotineiras. Em experimentos que envolviam níveis baixos de corrente, utilizou-se um potenciostato da marca EG&G pertencente ao Laboratório Didático do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), coordenado pelo Prof. Almir Spinelli,.

Para os processos de eletrodeposição e voltametrias, a célula eletrolítica é mantida fechada dentro de uma caixa de alumínio, pois o silício é fotossensível. A Figura II.2.4 mostra o aparato existente no LabSiN, pronto para ser utilizado.



**Figura II.2.4:** Imagem do sistema de eletrodeposição.

#### II.2.4 – Eletrólitos

Para a eletropolimerização de PPy foi utilizado um eletrólito contendo 0,2M de pirrol e 0,1 M de KCl em água [56]. Optou-se por utilizar o ânion  $\text{Cl}^-$  como elemento dopante da matriz polimérica devido à sua fácil disponibilidade. Para a transformação do polímero condutor em isolante, fez-se uso de um eletrólito contendo 1 M de KCl.

A deposição de cobalto foi feita por meio de uma solução aquosa contendo 0,104 M de  $\text{CoSO}_4$  e 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Trabalhos realizados anteriormente [55-69] mostram que o eletrólito utilizado produz filmes de boa qualidade em silício e com nucleação instantânea.

#### II.2.5 – Eletrodeposição

A eletrodeposição de PPy/Cl é um processo oxidativo que exige o consumo de buracos do substrato semicondutor. Dessa forma todas as deposições de polipirrol sobre silício tipo *n* foram realizadas na presença de luz. No caso de silício tipo *p* a presença de luz é desnecessária.

A eletroredução de Co exige o consumo de elétrons na interface. Deste modo, é preciso que se incida luz quando o substrato for silício tipo *p*, ao contrário de substratos tipo *n*, que prescindem de luz.

#### II.2.6 – Fotoeletrodeposição

Nas deposições que necessitam da presença de luz, foi utilizada uma lâmpada fluorescente padrão de potência igual a 15 W. A lâmpada é mantida dentro da caixa de alumínio (eliminando a influência da luminosidade externa) a uma distância fixa do substrato, o que garante o mesmo grau de iluminação em todos os experimentos realizados.

### **II.3.0 - Métodos de Caracterização**

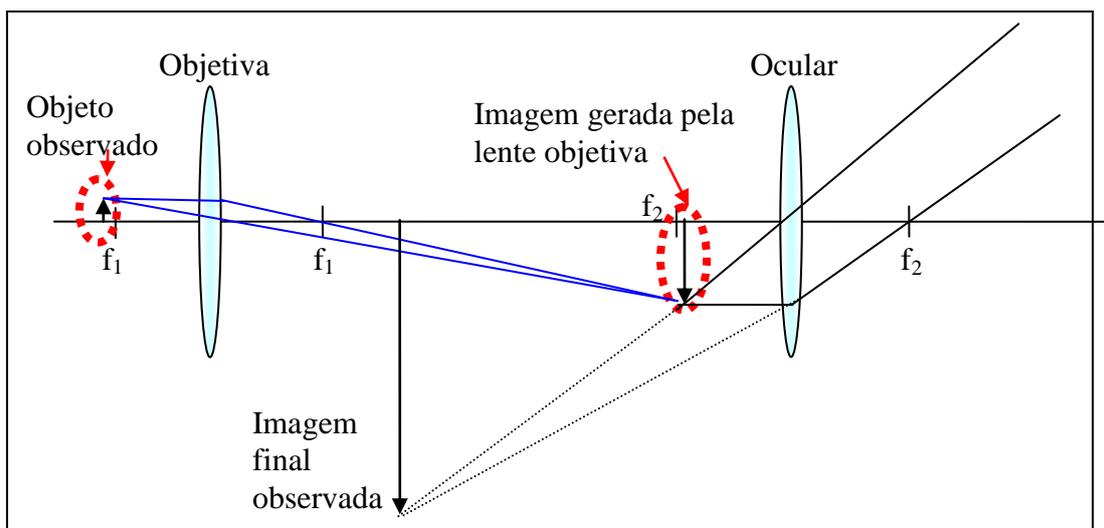
No intuito de examinar a qualidade das máscaras coloidais e das nanoestruturas formadas por eletrodeposição combinada com a técnica de litografia de nanoesferas (EDLiN), utilizou-se principalmente técnicas de caracterização que visam a obtenção de imagens topográficas das amostras.

Os métodos utilizados para caracterização foram os seguintes: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e perfilometria. As duas primeiras técnicas foram utilizadas para análise das máscaras e das amostras feitas através da técnica de EDLiN, com objetivo de observar a topologia e o número de camadas de esferas, no caso das máscaras coloidais. A técnica de perfilometria foi utilizada para determinação da eficiência do processo de eletropolimerização do pirrol.

#### **II.3.1 – Microscopia óptica**

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para se ter um controle da qualidade das máscaras utilizadas e também para se determinar o número de camadas das mesmas.

Na microscopia óptica a amostra é iluminada por meio de uma fonte de luz. A luz é focalizada sobre a amostra através de condensadores e lentes convergentes, sendo que sua intensidade é controlada por meio de um diafragma. A imagem da amostra é observada através de um sistema composto por duas lentes biconvexas, chamadas de objetiva e ocular. É na objetiva que acontece o primeiro aumento. A lente ocular ocasiona um aumento virtual da imagem real criada pela objetiva, sendo essa a imagem que chega ao observador. A Figura II.3.1 demonstra, de maneira simples, o processo de ampliação em um microscópio óptico.



**Figura II.3.1:** Esquema representativo da imagem sendo formada através de um microscópio óptico,  $f_1$  representa o foco da lente objetiva e  $f_2$  o foco da ocular.

Lentes objetivas geram uma ampliação de até 100X, já as oculares na sua grande maioria ocasionam um aumento de 10X. O termo ampliação representa o fator do aumento da imagem em relação ao objeto observado. A ampliação total é obtida do produto entre a lente objetiva e ocular. Na microscopia, o mais importante não é a ampliação e sim o poder de resolução do microscópio. Poder de resolução é a distância mínima entre dois pontos para que estes sejam observados e distinguíveis quando observados no microscópio. No caso do microscópio óptico essa distância pode chegar até  $0,2\mu\text{m}$ .

O microscópio óptico utilizado foi um Leica Modelo DM4000M (Fig. II.3.2) pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural/EMC/UFSC, dotado de lentes objetivas de 5x, 10x, 20x, 50x e 100X. O programa de aquisição de imagens é o IM50 – Leica.

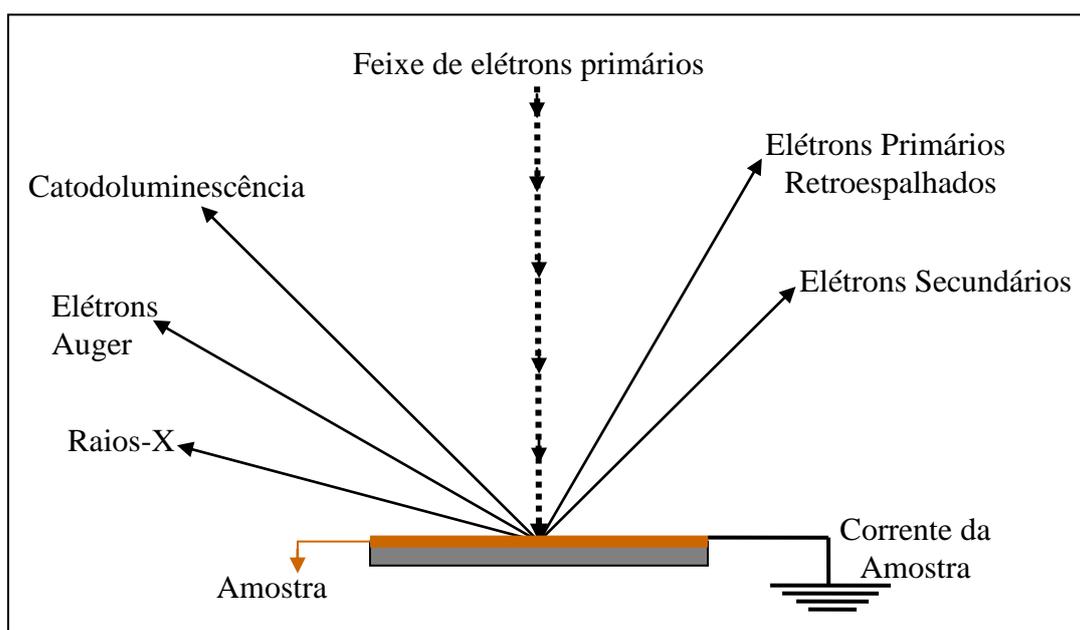


**Figura II.3.2:** Microscópio Leica modelo DM4000M [62].

### II.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para microscopia eletrônica de varredura foram utilizados três microscópios, um da marca Philips 515, pertencente à escola Politécnica de São Paulo, outro da marca JEOL JSM-7401 F, da Central Analítica do IQ-USP e por fim um da marca Philips, modelo XL30 pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons primários incide sobre a amostra; quando o feixe atinge a amostra, alguns tipos de radiação são observados como elétrons secundários, elétrons Auger, fótons. Muitas informações podem ser obtidas através da análise das radiações. Essas informações vão desde a análise topográfica da amostra até informações dos materiais que a compõem. Abaixo, a Figura II.3.3 representa o feixe de elétrons emitido juntamente com as radiações resultantes.



**Figura II.3.3:** representação esquemática da incidência do feixe de elétrons na amostra junto com as radiações emitidas.

Imagens da superfície da amostra são obtidas principalmente pela análise dos elétrons secundários e dos elétrons primários retroespalhados. Estes sinais sofrem variações relacionadas com a superfície da amostra varrida pelo feixe de elétrons. Os responsáveis pelas imagens topográficas e de alta

resolução são os elétrons secundários. Imagens das variações de composição da amostra surgem devido aos elétrons retroespalhados.

O feixe de elétrons primários é produzido por um canhão de elétrons. O feixe sai com energia suficiente para que possa ser captado pelos detectores. O feixe é colimado e focado por lentes eletromagnéticas sobre uma região da superfície da amostra. Esse sistema de lentes eletromagnéticas é formado por três lentes condensadoras localizadas abaixo do canhão de elétrons.

Para obter imagens através dos elétrons secundários, tem-se um feixe de elétrons primários com energia de 20 a 40 keV. A energia dos elétrons primários gera elétrons secundários com energia de 50 eV. A perda de energia se deve a inúmeras interações inelásticas com elétrons pouco energéticos, da banda de condução, no caso de metais, e da banda de valência, no caso de semicondutores e isolantes. A detecção dos elétrons secundários fornece uma imagem topográfica de fácil interpretação, sendo assim os mais utilizados para esse fim.

Os elétrons retroespalhados são elétrons primários que, ao chegarem à amostra, sofrem inúmeras colisões elásticas até serem ejetados e captados pelos detectores. Esse sinal contribui para a formação da imagem juntamente com o sinal gerado pelos elétrons secundários.

### **II.3.3 – Perfilometria**

Para medidas de espessura real de filmes compactos de PPy/Cl foi utilizado um perfilômetro modelo Dektak 3, pertencente ao grupo do Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen da Universidade Federal do Paraná. As medidas de espessura foram usadas para determinar a eficiência coulombiana do banho de PPy/Cl.

O perfilômetro utilizado consiste em uma ponteira de diamante acoplada a um transformador diferencial variável linear, com resolução vertical de no máximo 0,5 nm. O transformador é formado por um núcleo de ferro envolto por uma bobina primária e duas bobinas secundárias. A excitação do dispositivo é feita através de uma excitação senoidal na bobina primária. A frequência devido à tensão induzida nas bobinas secundárias é igual à frequência de

excitação, porém a amplitude varia com a posição do núcleo de ferro. O movimento do núcleo causa o aumento da indutância mútua para uma bobina e a diminuição da indutância mútua para a outra, sendo que o sinal a ser analisado se comporta de maneira linear com o deslocamento do núcleo.

A ponteira de diamante é ligada ao núcleo do sistema eletromecânico descrito acima. À medida que a ponteira faz uma varredura sobre a amostra, ocorre um deslocamento do núcleo de ferro em resposta à superfície da amostra. Esse deslocamento produz um sinal elétrico que é então ampliado e registrado por um programa computacional.

Na Figura II.3.4 é mostrado a imagem de um perfilômetro do modelo Dektak 3, semelhante ao utilizado nesse trabalho (imagem retirada do sítio <http://www.tau.ac.il/institutes/wamrc/Auxiliary/Dectak/Main.htm>).



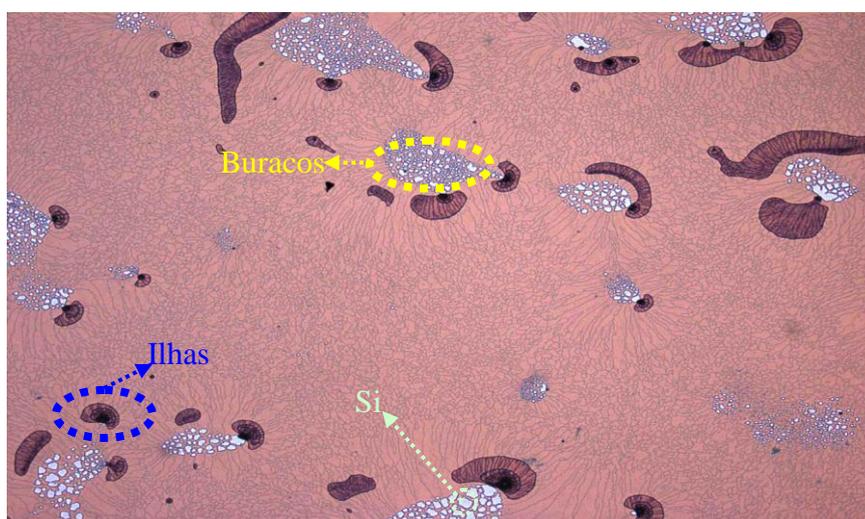
**Figura II.3.4:** Imagem do perfilômetro modelo Dektak3 [63].

### III – RESULTADOS

#### III.1 – Cristais coloidais

A primeira parte do trabalho destinou-se à obtenção dos parâmetros ideais para obtenção de cristais coloidais com uma e duas camadas de esferas. Para este fim, utilizou-se a técnica de *spin-coating* com esferas de diâmetros iguais a 165 nm, 496 nm e 600 nm, todas de poliestireno (PS).

O procedimento para obtenção de monocamadas ordenadas de esferas é feito da seguinte maneira: procura-se obter amostras com um padrão de ilhas e buracos, observáveis através de um microscópio óptico. Buraco é como são chamadas as regiões onde não há esferas; nessas regiões a superfície do substrato (silício) é observada. Ilhas são os aglomerados de esferas – várias camadas que se encontram no cristal formado. A Figura III.1.1 mostra uma imagem onde se pode observar tanto ilhas como buracos.

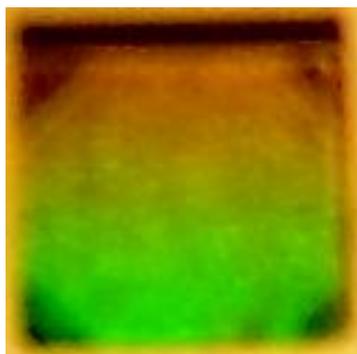


**Figura III.1.1:** Imagem óptica com uma objetiva 5x. Em azul pode-se observar a formação de ilhas, já em amarelo está destacada a formação de buracos.

Esses dois defeitos, ilhas e buracos, são muito úteis para se determinar os parâmetros utilizados na obtenção de monocamadas. É com base nos defeitos observados, após a amostra sair do *spinner*, que são feitas as alterações necessárias nos parâmetros. Os parâmetros a serem alterados são: velocidade angular ( $\omega$ ) e tempo de permanência em cada velocidade. O

volume da solução coloidal e a aceleração do equipamento são mantidos constantes. A aceleração é sempre fixada em um valor alto,  $12240 \text{ rpm/s}^2$ , no intuito de minimizar sua influência no processo.

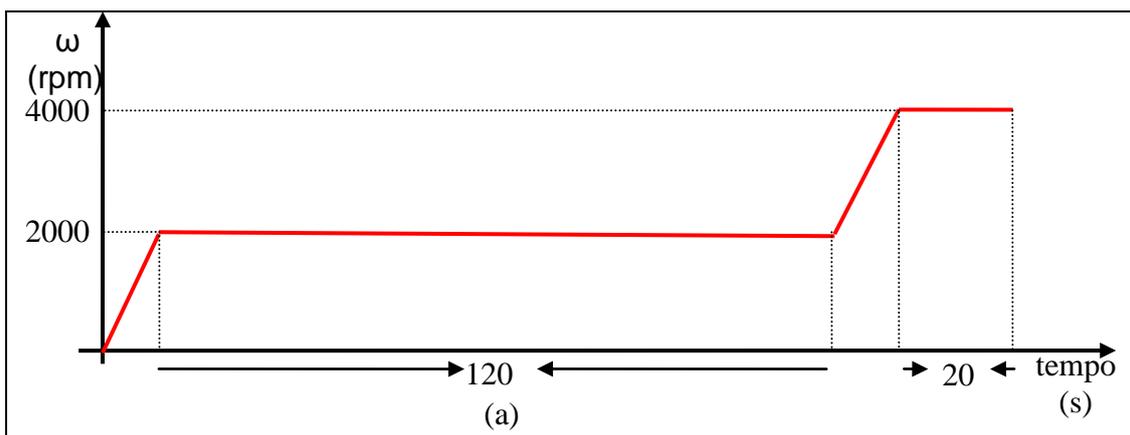
A cristalinidade das amostras é comprovada através da observação de difração de Bragg na região do visível do espectro eletromagnético, quando a luz incide sobre a máscara coloidal, conforme mostrado na Figura III.1.2. Nos casos em que as esferas ficam desordenadas, o fenômeno de difração não ocorre, e a máscara adquire uma coloração leitosa.



**Figura III.1.2:** Imagem de uma máscara coloidal formada sobre um substrato de silício. Pode-se notar a cristalinidade da amostra através do efeito de difração de Bragg.

Para se obter cristais 2-D, primeiramente encontram-se os parâmetros que favorecem a geração de buracos, pois a presença destes significa que se está próximo da obtenção de uma monocamada. Depois de encontrados esses parâmetros, o *spinner* tem sua velocidade angular diminuída paulatinamente, até o momento em que não ocorra mais o surgimento de buracos.

