



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alexandro Amorim Linhares

**Dispositivos de memória por troca catiônica com base nos cátions  
bivalentes Cd, Zn e Mg**

Florianópolis

2020

Alexandro Amorim Linhares

**Dispositivos de memória por troca catiônica com base nos cátions  
bivalentes Cd, Zn e Mg**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para  
a obtenção do título de Mestre em Física  
Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa  
Coorientador: Dr. Miguel Henrique Boratto

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Amorim Linhares, Alexandre

Dispositivos de memória por troca catiônica com base nos cátions bivalentes Cd, Zn e Mg / Alexandre Amorim Linhares ; orientador, André Avelino Pasa, coorientador, Miguel Henrique Boratto, 2020.  
76 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Física. 2. Dispositivos neuromórficos. 3. Troca catiônica. 4. Memória comutável. 5. Interações sinapse neurotransmissor. I. Avelino Pasa, André. II. Boratto, Miguel Henrique. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Alexandro Amorim Linhares

**Título:** Dispositivos de memória por troca catiônica com base nos cátions bivalentes  
Cd, Zn e Mg

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora  
composta pelos seguintes membros:

---

Profa. Titular, Dra. Cristiani Campos Plá Cid  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Profa. Titular, Dra. Deise Schafer  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Membro externo, Dra. Paloma Boeck Souza  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em física.

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr. André Avelino Pasa  
Orientador

Florianópolis, 04 de setembro de 2020.

Este trabalho é dedicado à minha família.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. André Avelino Pasa, pela incrível oportunidade de participar do grupo de pesquisa no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS/UFSC). Sou muito grato por todos os ensinamentos, pela dedicação e paciência.

Ao meu coorientador, Dr. Miguel Henrique Boratto, pela oportunidade de realizar pesquisa em sua área, pelas discussões importantes e instrução com os procedimentos experimentais. E sou extremamente grato pelas dicas de carreira e pelos ensinamentos, tudo isso com carisma e paciência excepcionais.

À Dra. Cristiani Campos Plá Cid, pelas discussões e ajuda com as medidas de MEV/EDS.

Às Profa. Dra. Deise Schafer e Dra. Paloma Boeck Souza por participarem da banca de defesa.

À Natália B. Caon do Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT/UFSC), pela ajuda em química e, à Priscilla G. Welter do Laboratório de Neuroplasticidade (LANEP/UFSC), pela ajuda em biologia.

Aos meus colegas e amigos Dr. Luis Alberto Torres Quispe, Dr. Carlos Cristiano de Jesus Alcântara e Andres David Pardo Perdomo por todo apoio e amizade.

Aos membros, em geral, do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies e do Bloco da Colina, pela convivência.

À minha namorada Thaís Desirée pela companhia e ao incentivo em todos os momentos.

Aos laboratórios, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC) e ao Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies (LPFS/UDESC) pelas imagens de MEV/EDS e pelas medidas de XPS, respectivamente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, pelo auxílio administrativo.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos dispositivos de memória baseados em troca catiônica com propriedades que se assemelham às funções das sinapses cerebrais biológicas. Estas funções são interessantes para aplicações em computação inspiradas no funcionamento do cérebro. Da mesma forma que as interações sinapse-neurotransmissor agem, os dispositivos propostos trocam cátions  $Mg^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$  com filme finos de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e também  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$ . Com a troca feita por  $Cu^{2+}$  por meio da inserção da amostra em solução de  $Cu(NO_3)_2$ , aumenta sua condutividade elétrica e atividade eletrocatalítica que antes da inserção era altamente resistivo. E, mergulhando numa solução à base de dietilditiocarbamato de Cd a propriedade isolante da camada dos dispositivos de CdS é restabelecida. Esse comportamento é diretamente proporcional ao tempo em que os dispositivos são mergulhados nessas soluções. Assim, para um dispositivo de armazenamento de memória, o ciclo de aumentar e reduzir a condutividade está associado a gravar informações e apagar por meio químico. Os efeitos da troca catiônica foram investigados com medidas contínuas de curvas I vs V e a morfologia e composição foram investigados pelas técnicas de MEV, EDS e XPS. O XPS confirma a troca de cátions no dispositivo e justifica a alteração da resistividade após 30s em solução de  $Cu(NO_3)_2$  com variações de até 7 ordens de magnitude em amostras de CdS.

**Palavras-chave:** Troca catiônica. Memória comutável. Interações sinapse-neurotransmissor.

## ABSTRACT

In this work, memory devices based on cation exchange were developed with properties that resemble the functions of biological synapses that are interesting for applications in computing inspired on the brain. In the same way that synapse-neurotransmitter interacts, the proposed devices exchange cations of  $Mg^{2+}$  or  $Cd^{2+}$  or  $Zn^{2+}$  or  $Cu^{2+}$  with thin films of  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$ . The exchange made by  $Cu^{2+}$  through the insertion of the sample into a  $Cu(NO_3)_2$  increases the electrical conductivity and electrocatalytic activity of the film. Immersing the sample in a solution based on Cd diethyldithiocarbamate restores the insulating property of the layer of the CdS devices. This behavior is directly proportional to the time the devices are immersed in these solutions. Thus, for a memory storage device, the cycle of increasing and reducing conductivity is associated with recording and erasing information by chemical means. The effects of cation exchange were investigated with continuous measurements of I vs V curves and the morphology and composition by SEM, EDS and XPS techniques. The XPS confirms the exchange of cations in the device and justifies the variations of resistivity after 30s in  $Cu(NO_3)_2$  solution of 7 orders of magnitude in CdS samples.

**Keywords:** Cation exchange. Switchable memory. Synapse-neurotransmitter interactions.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esboço representativo dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Mostra também, os níveis ilustrativos da banda de condução (BC), banda de valência (BV), o *gap* de energia ( $E_g$ ) e nível de Fermi ( $E_F$ ). Adaptado [17]. ..... 18
- Figura 2 - Representação do nível de Fermi dos semicondutores tipo *n* e *p*. Adaptado [17]. ..... 20
- Figura 3 - Representação esquemática de um neurônio [23]. ..... 22
- Figura 4 - Diferença de potencial entre o meio externo e interno. A esquerda, os íons de sódio tendem a entrar no citoplasma, resultando em uma FEM negativa. A direita, os íons de potássio tendem a sair do citoplasma, resultando em uma FEM positiva. .... 24
- Figura 5 - Seletividade dos íons de sódio pela ligação química com o oxigênio nos canais da mielina [23]. ..... 25
- Figura 6 - A) Fotomicrografia de um eletrodo dentro de um axônio de lula gigante (diâmetro  $\sim 500\mu\text{m}$ ), por um sistema de espelhos desenvolvida por Huxley que permite a visualização da parte lateral (esquerda) e a parte frontal do eletrodo, evitando danificar a membrana. B) O primeiro resultado do potencial de ação usando um osciloscópio com frequência de 500Hz por H-H em 1945 [33]. C) Esquema representativo do mecanismo da retroalimentação negativa da fixação de voltagem [27]. ..... 28
- Figura 7 - Esquema representativo de um circuito equivalente de fixação de voltagem de um neurônio [27]. ..... 29
- Figura 8 - A ponta de ultrassom é inserida na solução contendo PMMA e solvente diclorometano dentro de um recipiente, envolto por gelo. .... 34
- Figura 9 - Esquema representando o método de ataque químico (*Etching*). 1- Filme de ITO coberto por fita Kapton, deixando exposta área de 1mm. 2- Preenchimento do canal com pasta feita com pó de zinco e água deionizada. 3- Secagem da pasta de zinco na estufa por 1h a 40°C, e posteriormente feito o gotejamento do ácido clorídrico. 4- Após a corrosão o canal divide o filme de ITO em duas partes. .... 35
- Figura 10 - A solução foi depositada por *drop-casting*. A secagem da solução no substrato foi determinada a otimizar os resultados elétricos e morfológicos. Após retira-se a fita Kapton e faz-se o tratamento térmico sobre placa térmica. .... 36
- Figura 11 - Em “a” Mostra o processo de troca catiônica (CE) que ocorre pelo banho químico em solução de nitrato de cobre. Em “b” ocorre a limpeza do filme em álcool

isopropílico seguido de secagem com gás nitrogênio para retirar excesso de nitrato de cobre da superfície do filme. Em “c” mostra o dispositivo pronto para se efetuar a medida elétrica e caracterizar o efeito da troca iônica. ....	37
Figura 12 - Esquema ilustrativo simples de um microscópio eletrônico de varredura. ....	39
Figura 13 - Imagem do MEV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC).....	40
Figura 14 - Imagem do FEG-MEV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC).....	40
Figura 15 - Níveis de energia das três primeiras linhas K, L e M, incluindo transições permitidas com emissão de radiação. Adaptado de [41]. ....	41
Figura 16 - O gráfico mostra a redução na resistência elétrica do filme fino de CdS pela inserção de $\text{Cu}^{2+}$ através da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , e o aumento da resistência elétrica pela remoção de Cu devido a solução de $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ .....	44
Figura 17 - <b>a)</b> A resistência medida no canal do dispositivo em função da concentração de Zn no filme de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ e a reação de troca catiônica em função do tempo de imersão em solução de nitrato de cobre por 30s e 60s. <b>b)</b> A resistência do canal do dispositivo em seu estado VGN (símbolos pretos) e após 30s (símbolos cinzas), juntamente com um fit.....	46
Figura 18 - Imagem de elétrons secundários das amostras a) CdS, c) $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}$ e) ZnS antes de troca catiônica. Imagem das amostras b) CdS, d) $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}$ e f) ZnS após imersão de 30s em solução de nitrato de cobre.....	47
Figura 19 - Perfil da região da borda entre o filme de CdS e substrato. ....	48
Figura 20 - Análises da composição elemental obtida por XPS para amostras após 30s em solução de Cu em diferentes concentrações de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ( $x = 0, 0,5$ e $1$ ) sem e com limpeza por desbaste com $\text{Ar}^+$ .....	50
Figura 21 - a) Imagem obtida por MEV de amostra CdS após CE em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por 30s. Três regiões analisadas por EDS quanto à composição elemental apresentam razão $[\text{Cu}]/[\text{Cd}]$ de: 1: 1,0; 2: 2,3; e 3: 10,6. b) Razão de Cu/Cátion (Cd ou Zn) dos dispositivos de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , para $x = 0, 0,5$ e $1$ , considerando a região 3 do item a). ....	51
Figura 22 - Os gráficos mostram a redução na resistência elétrica pela inserção de $\text{Cu}^{2+}$ em amostras de a) $\text{PMMA}_1\text{CdS}_1$ , b) $\text{PMMA}_1\text{MgS}_1$ , c) $\text{PMMA}_2\text{CdS}_3$ e d) $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$ após imersões em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....	54

Figura 23 - Imagem de elétrons secundários de filmes de **a)**  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  e **c)**  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  sem troca catiônica, e imagem das amostras **b)**  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  e **d)**  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após troca iônica por 120s em solução de nitrato de cobre. .... 55

Figura 24 - Imagem obtida por MEV da amostra  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após CE em solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  por 120s. As três regiões analisadas por EDS apresentam diferentes razões  $[\text{Cu}]/[\text{Mg}]$ . .... 56

Figura 25 - Imagem dos dispositivos de troca iônica onde a)  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$ , b)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$ , c)  $\text{PMMA}_1(\text{MgS})_1$  e d)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$  ambos em estado VGN. E e)  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$ , f)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$ , g)  $\text{PMMA}_1(\text{MgS})_1$  e h)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$  após ciclos de banho químico em nitrato de cobre e limpeza com álcool isopropílico e secagem ..... 68