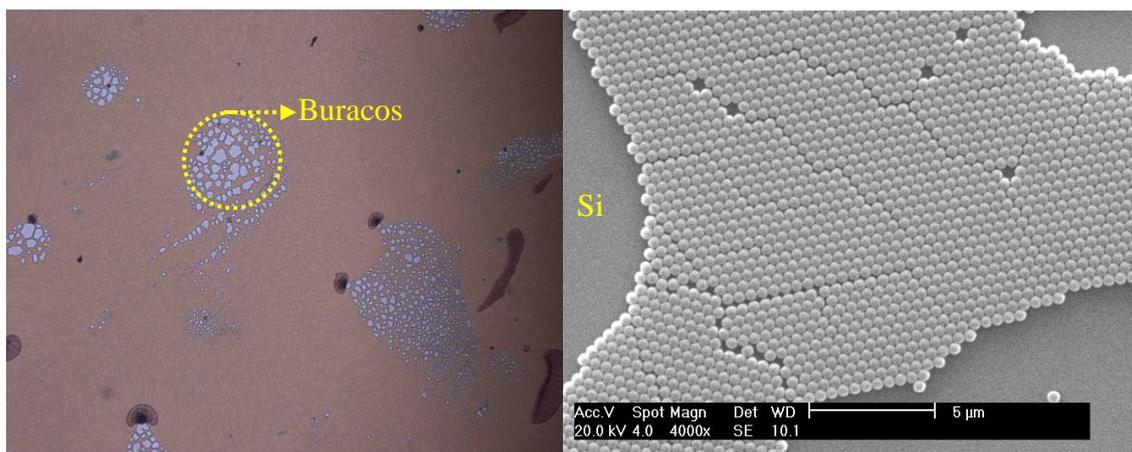
Monocamadas de esferas com 496 nm de diâmetro foram obtidas utilizando-se dois parâmetros, o primeiro destinado à formação do cristal e o segundo para secagem de sua borda. A solução coloidal é levada a uma velocidade de 2000 rpm, por um intervalo de tempo igual a 2 minutos, fazendo com que a região central (região utilizada) seja uma monocamada de esferas cristalinas. Após este intervalo de tempo, a amostra é colocada para girar com uma velocidade angular de 4000 rpm durante 20 segundos, para que a solução coloidal presente nas bordas da região hidrofílica se cristalice. O protocolo utilizado na formação de cristais 2-D com esferas de 496 nm está esquematizado na figura III.1.3.



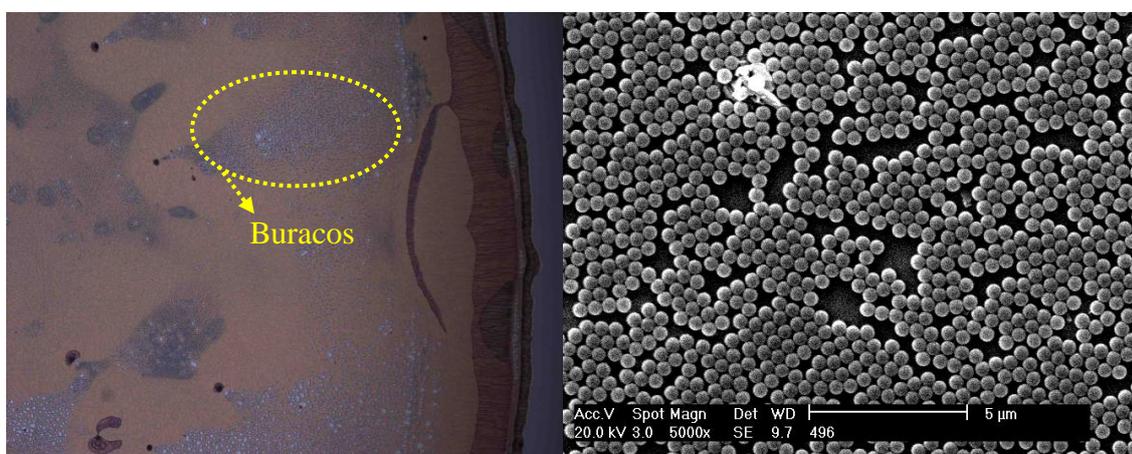
**Figura III.1.3:** Protocolo utilizado para a fabricação de monocamadas de esferas de PS com 496 nm de diâmetro.

O processo de escolha dos parâmetros para obtenção de monocamadas pode ser visualizado na Figura III.1.4., que utiliza imagens ópticas e de microscopia eletrônica de varredura de três amostras com velocidades angulares distintas. O que se pretende mostrar é que com a diminuição da velocidade de rotação os buracos deixam de existir. Na amostra da figura III.1.4(a), cujos parâmetros utilizados foram 2 minutos de rotação a 2700 rpm e 20 segundos a 4000 rpm, pode-se observar uma grande quantidade de buracos, o que significa que é preciso diminuir a velocidade de rotação. Além disso a imagem eletrônica nos mostra que somente uma camada de esferas circunda os buracos.

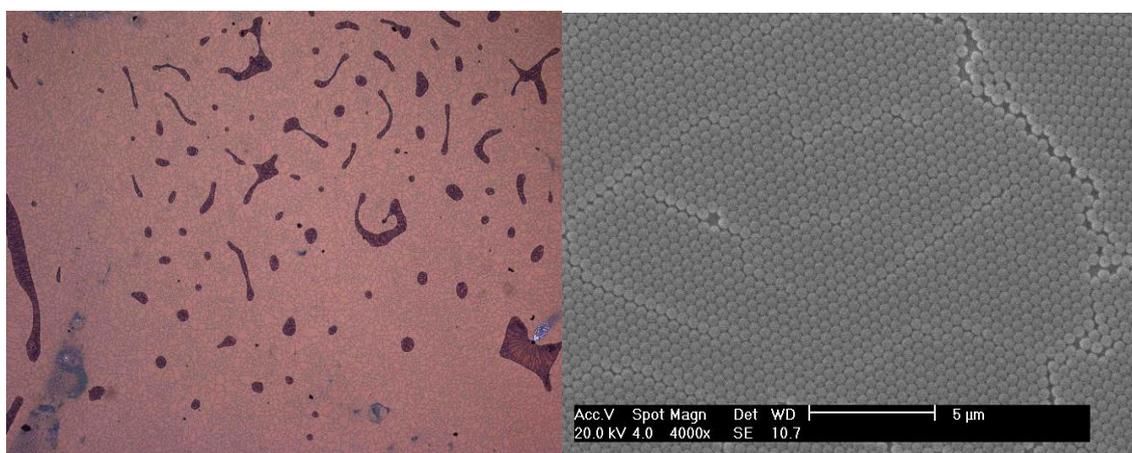
No experimento seguinte – Figura III.1.4(b) – a velocidade angular foi propositalmente menor: 2 minutos a 2300 rpm e 20 segundos a 4000 rpm. Observou-se que os buracos existentes nessa amostra são muito menores que da amostra anterior, porém o filme não apresenta uma superfície totalmente fechada, sendo necessário, portanto, submeter a amostra a uma velocidade ainda menor. Deste modo, a amostra seguinte terá os seguintes parâmetros: 2 minutos a 2000 rpm e 20 segundos a 4000 rpm. Como pode ser observado na figura III.1.4(c), a amostra apresenta uma monocamada fechada, sem buracos. Uma pequena fração da área, no entanto, também apresenta a formação de ilhas que, ao contrário dos buracos, não afeta a qualidade das amostras, pois mantém o padrão poroso quando feita a eletrodeposição.



(a)



(b)



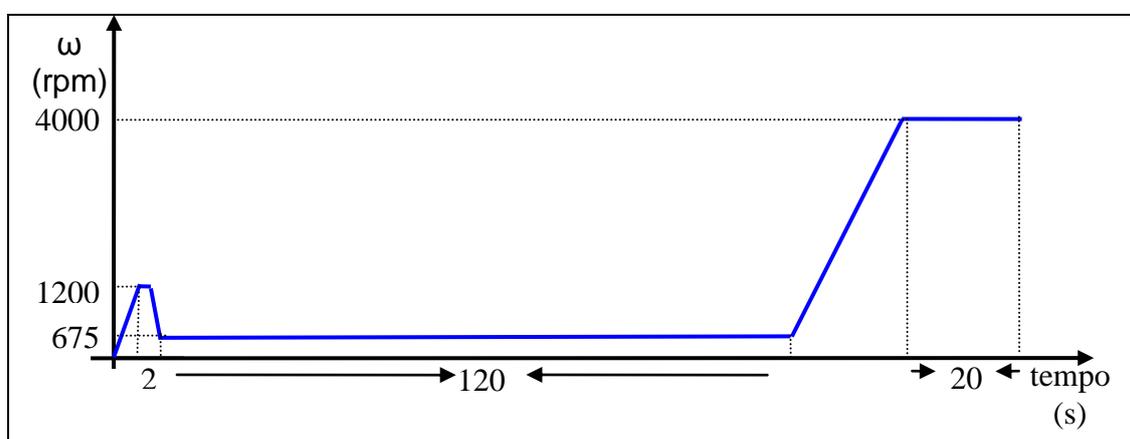
(c)

**Figura III.1.4:** Imagens ópticas, com uma objetiva 5x, e imagens eletrônicas de cristais formados por esferas de 496 nm. (a) Utilizaram-se como parâmetros: 2 min a 2700 rpm e 20 s a 4000 rpm. Pode-se observar uma grande quantidade de buracos. (b) Amostra com parâmetros iguais a: 2 min a 2300 rpm e 20 s a 4000 rpm: apresenta buracos, porém com tamanhos menores que a anterior. (c) Formação de cristais fechados 2-D, parâmetros utilizados: 2 min a 2000 rpm e 20 s a 4000 rpm

Cristais 2-D, formados por esferas PS com 600 nm de diâmetro, foram obtidos com a utilização de três patamares de velocidade, pois o uso de apenas dois se revelou insuficiente: as amostras processadas em alta velocidade apresentavam buracos e aquelas processadas em velocidade baixa apresentavam pouca área útil.

No método de três patamares, cria-se primeiramente uma área de monocamada que seja suficientemente grande, utilizando-se um tempo curto o suficiente para que não se formem buracos. Na segunda etapa realiza-se a cristalização da área central e na terceira ocorre a secagem das bordas.

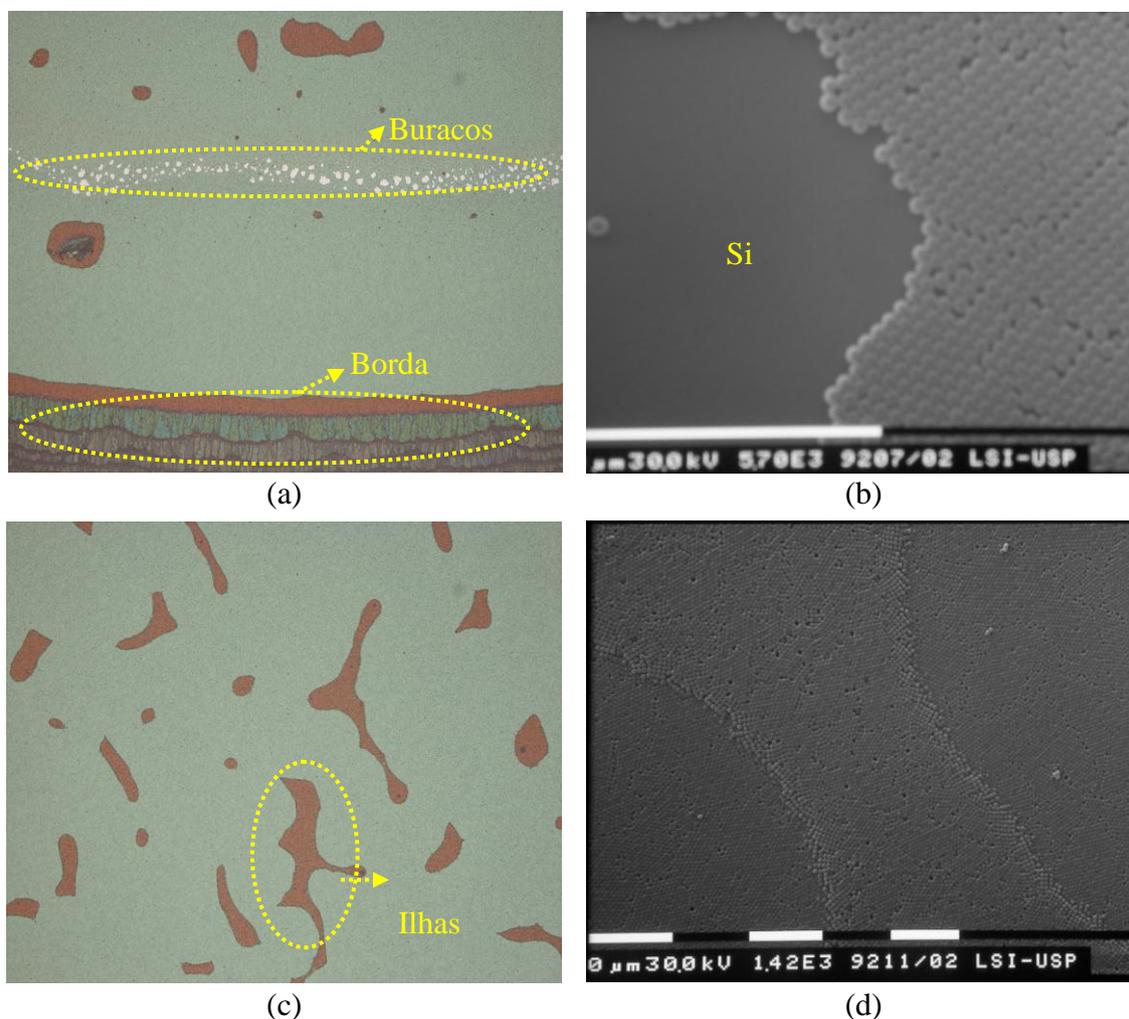
Assim, o procedimento tem as seguintes etapas: (i) a amostra é submetida a uma velocidade igual a 1200 rpm por 2 s, o que ocasiona um melhor espalhamento da solução coloidal sem haver a formação de buracos; (ii) a velocidade é diminuída para 675 rpm onde permanece por 2 minutos (esse parâmetro faz com que a região central da amostra seja uma monocamada); (iii) a amostra é levada a uma rotação de 4000 rpm, o que evita que a solução coloidal presente nas bordas avance sobre o centro da amostra. O protocolo para obtenção de monocamadas de esferas com 600 nm de diâmetro está representado na Figura III.1.5.



**Figura III.1.5:** Protocolo utilizado para a fabricação de monocamadas de esferas de PS com 600 nm de diâmetro.

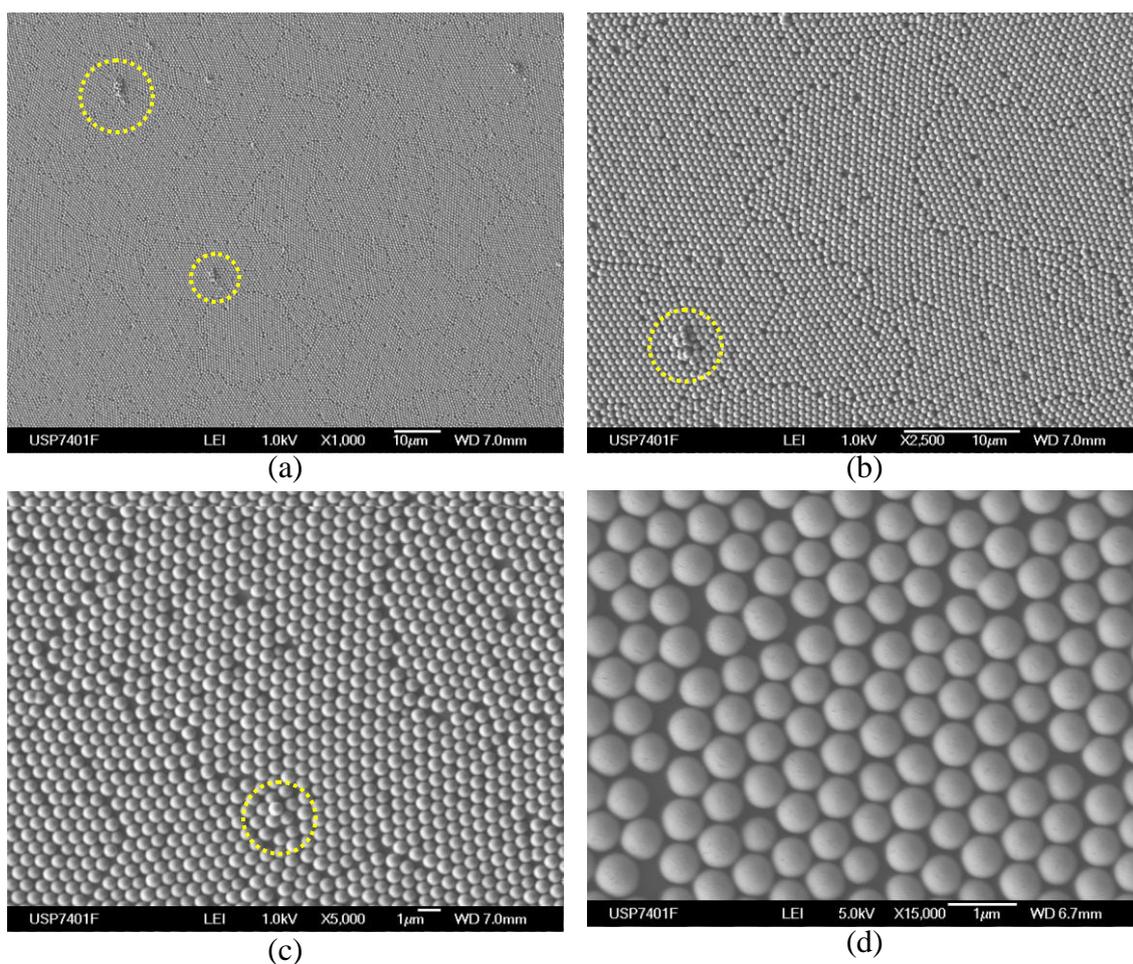
A figura III.1.6 mostra imagens ópticas, obtidas com uma lente objetiva de 10X, e imagens eletrônicas de uma monocamada de esferas de 600 nm. A figura III.1.6(a) mostra uma região próxima à borda da amostra. Nessa região pode-se observar a presença de buracos, o que corrobora o fato de termos uma monocamada, Figura III.1.6(b). Já a região central, mostrada na Figura

III.1.6(c), apresenta um maior número de ilhas, porém possui a grande vantagem de não apresentar buracos. As ilhas, presentes nessa região, são formadas por duas camadas de esferas, como pode ser observado na imagem da Figura III.1.6(d).



**Figura III.1.6:** Cristais 2-D formados por esferas de 600 nm de diâmetro. (a) Imagem óptica, utilizando uma objetiva de 10x, região próxima à borda da amostra; pode-se observar o surgimento de buracos. (b) Imagem de MEV de uma região próxima de um buraco. (c) Imagem óptica, utilizando uma objetiva 10X, da região central da amostra, presença de ilhas junto à monocamada. (d) Imagens de MEV das ilhas formadas no centro da amostra, ilhas formadas por duas camadas de esferas.

Na Figura III.1.7 é mostrada uma seqüência de imagens de um cristal 2D formado por esferas de 600 nm de diâmetro, em diferentes magnificações. As imagens mostram que o cristal possui uma grande área formada por monocamada com a presença de poucas e pequenas ilhas. Amostras com essas características permitem a utilização de outras técnicas além de eletrodeposição, como por exemplo *sputtering*, em que a presença de muitas ilhas impossibilitaria a formação de um filme homogêneo.



**Figura III.1.7:** Seqüência de imagens de um cristal 2-D com uma grande área formada por monocamadas; em destaque, a presença de algumas ilhas.

Os protocolos determinados para fabricação de cristais 2-D com esferas de 600 e 496 nm de diâmetro, são mostrados na Tabela III.1.1. A aceleração utilizada é igual a  $12240 \text{ rpm/s}^2$  e a temperatura da sala é mantida em  $21 \text{ }^\circ\text{C}$  durante os experimentos.

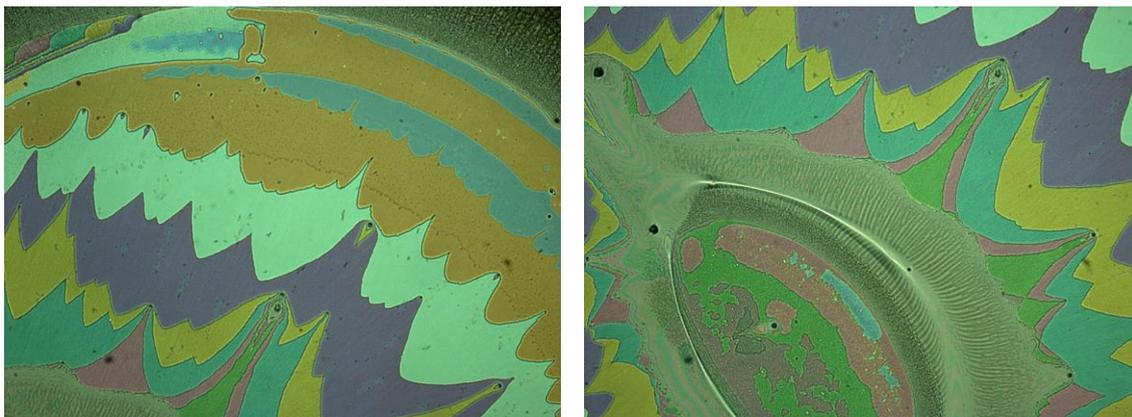
Esfera	Diâmetro (nm)	Velocidade angular (rpm)	Tempo (s)	Volume de solução coloidal ( $\mu\text{l}$ )
Poliestireno	496	2000	120	20
		4000	20	
Poliestireno	600	1200	2	20
		675	120	
		4000	20	

**Tabela III.1.1:** Parâmetros utilizados na fabricação de monocamadas de esferas com 496 e 600 nm de diâmetro.

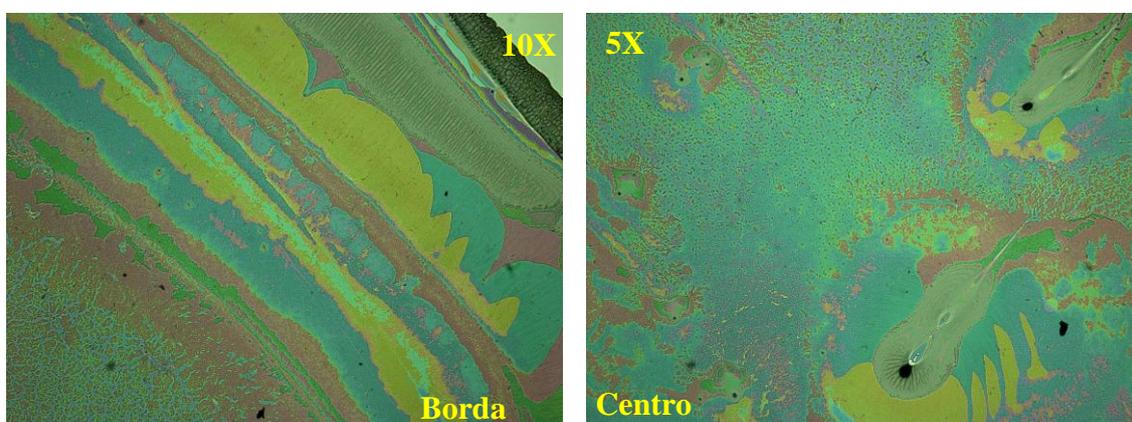
Com a solução contendo esferas de 165 nm de diâmetro foram observadas duas características interessantes, o surgimento de diversas cores, quando observadas no microscópio óptico, e o fato de não se conseguir obter buracos, ou seja, por mais, que as velocidades empregadas fossem altas, não foi possível visualizar a superfície do substrato (silício).

As imagens a seguir mostram as tentativas de se obter buracos para amostras de 165 nm. Para tanto, utilizou-se um protocolo de dois passos, sendo que o único parâmetro alterado foi a velocidade angular do primeiro passo; os demais parâmetros foram fixados nos valores apresentados na Figura III.1.3. Pode-se observar o surgimento de diversas cores para velocidades angulares menores que 2000 rpm. As imagens estão dispostas de maneira crescente em relação às velocidades angulares, sendo que a primeira velocidade utilizada foi de 700 rpm e a última de 5000 rpm. Sabe-se que quanto mais baixa a velocidade angular utilizada, mais camadas são formadas. Sendo assim, podemos concluir que a presença de diversas cores em nossa amostra significa a existência de várias camadas de esferas.

Pode-se observar na amostra da Figura III.1.8, onde se utilizou como velocidade angular 700 rpm, uma grande variedade de cores sem que ocorra qualquer predominância. Já para  $\omega=800$  rpm, Figura III.1.9, observa-se que o centro da amostra apresenta uma presença maior das cores verde-clara e vermelha. Porém a borda da amostra continua apresentando diversas cores, como esperado, pois as regiões das bordas possuem, na grande maioria das vezes, um número maior de camadas do que no centro da amostra.

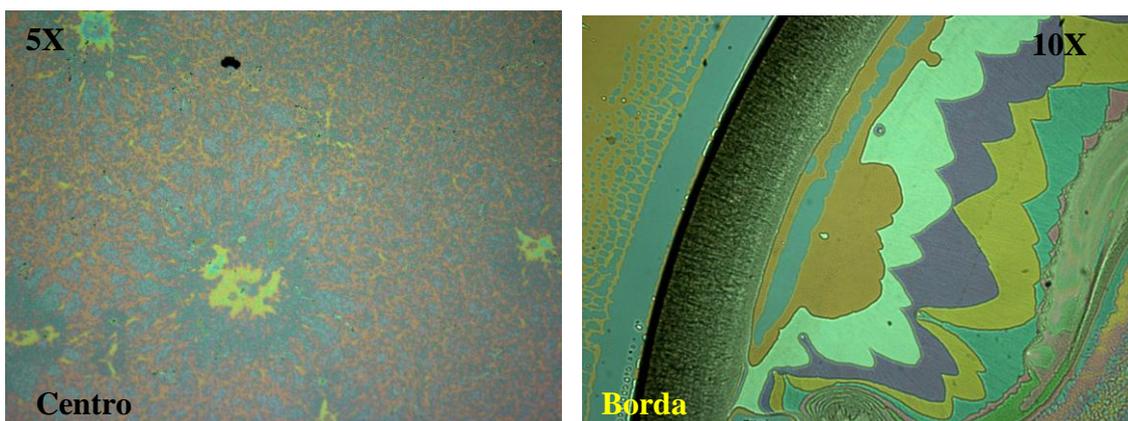


**Figura III.1.8:** Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 10X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 700 rpm. Pode-se observar a presença de diversas cores.

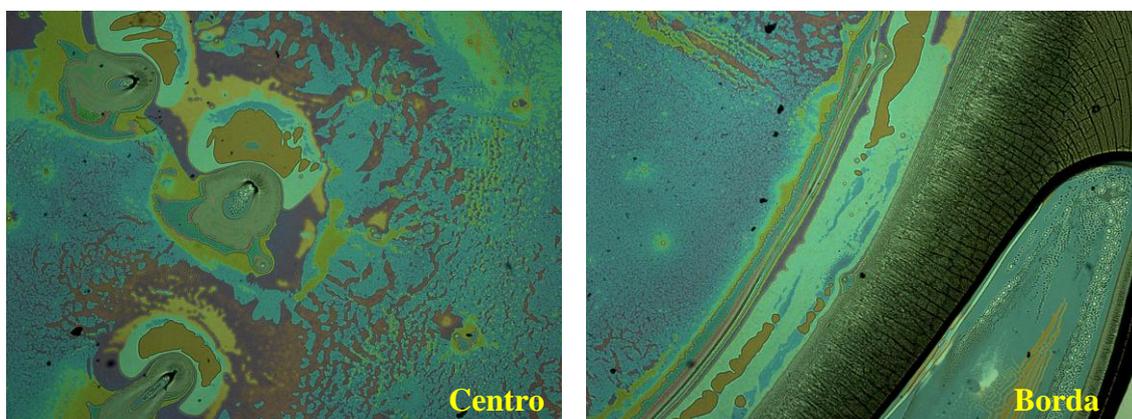


**Figura III.1.9:** Imagens ópticas, utilizando-se lentes objetivas de 10X e de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro, a velocidade angular utilizada foi igual a 800 rpm. Há diversas cores na borda e predominância do verde claro no centro.

Utilizando-se uma velocidade de rotação igual a 1000 rpm, a amostra apresenta, em seu centro, as cores: amarela, vermelha e azul-clara, com predominância das duas últimas, como pode ser visto na Figura III.1.10. Como nos casos anteriores, a borda apresenta diversas cores. Com 1500 rpm, pode-se observar, na Figura III.1.11, que o vermelho continua existindo em grande parte da amostra, apesar de perder predominância para o azul-claro; o amarelo aparece em maior proporção em relação à amostra anterior. A borda da amostra, para essa velocidade, já não apresenta uma grande quantidade de cores.

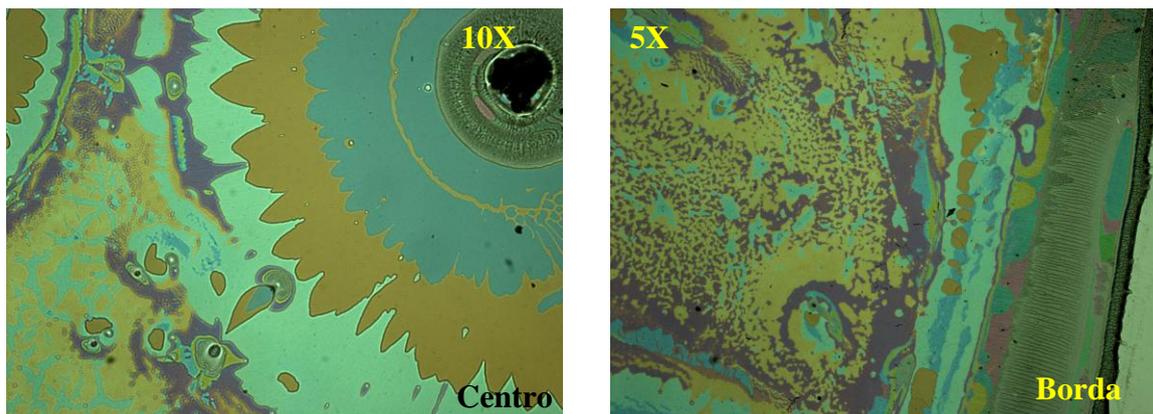


**Figura III.1.10:** Imagens ópticas, utilizando-se lentes objetivas de 10X e de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 1000 rpm. Pode-se observar a presença de diversas cores na borda e predominância do vermelho e azul-claro no centro da amostra.

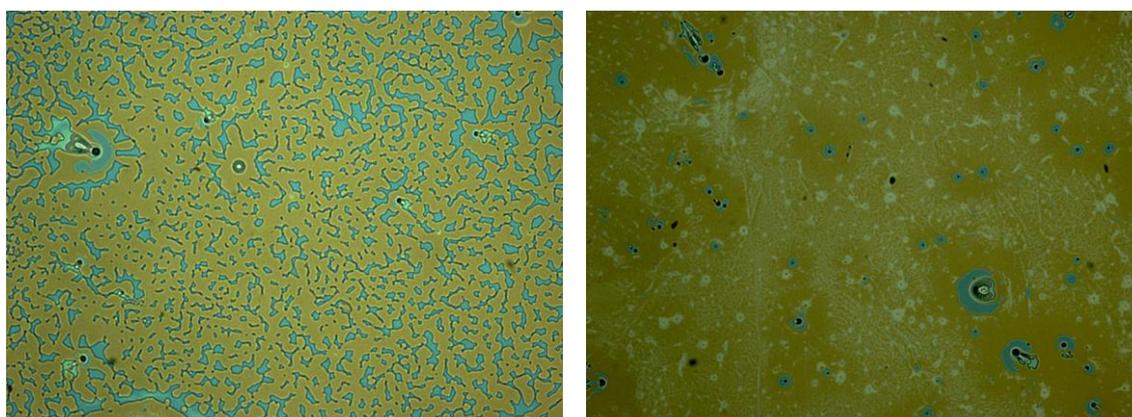


**Figura III.1.11:** Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 1500 rpm. Pode-se observar a presença de três cores, vermelho, azul-claro e amarelo.

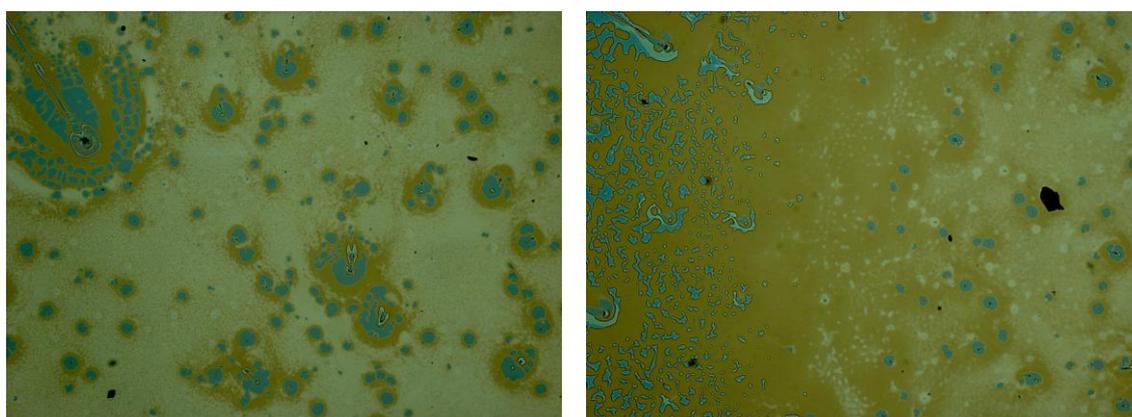
A partir da velocidade de 2000 rpm a cor amarela começa a dominar, embora o vermelho ainda se faça presente, principalmente na borda da amostra, Figura III.1.12. Já com uma velocidade rotacional de 3000 rpm, o vermelho deixa de existir, com predominância do amarelo, Figura III.1.13. Aumentando-se ainda mais a velocidade de rotação observa-se que o amarelo começa a dividir espaço com o verde-escuro a partir de velocidades angulares superiores a 4000 rpm (Figuras III.1.14 e III.1.15). Com  $\omega = 5000$  rpm, a cor verde-escura começa a apresentar certa predominância em relação ao amarelo.



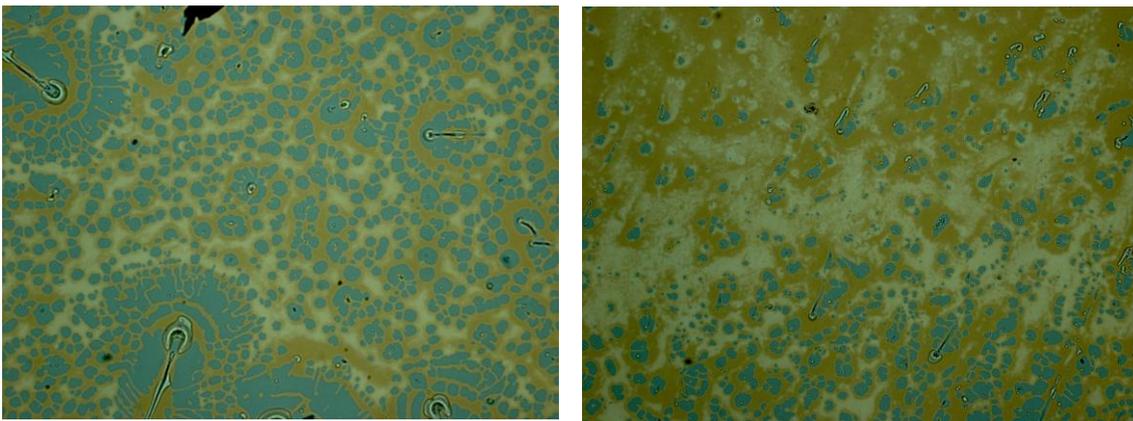
**Figura III.1.12:** Imagens ópticas, utilizando-se lentes objetivas de 5X e 10X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 2000 rpm. Pode-se observar que o amarelo começa predominar no centro, já o vermelho começa a se restringir às bordas.



**Figura III.1.13:** Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 3000 rpm. Pode-se observar o amarelo como cor predominante e a ausência da cor vermelha.



**Figura III.1.14:** Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 4000 rpm. Observa-se uma grande predominância do amarelo e o surgimento do verde escuro.



**Figura III.1.15:** Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 5X, de um cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro; a velocidade angular utilizada foi igual a 5000 rpm. A cor verde-escura começa a ter certa predominância na amostra.

Apesar de não se obter buracos, o estudo da variação da velocidade angular foi valioso, pois forneceu informações sobre a relação entre o número de camadas e a cor observada no microscópio óptico. Notou-se, por exemplo, que uma amostra que apresenta, em sua imagem, a predominância do vermelho, possui mais camadas do que uma que tenha a predominância do amarelo, porém não se tem qualquer informação mais quantitativa.

Com objetivo de se obter monocamadas de esferas com 165 nm foram feitas diluições, em água DD, da solução coloidal. Além da monocamada, buscou-se uma relação entre a cor observada no microscópio óptico com o número de camadas de nossa amostra. A esse procedimento demos o nome de mapa de cores.

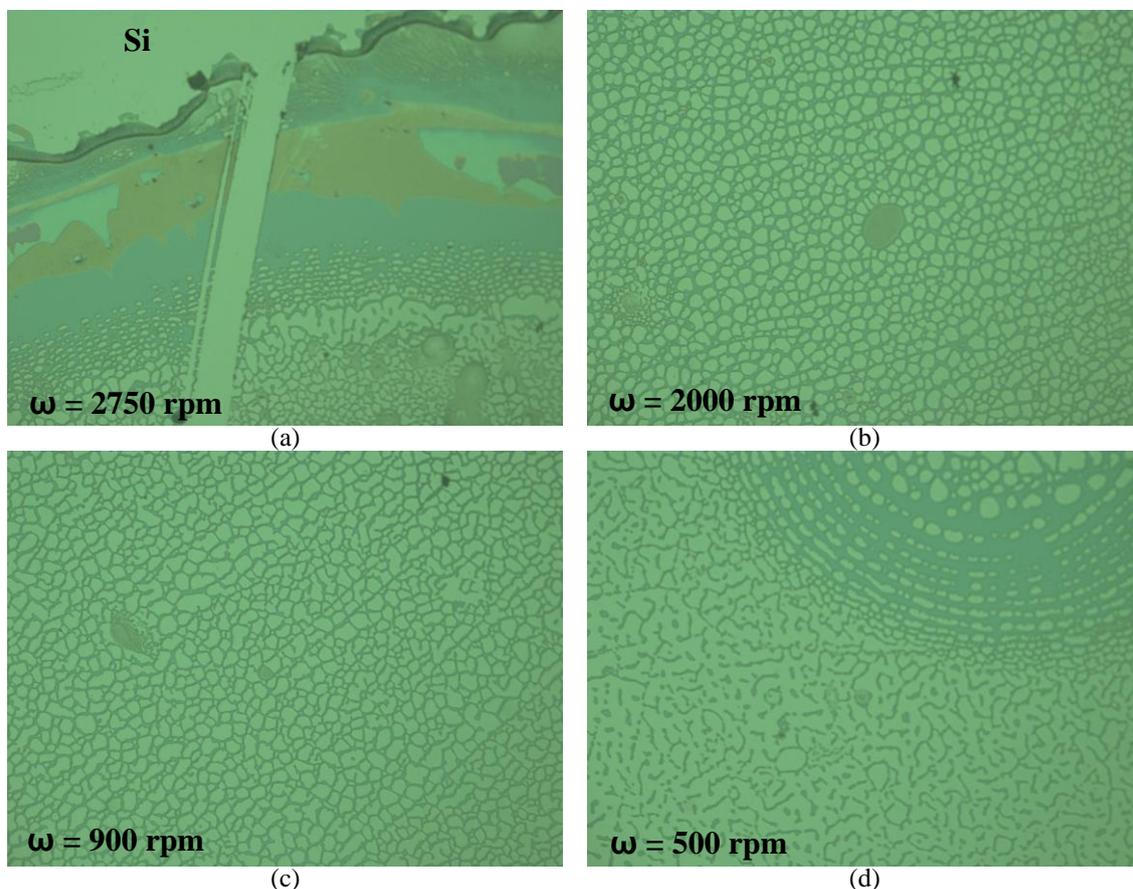
### III.1.2 – Mapa de cores

O desenvolvimento do mapa de cores foi de grande importância para o laboratório e para este trabalho, pois, devido à relação entre a cor observada e o número de camadas, pode-se monitorar a quantidade de camadas existentes nos cristais utilizando somente um microscópio óptico.