Figura 26 - Linha preta: Mostra o espectro de absorção de  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  100mg/mL em solvente de 1-metil 2-pirrolidona. Linha vermelha: Após a imersão do dispositivo de  $\text{Cd}_{90}\text{Zn}_{10}\text{S}$  ligado por 10min ligados em solução de 0,1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , em solução de remoção de cobre,  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ . Linha azul: Mostra o espectro de absorção de  $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  em 1-metil 2-pirrolidona. .... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição dos principais íons através da membrana neuronal durante o repouso. Concentrações referente ao axônio de lula em $T=310\text{K}$ ou $37^\circ\text{C}$ .....	23
Tabela 2 - Eletronegatividade dos elementos $\chi_e$ na escala de Pauling e as respectivas diferenças com relação aos O-metal e S-metal.....	26
Tabela 3 - Valores das constantes dos produtos de solubilidade $K_{ps}$ calculado conforme o APÊNDICE D e comparado com os valores experimentais.....	27
Tabela 4 - Variação da entalpia, entropia e energia Livre de Gibbs .....	32
Tabela 5 - Análise composicional elementar obtida por XPS das amostras $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ( $x = 0, x = 0,5$ e $x = 1$ ) antes e após o desbaste com $\text{Ar}^+$ .....	48
Tabela 6 - Proporção de cátions e ânions antes e após o desbaste com argônio. ....	49
Tabela 7 - Análise da composição elementar obtida por XPS para amostras após 30s em solução de Cu em diferentes concentrações de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ( $x = 0, 0,5$ e $1$ ) sem e com limpeza superficial por desbaste com $\text{Ar}^+$ .....	50
Tabela 8 - Energia livre de formação no estado padrão ( $\Delta G_f^0$ ) de reagentes e produtos para o cálculo da energia livre de Gibbs de reação ( $\Delta G^0$ ) em $T = 298.15\text{ K}$ e $1\text{ atm}$ .....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BSE	Elétrons Secundários Retroespalhados, do inglês <i>Backscatter to Secondary Electron</i>
BV	Banda de Valência
CDB	Deposição por Banho Químico, do inglês <i>Chemical Bath Deposition</i>
CE	Troca Catiônica, do inglês <i>Cation Exchange</i>
DTC	Dietilditiocarbamato
EDS	Espectroscopia por Dispersão em Energia
EF	Energia de Fermi
$E_g$	Energia da Banda Proibida, do inglês <i>Band Gap Energy</i>
FEG	Canhão de Emissão de Campo, do inglês <i>Field Emission Gun</i>
FEM	Força Eletromotriz
H-H	Refere-se à Alan Hodgkin e Andrew Huxley
HH	Refere-se ao modelo de Hodgkin e Huxley
ITO	Óxido de Índio-Estanho
$K_{ps}$	Constante do Produto de Solubilidade
LRS	Baixa Resistência, do inglês <i>Low Resistance</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
VGN	Virgem, do inglês, <i>Virgin</i> – logo após o preparo: sem Cu no dispositivo
$R_{vgn}$	Resistência Virgem
$R_{VGN}/R_{on}$	Razão entre a resistência no estado desligado e no estado ligado
$R_{VGN}/R_{120s}$	Razão entre a resistência no estado virgem (alta resistência) e no estado ligado em $t = 120s$
SE	Elétrons secundários, do inglês <i>Secondary Electrons</i>
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do inglês <i>Scanning Electron Microscope</i>
T	Temperatura
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X, do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
$\Delta G^0$	Varição da energia livre de Gibbs de reação
$\Delta G_f^0$	Energia livre de formação no estado padrão
$\chi_e$	Eletronegatividade do elemento na escala de Pauling
$\Delta\chi_{\chi_o-\chi_e}$	Diferença de eletronegatividade entre oxigênio e o elemento escolhido
$\Delta\chi_{\chi_s-\chi_e}$	Diferença de eletronegatividade entre enxofre e o elemento escolhido

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Semicondutores .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Comutação Resistiva e Memória.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Neurônio e Troca Iônica.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Fatores que contribuem para a troca iônica .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Experimento e modelo neural .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>O uso do PMMA .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5</b>	<b>Reações Espontâneas e Energia Livre.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Energia Livre de Gibbs.....</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA - TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação dos dispositivos.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Limpeza dos substratos.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Preparação das soluções para a parte da Síntese 1 .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Preparação das soluções para parte da Síntese 2 .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Procedimento de deposição e preparação dos substratos para medidas elétricas</b>	<b>35</b>
<b>3.1.5</b>	<b>Solução para a troca iônica.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1.6</b>	<b>Técnica experimental para realizar a troca iônica e a caracterização elétrica ..</b>	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Varredura de potencial .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>Perfilometria.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>38</b>
<b>3.5</b>	<b>Espectrômetro por Dispersão em Energia (EDS).....</b>	<b>41</b>

3.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	42
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1	Resultados da Síntese 1 – filmes de $Zn_xCd_{1-x}S$ .....	43
4.1.1	<b>Reação de troca catiônica em amostras de CdS .....</b>	<b>43</b>
4.1.2	<b>Reação de troca catiônica em filmes <math>Zn_xCd_{1-x}S</math>.....</b>	<b>44</b>
4.1.3	<b>MEV.....</b>	<b>47</b>
4.1.4	<b>XPS e EDS.....</b>	<b>48</b>
4.1.4.1	Consideração de parâmetros termodinâmicos .....	51
4.2	Resultados da Síntese 2 – filmes de $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$ .....	53
4.2.1	<b>Reação de troca catiônica em filmes <math>PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z</math>.....</b>	<b>53</b>
4.2.2	<b>MEV.....</b>	<b>55</b>
4.2.3	<b>EDS .....</b>	<b>56</b>
4.2.4	<b>Consideração dos parâmetros termodinâmicos.....</b>	<b>56</b>
5	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
	<b>5.1 Perspectivas futuras .....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>59</b>
	<b>APÊNDICE A – Valores termodinâmicos padrões .....</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE B - Fotos dos dispositivos com PMMA antes e após a reação de CE</b> <b>.....</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE C - Síntese dos resultados de Gibbs, entalpia e entropia .....</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE D - Cálculo da solubilidade.....</b>	<b>74</b>
	<b>APÊNDICE E - Espectro de absorção em solução de <math>Cd(Et_2DTC)_2</math> e <math>Cu(Et_2DTC)_2</math></b> <b>.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a invenção do transistor no final da década de 1940, dá-se início a um rápido desenvolvimento de componentes eletrônicos mais compactos e rápidos [2]. A viabilidade de fabricar sistemas complexos com esses componentes torna-se economicamente vantajoso devido à redução de fios, espaço e energia dissipada. Assim, circuitos integrados são componentes que contém milhões de pequenos dispositivos, tais como transistores, resistores, capacitores, diodos e condutores, que podem fazer parte de um único circuito [2][3]. Todavia, na busca por desenvolver mais de tais componentes, aqui serão estudados os filmes finos amorfos promissores para circuitos integrados e afins [4]. Nesses filmes, a sua fabricação requer muito cuidado, pois são baseados em múltiplas etapas que dependem do tipo de material ativo, revestimento e solução. Esses materiais ativos são divididos em semicondutores orgânicos, inorgânicos e híbridos. Embora o processo via soluções químicas tenha sido intensamente explorado no campo de semicondutores orgânicos, para pequenas moléculas e polímeros [5][6] e materiais híbridos orgânico-inorgânicos [7], os semicondutores inorgânicos ainda apresentam muito interesse devido às suas propriedades elétricas, como alta mobilidade e comutação de estados condutores. Os tipos de materiais semicondutores inorgânicos para a deposição por soluções químicas incluem semicondutores de silício, calcogenetos e óxidos. Os calcogenetos podem ser associados com polímeros tornando-se materiais híbridos orgânico-inorgânicos. O método de deposição para processos via solução química estão entre as técnicas de *Spin-Coating*, impressão (jato de tinta, micro contato etc.), banho químico (CBD - *chemical bath deposition*) e *Drop-Casting* (do inglês, gotejamento) [8].

Neste trabalho buscou-se estudar um calcogeneto para hibridizar com polímero. Os híbridos dos calcogenetos MgS e CdS com polimerização por poli(metacrilato de metila) (PMMA). Este polímero foi escolhido por possuir alta estabilidade, baixo custo, baixa perda óptica no espectro visível, alta dureza a riscos e baixa temperatura de fusão [9]. Entretanto, a presença do grupo metil adjacente (CH<sub>3</sub>) na estrutura do polímero impede que sua estrutura seja cristalina e gire livremente em torno das ligações C-C. Por essas razões o PMMA é considerado um termoplástico amorfo [9][10]. Acrescentando que para materiais semicondutores do tipo calcogênio, a polimerização por PMMA proporciona aos filmes estabilidade térmica,



durabilidade e baixa degeneração nos processos de banho químico aos quais tem baixa solubilidade [11][12].

Em outra parte deste trabalho buscou-se estudar propriedades de calcogenetos como MgS, CdS e ZnS no desenvolvimento novos materiais semicondutores para aplicações tecnológicas, como diodos, fotodetectores, memristores, termistores, varistores, transistores e células solares. Tais aplicações são devido a viabilidade de modificar suas propriedades elétricas, seja por *doping* ou por exposição ao calor, luz e outras excitações externas. Isso permite a aplicação de dispositivos semicondutores baseados em estruturas neurais [1][13]. Por seu baixo custo, comparado ao silício, atraem diferentes grupos de pesquisa no estudo de calcogenetos dos grupos II-VI como MgS, ZnS, CdS, CdTe entre outros [14][15].

Assim, as propriedades que se assemelham às funções das sinapses cerebrais biológicas, interessantes para aplicações em computação inspiradas no funcionamento do cérebro, como interações sinapse-neurotransmissor que se associam aos comportamentos de comutação resistiva dos calcogenetos. Como apresentado por Mirko *et al* [1], a troca catiônica entre íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  altera a condutividade de filmes de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , sendo diretamente proporcional ao tempo em que os dispositivos são mergulhados em soluções de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Desta maneira, os diversos estados de condutividade de um dispositivo dependem do tempo imerso em solução para troca iônica, o que pode ser associado aos diversos níveis de armazenamento de informações, possibilitando gravá-las e apagá-las por meio químico [16].

No presente trabalho fabrica-se dispositivos de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  e  $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$  para trocas iônicas e são caracterizados por propriedades elétricas (curvas I x V), morfológicas (por MEV) e composicional por XPS.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é fabricar dispositivos baseados em filmes calcogênicos e estudar os efeitos das trocas catiônicas e alterações composicionais dos filmes nas propriedades elétricas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir amostras de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$ , representando o subíndice “y” e “z”, a proporção em volume (v:v) de solução de PMMA;
- Promover a troca iônica pela inserção das amostras em solução contendo íons  $Cu^{2+}$ ;
- Compreender os processos de troca catiônica utilizando a técnica de varredura de potencial elétrico;
- Analisar a morfologia do dispositivo utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Analisar os aspectos composicionais por meio de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) e também por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS);
- Determinar a espontaneidade das reações por meio da Energia Livre de Gibbs.

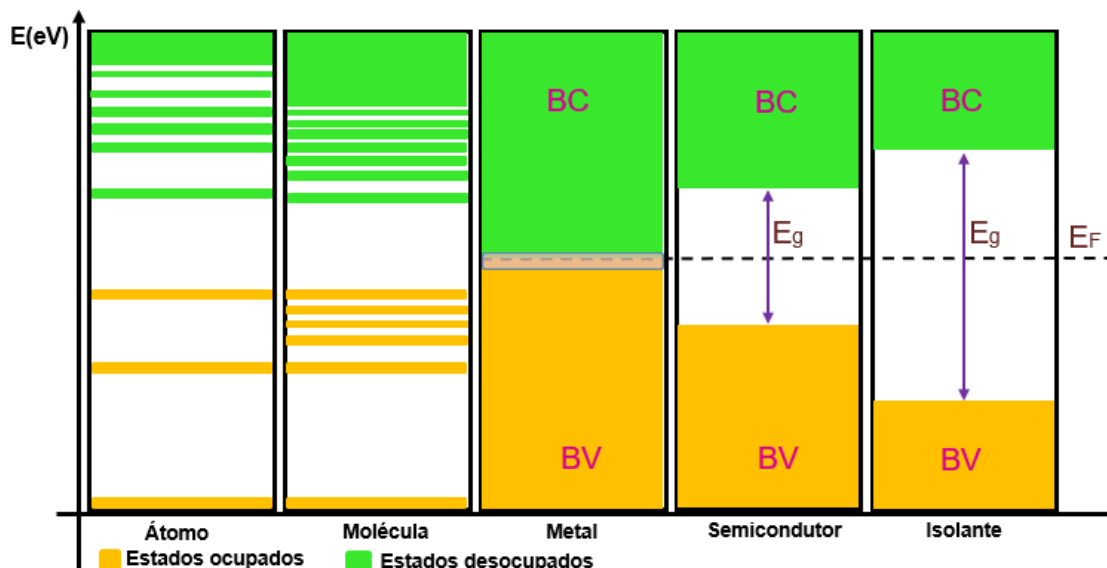
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção apresenta uma revisão das técnicas e teorias que fundamentam as discussões deste trabalho.