Como mostrado anteriormente, não era possível obter buracos utilizando a solução coloidal de esferas com 165 nm de diâmetro. Para obter monocamadas, foram feitas diluições em água DD da solução coloidal.

A primeira diluição escolhida foi a de 1:9, ou seja, uma parte de solução coloidal para nove partes de água DD, sendo que com esse valor de diluição não foi possível obter amostras fechadas. Mesmo com velocidades baixas as

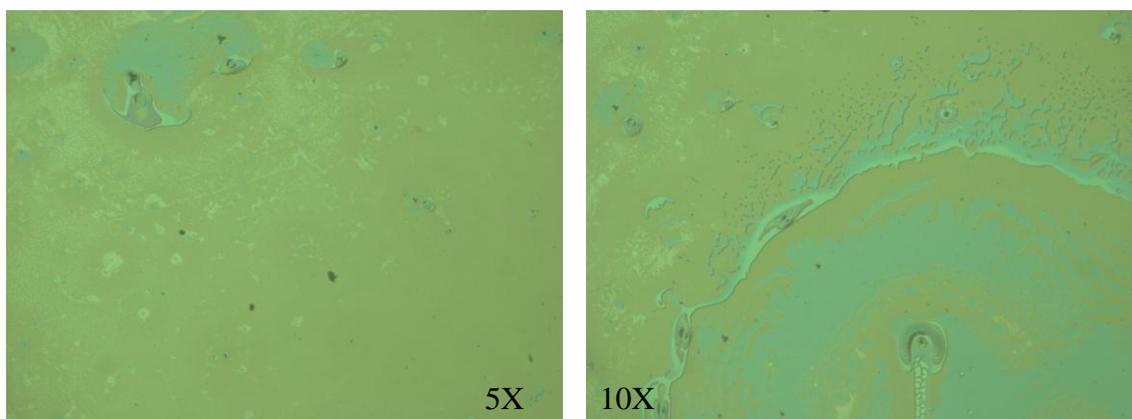
amostras apresentam grande número de buracos (vide seqüência de imagens da Figura III.1.16). A primeira velocidade angular foi de 2750 rpm, cuja amostra apresentou diversos buracos, conforme Figura III.1.16(a). A região mostrada localiza-se próxima à borda, evidenciando assim a superfície do silício. Obtidos os buracos, a próxima etapa foi encontrar uma velocidade de rotação em que os buracos deixem de existir. Para tanto, diminuiu-se a velocidade angular para 2000 rpm; mesmo assim, a existência de um grande número de buracos persistiu (Figura III.1.16b). Novamente diminuiu-se a velocidade angular, utilizando  $\omega=900$  rpm e  $\omega=500$  rpm (Figuras III.1.16(c) e III.1.16(d), respectivamente) e, como as amostras continuavam apresentando buracos, foi necessária uma mudança na proporção da diluição utilizada.



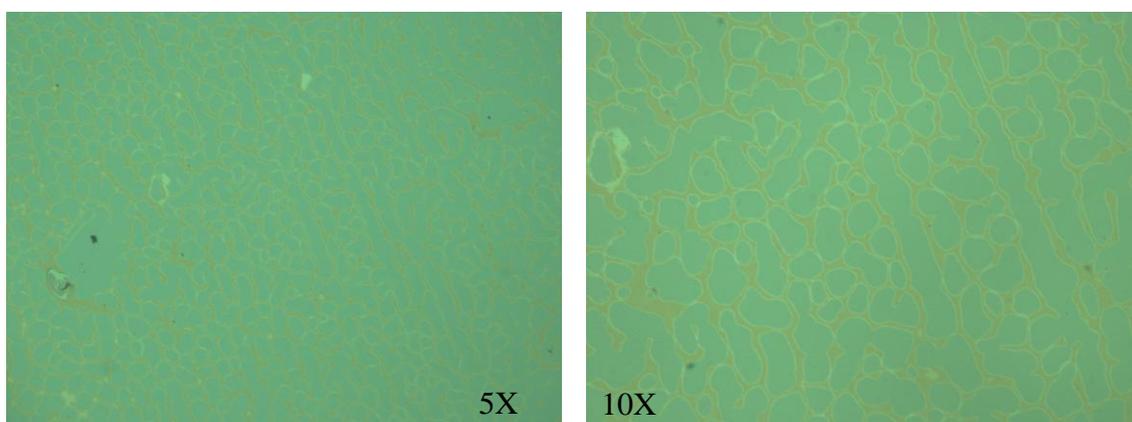
**Figura III.1.16:** Seqüência de imagens para amostras feitas com a solução coloidal diluída em água na proporção 1:9. (a)  $\omega = 2750$  rpm. (b)  $\omega = 2000$  rpm. (c)  $\omega = 900$  rpm. (d)  $\omega = 500$  rpm.

A diluição escolhida para seqüência do trabalho foi de 1:1, isto é, uma parte de água DD e uma parte de solução coloidal. O processo para obtenção de monocamadas é feito novamente: primeiramente são encontrados os parâmetros para que a amostra apresente buracos e a partir destes buscam-se os parâmetros para monocamadas.

O processo teve início com uma velocidade angular igual a 1500 rpm: a amostra apresentou um grande predomínio da cor amarela sem o surgimento de buracos, como pode ser observado na Figura III.1.17. É interessante notar que a diluição 1:1 e  $\omega=1500$  rpm gera amostras com o mesmo padrão obtido que para a solução sem diluição e  $\omega=3000$  rpm (Figura III.1.13). Com o objetivo de formar buracos, optou-se por elevar a velocidade angular para 2750 rpm e foi verificado que nessa velocidade a amostra continua não apresentando buracos, porém começa a predominar o verde-escuro em relação ao amarelo, Figura III.1.18. Por isso, a velocidade de rotação foi elevada ainda mais.

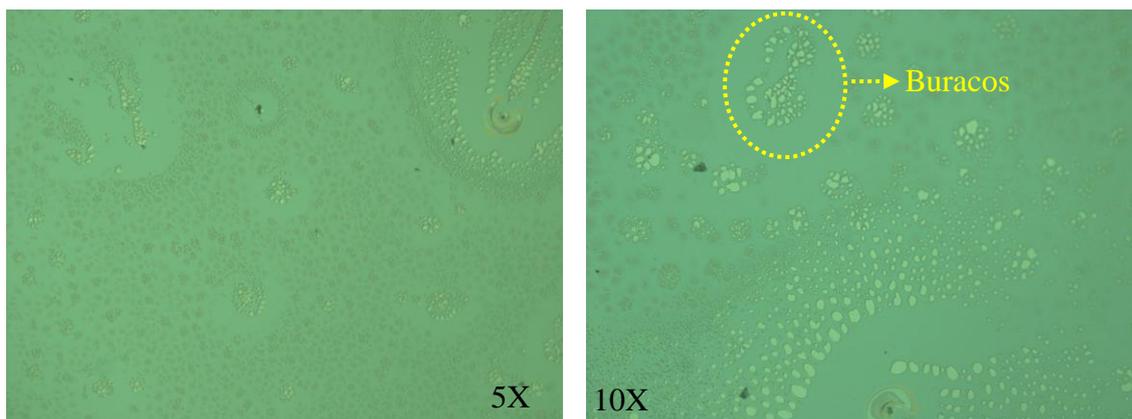


**Figura III.1.17:** Imagem óptica, objetivas de 5x e 10x, de um cristal com esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=1500$  rpm. Observa-se a predominância da cor amarela.



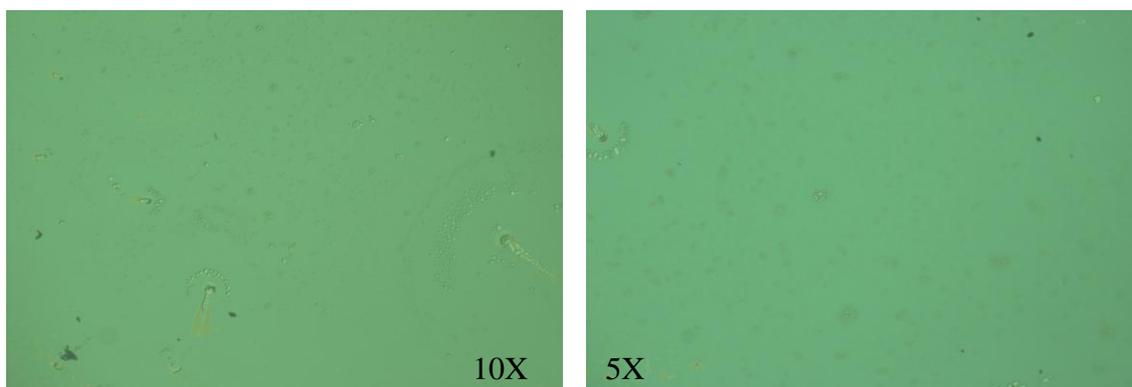
**Figura III.1.18:** Imagem óptica, objetivas de 5x e 10x, de um cristal com esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=2750$  rpm. Predominância da cor verde-escuro com a presença do amarelo.

Com o aumento da velocidade de rotação para 3500 rpm, Figura III.1.19, buracos começam a aparecer sobre a superfície da amostra. A formação de buracos indica que se está próximo de uma monocamada, ou seja, a cor verde-escuro deve ser a cor difratada por uma monocamada.

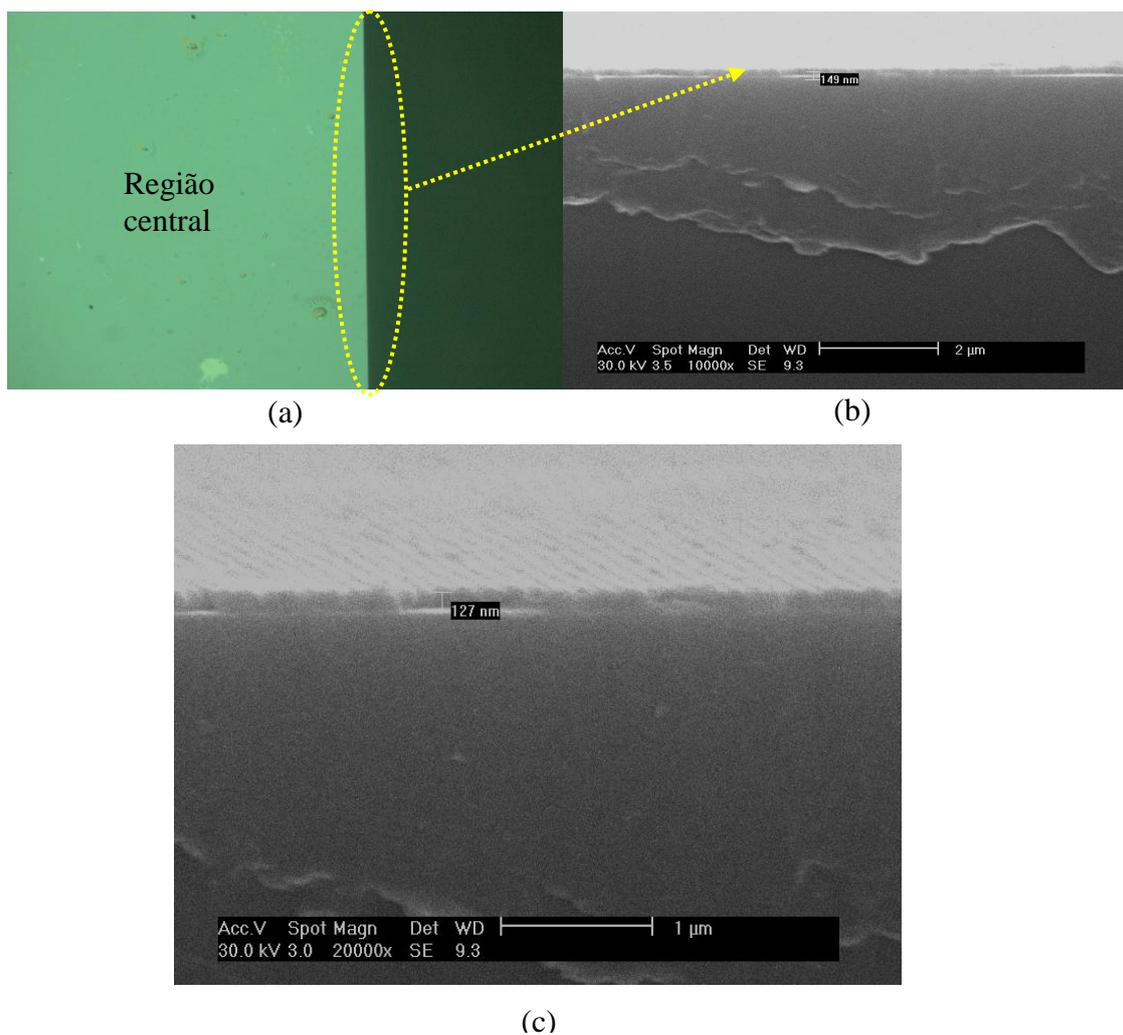


**Figura III.1.19:** Imagem óptica, objetivas de 5x e 10x, de um cristal com esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=3500$  rpm. Predominância da cor verde escura com a presença de buracos.

Utilizando uma velocidade angular igual a 3000 rpm, obteve-se uma amostra muito homogênea e de cor verde escura, Figura III.1.20. Ao que tudo indica, a amostra é formada por apenas uma camada de esferas de 165 nm de diâmetro. Para a verificação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a amostra foi clivada no centro, para se obter uma imagem de sua secção reta. A imagem da Figura III.1.21 mostra que com uma diluição de 1:1 e com  $\omega=3000$  rpm obtém-se uma monocamada de esferas com 165 nm de diâmetro.

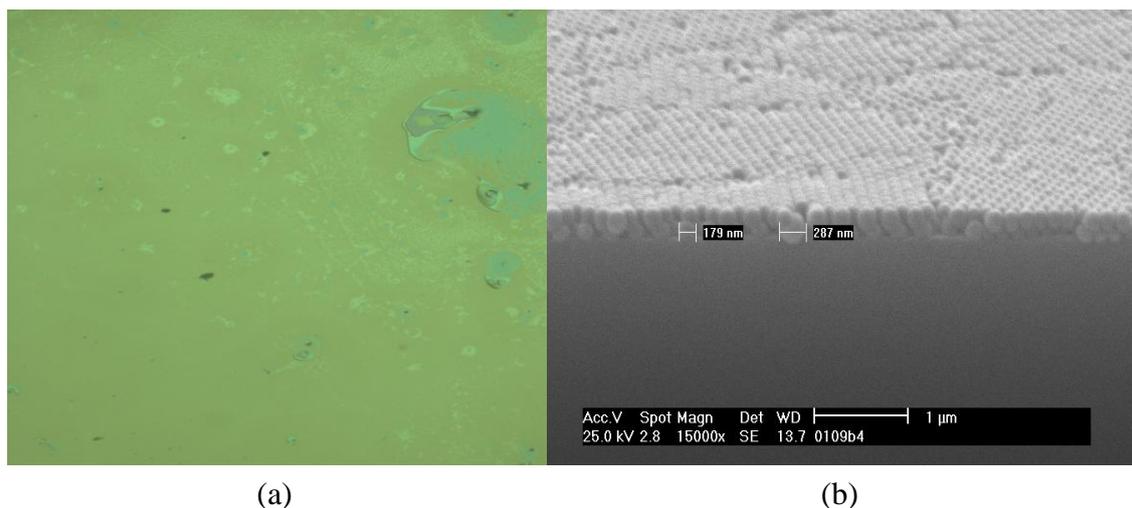


**Figura III.1.20:** Imagem óptica, objetivas de 5x e 10x, de um cristal com esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=3000$  rpm. Predominância da cor verde escura, sem a presença da cor amarela e de buracos.



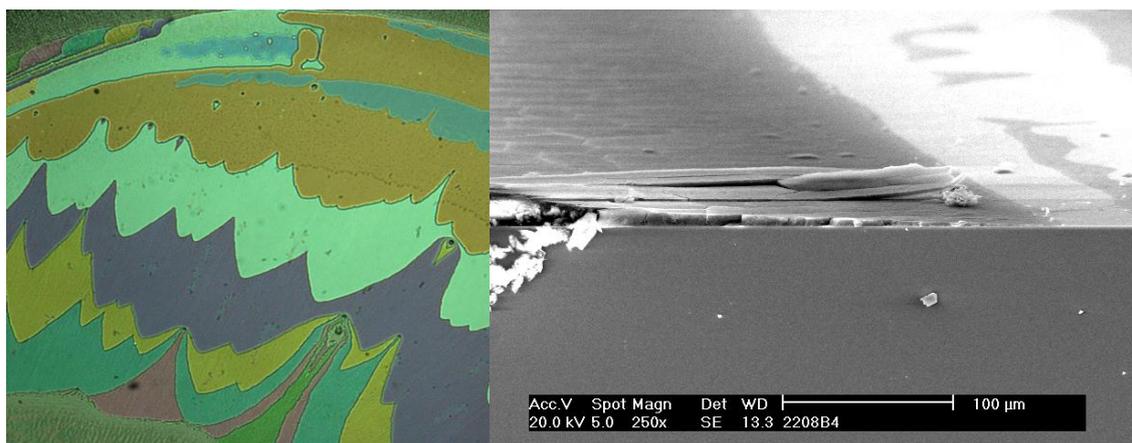
**Figura III.1.20:** Monocamadas de esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=3000$  rpm. (a) Imagem óptica, objetiva de 5x, da região central da amostra. (b) Micrografia da secção reta do centro da amostra, 10000X. (c) Micrografia da secção reta do centro da amostra, 20000X.

O fato da cor amarela surgir logo após o verde escuro, com a redução da velocidade angular, dá indícios que o amarelo é devido à existência de duas camadas de esferas. Por meio de imagens da secção reta, constatou-se a existência de duas camadas de esferas para as amostras investigadas, Figura III.1.21. Desta forma, como já se obtinha a cor amarela sem diluição, é possível fazer bicamadas de duas formas: com diluição 1:1 e  $\omega=1500$  rpm e sem diluição e  $\omega=3000$  rpm. É interessante notar que o parâmetro para bicamadas sem diluição é igual ao parâmetro para se ter monocamadas com diluição de 1:1.



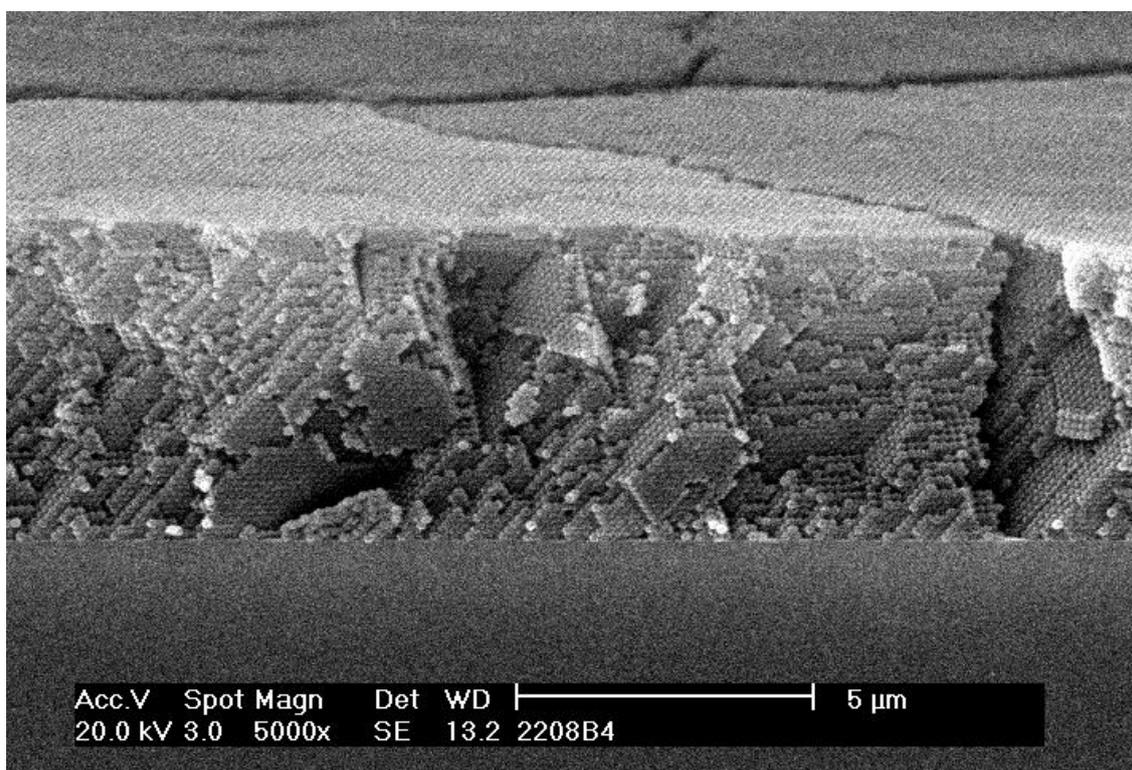
**Figura III.1.21:** Bicamadas de esferas de 165 nm, diluição 1:1 e  $\omega=1500$  rpm. (a) Imagem óptica, objetiva de 5x, da região central da amostra. (b) Micrografia da secção reta do centro da amostra, 15000X.

Buscou-se encontrar outras cores e relacioná-las ao número de camadas, porém isso não foi possível devido ao fato de não aparecerem outras cores homogêneas, como o amarelo (bicamada) e verde-escuro (monocamada). Além do mais, notou-se, através de um microscópio eletrônico, que amostras com a presença de diversas cores são formadas por incontáveis camadas, como mostrado na figura III.1.22. O principal motivo pelo qual se optou em fazer o mapa de cores para apenas mono e bicamadas é porque cristais formados por mais que duas camadas não são bons moldes para eletrodeposição.



(a)

(b)



(c)

**Figura III.1.22:** Cristal coloidal com esferas de 165 nm de diâmetro, a velocidade angular igual a 700 rpm, diluição da solução. (a) Imagens ópticas, utilizando-se uma lente objetiva de 10X. (b) Micrografia da secção reta da amostra, 250X. (c) Micrografia da secção reta da amostra, 5000X.

### III.2.0 – Eletropolimerização de PPy/Cl

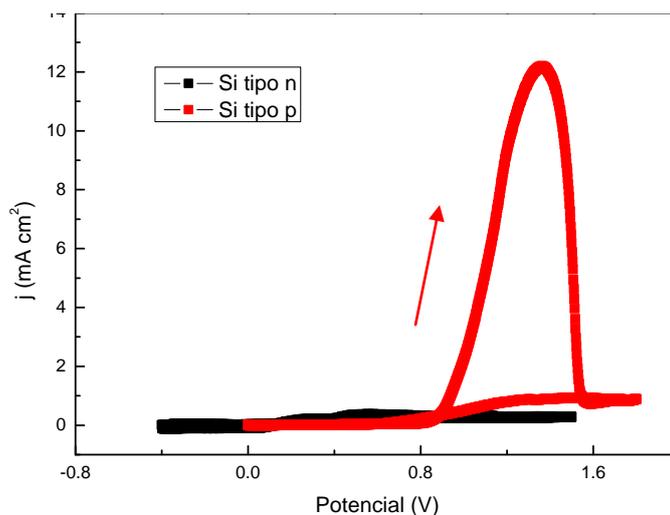
Na presente seção serão apresentados os resultados da eletropolimerização de polipirrol em substrato de silício. A eletropolimerização do pirrol ocorre somente na presença de um eletrólito de suporte, no caso, KCl dissolvido em água, que fornece os ânions ( $\text{Cl}^-$ ) necessários ao processo. O material eletrodepositado é, portanto, um filme de polipirrol com ânions de cloro incorporados em sua cadeia polimérica (PPy/Cl), que, como visto em I.3, torna o polipirrol um polímero condutor.

Para determinar os parâmetros de deposição de PPy/Cl e investigar o processo de eletropolimerização, usou-se substratos lisos de silício, isto é, sem máscara coloidal. Os parâmetros assim determinados foram utilizados na fabricação das nanoestruturas.

#### III.2.1 – Voltametria da interface Si/(pirrol+Cl)<sub>aquoso</sub>

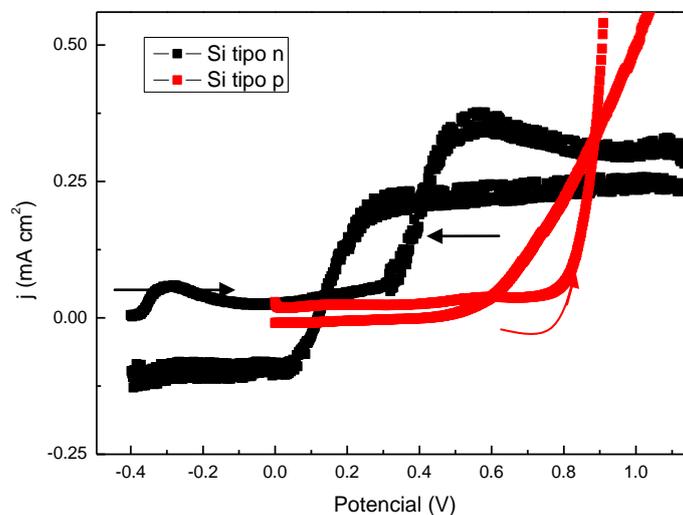
O método escolhido para a eletropolimerização foi o potenciostático, que mantém o potencial constante no tempo. Para determinar o valor do melhor potencial para a deposição fez-se o uso da técnica de voltametria cíclica. Para a eletrodeposição de PPy/Cl foram testados substratos de silício (100) tipo-*p* e tipo-*n*. As voltametrias foram realizadas no escuro, para tipo-*p*, e sob iluminação para tipo-*n*.

A Figura III.2.1 compara os voltamogramas cíclicos obtidos em substratos de silício tipo-*p* (vermelho) e tipo-*n* (preto) com solução contendo 0,1 mol de KCl e 0,2 mol de PPy. O potencial varia de 0,0 V a +1,8 V para tipo-*p* e -0,4V a +1,4V para tipo *n*, ambos com uma taxa de 20 mV/s (A voltametria no silício tipo-*n* teve que ser iniciada em -0,4 V porque constatou-se que em 0,0 V já se registrava um pequeno valor de corrente). Observa-se, para tipo-*p*, que o valor da corrente registrada aumenta significativamente a partir de +0.8 V. Para silício tipo-*n*, mesmo sob iluminação, os níveis de corrente são muito baixos.



**Figura III.2.1:** Voltamograma cíclico do eletrólito contendo 0,1 mol de KCl e 0,2 mol de PPy em substrato de silício tipo-*p* (vermelho) e tipo-*n* (preto).

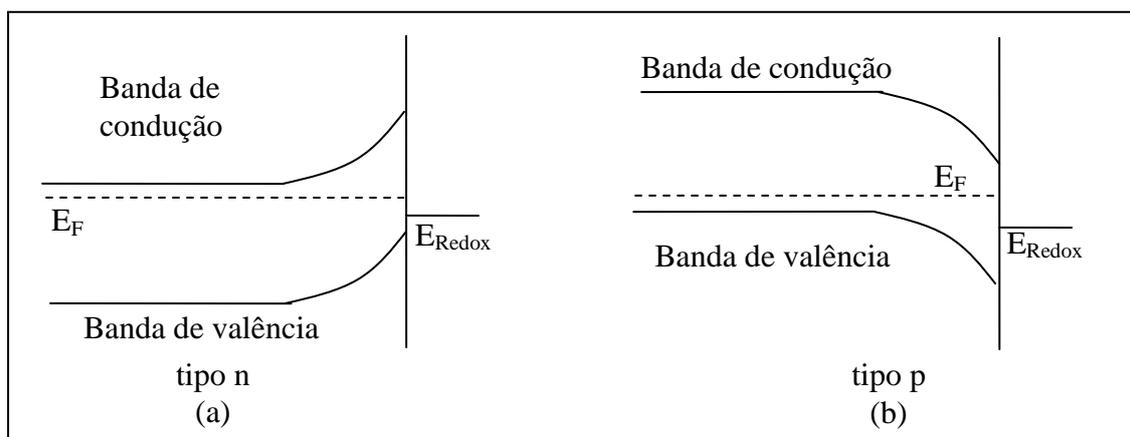
Uma ampliação da região de baixas correntes (Figura III.2.2), mostra um comportamento complexo para o tipo *n*: observa-se um disparo de corrente já em -0,37 V e outro em 0,32 V, de maior amplitude. O disparo em -0,37 V gera um máximo de pequena amplitude, em torno de -0,3 V.



**Figura III.2.2:** Imagem ampliada da Figura III.2.1, observa-se que o disparo da corrente em 0,4 V para silício tipo-*n* e 0,8 V para tipo-*p*.

Baseados na literatura [64] acreditamos que esse processo está relacionado com a fotodegradação do substrato: nessa faixa de potencial os buracos gerados pela iluminação favorecem a dissolução do silício, ao invés de promover a oxidação do pirrol. A partir de 0,3 V, por outro lado, inicia-se a

oxidação do pirrol, que passa a ser a reação mais favorecida. Mesmo assim, a corrente é muito menor que a observada utilizando silício tipo-*p*, o que se deve provavelmente, à baixa densidade de fótons fornecida pela lâmpada de 15 W. Por outro lado, o processo oxidativo se inicia em um potencial menor (0,3 V, contra 0,8 V em silício *p*). Isso se explica porque não há barreira Schottky para os buracos em silício tipo-*n*, ao contrário do que ocorre para silício tipo-*p*, conforme se observa no diagrama abaixo. Observa-se também, na mesma figura, a presença de pequenos laços de nucleação nos dois substratos.



**Figura III.2.3:** Diagrama de bandas: (a) silício tipo-*n* e (b) silício tipo-*p*. Observa-se a ausência de barreira Schottky em silício tipo-*n* para deposições anódicas.

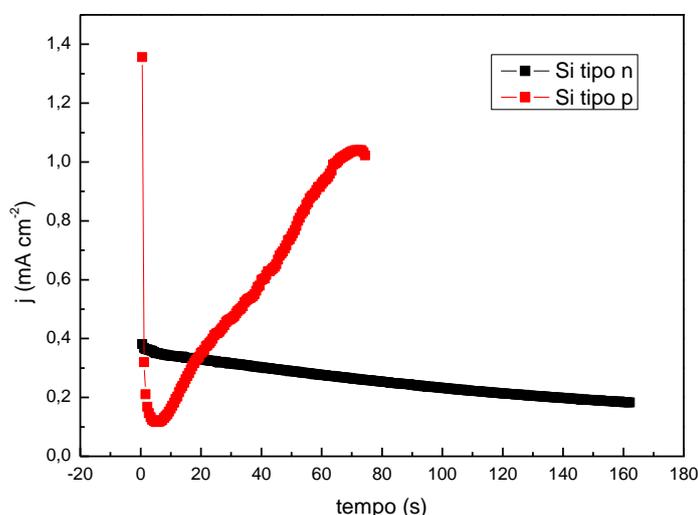
### III.2.2 – Eletropolimerização de PPy/Cl em silício

Com base nos voltamogramas, tomou-se como potencial de deposição +0.9 V para silício tipo *p* e tipo *n*. O controle da espessura do filme é feito através da carga total depositada, que pode ser obtida através da Equação (6) da seção I.2.5, onde  $n=2,25$  e  $d=1,5$  [61]. A Figura III.2.4 mostra o transiente de corrente de uma deposição de PPy/Cl em silício tipo-*p* e tipo-*n*. A carga total depositada, para ambos os casos, é igual a  $0,0428 \text{ C/cm}^2$ , o que equivale a uma espessura nominal de 150 nm. Observa-se que a corrente não parte de zero, mas decai rapidamente, o que deve ser atribuído à descarga da dupla camada.

No silício tipo-*p*, a corrente passa a aumentar em seguida, de maneira quase linear, à medida que a polimerização avança. Não se observa o usual

máximo de corrente e nenhuma tendência à saturação no intervalo de tempo considerado. A corrente apresenta, no entanto, uma inflexão em torno de 20 s, que poderia ser indicativo de coalescência dos centros de nucleação. Até esse instante a carga depositada corresponde a uma espessura nominal de 11 nm. Isso está em concordância com o que se observa na eletropolimerização de PPy/NO<sub>3</sub> em Au, a partir de solução aquosa [65]. Nesse sistema a deposição se dá por um processo de nucleação seguido de coalescência gradual, sendo que o início do processo de coalescência ocorre para uma espessura nominal de 15 nm; a partir de 30 nm depositados, a corrente atinge um valor de saturação, quando o filme passa a crescer camada a camada (*layer-by-layer growth*). Não é o que se observa no crescimento em *p*-Si. O crescimento linear da corrente sugere o aumento da rugosidade superficial do filme, que aumenta a área eletroativa.

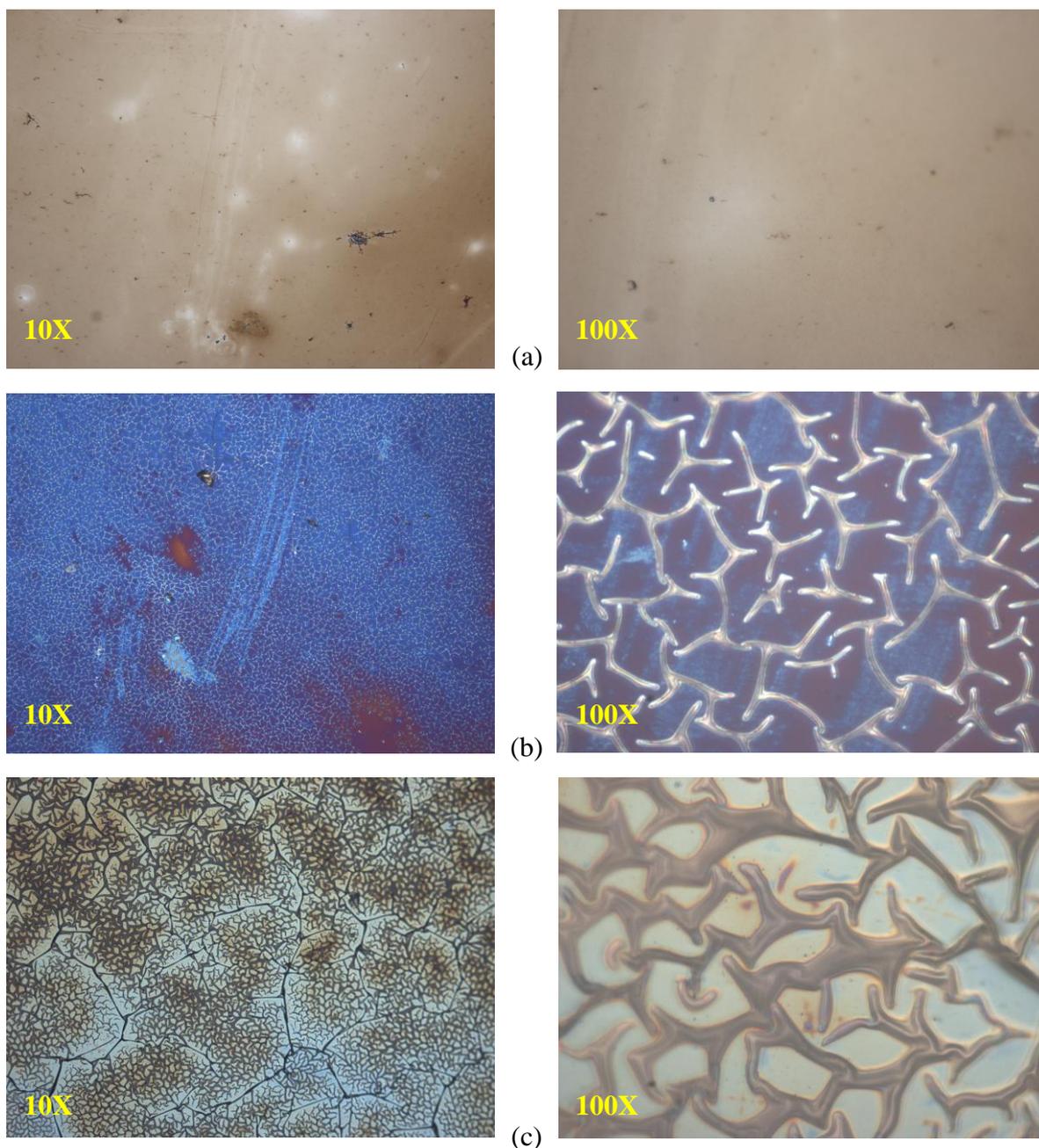
Para *n*-Si observa-se o decréscimo gradual da corrente. Isso é esperado, uma vez que uma quantidade menor de luz atinge o substrato à medida que a espessura do filme aumenta.



**Figura III.2.4:** Transiente de corrente de uma deposição de PPy/Cl sobre substrato de silício tipo-*p* (vermelho) e tipo-*n* (preto). Carga total depositada igual a 0,0123 C.