### 2.1 Semicondutores

Materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores ou isolantes de acordo com suas propriedades elétricas, disponibilidade de elétrons livres e distribuição de suas bandas de energias [17]. Num átomo, há níveis de distribuição dos elétrons e os mais externos, chamados elétrons de valência, são fracamente ligados ao núcleo. Assim, os elétrons de valência dos átomos no sólido interagem entre átomos vizinhos e formam bandas de energia [17], como apresentado na Figura 1. Nesta figura são representadas as distribuições de níveis e bandas em átomos, moléculas, metais, semicondutores e isolantes. São representados também os estados ocupados e desocupados.

Figura 1 - Esboço representativo dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Mostra também, os níveis ilustrativos da banda de condução (BC), banda de valência (BV), o *gap* de energia ( $E_g$ ) e nível de Fermi ( $E_F$ ). Adaptado [17].

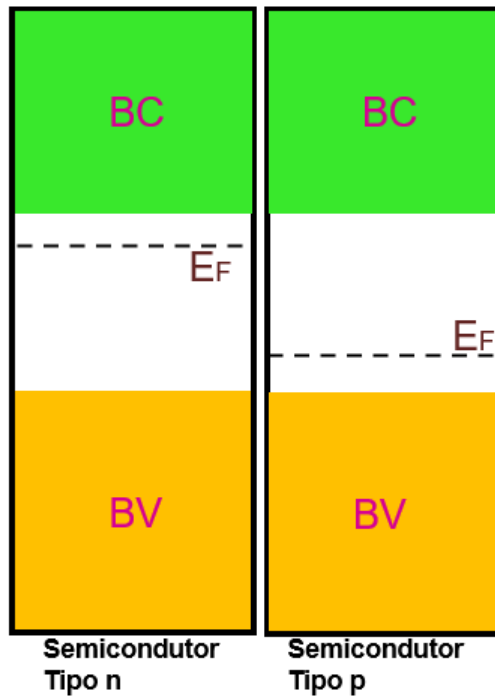


De acordo com a teoria de bandas de energia, proposta pelo físico Bloch, nos sólidos se tem duas bandas de energia: banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Considerando a temperatura a 0K a banda de valência num sólido encontra-se totalmente preenchida e os elétrons estão ligados a rede cristalina e na banda de condução, os elétrons são livres para se movimentar no material. Enquanto que, entre essas bandas, existe um espaço de energia proibida, ou seja, não existem níveis de energia possíveis de serem preenchidos por elétrons. Esse espaço é denominado como *band gap* ( $E_g$ ), e para que um elétron da banda de valência seja transferido para a banda de condução (excitado) uma energia mínima  $E_g$  deve ser fornecida para o elétron. A energia de Fermi ( $E_F$ ) ou nível de Fermi representa a energia do estado mais energético ocupado a temperatura 0K, que nos materiais condutores se localiza dentro da BC e em semicondutores e isolantes, se localiza dentro do *band gap* [17].

Considerando a temperatura a 0K, os materiais isolantes são caracterizados pelo seu  $E_g$  superior a 5eV e sua BC totalmente vazia e a BV completamente preenchida. De maneira similar aos isolantes, os semicondutores têm sua  $E_g$  é inferior a 5eV [18].

Nos processos que envolvem BC e BV quando um elétron é excitado produz dois portadores de carga: o elétron livre na BC e o buraco na BV. O processo de absorção de energia (ótica, térmica ou mecânica) pelo sólido pode ser suficiente para excitar elétrons da BV para BC, ficando na BV buracos (vacâncias), que tem comportamento similar a partículas positivas [17].

Os semicondutores são materiais que podem ser divididos em intrínseco e extrínseco. Semicondutores intrínsecos, são os não dopados, ou que apresentam equilíbrio entre elétrons e buracos. Já os semicondutores extrínsecos, são aqueles que são dopados com outros materiais afim de controlar as característica elétricas e eles são classificados em tipo *n* e *p*. No tipo *n*, são dopados com átomos doadores de elétrons, e a letra *n* significa que elétrons com carga negativa são portadores de carga majoritários no material, e os buracos são minoritários. Semicondutor tipo *p* são dopados com átomos receptores de elétrons que significa que buracos são portadores de carga majoritários no material, e os elétrons são minoritários. Em um semicondutor do tipo *n* o nível de Fermi fica mais próximo da banda de condução do que da banda de valência e no tipo *p* ocorre o oposto, como exemplificado na Figura 2 [17][19].

Figura 2 - Representação do nível de Fermi dos semicondutores tipo  $n$  e  $p$ . Adaptado [17].

Em semicondutores amorfos não há uma periodicidade nos átomos que compõem o sólido, mas sim uma distribuição aleatória. Sendo assim, o uso da função de Bloch não é mais válido devido ao fato de que os estados estão localizados, ou seja, os elétrons estão presos em determinados níveis de energia do sólido que não acoplam com outros estados eletrônicos. Os elétrons se movem de um estado localizado a outro por meio de um processo de tunelamento ou *hopping*, por saltos de um estado eletrônico para outro [20].

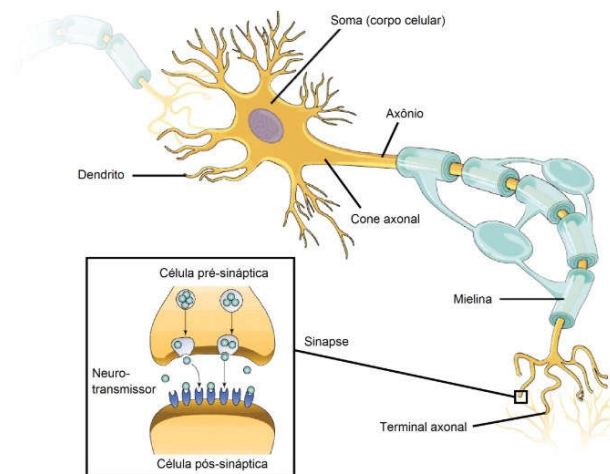
## 2.2 Comutação Resistiva e Memória

Em dispositivos de armazenamento de memória, ciclos de aumento e redução da condutividade elétrica são associados às inserções e remoções de informações [1]. Exemplo de memórias que comutam eletricamente são os com comportamentos apresentados por sinapses neurais. Um dos primeiros modelos que buscou uma forma de representação foi o de Hodgkin-Huxley que teve como base apenas um único neurônio [21]. Nesse modelo, foi estudado como a interação de íons produzem variações no potencial elétrico em um neurônio. Neste trabalho um modelo experimental simplificado de sinapses neurais com comutação de condutividade elétrica através de troca catiônica é apresentado e estudado.

## 2.3 Neurônio e Troca Iônica

Os neurônios são células do sistema nervoso responsáveis por receberem e transmitirem impulsos nervosos, analisando, integrando e produzindo as respostas adequadas. São formados por um corpo celular e seus prolongamentos: dentritos e axônio, representados na Figura 3. No corpo celular acontecem as síntese proteicas fundamentais para manutenção e integração dos sinais no neurônio. Os sinais ao chegarem no axônio são conduzidos por meio de um potencial de ação que irá transmitir um sinal elétrico ao longo do seu canal até a pré-sinapse. Esse sinal elétrico estimulará a liberação de substâncias químicas transmissoras ou neurotransmissores. Essas substâncias iniciam um sinal no neurônio adjacente via dentritos, que são ramificações nas quais funcionam como sítios de entrada de informação (na pós-sináptica) [22].

Figura 3 - Representação esquemática de um neurônio [23].



Quando é iniciado um sinal elétrico no canal do axônio altera-se o seu potencial de repouso gerando um potencial de ação como resposta. E esse potencial se manterá até a pré-sinapse por meio de troca iônica.

Para compreender a troca iônica, nota-se que o potencial elétrico de repouso é definido entre o interior do axônio e o exterior da membrana. E por convenção o potencial fora da célula é definido como maior que zero e o potencial de repouso no interior é  $\sim -75\text{mV}$ , devido a maior concentração de íons de potássio. Se o potencial no interior do axônio for mais positivo com referência ao potencial de repouso, é dito que ocorre a despolarização, e se for mais negativo é dito hiperpolarização da célula. Conforme a alteração do potencial de repouso, os canais iônicos presentes nas bainhas de mielina irão trocar íons com o meio exterior e com o interior do axônio, garantindo a propagação do sinal e reestruturando o potencial de repouso após o sinal [23].

Para compreender o potencial de repouso e o processo de difusão dos íons, determina-se o potencial de equilíbrio para qualquer íon pela equação de Nernst:

$$V_{eq} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ex}}{C_{in}} \quad (2-1)$$

Onde  $V_{eq}$  é o potencial de equilíbrio do íon,  $C_{ex}$  é a concentração externa do íon,  $C_{in}$  é a concentração interna do íon,  $z$  é a valência do íon,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura (em Kelvin) e  $F$  é a constante de Faraday.

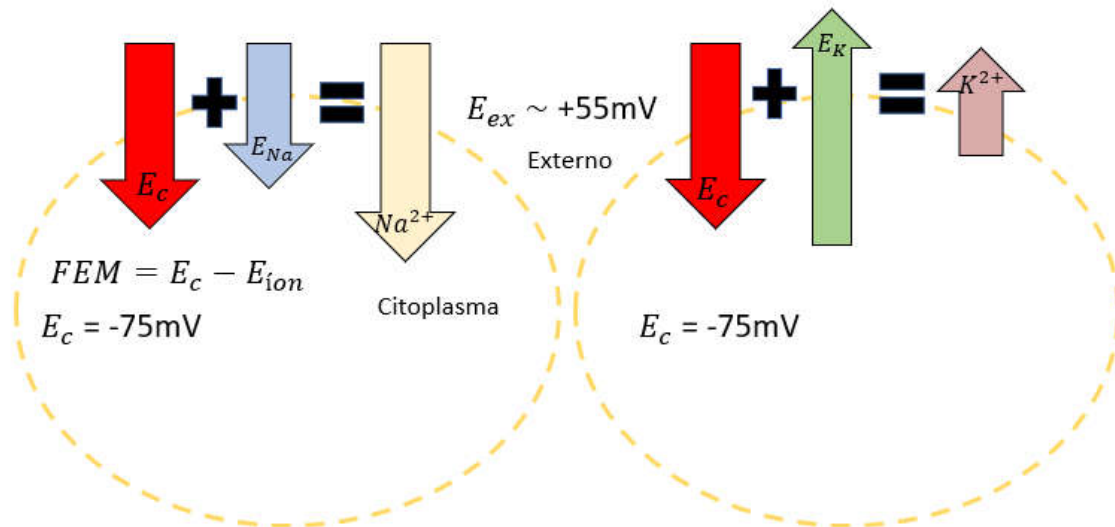
A Tabela 1 lista os potenciais de equilíbrio para cada íon principal junto com suas concentrações em um axônio. A Figura 4, ilustra como os potenciais podem aferir o sentido do fluxo iônico. Como por exemplo, para o íon de sódio (círculo esquerdo) a força eletromotriz (FEM) que age sobre ele é a diferença entre o potencial do citoplasma ( $\sim -75\text{mV}$ ) e o potencial de equilíbrio do íon de sódio, resultando numa FEM de  $-133\text{mV}$ , ou seja, há uma tendência de corrente iônica de sódio para o citoplasma num processo espontâneo. Em contrapartida os íons de potássio tendem a sair para o meio externo com FEM igual a  $5\text{mV}$  (no círculo direito).

Tabela 1 - Distribuição dos principais íons através da membrana neuronal durante o repouso. Concentrações referente ao axônio de lula em  $T=310\text{K}$  ou  $37^\circ\text{C}$ .

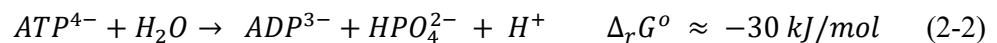
Tipo de íon	Concentração no citoplasma (mM)	Concentração no fluido extracelular (mM)	Potencial de equilíbrio (mV)
$\text{K}^+$	400	20	-80
$\text{Na}^+$	50	440	+58
$\text{Cl}^-$	52	560	-63



Figura 4 - Diferença de potencial entre o meio externo e interno. A esquerda, os íons de sódio tendem a entrar no citoplasma, resultando em uma FEM negativa. A direita, os íons de potássio tendem a sair do citoplasma, resultando em uma FEM positiva.



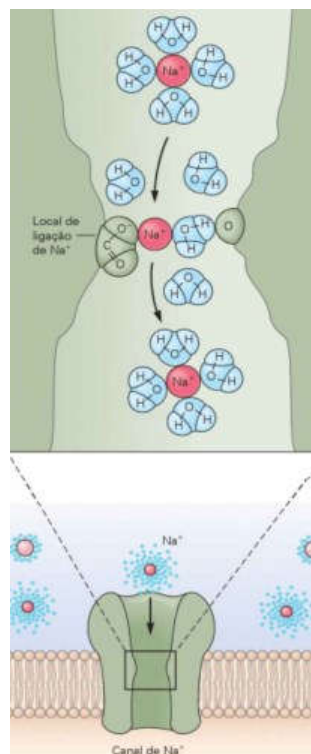
Contudo, com a entrada de íons de sódio no citoplasma o potencial começa a ficar mais positivo e para reestruturar ao potencial de repouso necessita bombear íons de sódio para o meio externo e íons de potássio para o meio interno. Esse mecanismo é conhecido como bomba de sódio-potássio e esse processo não é espontâneo, devido ao fato do movimento de íons entre o meio interno e externo ser contrário ao gradiente de concentração, exigindo uma energia extra. Para adicionar essa energia ao sistema, é realizado a hidrólise do trifosfato de adenosina (ATP) em difosfato de adenosina (ADP) mais fosfato. E essa reação gera uma energia de Gibbs de  $\sim -30\text{kJ/mol}$  [24][25][26]. Como mostra a equação:



Usando as concentrações da Tabela 1 e a equação de Nernst (2-1), multiplicando por  $zF$  (produto da valência do íon com a constante de Faraday), chega-se à energia de Gibbs que, por meio dela, calcula-se que a energia gasta para levar o sódio do meio interno para o meio externo é de  $5,6 \text{ kJ/mol}$ , e para trazer o potássio do meio externo para o meio interno a energia gasta é de  $7,7 \text{ kJ/mol}$ . Portanto a cada dois íons de potássio trazidos para o interior, três íons de sódio devem ser retirados, consumindo a energia provida pela hidrólise da ATP [27][23].

Sabendo disso, outro ponto principal é saber como os canais de mielina conseguem selecionar os íons de potássio dos íons de sódio. Pode-se imaginar que a seleção se dá pelo tamanho do íon, visto que o cátion de potássio tem o raio de  $1,33\text{\AA}$  e o de sódio é de  $0,98\text{\AA}$ . Contudo, o sódio com um raio menor torna-se mais favorável a se aproximar de sítios negativos, por força elétrica, como consequência atrai mais moléculas de água. Assim, nos canais de mielina existem grupos de glutamato ou aspartato que favorecem a passagem de cátions de sódio devido sua ligação química do íon de sódio com o oxigênio. A Figura 5 mostra a interação entre o oxigênio do grupo presente no canal e da hidratação dos íons, fazem com que os cátions de sódio deslizem pelo canal. O mesmo ocorre nos canais de potássio, contudo os grupos que favorecem a passagem do cátion de potássio são os de carbonila ou hidroxila. Para ambos, a passagem ocorre devido a distância metal-íon de oxigênio presentes na água e nos grupos. Essa distância para o cátion de sódio é  $2,75\text{\AA}$  e para o cátions de potássio é de  $2,82\text{\AA}$ . Os íons conseguem passar pelo canal perdendo sua hidratação, mas se reidratam novamente sem perda de energia após a passagem pelo canal [28][29].

Figura 5 - Seletividade dos íons de sódio pela ligação química com o oxigênio nos canais da mielina [23].



Por similaridade, como os canais presentes nas camadas lipídicas do axônio selecionam os cátions por meio de ânions de um grupo, nesse trabalho, são escolhidos dois grupos o de nitrato e de dietilditiocarbamato para realizar a seleção dos cátions no dispositivo. Assim, se aproveita a interação proveniente do oxigênio e do enxofre dos respectivos grupos. Em um meio rico em nitrato, os cátions de cádmio, zinco e magnésio irão solvatar com preferência pelos ânions de oxigênio que são provenientes dos nitratos ( $NO_3^-$ ). E no caso dos cátions de cobre, terão preferência pelos ânions de enxofre encontrados no canal do dispositivo.

### 2.3.1 Fatores que contribuem para a troca iônica

A Tabela 2 representa a eletronegatividade dos átomos, fornecendo um indicativo a respeito da polaridade da ligação dado pela diferença da eletronegatividade entre eles. Se essa diferença resultar em 0, a ligação é covalente apolar. Resultado entre 0 e 2,5 a ligação é covalente polar, e próximo a 3 a ligação é iônica [30]. Como exemplo, CdS tem um caráter mais polar que o composto CuS e em uma solução polar o composto CdS tenderá a ficar mais solúvel do que CuS. O mesmo ocorre para ZnS e MgS.

Tabela 2 - Eletronegatividade dos elementos  $\chi_e$  na escala de Pauling e as respectivas diferenças com relação aos O-metal e S-metal.

Eletronegatividade	S	O	Cd	Zn	Mg	Cu	K	Na
$\chi_e$	2,58	3,44	1,69	1,65	1,31	1,9	0,82	0,93
$\Delta\chi_{\chi_O-\chi_e}$	-	-	1,75	1,79	2,13	1,54	2,62	2,51
$\Delta\chi_{\chi_S-\chi_e}$	-	-	0,89	0,93	1,27	0,68	-	0,76

Na Tabela 3, pode-se observar a solubilidade dos íons em um meio polar. Quanto maior o valor da constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) maior será a solubilidade nesse meio e por consequência, menos estável a ligação será em concordância com os resultados de eletronegatividade. Assim, considerando o solvente polar e a ligação química na amostra também polar, facilitará a solvatação das espécies presentes na amostra. Aqui, usa-se uma solução rica em enxofre para solvatar cátions de cobre dos ânios de enxofre do dispositivo.

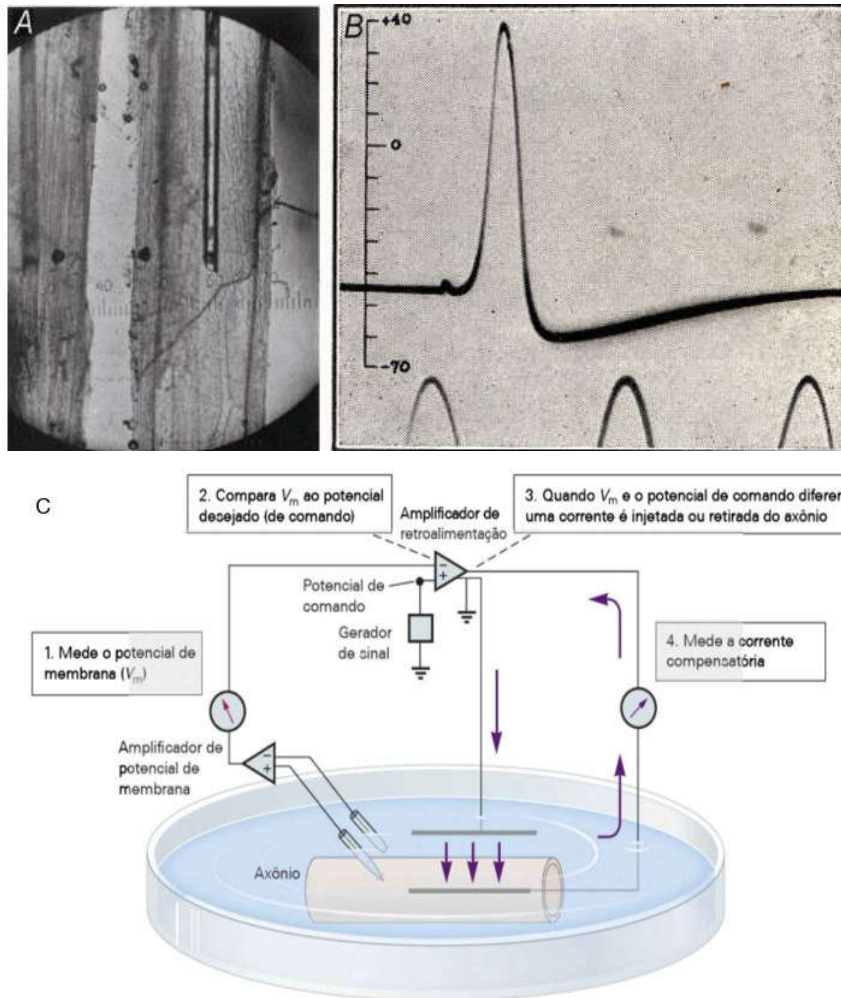
Tabela 3 - Valores das constantes dos produtos de solubilidade  $K_{ps}$  calculado conforme o APÊNDICE D e comparado com os valores experimentais.

Reação	$K_{ps}$ (Calculado)	$K_{ps}$ (Experimental)
$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	$1,36 \times 10^{-28}$	$1 \times 10^{-28}$ [31]
$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	$3,27 \times 10^{-25}$	$1 \times 10^{-23}$ [31]
$MgS \rightleftharpoons Mg^{2+} + S^{2-}$	$5,29 \times 10^{+4}$	--
$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	$1,23 \times 10^{-36}$	$1 \times 10^{-36}$ [31]
$Cd(NO_3)_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2NO_3^-$	$1,18 \times 10^{-1}$	--
$Zn(NO_3)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2NO_3^-$	$1,18 \times 10^{-1}$	--
$Mg(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2NO_3^-$	$3,11 \times 10^{+14}$	--
$Cu(NO_3)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2NO_3^-$	$3,11 \times 10^{-1}$	--

### 2.3.2 Experimento e modelo neural

O entendimento da troca iônica em um axônio foi possível com o descobrimento da técnica de fixação de voltagem por Kenneth Cole em 1949. Posteriormente, em 1950 foi utilizada por Alan Hodgkin e Andrew Huxley (H-H) para estudar os mecanismos iônicos envolvidos no potencial de ação em um neurônio e graças a esse estudo, entende-se os neurônios como foi explicado no início do capítulo. A Figura 6 mostra um dos principais resultados da técnica de fixação de voltagem e um esquema de seu funcionamento. A Figura 7 mostra o modelo de um circuito equivalente proposto pelos H-H [32].

Figura 6 - A) Fotomicrografia de um eletrodo dentro de um axônio de lula gigante (diâmetro  $\sim 500\mu\text{m}$ ), por um sistema de espelhos desenvolvida por Huxley que permite a visualização da parte lateral (esquerda) e a parte frontal do eletrodo, evitando danificar a membrana. B) O primeiro resultado do potencial de ação usando um osciloscópio com frequência de 500Hz por H-H em 1945 [33]. C) Esquema representativo do mecanismo da retroalimentação negativa da fixação de voltagem [27].



No circuito equivalente representado na Figura 7, foi proposto um modelo por Alan Hodgkin e Andrew Huxley para modelar o potencial de ação num axônio.

Para a corrente, que passa através da membrana  $I_c$  é o produto da capacitância da membrana  $C_m$  e a taxa de variação do potencial da membrana  $V_m$  em relação ao tempo.