Na Figura III.2.5 são mostradas micrografias de microscopia óptica de três filmes de PPy/Cl, depositados em silício tipo *n*, com espessuras de 100 nm ((a) e (b)), 200 nm ((c) e (d)) e 400 nm ((e) e (f)); foram utilizadas lentes objetivas de 10X e 100X para cada amostra. Observa-se que o filme passa a

apresentar, a partir de uma espessura nominal de 200 nm, um padrão característico que se assemelha ao desenvolvimento de dobras, mas cuja natureza precisa ser melhor esclarecida. Nota-se que à medida que a espessura dos filmes aumenta, o material pára de crescer homoganeamente, passando a se depositar preferencialmente sobre as dobras. Simultaneamente, grandes rachaduras começam a surgir.



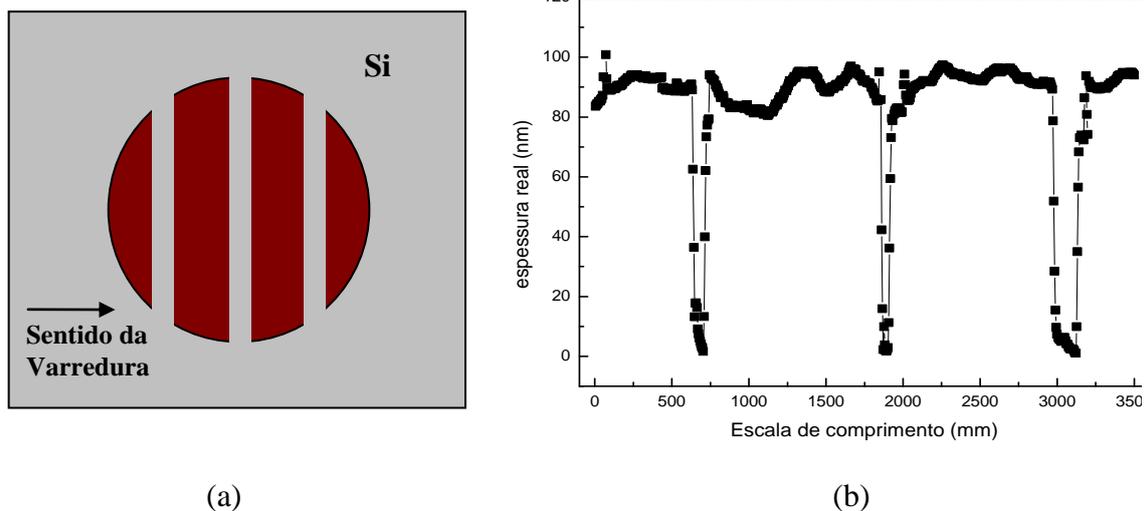
**Figura III.2.5:** Imagens ópticas, objetivas iguais a 10X e 100X, de PPy/Cl depositado sobre silício tipo n. (a) Amostra com espessura igual a 100 nm, pode-se observar uma superfície homogênea. (b) Espessura igual a 200 nm, observa-se o surgimento de aglomerados de PPy/Cl. (c) Espessura de 400 nm, pode-se notar um crescimento dos aglomerados e surgimento de rachaduras na superfície do filme.

### III.2.3 – Determinação da eficiência do processo

Para determinação da eficiência do eletrólito utilizado, fez-se uso da técnica de perfilometria. A eficiência do banho é obtida comparando a espessura nominal (espessura calculada através da carga depositada), com a espessura real obtida por meio de um perfilômetro. Esta etapa se faz necessária, pois o processo de eletrodeposição contabiliza toda a carga que flui através dos eletrodos na célula eletroquímica, incluindo os processos onde ocorre liberação de carga sem que haja incorporação de íons no depósito, como por exemplo, a hidrólise da água. Em geral, a espessura real do depósito obtido é sempre menor do que a calculada através da integração do transiente de corrente.

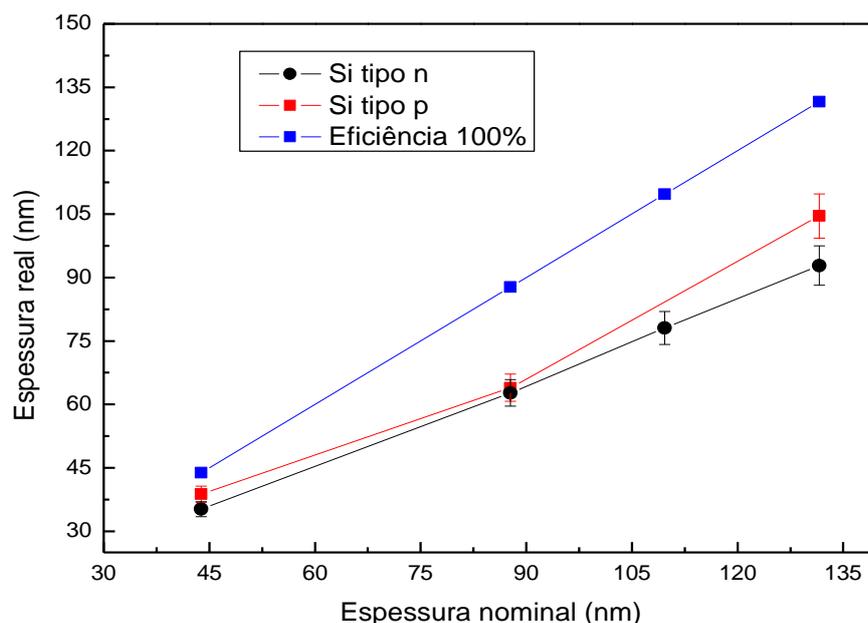
Amostras com espessuras nominais iguais a 44 nm, 88 nm, 110 nm e 130 nm depositadas em silício tipo-*p* e tipo-*n* foram utilizadas para análise de eficiência.

Para minimizar flutuações espúrias durante a varredura do filme, provocadas por efeitos térmicos e mecânicos, realizamos medidas locais do degrau de altura entre o topo do filme e a superfície do substrato. Para isso, a superfície do filme foi riscada com uma ponta metálica arredondada, que expôs a superfície do silício, sem danificá-la. Na Figura III.2.6 (a) é mostrado de maneira esquematizada, os três traços feitos sobre a amostra e o sentido em que a varredura foi realizada. O gráfico da Figura III.2.6 (b) apresenta a variação da espessura em função do comprimento varrido pelo perfilômetro, em uma amostra de PPy/Cl. Observa-se a presença dos três vales referentes aos traços marcados.



**Figura III.2.6:** (a) Esquema demonstrando os três traços e o sentido da varredura do perfilômetro. (b) Gráfico da espessura real pelo comprimento analisado, observa-se os vales devido aos traços feitos sobre a amostra.

O valor da espessura real foi obtido estatisticamente tomando-se a altura do degrau em nove pontos da amostra. A espessura real é relacionada com a espessura nominal através do gráfico apresentado na Figura III.2.7. O coeficiente angular da reta ajustada fornece o valor percentual da eficiência do eletrólito. Junto à relação entre a espessura real e a espessura nominal para filmes eletrodepositados sobre silício tipo-*p* e tipo-*n* mostra-se a curva para um caso ideal, eficiência igual a 100%. Obteve-se como eficiência, um valor igual a  $(75 \pm 10)\%$  para deposição em silício tipo-*p* e  $(65 \pm 1)\%$  para silício tipo-*n*. Levando-se em consideração o erro percentual encontrado, podemos afirmar que o presente eletrólito possui a mesma eficiência para os dois substratos, o que era de se esperar, uma vez que, se trata do mesmo material, silício. Além disso, a eficiência obtida se assemelha aos valores encontrados em outros eletrólitos aquosos utilizados no laboratório.

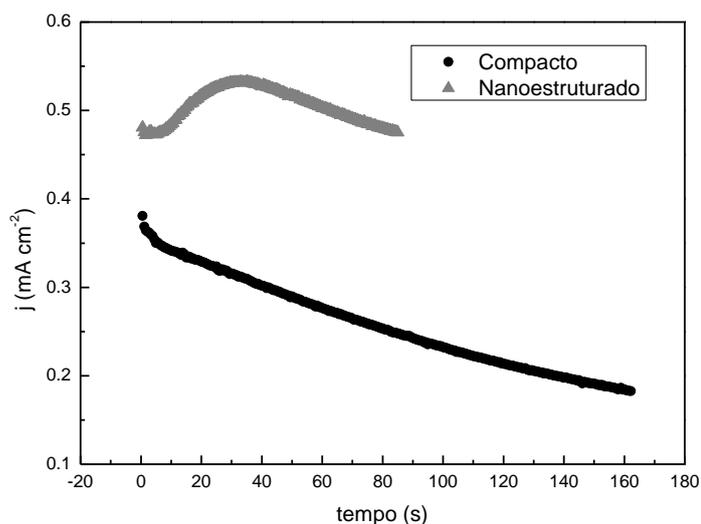


**Figura III.2.7:** Gráfico da espessura real pela espessura nominal, filmes de PPy/Cl eletrodepositados sobre silício tipo-*p* e tipo-*n*. Através da curva pode-se obter a eficiência do eletrólito utilizado.

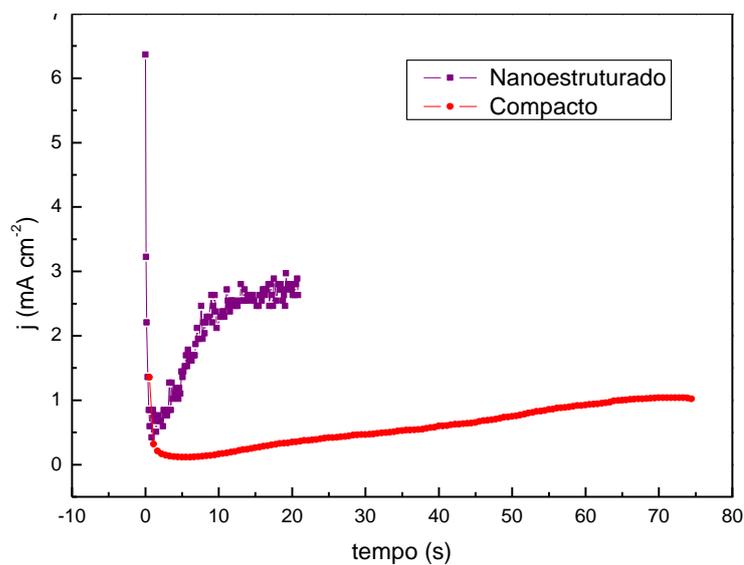
### III.2.4 – Deposição de filmes nanoestruturados de PPy/Cl

Filmes nanoestruturados de PPy/Cl foram fabricados utilizando-se cristais 2D formados por monocamadas de esferas de poliestireno com 600 nm de diâmetro. Tanto silício tipo *p* quanto silício tipo *n* foram usados como substrato e a altura dos depósitos foi calculada através da relação desenvolvida na seção I.2.5, visando um depósito com 450 nm de espessura nominal.

Para a deposição de PPy/Cl nas máscaras coloidais, utilizou-se dos parâmetros encontrados em superfícies lisas. Sendo assim, o potencial de deposição foi de +0,9 V. Os transientes de corrente para *n*-Si e *p*-Si, são mostrados nas Figuras III.2.8 e III.2.9, respectivamente, em comparação com os transientes obtidos em substratos lisos.



**Figura III.2.8:** Densidade de corrente de PPy/Cl eletrodepositado sobre silício tipo n. Em preto apresenta-se a eletrodeposição de um filme compacto e em cinza a de um filme nanoestruturado.



**Figura III.2.9:** Densidade de corrente de PPy/Cl eletrodepositado sobre silício tipo p. Em vermelho apresenta-se a eletrodeposição de um filme compacto e em rosa a de um filme nanoestruturado.

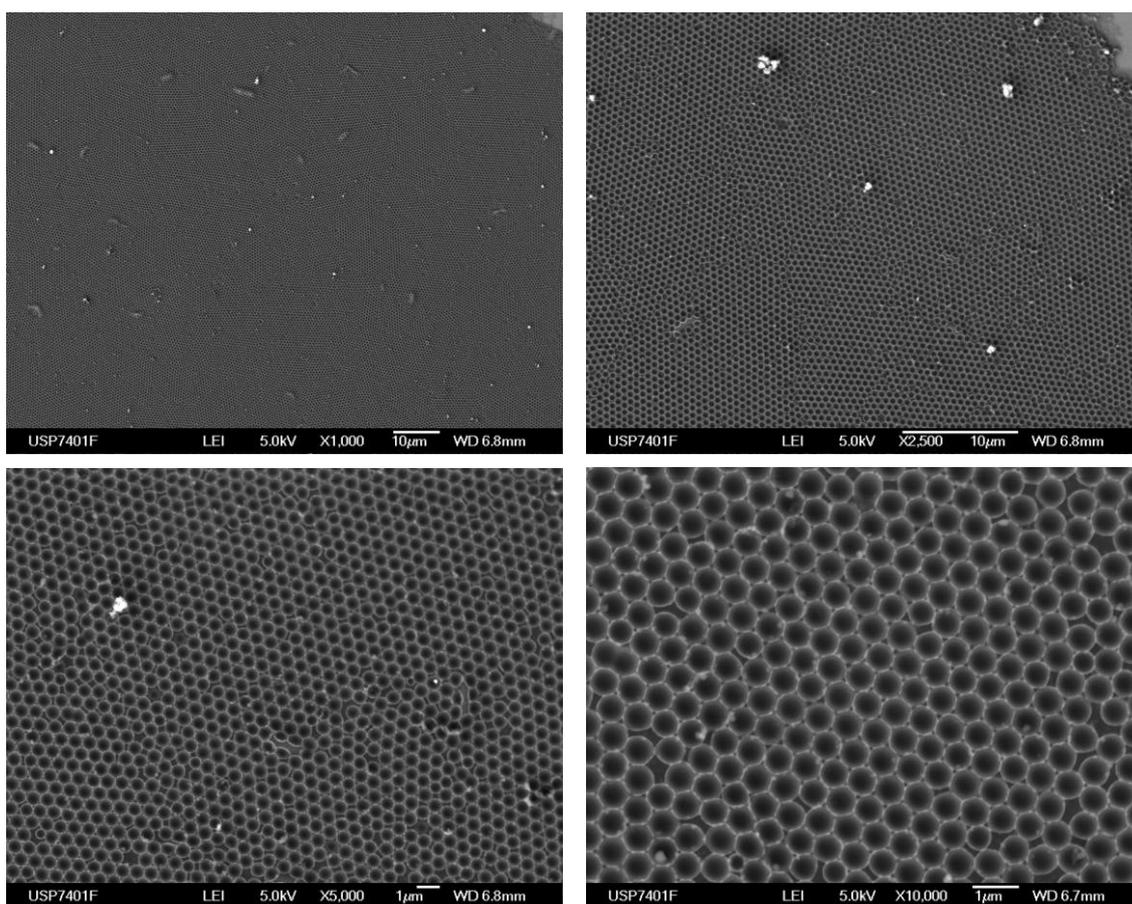
Em relação ao transiente de corrente de filmes compactos esperaria-se que:

a) os níveis de corrente fossem menores que no filme compacto, uma vez que a área eletroativa da máscara é menor.

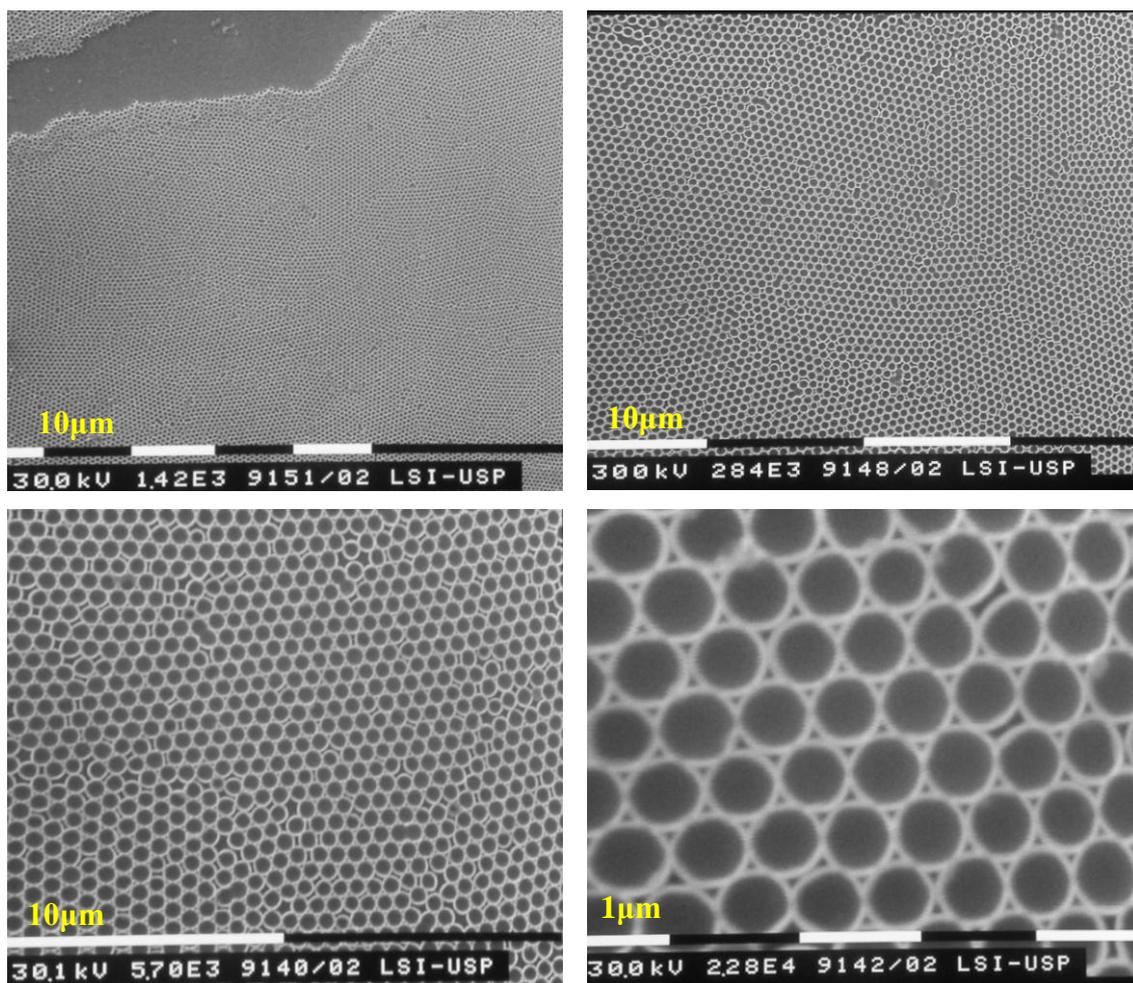
b) a corrente diminuísse gradualmente, em proporção com a área eletroativa, que diminui à medida que a espessura do filme se aproxima do equador das esferas.

No entanto, observa-se uma densidade de corrente maior para filmes nanoestruturados, o que contraria frontalmente o esperado.

As nanoestruturas formadas por PPy/Cl foram observadas por microscópio eletrônico, após a remoção das nanoesferas por dissolução química. As Figuras III.2.10 e III.2.11 mostram micrografias de MEV de estruturas poliméricas com densidade de carga total depositada igual a  $4,28 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ .



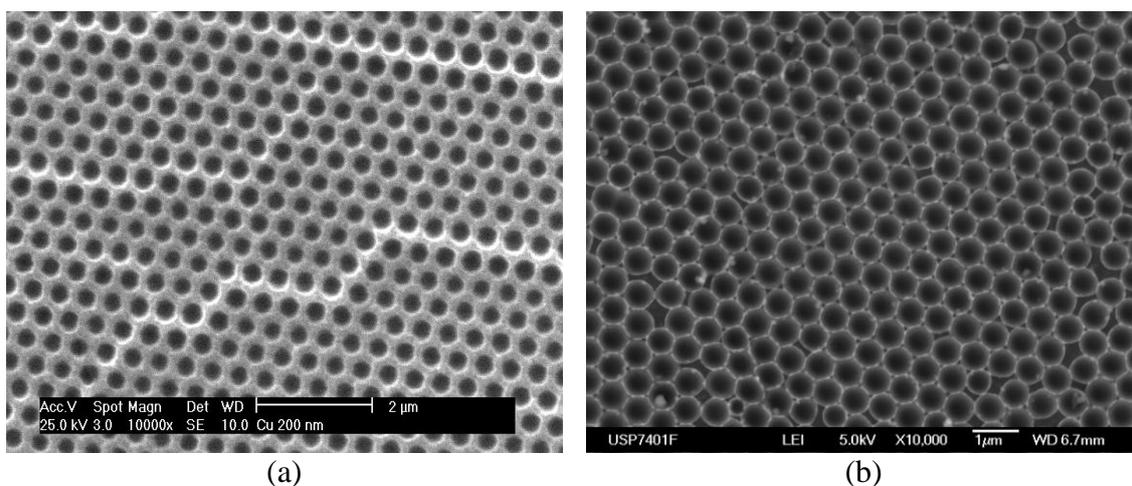
**Figura III.2.10:** Micrografia das nanoestruturas formadas por PPy/Cl sobre silício tipo n.



**Figura III.2.11:** Micrografia das nanoestruturas formadas por PPy/Cl sobre silício tipo p

Observa-se que a deposição se apresenta homogênea, recobrando grandes áreas do substrato, tanto para n-Si quanto para p-Si. No entanto, ao contrário do esperado, o filme não preencheu de maneira compacta os interstícios, mas cresceu acompanhando a superfície das esferas, formando ao redor destas uma película de espessura aproximada de 60 nm. Esse modo de crescimento conformacional foi observado anteriormente [14]. A explicação provável é que as esferas de poliestireno, sendo carregadas negativamente em solução aquosa [38], servem como um guia para os anéis de pirrol em solução, atraindo-os eletrostaticamente para a superfície e facilitando o processo de polimerização. Por isso o crescimento do filme se conforma à superfície das esferas e a corrente de deposição fica maior que no substrato liso.

Diferentemente de outros materiais depositados, com o uso das máscaras coloidais, o polipirrol molda as esferas de poliestireno à medida em que é depositado. Na Figura III.2.12 observa-se a diferença entre a nanoestrutura formada por PPy/Cl e uma nanoestrutura formada pela deposição de um material metálico, no caso, o cobre. O fato de o polipirrol depositar-se moldando as esferas faz com que não haja um mínimo no transiente de corrente, uma vez que a área eletroativa não se comporta da maneira suposta em I.2.5.



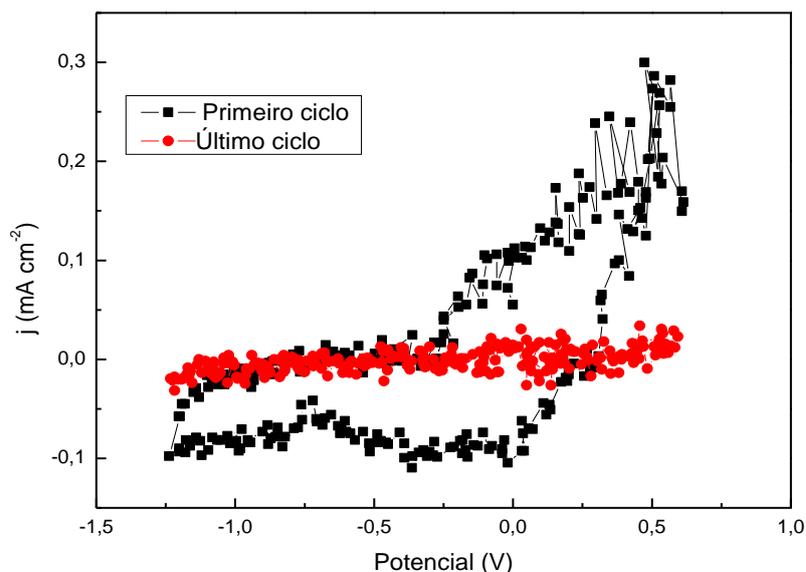
**Figura III.2.12:** Micrografias de nanoestruturas para diferentes materiais sobre substratos de silício tipo n e utilizando-se de máscaras coloidais com 600 nm de diâmetro. (a) Cobre nanoestruturado. (b) PPy/Cl nanoestruturado

### III.2.5 – Transformação de PPy/Cl em isolante

Com a nanoestrutura formada, e após a remoção do molde de poliestireno, realiza-se um tratamento eletroquímico com objetivo de tornar a matriz de PPy/Cl isolante. O processo consiste em eliminar a dopagem removendo os ânions de cloro da cadeia polimérica, e é realizado por um processo de super-oxidação, através de diversas voltametrias cíclicas com um eletrólito apropriado, descrito na Seção II.2.4.

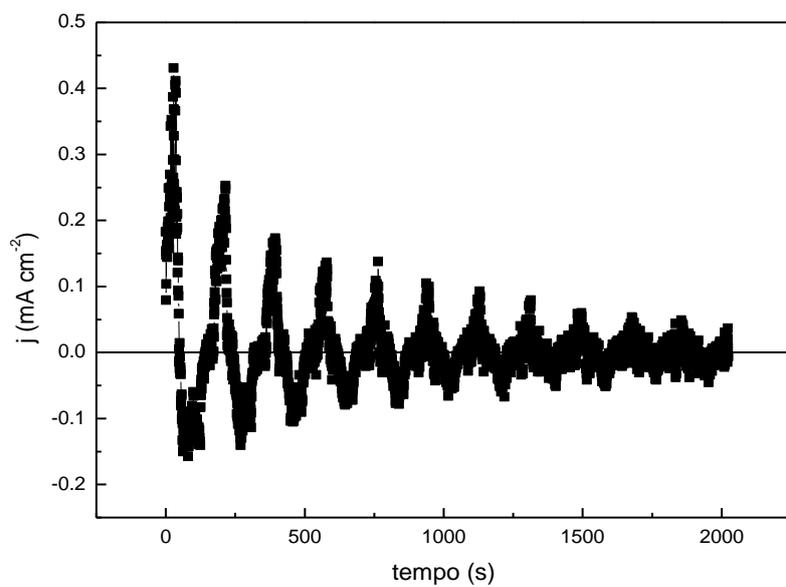
A amostra é submetida a várias varreduras cíclicas, em que os vértices do potencial são iguais a +0,6 V e -1,2 V e a variação acontece a uma taxa de 100 mV/s; o número de varreduras depende do total da carga depositada, sendo que é preciso um maior número de varreduras para espessuras maiores.

A Figura III.2.13 mostra o gráfico da densidade de corrente pelo potencial de um processo onde o polipirrol passa de condutor a isolante por meio de doze varreduras, potencial variando de +0.6 V a -1.2 V com uma taxa de 100 mV/s . Para melhor entendimento do processo é mostrado somente o primeiro e o último ciclo. Observa-se uma sensível diferença entre as correntes mensuradas no primeiro e último ciclo



**Figura III.2.13:** Processo para tornar o PPy/Cl, depositado em silício tipo-*n*, dielétrico. É mostrado somente o primeiro (aberto) e o último ciclo (fechado).

O gráfico da densidade de corrente em função do tempo (Figura III.2.14) evidencia a queda na corrente à medida que se aumenta o número de ciclos. Apesar de apresentar uma significativa queda após inúmeras varreduras, a corrente não atinge um valor igual a zero, ou seja, o material torna-se menos condutor, porém ainda não pode ser considerado isolante. Isto pode ser um problema quando a matriz polimérica for utilizada como segundo molde em substratos semicondutores, principalmente para substratos do tipo-*p*.



**Figura III.2.14:** Gráfico da densidade de corrente em função do tempo, referente a seguidas varreduras mostradas na Figura III.2.2.13. Observa-se que quanto maior o número de ciclos mais a corrente se aproxima do valor igual a zero.

### III.3 – Deposição de cobalto

O preenchimento das máscaras poliméricas com cobalto não pôde ser investigado com a minúcia desejada porque não dispúnhamos da ferramenta fundamental nessa etapa: o microscópio eletrônico de varredura. Os resultados que serão apresentados a seguir correspondem aos primeiros resultados obtidos e pretendem apenas demonstrar que o método de duplo molde para nanoestruturação sobre silício é promissor e deve ser aprimorado em trabalhos futuros.

Para a eletrodeposição de cobalto na máscara polimérica optou-se por utilizar um eletrólito já amplamente estudado em trabalhos anteriores [55-60]. O eletrólito de 104 mM de cobalto se caracteriza por gerar depósitos de nucleação instantânea em silício tipo-*n*. O potencial utilizado na eletrodeposição foi igual a -1.0 V, que gera filmes compactos homogêneos e de baixa rugosidade.

A deposição de cobalto na matriz de polipirrol foi realizada com substratos de silício tipo-*p* e silício tipo-*n*. Como esse processo envolve a redução de íons de cobalto ( $\text{Co}^{+2}$ ) com consumo de elétrons na interface, torna-se necessário o uso de luz para gerar pares elétron-buraco no silício tipo-*p*. A ED de Co em silício tipo-*n* foi realizada no escuro.

A Figura III.3.1 mostra o transiente de corrente de uma deposição de cobalto em nanohemisférios de polipirrol isolante em silício tipo-*n*, i. e., moldes similares à matriz polimérica apresentada na seção anterior. A curva apresenta um pico de nucleação em torno de 5 segundos, similar ao que se observa em filmes compactos eletrodepositados a partir dessa solução. Após o pico de nucleação, a corrente cresce, em módulo, monotonicamente, o que era de se esperar, uma vez que o molde é hemisférico e a carga total depositada foi menor que a necessária para preencher completamente os hemisférios.

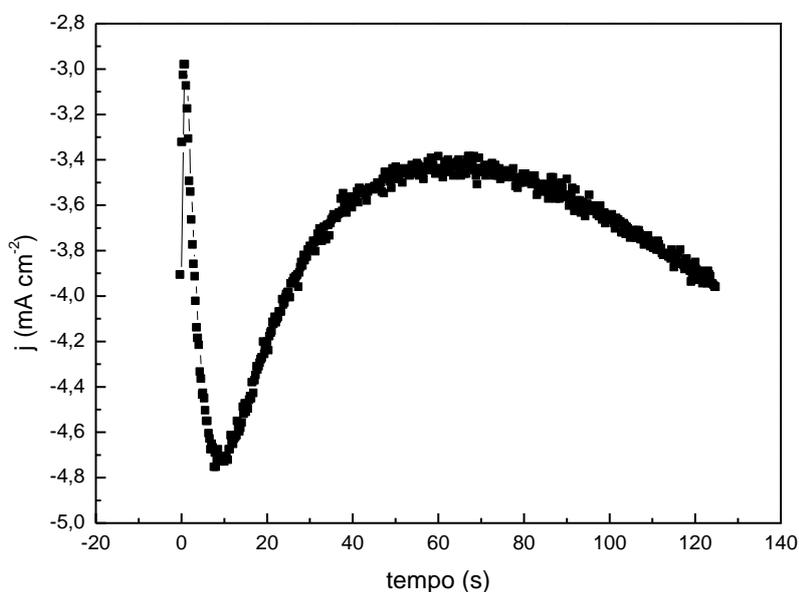
Após a deposição de cobalto, as amostras são levadas a um forno a 250°C por um período de 24h, para que a matriz de polipirrol seja queimada, restando somente a estrutura formada por cobalto.

Esferas de cobalto formadas através da técnica de duplo-molde são mostradas nas micrografias da Figura III.3.2. Verificou-se a formação de esferas em arranjo hexagonal (arranjo da matriz), porém o crescimento não

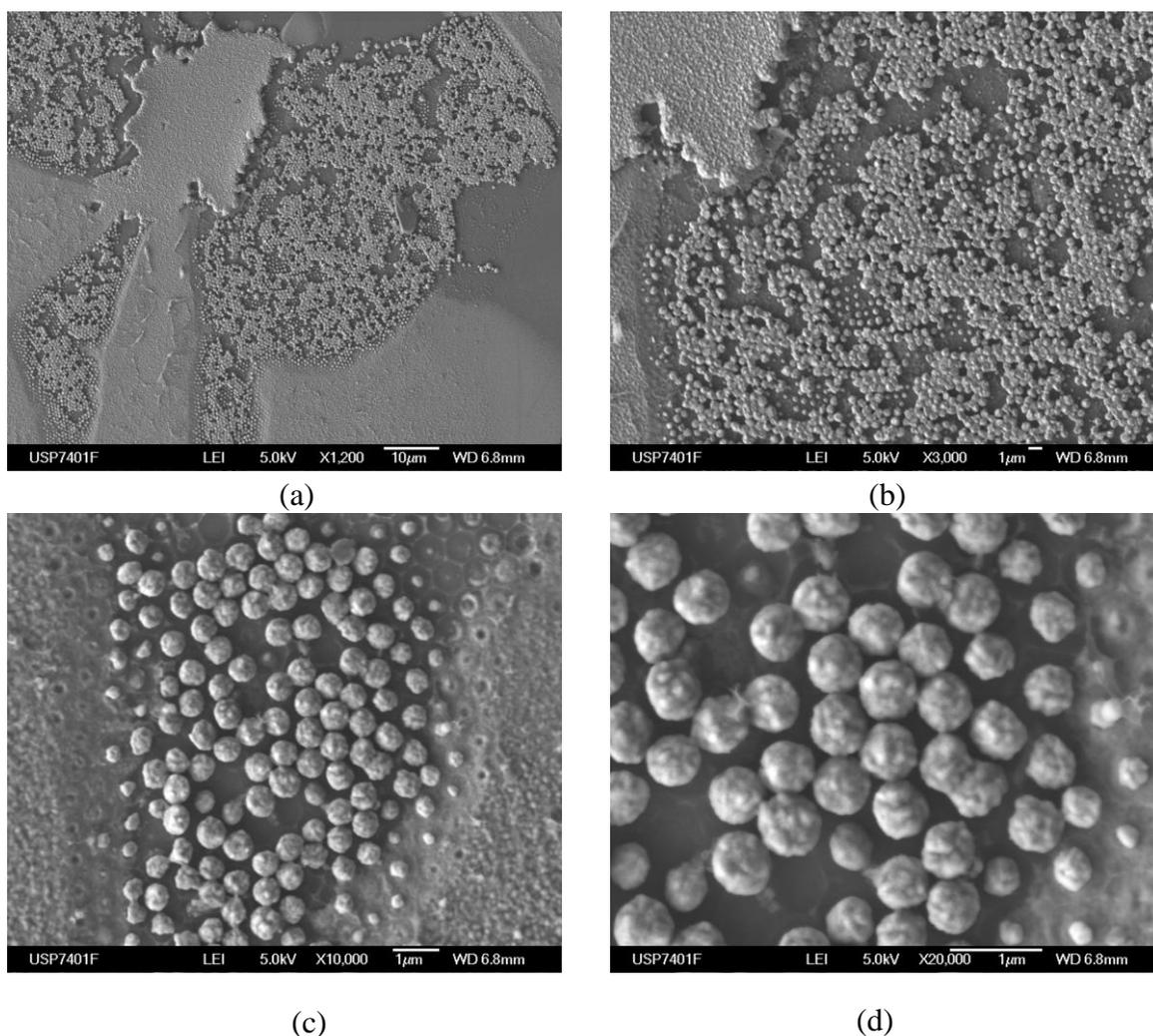
ocorreu de maneira homogênea: algumas regiões ficaram descobertas, em outras, o depósito ultrapassou a espessura da máscara. As maiores ampliações mostram esferas em diferentes estágios de crescimento, e nota-se que todas elas nucleiam a partir do centro do molde. A aparência encarçada das nanoesferas indica um crescimento rugoso, tridimensional. Dessa primeira série de micrografias podemos enumerar os pontos que deverão ser atacados em trabalhos futuros:

a) Controle do processo de nucleação, que deve se tornar mais instantâneo. A rede polimérica atua como uma peneira, diminuindo a taxa de difusão dos íons e introduzindo um gradiente de concentração [66] que impede que o processo de nucleação ocorra da maneira usual. Estratégias possíveis incluem o uso de eletrólitos menos concentrados e aplicação de pulsos curtos de potencial para induzir a nucleação com a subsequente aplicação de potenciais menos catódicos, que reduzam a densidade de corrente, tornando o processo de preenchimento mais lento e cuidadoso.

b) controle da rugosidade, usando surfactantes que promovam um crescimento mais liso do depósito.

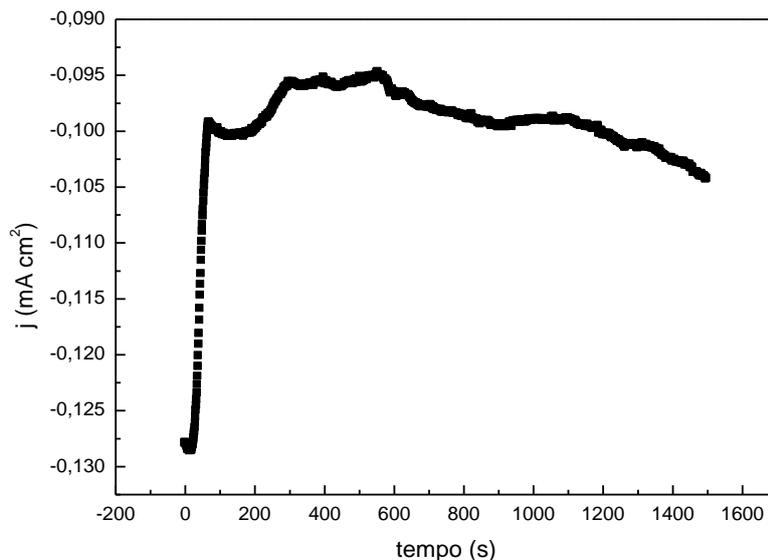


**Figura III.3.1:** Transiente de corrente de cobalto eletrodepositado em silício tipo n na presença de um molde polimérico de Ppy.



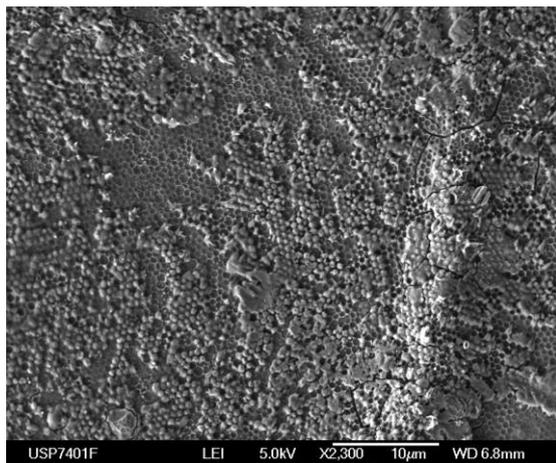
**Figura III.3.2:** Esferas de cobalto crescidas através do método de duplo molde sobre silício tipo n. Magnificação: (a) 1200X, (b) 3000X, (c) 10000X e (d) 20000X.