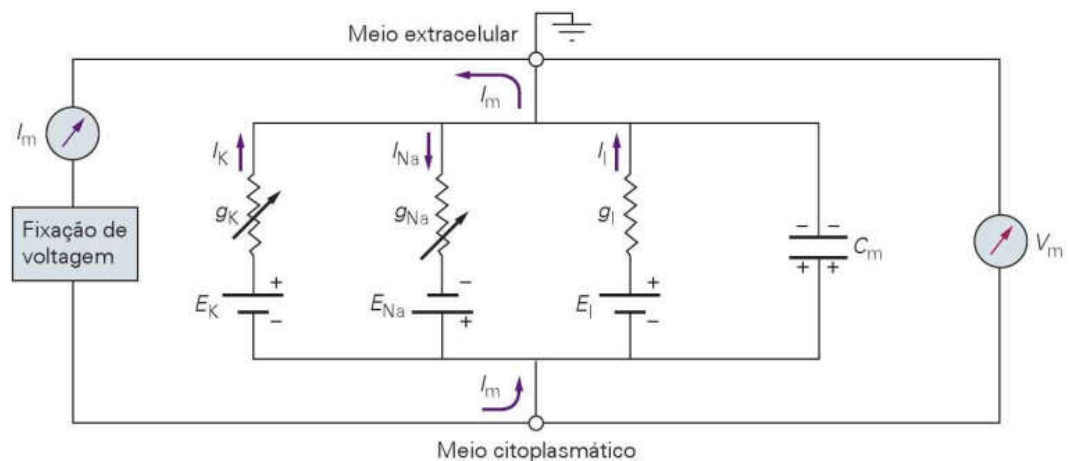
$$I_c = C_m \frac{dV_m}{dt} \quad (2-3)$$

A corrente que passa pelo canal iônico, considerando a lei das malhas, é dada pela equação:

$$I_i = g_i(V_m - V_i) \quad (2-4)$$

Onde o subíndice  $i$  representa o espécie do íon,  $g_i$  é a condutância e  $V_i$  é o potencial de reversão das espécies dos íons.

Figura 7 - Esquema representativo de um circuito equivalente de fixação de voltagem de um neurônio [27].



Combinando a eq.2-3 com a eq.2-4, tem-se que a corrente total será a soma das correntes dos canais iônicos para cada espécie mais a corrente da membrana:

$$I = C_m \frac{dV_m}{dt} + g_k(V_m - V_k) + g_{Na}(V_m - V_{Na}) + g_l(V_m - V_l) \quad (2-5)$$

Onde, os subíndices  $K$ ,  $Na$  e  $L$  são referente ao potássio, sódio e um canal de vazamento.

A partir da equação eq.2-5, no modelo H-H é incluído dentre vários estados em que se encontram os canais iônicos, os parâmetros de ativação e inativação:

$$I = C_m \frac{dV_m}{dt} + g_K n^4 (V_m - V_k) + g_{Na} m^3 h (V_m - V_{Na}) + g_l (V_m - V_l) \quad (2-6)$$

Onde,  $n$  é o parâmetro de ativação do canal de potássio,  $m$  é o parâmetro de ativação do sódio e  $h$  é o parâmetro de inativação do sódio.

Esse modelo é a base para construção de softwares e dispositivos baseados em padrões neurais [33][27]. Em 1963 foram laureados pelo Prêmio Nobel em Fisiologia ou Medicina, John Carew Eccles (27 de Janeiro de 1903 – 2 de Maio de 1997), Andrew Fielding Huxley (22 de Novembro de 1917 – 30 de Maio de 2012) e Alan Lloyd Hodgkin (5 de Fevereiro de 1914 – 20 de Dezembro de 1998) “por suas descobertas relativa aos mecanismos iônicos envolvidos na excitação e inibição nas porções periférica e central do programa de membrana das células” [33].

## 2.4 O uso do PMMA

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) com sua fórmula química  $(C_5O_2H_8)_n$  é um polímero amorfo orgânico que é classificado como um acrilato. É um termoplástico que suporta temperaturas de  $-70^\circ\text{C}$  até cerca de  $100^\circ\text{C}$  e é resistente a arranhões. Este polímero tem uma resistência razoável a produtos químicos, não sendo dissolvido por solução aquosa e pela maioria dos produtos químicos de laboratório. No entanto, apresenta baixa resistência a hidrocarbonetos clorados e aromáticos, ésteres ou cetonas. Por sua natureza amorfa, porosidade e resistência mecânica, pode ser usado como membrana eletrolítica, pois permite transporte de cátions mas inibe transporte de ânions [9].

O PMMA é uma boa matriz para CdS [34] e ZnS [11] pois possibilita uma melhor dispersão desses sulfetos na formação de filmes finos. Também é observado em sulfetos polimerizados com PMMA a formação de precipitados de cobre, na troca catiônica entre cátions de cobre e cátions de zinco [11]. As dimensões de cristalitos obtidos em materiais hibridizados com PMMA não são influenciadas por ele e isso indica que não atua na nucleação e crescimento dos materiais, mas modifica a cinética de agregação no filme [35].

## 2.5 Reações Espontâneas e Energia Livre

Uma reação é favorável quando ela resulta numa redução da entalpia e num acréscimo da entropia do sistema. Portanto, caso essas duas condições sejam confirmadas, a reação será espontânea para qualquer temperatura. Assim, essa reação favorece a formação de produtos no qual está acontecendo a reação. [36]

Quando a reação não é espontânea, favorecerá a formação de produtos nas determinadas condições, ou seja, a reação é do tipo endotérmica, implicando na redução da entropia [36].

### 2.5.1 Energia Livre de Gibbs

As reações espontâneas liberam energia livre, que pode ser relacionada com a entalpia e a entropia da seguinte forma:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2-7)$$

Onde  $G$  é a energia livre de Gibbs, em homenagem ao cientista estadunidense Josiah Gibbs (1839 – 1903),  $H$  é a entalpia,  $T$  é a temperatura da reação em Kelvin, e  $S$  é a entropia do sistema. Essa equação é válida para substâncias em seus estados padrão, indicado pelo sobrescrito  $^{\circ}$ .



Numa reação espontânea o sinal da energia livre de Gibbs deve ser negativo, pois ela libera energia. Como os sinais das variações da entalpia e da entropia podem ser positivos ou negativos, conforme as características da reação, pode-se criar uma tabela de combinação de sinais:

Tabela 4 - Variação da entalpia, entropia e energia Livre de Gibbs

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
<b>negativo</b>	positivo	Sempre negativo
<b>positivo</b>	positivo	Negativo para temperaturas altas e positivo para temperaturas baixas
<b>negativo</b>	negativo	Negativo para temperaturas baixas e positivo para temperaturas altas
<b>positivo</b>	negativo	Sempre positivo

Lembrando que  $-\Delta H$  indica que a reação é exotérmica, e  $+\Delta H$  significa que a reação é endotérmica. Para a entropia,  $+\Delta S$  significa o aumento da desordem no sistema. Já para  $-\Delta S$  significa que o sistema está se tornando mais ordenado. Se  $\Delta H$  é negativo e  $\Delta S$  é positivo, o sinal de  $\Delta G$  sempre será negativo e a reação será espontânea para todas as temperaturas. Quando  $\Delta H$  é positivo e  $\Delta S$  é negativo, o sinal de  $\Delta G$  sempre será positivo e a reação não será espontânea [36].

### 3 METODOLOGIA - TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos a preparação, as técnicas utilizadas, e os procedimentos adotados na realização das caracterizações nas amostras.

#### 3.1 Preparação dos dispositivos

As amostras são depositadas a partir de soluções de sulfetos de cádmio, zinco ou magnésio e crescidas em substrato de ITO, separadas por um canal de vidro. A seguir serão detalhados os procedimentos utilizados para a limpeza, preparações das soluções e protocolo de fabricação dos dispositivos que foram obtidos com diferentes sínteses. Na Síntese 1, foram fabricadas amostras de sulfeto de cádmio e/ou zinco por gotejamento em atmosfera ambiente, secados a vácuo e tratados termicamente em atmosfera ambiente. E na Síntese 2, os sulfetos de cádmio e magnésio foram polimerizados e crescidos por gotejamento e tratados termicamente em atmosfera ambiente.

### 3.1.1 Limpeza dos substratos

O método realizado para limpeza de substratos de vidro e ITO em diferentes solventes:

- Detergente a 20%;
- Água deionizada (DI);
- Acetona 99,5%;
- Álcool isopropílico 99,8%;

Intercaladas com água DI para retirar excesso de solvente anterior, em banheira de ultrassom por 180s e secos com gás de nitrogênio, conforme a referência [37].

### 3.1.2 Preparação das soluções para a parte da Síntese 1

Os materiais utilizados para preparar filmes de  $Zn_xCd_{1-x}S$  e as diferentes soluções para os processos de troca iônica estão listados a seguir:

- Acetato de cádmio di-hidratado ( $Cd(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ );
- Acetato de zinco di-hidratado ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ );
- Metanol;
- Tiourea ( $NH_2CSNH_2$ );

As soluções para os filmes de  $Zn_xCd_{1-x}S$  foram inicialmente preparadas por duas diluições de 0,1M de acetato de cádmio e acetato de zinco em metanol em béqueres separados. Uma mistura de 500 $\mu$ L de ambas as soluções foram obtidas e acrescida com 10mg de tiourea, posteriormente diluída em metanol com volume final de 10mL, sob agitação. Diferentes soluções de  $Zn_xCd_{1-x}S$  foram produzidas, totalizando sempre 500 $\mu$ L de mistura entre os acetatos de cádmio e acetatos de zinco, com uma micropipeta variou-se o volume dessa mistura de  $0 \leq x \leq 1$  com passo de 0,1.

### 3.1.3 Preparação das soluções para parte da Síntese 2

Para compor os filmes de  $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$  com o subíndice  $y$  representando a proporção de solução de PMMA e o subíndice  $z$  a de sulfetos, com  $x = 0$  ou  $1$ .

Solução de acetato de magnésio: dilui-se 214,5mg de acetato de magnésio com peso molar de 214,45g/mol, em 10mL de metanol, obtendo-se a concentração de 0,1M. Da mesma maneira preparou-se uma solução de acetato de cádmio com peso molar de 266,53g/mol.

Da solução de acetatos a 0,1M, retirou-se 500 $\mu$ L que foram misturados com 10mg de tioureia, completando com metanol em um volume final de 10mL. Para formar os sulfetos de magnésio ou cádmio.

Para polimerizar o filme, preparou-se uma solução de 19mg/mL do polímero PMMA dissolvidos em diclorometano com volume final de 10mL, por meio de uma ponta de ultrassom Qsonic, mostrada na Figura 8. Para obter uma melhor homogeneidade da solução final e evitar que o solvente evaporasse, foi agitado por dois minutos com pulso de vinte segundos intercalado com pausa de dez segundos sob resfriamento.

Figura 8 - A ponta de ultrassom é inserida na solução contendo PMMA e solvente diclorometano dentro de um recipiente, envolto por gelo.



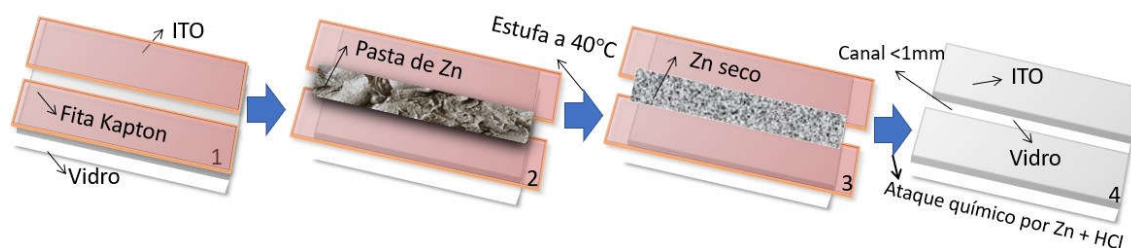
Usou-se proporções adequadas em volume destas soluções para deposição dos filmes. As concentrações utilizadas foram uma parte de solução de PMMA para uma parte de solução de sulfeto, e de duas partes de solução PMMA para três partes de solução de sulfetos, ou seja,  $PMMA_1(MgS)_1$  e  $PMMA_1(CdS)_1$ ,  $PMMA_2(MgS)_3$  e  $PMMA_2(CdS)_3$ .

### 3.1.4 Procedimento de deposição e preparação dos substratos para medidas elétricas

Para a fabricação dos filmes foram utilizadas as soluções descritas anteriormente. Para tal, foram usados substratos de vidro e ITO corroído com canal expondo o vidro.

Filmes de  $Zn_xCd_{1-x}S$  e  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$  foram depositados no substrato de ITO/Vidro para caracterização elétrica. Um processo de ataque químico foi realizado na camada ITO para formar um canal e isolar os dois terminais [38]. Para fazer isso, cobriu-se o canal com uma pasta de zinco metálico feita com água, e após a pasta secar no canal, goteja-se com ácido clorídrico (HCl) nela para a corrosão. Esse procedimento de corrosão do ITO é ilustrado na Figura 9. Adiante, os substratos foram limpos primeiramente, com detergente 20% e esfregados com algodão e após uma limpeza em banho ultrassônico por 180s intercalando com os solventes em béqueres separados: água deionizada, detergente a 20% e álcool isopropílico nessa ordem, sempre secando com fluxo de nitrogênio entre as trocas de solventes.

Figura 9 - Esquema representando o método de ataque químico (*Etching*). 1- Filme de ITO coberto por fita Kapton, deixando exposta área de 1mm. 2- Preenchimento do canal com pasta feita com pó de zinco e água deionizada. 3- Secagem da pasta de zinco na estufa por 1h a 40°C, e posteriormente feito o gotejamento do ácido clorídrico. 4- Após a corrosão o canal divide o filme de ITO em duas partes.

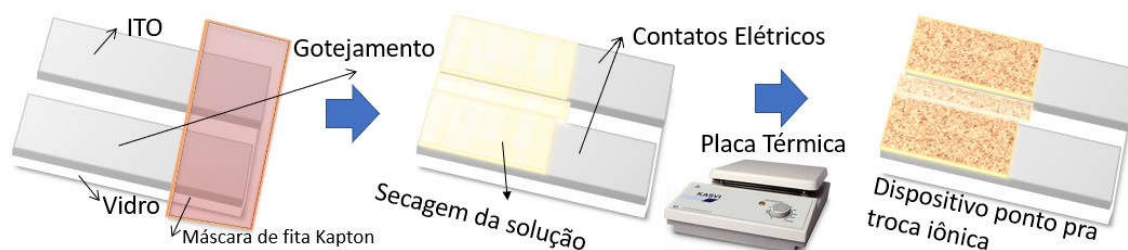


A Figura 10 mostra a preparação dos dispositivos sobre os substratos de ITO previamente corroídos e limpos.

Os filmes de  $Zn_xCd_{1-x}S$  foram obtidos por gotejamento da solução em substratos limpos dentro de uma câmara e após, rapidamente, submetidos à baixo vácuo ( $\sim 0.5$  mBar) por 10 minutos para secagem. Este processo é repetido para obter duas camadas. Após isso, os filmes são recozidos termicamente a  $200^\circ\text{C}$  por 30min sob atmosfera ambiente.

Os filmes poliméricos de  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$  também foram obtidos por gotejamento da solução em substratos limpos já aquecidos sobre uma placa térmica a  $100^\circ\text{C}$ . Este processo é repetido para se obter duas camadas e após isso, as amostras são mantidas a  $100^\circ\text{C}$  por 1h sob atmosfera ambiente .

Figura 10 - A solução foi depositada por *drop-casting*. A secagem da solução no substrato foi determinada a otimizar os resultados elétricos e morfológicos. Após retira-se a fita Kapton e faz-se o tratamento térmico sobre placa térmica.



### 3.1.5 Solução para a troca iônica

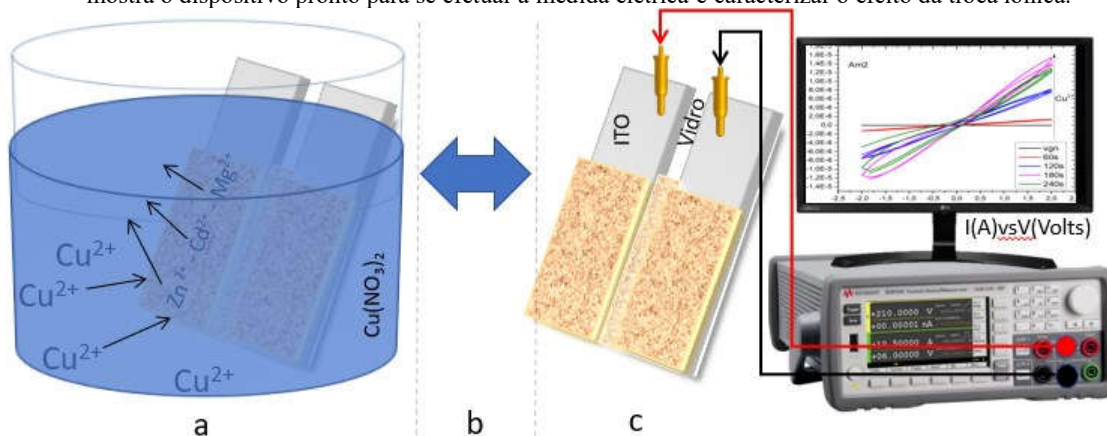
Soluções baseadas em  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e dietilditiocarbamato de cádmio,  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ , foram usadas como soluções para promover a troca catiônica com os filmes  $Zn_xCd_{1-x}S$ , que conseqüentemente, ao serem imersas nessas soluções, alteram sua composição química e suas propriedades eletrônicas.

O  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  foi produzido a partir de 100mM de  $\text{Na}(\text{Et}_2\text{DTC})$  misturando gota-à-gota com 50mM de acetato de cádmio, ambos com o mesmo solvente água deionizada. Após obter a mistura filtra-se no filtro de papel e deixa-se secar na estufa por 24h a  $45^\circ\text{C}$ . O pó branco obtido de  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  foi dissolvido em 1-metil 2-pirrolidona na forma saturada para retirar Cu das amostras. Enquanto que 0,1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  foram dissolvidos em metanol para inserção de Cu nas amostras conforme descrito por Congiu *et al* [1].

### 3.1.6 Técnica experimental para realizar a troca iônica e a caracterização elétrica

De acordo com a Figura 11 o processo de troca iônica e a realização da medida elétrica para aferir a variação na condutividade do dispositivo são apresentados. O dispositivo é mergulhado manualmente em banho químico num determinado tempo cronometrado numa solução de nitrato de cobre a 0,1M em metanol para promover a troca iônica entre os cátions de cobre e os cátions que compõem o filme, que podem ser de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ou de  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$ , conforme explicado anteriormente. Após a imersão química, o dispositivo é mergulhado três vezes num Becker contendo álcool isopropílico e em sequência secado com jato de nitrogênio para então ser caracterizado por varredura de potencial e averiguar a condutividade no canal, como mostra o item “c” da Figura 11.

Figura 11 - Em “a” Mostra o processo de troca catiônica (CE) que ocorre pelo banho químico em solução de nitrato de cobre. Em “b” ocorre a limpeza do filme em álcool isopropílico seguido de secagem com gás nitrogênio para retirar excesso de nitrato de cobre da superfície do filme. Em “c” mostra o dispositivo pronto para se efetuar a medida elétrica e caracterizar o efeito da troca iônica.



A troca catiônica ilustrada na Figura 11a depende da constante do produto de solubilidade ( $K_{sp}$ ) dos sulfetos e, durante as reações, das barreiras de ativação [39]. Contudo, será mostrado também que depende da energia livre de Gibbs.

### 3.2 Varredura de potencial

A varredura de potencial é uma técnica essencial para medir a condutividade entre contatos elétricos numa amostra. Neste trabalho, a varredura de potencial auxilia na compreensão da composição química dos filmes e suas alterações por trocas iônicas através das alterações de condutividade elétrica destes.

Foram usadas, como visto na Figura 11, sondas de contato adquiridas da Mill-Max banhadas a ouro e Unidade de medida/Fonte de precisão da série B2902A da Keysight Technologies.

### 3.3 Perfilometria

Para aferir a espessura dos filmes fabricados neste trabalho, foi utilizado a técnica de perfilometria, que se baseia num mecanismo que controla uma ponta de prova móvel e sensível a pequenas variações de alturas. A ponta move-se com pressão adequada para assegurar que não cause arranhões na superfície do filme fino. Em filmes com alta porosidade, como os presentes neste trabalho, a pressão deve ser controlada evitando a planificação. Regiões com ausência de filme servem como referência para a obtenção de espessura. Ao passar pelo “degrau” na borda do dispositivo, a ponta de prova levanta e a espessura do filme fino pode ser avaliada. Para as medidas, usou-se o equipamento de perfilometria da Dektak XT fabricado pela empresa Bruker.

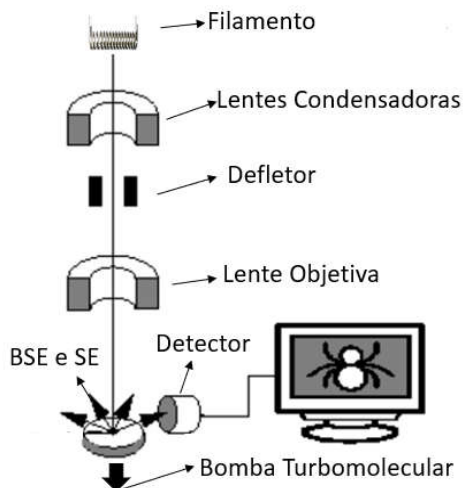
### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um das técnicas para a obtenção de imagens é a microscopia eletrônica de varredura. Esse tipo de microscópio eletrônico gera imagens da superfície da amostra para avaliação de aspectos da sua topografia. Este microscópio é formado por um canhão de elétrons no qual o feixe é direcionado para o alvo (amostra a ser estudada). Para que isso ocorra, o interior do canhão deve estar em alto vácuo para que haja efeito termiônico no filamento e evite interferência de partículas na trajetória do feixe. Geralmente a fonte emissora do feixe de elétrons é formada por um filamento de tungstênio, cujo material é excelente fornecedor de elétrons por ter uma configuração eletrônica do seu subnível mais energético (5d) preenchido por quatro elétrons. Para que se tenha um feixe de elétrons concentrado em uma área menor e

diminua dispersão do feixe no alvo, o feixe passa por lentes eletromagnéticas, sendo a lente objetiva responsável pelo ajuste do foco[40]. A estrutura do microscópio eletrônico pode ser visualizada na Figura 12.

Após passar pelas lentes, o feixe incide no alvo onde irá gerar elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *Backscatter-to-Secondary-Electron*) que serão captados pelo detector de elétrons. Os BSE são gerados devido ao espalhamento elástico do feixe primário, com energia  $E_0$ , com os átomos da amostra. A distribuição de energia é entre  $0 \leq E_{BSE} \leq E_0$ , com pico no intervalo de 0,8 a 0,9  $E_0$  (variando com o número atômico do alvo). O sinal gerado por esses elétrons fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a distribuição atômica média dos elementos presente na área da amostra analisada e sua topografia. Também são detectados elétrons secundários (SE), gerados devido ao espalhamento inelástico por meio do feixe primário. Estes possuem energia menor  $E_{SE}$ , entre  $0 \leq E_{SE} \leq 50eV$ . Por isso, SE fornecem informações próximas à superfície do alvo e que contribuem para uma imagem de alta resolução da superfície [51].

Figura 12 - Esquema ilustrativo simples de um microscópio eletrônico de varredura.



O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6390LV (MEV), apresentado na imagem da Figura 13, com as seguintes características: Filamento de tungstênio; Voltagem de aceleração: 0.5 a 30kV; Magnificação: 25x a 300.000x; Resolução a alta tensão: 3nm e de baixa tensão: 4nm; Análise de raios-X (EDS): sistema de espectroscopia por dispersão de energia.



Figura 13 - Imagem do MEV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC)



Também foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG, do inglês *Field Emission Gun*) JEOL JSM-6701F, mostrado na imagem da Figura 14, com as seguintes características: Cátodo frio: Emissão de campo (FESEM); Ultra alto vácuo; Alta resolução: 1nm (30kV) – 2.2nm (1.2kV); Tensão de aceleração: 0.5 a 30 kV; Magnificação: 25x a 650.000x.