O transiente de corrente da deposição de cobalto (com luz) sobre silício tipo p estruturado pelo molde de PPy é mostrado na Figura III.3.3. Observa-se que a densidade de corrente para esse sistema é, em módulo, cerca de uma ordem de grandeza menor que em silício tipo-*n*. Nota-se também uma maior irregularidade na curva do transiente. Supomos que o baixo nível de corrente advinha do fato da matriz polimérica bloquear a chegada de luz, dificultando a fotodeposição do cobalto, ou mesmo inviabilizando-a. Nesse caso a deposição ocorre pela redução dos portadores minoritários.

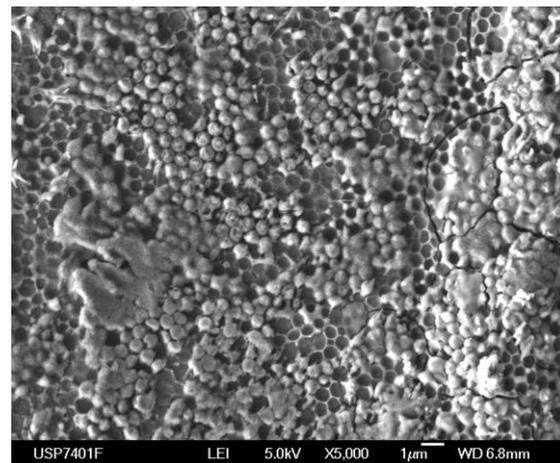


**Figura III.3.3:** Transiente de corrente de cobalto eletrodepositado em silício tipo p na presença de um molde polimérico.

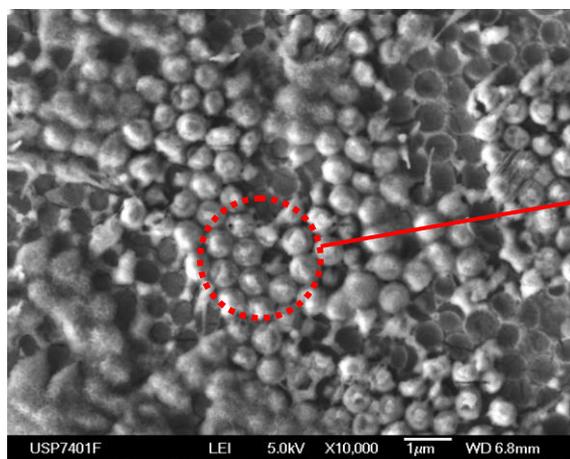
Micrografias da estrutura de cobalto formada sobre silício tipo p são apresentadas na Figura III.3.4. Nas micrografias dessa estrutura observa-se, com grande frequência, vestígios da máscara polimérica (como em III.3.4.c). Esse fato parece indicar que a deposição do cobalto ocorreu de maneira generalizada, tanto sobre o silício, como também sobre a matriz polimérica. Esse é, na realidade, um resultado esperado, se considerarmos que o polipirrol é um semiconductor tipo-*p*, assim como o silício. Apesar do gap maior em relação ao *p*-Si, a eletrodeposição sobre o polipirrol não pode ser desprezada neste caso, pelo fato do tempo de deposição ser longo e a matriz estar exposta à luz.



(a)



(b)



(c)

**Figura III.3.4:** Esferas de cobalto crescidas através do método de duplo molde sobre silício tipo-*p*.  
Magnificação: (a) 2300X, (b) 5000X e (c) 10000X

## IV – Considerações Finais

### IV.1 – Conclusão

Através deste trabalho procurou-se introduzir uma nova técnica de nanoestruturação de materiais no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados, que permite, em princípio, a fabricação de redes ordenadas de nanoesferas. A técnica em questão envolve o uso de litografia de nanoesferas para a eletropolimerização de redes porosas de polipirrol, que por sua vez, são usadas como molde secundário na eletrodeposição de metais e semicondutores. Embora a viabilidade da técnica já tivesse sido demonstrada na literatura para uso em substratos metálicos, foi necessário adaptá-la aos propósitos do grupo, que se utiliza de substratos semicondutores visando a caracterização das propriedades de transporte de nanoestruturas magnéticas.

A primeira etapa do trabalho consistiu no desenvolvimento de um método de fabricação de máscaras que fosse rápido e, acima de tudo, reproduzível. Estabeleceu-se uma metodologia original baseada em spin-coating com confinamento hidrofóbico, que garante a produção de máscaras coloidais de uma ou duas camadas, em grandes áreas e com espessura homogênea.

Desenvolveu-se um método de monitoramento da qualidade das máscaras produzidas, que pode ser realizado, *in loco* e rotineiramente, com o uso de um microscópio ótico, por meio de difração da luz para diferentes quantidades de camadas chamado mapa de cores.

Para a realização dos experimentos em eletroquímica, montou-se um sistema de eletrodeposição automatizado, recuperando um potenciostato antigo e fora de operação. Utilizando-se da plataforma Labview, implementaram-se rotinas para a realização de voltametrias cíclicas e para eletrodeposição potenciostática.

Estabeleceu-se um método rápido para calcular a espessura nominal de filmes depositados em moldes porosos de simetria hexagonal, que facilita o planejamento das estruturas a serem eletrodepositadas.

Investigou-se o processo de fotoeletropolimerização de pirrol em substratos de silício tipo-*n*, assim como a eletropolimerização do mesmo em silício tipo-*p*. Verificou-se que os dois processos são viáveis. A eficiência coulométrica foi determinada, e ficou em torno de 70 % para os dois tipos de substrato.

Usando a técnica de litografia de nanoesferas, redes porosas de PPy/Cl de alta qualidade e espessura homogênea foram (foto)eletropolimerizadas em substratos de silício tipo-*p* e tipo-*n*. Verificou-se que a máscara de nanoesferas de poliestireno atua como um catalisador do processo de eletropolimerização do pirrol, aumentando a eficiência do processo e induzindo um crescimento preferencial do pirrol sobre a superfície da esfera.

Estruturas ordenadas de cobalto foram eletrodepositadas, demonstrando que o processo de duplo molde pode ser utilizado na fabricação de nanoesferas metálicas ordenadas em silício. Os resultados mostram ser silício tipo-*n* o substrato mais adequado para esse tipo de nanoestruturação, por garantir o crescimento das esferas exclusivamente a partir do substrato de silício.

Os resultados obtidos são promissores, mas ficaram aquém do objetivo inicial, que era a fabricação de redes ordenadas de nanoesferas de cobalto de alta qualidade. É necessário registrar que o andamento das etapas envolvendo nanoestruturação do polipirrol e do cobalto foram muito prejudicadas pela indisponibilidade do microscópio eletrônico de varredura, que permaneceu inoperante por meses a fio. Na área de desenvolvimento de materiais nanoestruturados, o MEV é uma ferramenta essencial, que precisa estar disponível, *in loco*, para controles de rotina do material fabricado. Não obstante, embora as redes de cobalto produzidas até o momento ainda não se prestem à caracterização magnetorresistiva, a viabilidade de sua fabricação ficou demonstrada, restando agora, à frente, um processo de otimização dos parâmetros de fabricação.

## IV.2 – Perspectivas Futuras

Enumeraremos, a seguir, algumas áreas que devem ser investigadas em trabalhos futuros:

1) Investigação da qualidade estrutural da máscara polimérica, investigando a influência de outros dopantes e o uso de soluções não aquosas.

2) Otimização do processo de nucleação e crescimento das esferas de cobalto, testando: eletrólitos mais concentrados; eletrodeposição pulsada para propiciar uma nucleação de grãos mais homogênea; e potenciais de deposição menos catódicos, para que o crescimento das esferas ocorra de modo lento e controlado.

3) Explorar diferentes arquiteturas dentro do mesmo molde, variando a espessura do depósito, alternando diferentes materiais, testando novos métodos de infiltração, como deposição auto-catalítica e métodos sol-gel.

4) Caracterização do comportamento magnetorresistivo das estruturas fabricadas.

## Referência Bibliográfica

- 1 – M. A. GHANEM, P. N. BARTLETT, de P. GROOT; A. A. ZHUKOV. A double templated electrodeposition method for the fabrication of arrays of metal nanodots. *Electrochem. Commun.* **6**, 447 (2004).
- 2 – A. A. ZHUKOV, A. V. GONCHAROV, de P. GROOT, P. N. BARTLETT, R. BOARDMAN, H. FANGOHR, V. NOVOSAD, G. KARAPETROV. Oscillatory thickness dependence of the coercive field in magnetic three-dimensional antidot arrays . *Appl. Phys. Lett.* **88**, 62511 (2006).
- 3 – W. STÖBER; A. FINK; E. BOHN. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. *J. Coll. Interf. Sci.* **26**, 62 (1968).
- 4 - I. M. Krieger, F. M. O'Neill. Diffraction of Light by Arrays of Colloidal Spheres. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3114 (1968).
- 5 – L. V. MURAMATSU. Obtenção de Partículas Micrométricas para Máscaras de Litografia. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Relatório Final PIBIC – set/2003 a jun/2004. Orientado por D. ZANCHET.
- 7 – M. A. McLACHLAN, N. P. JOHNSON, R. M. DE LA RUE, D. W. McCOMB. Thin film photonic crystals: synthesis and characterisation. *J. Mater. Chem.* **14**, 144 (2004).
- 8– P. GARCIA, A. BLANCO, A SHAVEL, N.GAPONIK, A. EYCHMULLER, B. RODRIGUEZ-GONZALEZ, L. M. LIZ-MARZAN, C. LOPEZ. Quantum dot thin layers templated on ZnO inverse opals. *Adv. Mater.* **18**, 2768 (2006).
- 9 – D. VANMAEKELBERGH, P. LILJEROTH. Electron-conducting quantum dot solids: novel materials based on colloidal semiconductor nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 299 (2005).
- 10 – T. SUMIDA, Y. WADA, T. KITAMURA, S. YANAGIDA. Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids. *Chem. Commun.* **17**, 1613 (2000).
- 11 – Y. C. LEE, T. J. KUO, C. J. HSU, Y.W. SU, C.C. CHEN. Fabrication of 3D macroporous structures of II-VI and III-V semiconductors using electrochemical deposition. *Langmuir* **18**, 9942 (2002).

- 12 – P. JIANG, J. CIZERON, J. F. BERTONE, V. L. COLVIN. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7957 (1999).
- 13 – P. N. BARTLETT; P. R. BIRKIN; M. A. GHANEM. Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates. *Chem. Commun.* **17**, 1671 (2000).
- 14 – P. N. BARTLETT, P. R. BIRKIN, M. A. GHANEM, C. S. TOH. Electrochemical synthesis of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates. *J. Mater. Chem.* **13**, 849 (2001).
- 15 – S. M. YANG, G. A. OZIN. Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chem. Comm.* **24**, 2507 (2000).
- 16 – P. JIANG, M. J. McFARLAND. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13778 (2004).
- 17 – X. YAN, J. YAO, G. LU, x. LI, J.H. ZHANG, K. HAN, B. YANG. Fabrication of non-close-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7688 (2005).
- 18 – M. H. KIM, H. K. CHOI, O. O. PARK. Fabrication of robust, high-quality two-dimensional colloidal crystals from aqueous suspensions containing water-soluble polymer. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 143127 (2006).
- 19 – M. WINZER, M. KLEIBER, N. DIX, R. WIESENDANGER. Fabrication of nano-dot and nano-ring by nanosphere lithography. *Appl. Phys. A* **63**, 617 (1996).
- 20 – M. ALBRECHT, G. H. HU, I. L. GUHR, T.C. ULBRICH, J. BONEBERG, P. LEIDERER, G. SCHATZ. Magnetic multilayers on nanospheres. *Nature Materials* **4**, 203 (2005).
- 21 – B. T. HOLLAND, C. F. BLANFORD, A. STEIN. Synthesis of macroporous ordered minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science* **281**, 538 (1998).
- 22 – H. W. DECKMAN, J. H. DUNSMUIR. Natural Lithography. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 377 (1982).
- 23 – F. MESEGUER. Colloidal crystals as photonic crystals. *Colloids and Surfaces A* **270**, 1 (2005).

- 24 – E. A. KAMENETZKY, L. G. MAGLIOCCO, H. P. PANZER. Structure of Solidified Colloidal Array Laser Filters Studied by Cryogenic Transmission Electron-Microscopy. *Science* **263**, 207 (1994).
- 25 – H. GAU, S. HERMINGHAUS, P. LENZ, R. LIPOWSKY. Liquid Morphologies on Structured Surfaces: From Microchannels to Microchips *Science* **283**, 46 (1999).
- 26 – M. P. HAROLD, C. LEE, A.J. BURGGRAAF , K. KEIZER, V.T. ZASPALIS, R.S.A. DELANGE. Catalysis with inorganic membranes. *MRS. Bull.* **19**, 34 (1994).
- 27 – W. A. NOSITSCHKA, C. BENEKING, O. VOIGT, H. KURZ. Texturisation of multicrystalline silicon wafers for solar cells by reactive ion etching through colloidal masks. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76**, 155 (2003).
- 28 – S. M. WEEKES, F. Y. OGRIN, W. A. MURRAY, P. S. KEATLEY. Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates. *Langmuir* **23**, 1057 (2007).
- 29 – C. L. HAYNES, R. P. VAN DUYNE. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5599 (2001)
- 30 – A. C. ARSENAULT, T. J. CLARK, G. V. FREYMANN, L. CADEMARTIRI, R. SAPIENZA, J. BERTOLOTTI, E. VEKRIS, S. WONG, V. KITAEV, I. MANNERS, R.Z. WANG, S. JOHN, D. WIERSMA, G.A. OZIN. From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals. *Nature Materials* **5**, 179 (2006)
- 31 – A. A. ZHUKOV, A. V. GONCHAROV, de P. GROOT, M.A. GHANEM, P.N. BARTLETT, R. BOARDMAN, H. FANGOHR, V. NOVOSAD, G. KARAPETROV. Oscillatory thickness dependence of the coercive field in magnetic three-dimensional antidot arrays. *J. Appl. Phys.* **97**, 10J101 (2005).
- 32 – K. Y. GUSLIENKO, K. S. BUCHANAN, S. D. BADER, V. NOVOSAD. Dynamics of coupled vortices in layered magnetic nanodots. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 223112 (2005).
- 33 – C. C. WANG, A. O. ADEYEYE, N. SING, Y.S. HUANG, Y.H. WU. Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays. *Phys. Rev. B* **72**, 174426 (2005).

- 34 – A. S. da ROCHA. Magnetotransporte em sistemas nanoestruturados de Co/Cu. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física Universidade Federal de Santa Catarina (2006).
- 35 – E. R. SPADA; Pós-Graduação em Física – UFSC, não publicado.
- 36 – G. DUAN, W. CAI, Y. LUO, Y. LI, Y. LEI. Hierarchical surface rough ordered Au particle arrays and their surface enhanced Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181918 (2006)
- 37 – F. ZHOU, Z. LIU, B. YU, M. CHEN, J.C. HAO, W.M. LIU, Q.J. XUE. Manipulation of the ultimate pattern of polypyrrole film on self-assembled monolayer patterned substrate by negative or positive electrodeposition. *Surface Science* **561**, 1 (2004).
- 38 – N. D. DENKOV, O. D. VELEV, P. A. KRALCHEVSKY, I.B. IVANOV, H. YOSHIMURA, K. NAGAYAMA. Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-particles on Substrates. *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- 39 – S. MIDDLEMAN. The Effect of Induced Air-Flow on the Spin Coating of Viscous-Liquids. *J. Appl. Phys.* **62**, 2530 (1987).
- 40 – A. D. DINSMORE, S. G. YODH; D. J. PINE. Phase-Diagrams of Nearly Hard-Sphere Binary. *Colloids. Phys. Review E* **52**, 4045 (1995).
- 41 – D. WANG, H. MOHWALD. Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating. *Advan. Mater.* **16**, 244 (2004).
- 42 – V. NG, Y. V. LEE, B. T. CHEN, A. O. ADEYEYE. Nanostructure Array Fabrication with Temperature-controlled Self-assembly. *Techniques Nanotechnology* **13**, 554 (2002).
- 43 – D. E. BORNSIDE, C. W. MACOSKO, L. E. SCRIVEN. Spin Coating - One-Dimensional Model. *J. Appl. Phys.* **66**, 11 (1989).
- 44 – <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrrrole>, acesso em 18/03/2007.
- 45 – A. J. G. ZARBIN. Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos. Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química (1997).
- 46 – [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf), acesso em 18/03/2007.

- 47 – G. J. F. DEMETS. Desenvolvimento de Interfaces Eletroquímicas à Base de Nanocompósitos de Poli(Pirrol) e Xerogel Lamelar de Pentóxido de Vanádio. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química (2001)
- 48 – J. S. WAINRIGHT, C. A. ZORMAN. Rutherford Backscattering Studies of Polypyrrole Films. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 379 (1995).
- 49 – J. S. FOOS, S. M. ERKER. Rate Enhancement in Modified Polypyrrole Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 101 (1986).
- 50 – J. M. KO, H. W. RHEE, S. M. PARK, C. Y. KIM Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 905 (1990).
- 51 – Y. T. KIM, R. W. COLLINS, K. VEDAM, D. L. ALLARA. Real Time Spectroscopic Ellipsometry: In Situ Characterization of Pyrrole Electropolymerization. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3266 (1991).
- 52 – A. F. DIAZ, J. I. CASTILLO, J. A. LOGAN, W. Y. LEE. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.* **129**, 115 (1982)
- 53 – J. B. SCHLENOFF, H. Xu. Evolution of Physical and Electrochemical Properties of Polypyrrole During Extended Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 9 (1992).
- 54 – A. Q. SCHERVENSKI. Ligas metálicas de Cu-Ni eletrodepositadas em silício. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (2000).
- 55 – M. L. MUNFORD, M. L. SARTORELLI, L. SELIGMAN, A. A. PASA. Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. *J. Electrochem. Soc.* **149**, 274 (2002).
- 56 – A. MICHALSKA, U. NADRZYCKA, K. MAKSYMIUK. Interference of sulfate(VI) with poly(pyrrole) electrochemistry. *J. Anal. Chem.* **371**, 35 (2001).
- 57 – L. F. O. MARTINS. Eletrodeposição de cobre em silício tipo-n monocristalino. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (1996).
- 58 – M. A. FIORI. Eletrodeposição de níquel em silício tipo-n monocristalino. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2000).

- 59 – A. X. ARAUJO. Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCo, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Física, UFSC (2005).
- 60 – L. SELIGMAN; Eletrodeposição de multicamadas metálicas em silício. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC (2002).
- 61 – A. F. DIAZ, J. I CASTILLO, J. A. LOGAN, W. Y. LEE. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J Electroanal. Chem.* **129**, 115 (1981).
- 62 – <http://www.leica-microsystems.com/Microscopes> - acesso 15/12/2006.
- 63 – <http://www.tau.ac.il/institutes/wamrc/Auxiliary/Dectak/Main.htm> - acesso 15/02/2007.
- 64 – M. TOMKIEWICZ J. M. WOODALI. Photoelectrolysis of Water with Semiconductor Materials. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1436 (1977).
- 65 – Y. T. KIM, R. W. COLLINS, K. VEDAM, D. L. ALLARA. Real Time Spectroscopic Ellipsometry: In Situ Characterization of Pyrrole Electropolymerization. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3266 (1991).
- 66 – M. R. NEWTON, K. A. MOREY, Y. ZHANG, R. J. SNOW, M. DIWEKAR, J. SHI, H. S. WHITE. Anisotropic Diffusion in Face-Centered Cubic Opals. *Nano Lett.* **4**, 5 (2004).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)