Figura 14 - Imagem do FEG-MEV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC).



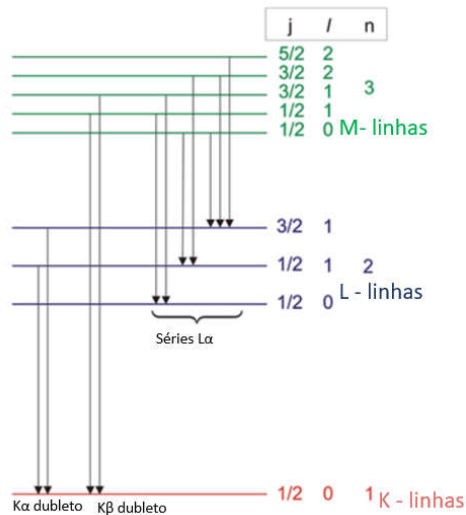
### 3.5 Espectrômetro por Dispersão em Energia (EDS)

Após o feixe eletrônico primário atingir o alvo no microscópio eletrônico, vários fenômenos físicos podem ocorrer devido à interação dos elétrons com a matéria, dentre elas, elétrons secundários e retroespalhados como foi visto na seção anterior. Contudo ainda ocorrem os fenômenos de raios-X.

A emissão de raios-X se dá devido ao espalhamento inelástico sofrido pelos elétrons incidentes nos átomos do alvo, ionizando o material. Essa interação gera dois raios-X: um característico que identifica os átomos presentes na amostra e outro, um componente contínuo, que gera uma contagem de fundo no espectro dos raios-X característicos e pode limitar a identificação dos picos referentes ao raios-X característicos.

No espectro de raio-X característicos, cada átomo responde de forma independente, devido a quantidade de elétrons e a distribuição nos diversos níveis (K,L,M,..) e subníveis (s,p,d e f) de energia. Essa emissão de raios-X ocorre pelo deslocamento do elétron de um nível mais energético para um nível menos energético. Na Figura 15, as nomenclaturas de transições  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ , etc. servem para identificar a transição dos elétrons de níveis com maior energia L para de menor energia K, de M para K, e de M para L, respectivamente.

Figura 15 - Níveis de energia das três primeiras linhas K, L e M, incluindo transições permitidas com emissão de radiação. Adaptado de [41].



### 3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Dentre as técnicas de espectroscopia, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que permite determinar a composição elementar e o estado químico de superfícies. Para isso, explora-se os fótons de raios-X que excitam elétrons dos níveis dos átomos da amostra para o vácuo, essa interação é conhecida como efeito fotoelétrico [42].

Os feixes primários de raios-X podem ser emitidos por duas fontes mais comuns à de Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) ou de Al K $\alpha$  (1486,6 eV), onde K $\alpha$  representa a linha de emissão de raios-X característicos emitidos por um feixe de elétrons incidentes em uma lâmina de magnésio ou alumínio. O feixe de raios-X é direcionado para incidir no alvo em estudo, produzindo uma excitação nos elétrons de estados ocupados para níveis acima do potencial confinamento. Posteriormente esses elétrons difundem-se na amostra e são ejetados com uma energia cinética não nula e, profundidades da ordem de 1 a 5 nanômetros [43].

Assim, considerando os processos anteriormente descritos, a energia cinética  $E_C$  do elétron ejetado é dada pela equação:

$$E_C = h\nu - E_L - E_R - \Phi - eV_c \quad (3.1)$$

Onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_L$  é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi,  $E_R$  é a energia de relaxação,  $\Phi$  é a função-trabalho (representa a energia mínima necessária para remover um elétron do sólido para o nível de vácuo) e  $V_c$  é o potencial de carregamento gerado pela falta de compensação de carga na interface. Para amostras condutoras  $V_c$  é zero [44].

O XPS utilizado é um equipamento da Thermo Scientific, com pressão base de  $10^{-8}$  mBar equipado com Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ) e tamanho do ponto de  $400\mu\text{m}$ . Alternativamente, a superfície foi limpa com gás de  $\text{Ar}^+$  por *sputtering* com energia de 2 KeV por 60s. A escala de energia de ligação foi calibrada usando os picos C1s do carbono adventício.

Medidas foram realizadas no grupo do professor Dr. Luis César Fontana, do Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies da UDESC de Joinville.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados dos dispositivos de CdS,  $Zn_xCd_{1-x}S$  e  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$  sob trocas catiônicas, refletindo na variação da resistência elétrica do canal devido a variações da composição desses dispositivos.

### 4.1 Resultados da Síntese 1 – filmes de $Zn_xCd_{1-x}S$

Nesta seção serão apresentados os resultados, mais especificamente, sobre as mudanças composicionais e elétricas causadas pelas trocas iônicas nas amostras de CdS e  $Zn_xCd_{1-x}S$ .

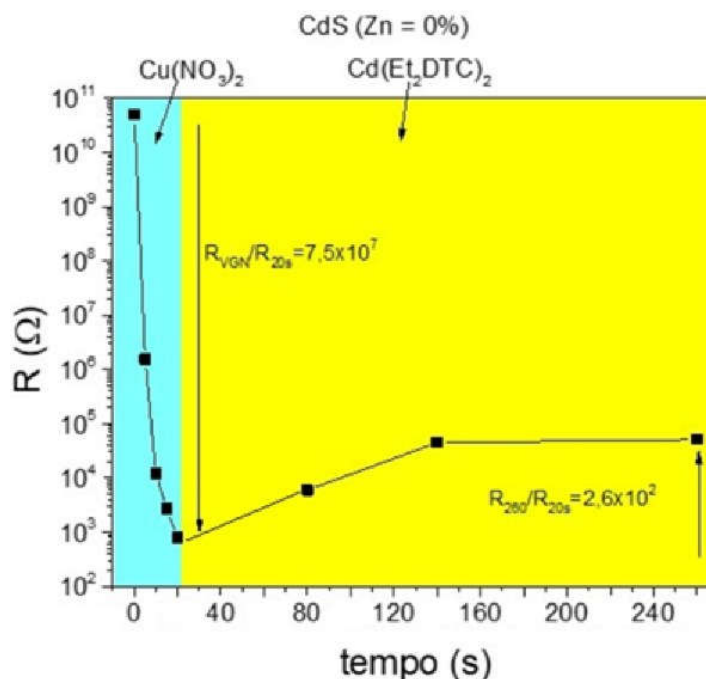
#### 4.1.1 Reação de troca catiônica em amostras de CdS

Em filmes finos de CdS foi possível estudar a reversibilidade catiônica e a variação da resistência conforme o tempo de banho químico em soluções de  $Cu(NO_3)_2$  e de  $Cd(Et_2DTC)_2$ . Com essas propriedades, esse dispositivo é um potencial candidato a simular os efeitos de troca iônica proveniente de um potencial de ação no axônios [1].

A Figura 16 mostra o resultado da comutação elétrica, ou seja, a variação na resistência elétrica das amostras de CdS em resposta à troca catiônica ocorrida nas diferentes soluções de  $Cu(NO_3)_2$  e  $Cd(Et_2DTC)_2$ , em condições ambientes. Na região azul, à esquerda, inicialmente a amostra de CdS é preparada e feita uma varredura de potencial para verificação das propriedades elétricas no estado virgem (VGN – primeiro ponto), ou seja, estado no qual não houve troca iônica em solução de nitrato de cobre. Nos próximos pontos, a cada 5s a amostra é submetida ao processo de troca catiônica imersa em solução de 0,1M de nitrato de cobre como explicado anteriormente. A resistência elétrica inicial, aproximadamente  $5 \times 10^{10} \Omega$ , é reduzida 4 ordens de grandeza nos primeiros 5s de imersão em solução de nitrato de cobre. Após 20s de tratamento, chega-se a uma resistência elétrica de  $8 \times 10^2 \Omega$ , representando uma razão entre as resistências ( $R_{VGN}/R_{20s}$ ) de  $\sim 10^7$ . Essa elevada redução no valor da resistência pode ser explicada pela inserção de cobre na amostra. Na região amarela, ou à direita, é realizado a troca catiônica reversa de Cu por Cd, com a solução de  $Cd(Et_2DTC)_2$ , que promove a reinserção de Cd na amostra e um aumento na resistência de 2 ordens de grandeza. Nota-se que este último

processo leva mais tempo devido a menor solubilidade do íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução de DTC em comparação com o íons de  $\text{Cd}^{2+}$  [1]. No APÊNDICE E um espectro de absorção em solução de 1-metil-2-pirrolidona de  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  antes e após a reação de CE, confirma a troca  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Cd}^{2+}$ .

Figura 16 - O gráfico mostra a redução na resistência elétrica do filme fino de CdS pela inserção de  $\text{Cu}^{2+}$  através da solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , e o aumento da resistência elétrica pela remoção de Cu devido a solução de  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ .



#### 4.1.2 Reação de troca catiônica em filmes $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$

Continuando a investigar a troca catiônica nas amostras de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  foram realizados estudo elétrico, composicional e morfológico. Entretanto, só se estudou a inserção de cobre nas amostras, ou seja, processo de redução da resistência elétrica dos filmes.

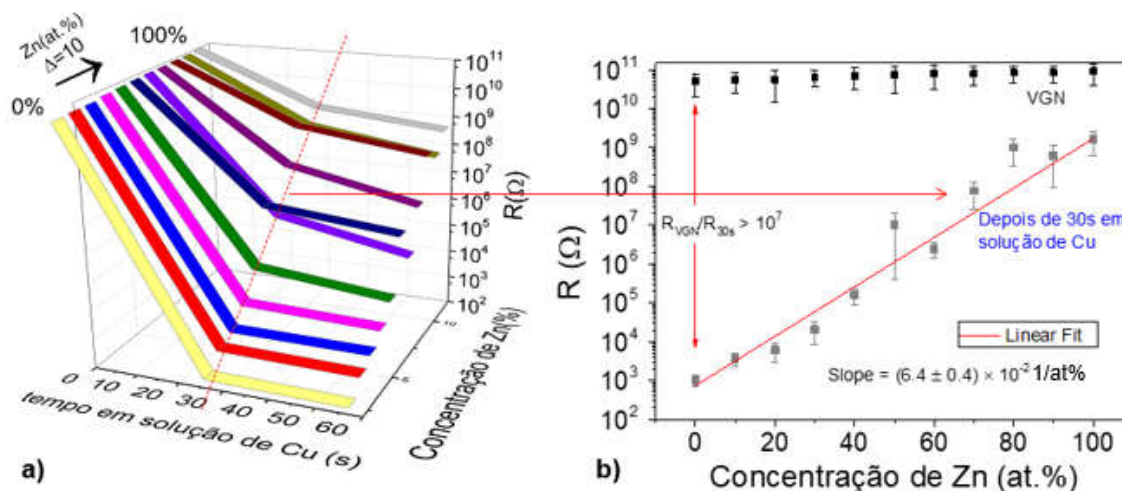
Para estudo elétrico foram fabricados dispositivos variando-se a concentração relativa dos elementos da liga de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  com diferentes tempos de imersão em solução de nitrato de cobre para troca iônica. Os resultados plotados na Figura 17a são de 10 amostras de sulfetos variando de 0% Zn (ou CdS apenas) a 100% Zn (ou ZnS) a partir da solução de deposição do filme. Os tempos de imersão em nitrato de cobre são apresentados em três pontos: zero, que é a amostra sem cobre (VGN), ou seja sem imersão em solução; 30s imerso cronometrando

manualmente e após limpar e medir, mais 30s imerso totalizando 60s. Ainda na Figura 17a, além de mostrar a variação da concentração e o tempo imerso em solução de Cu, mostra a variação na resistência do canal para essas 10 amostras nos três pontos. A Figura 17b, mostra os pontos em 30s imerso em solução de Cu e a resistência em VGN para cada amostra. Nos pontos em 30s fez-se um ajuste para visualizar o aumento da resistência com o aumento a cada 10% de incremento de Zn na fabricação das amostras e obter um coeficiente angular.

Como visto na Figura 16 da seção anterior, a Figura 17a também evidencia um aumento exponencial da condutividade do dispositivo após banho químico em solução de nitrato de cobre. Nota-se que amostras com maior concentração de cádmio obtiveram uma maior condutividade indicando uma troca iônica mais eficiente, havendo maior troca de íons  $Cd^{2+}$  por  $Cu^{2+}$ . As concentrações de  $Cu^{2+}$  substituindo  $Cd^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  na rede original formam o semicondutor CuS, que é do tipo *p* tendo característica de alta condutividade por suas vacâncias de sulfetos e alta mobilidade de íons de cobre [39][45]. Contudo, devido às características amorfas e impurezas na amostra [46] a troca iônica perde eficiência indicando a ocorrência de sítios isolados de cobre, troca parcial de cátions e rachaduras.

Na Figura 17b pode ser visualizado um crescimento exponencial na resistividade com relação a concentração de Zn das amostras de  $Zn_xCd_{1-x}S$  após 30s em solução de  $Cu(NO_3)_2$ , com variação de resistências ( $R_{VGN}/R_{30s}$ ) de até  $\sim 10^7$  observada nas amostras de CdS. Após realizar um ajuste nos pontos de  $R_{30s}$  em função da concentração de Zn, encontra-se um incremento na resistência de  $(6,4 \pm 0,4) \times 10^{-2}$  décadas por percentual de Zn no dispositivo virgem  $Zn_xCd_{1-x}S$ , indicando que a troca iônica em amostras com mais Zn é menos eficiente.

Figura 17 - **a)** A resistência medida no canal do dispositivo em função da concentração de Zn no filme de  $Zn_xCd_{1-x}S$  e a reação de troca catiônica em função do tempo de imersão em solução de nitrato de cobre por 30s e 60s. **b)** A resistência do canal do dispositivo em seu estado VGN (símbolos pretos) e após 30s (símbolos cinzas), juntamente com um fit.



Relacionando alguns aspectos da troca catiônica entre espécies bivalentes de cátions, da literatura, Congiu e colaboradores [1] consideram a constante do produto de solubilidade e explicam a reação de CE nos filmes de  $Zn_xCd_{1-x}S$  por meio da solubilidade dos íons em meio polar. Comparando os  $K_{sp}$  da Tabela 3, nota-se que  $CuS$  possui menor solubilidade que  $CdS$  e  $ZnS$ . Como existe um equilíbrio entre espécies  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $S^{2-}$  em solução quando é adicionado íons de  $Cu^{2+}$ , assim, esses cátions reagem com os íons  $S^{2-}$  disponíveis no sólido, formando  $CuS$ . As eletronegatividades do cobre, zinco e cádmio, de 1,90; 1,65 e 1,69 respectivamente, com relação ao enxofre, de 2,58, resulta nas diferenças 0,68; 0,93 e 0,89 respectivamente. Destas diferenças de eletronegatividade nota-se um caráter polar do composto. Observa-se que  $CdS$  e  $ZnS$  têm um caráter mais polar do que o composto  $CuS$  e como o experimento é realizado em metanol, que é um solvente orgânico polar, os compostos  $CdS$  e  $ZnS$  tenderão a ficar mais solúveis do que o  $CuS$  nesse meio.

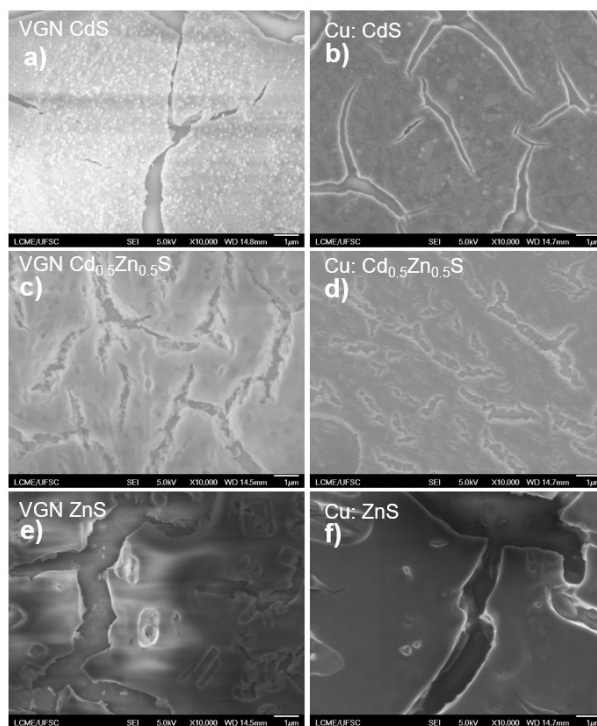
Sendo assim, em solução de  $Cu(NO_3)_2$  os cátions  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $S^{2-}$  são dissociados na superfície da amostra de  $Zn_xCd_{1-x}S$  e cátions de  $Cu^{2+}$  reagem com  $S^{2-}$  formando  $CuS$  na superfície, enquanto que os cátions  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  são removidos e reagem com os nitratos  $NO_3^-$ , de acordo com a Tabela 2. Dessa maneira, a condutividade no canal do dispositivo é aumentada, visto que os cátions de  $Zn$  e  $Cd$  das camadas internas se difundem para fora e os íons de  $Cu^{2+}$  da solução nas camadas superficiais difundem para dentro, formando  $CuS$ . Todavia, além de considerar o papel dos produtos de solubilidade nas reações de CE, outras considerações a respeito dos dispositivos de  $Zn_xCd_{1-x}S$ , como a energia livre de Gibbs, devem ser levadas em

conta para compreender a evidente tendência de ocorrer troca entre cátions Zn e Cd por Cu na amostra e compreender o porquê da maior concentração de Zn diminuir a troca catiônica com Cu.

#### 4.1.3 MEV

Na Figura 18, é possível visualizar que a morfologia da superfície das amostras CdS,  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  e ZnS não são consideravelmente alteradas após 30s em reação de CE na solução de nitrato de cobre. São observados padrões de rachaduras, contudo, é preciso considerar que as regiões analisadas são distintas para medidas antes e depois da troca catiônica. A literatura apresenta que após vários ciclos de reação de CE a sua morfologia é mantida, respeitando a característica fundamental de CE em nanocristais, como o CuS, onde o número de ânions deve ser invariável [16].

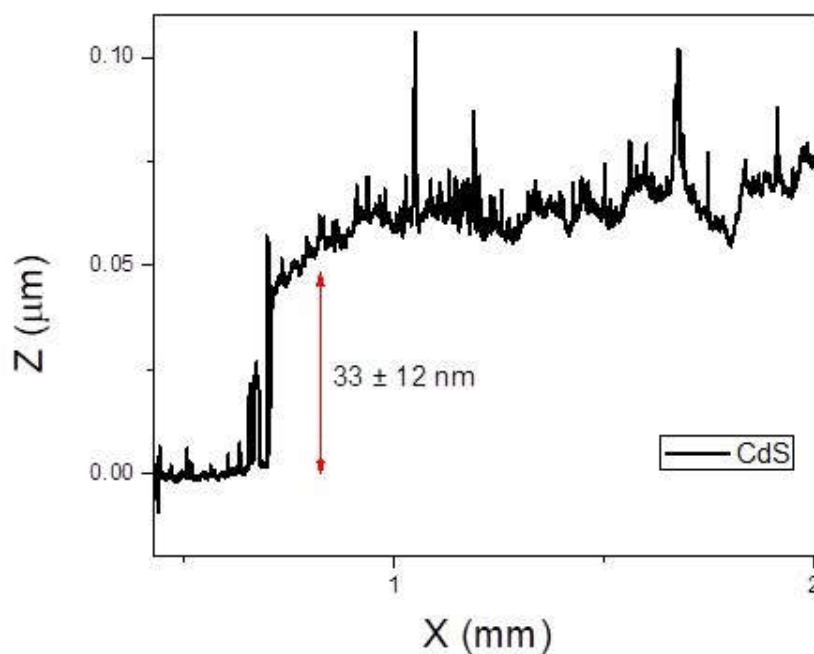
Figura 18 - Imagem de elétrons secundários das amostras a) CdS, c)  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  e) ZnS antes de troca catiônica. Imagem das amostras b) CdS, d)  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  e f) ZnS após imersão de 30s em solução de nitrato de cobre.





Nessas amostras foi estimada uma espessura da amostra obtida por perfilometria em três regiões diferentes. Uma imagem do perfil de um filme de CdS é apresentada junto com a média obtida de  $(33 \pm 12)$  nm na Figura 19.

Figura 19 - Perfil da região da borda entre o filme de CdS e substrato.



#### 4.1.4 XPS e EDS

Foram realizadas medidas de XPS, em ultra alto vácuo, nas amostras de  $Zn_xCd_{1-x}S$  com concentrações de Zn de 0,50 e 100%. A superfície foi limpa com gás  $Ar^+$  e embora este processo remova parte das impurezas como C, N e O, estes elementos ainda são encontrados nas amostras devido ao fato de a deposição dos filmes ocorrer em atmosfera ambiente.

Na Tabela 5 é apresentado a composição elemental das amostras virgens, sem troca catiônica, antes e após limpeza com  $Ar^+$ .

Tabela 5 - Análise composicional elemental obtida por XPS das amostras  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0$ ,  $x = 0,5$  e  $x = 1$ ) antes e após o desbaste com  $Ar^+$ .

Elemento	Amostras					
	CdS	CdS- $Ar^+$ S	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S - Ar^+$	ZnS	ZnS- $Ar^+$
<i>Cd</i>	34,1±2,4	47,7±0,8	14,5±1,8	17,5±0,6	-	-
<i>Zn</i>	-	-	21,4±2,9	29,7±0,3	24,5±1,3	44,5±0,6
<i>S</i>	26,8±1,8	36,0±0,8	30,4±2,0	35,5±0,4	27,4±1,2	35,5±0,2
<i>O</i>	15,9±2,4	9,5±1,4	10,0±1,6	5,9±0,6	14,3±1,3	4,4±0,8

Na Tabela 6 nota-se que os ânions  $S^{2-}$  e  $O^{2-}$  são complementares na composição estequiométrica das amostras CdS,  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  e ZnS. Após a limpeza por  $Ar^+$  nota-se o aumento da razão Cátion/Ânion, aproximando da estequiometria ou equilíbrio entre espécies iônicas de um cátion para cada ânion. Isso acontece devido à eliminação de impurezas da superfície, em sua maior parte de oxigênio. Esta redução aumenta a concentração relativa de cátions na amostra.

Tabela 6 - Proporção de cátions e ânions antes e após o desbaste com argônio.

AMOSTRAS	CÁTION/ÂNIIONS	ANTES $AR^+$	DEPOIS $AR^+$
CdS	Cd/(S+O)	0,8	1,05
$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$	(Cd+Zn)/(S+O)	0,89	1,14
ZnS	Zn/(S+O)	0,59	1,12

A Tabela 5 apresenta as composições das amostras, e a amostra  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  apresenta concentrações de Zn e Cd de 14,5 e 21,4%, respectivamente. A diferença de 6,9% é aumentada para 12,2%, que após a limpeza com desbaste de argônio, mostrando um aumento na contração relativa de zinco na amostra. Isso mostra também que o zinco constitui camadas profundas do filme, o que sugere que o Cd esteja alocado preferencialmente na superfície do filme. Essa distribuição não-uniforme de cátions no filme pode ser um fator que contribui para a maior troca catiônica de  $Cu^{2+}$  em filmes com maior concentração de Cd.

A análise de XPS também foi realizada após o tratamento em solução de Cu e a razão Cu/cátion é mostrada na Tabela 7 e, em resumo, na Figura 20. Observa-se que a relação Cu/Cd é 12,6 e 8,7 para CdS e  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$ , respectivamente. Após o desbaste com de  $Ar^+$  são reduzidas respectivamente para 5,6 e 6,1. Essa redução na razão Cu/Cd após o desbaste de  $Ar^+$  indica um incremento gradual de Cu da superfície para a camada interna das amostras de  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$ . Embora haja redução, ainda existe uma alta concentração de cobre nos filmes e, principalmente, em camadas mais profundas. Esse resultado prova que o filme CdS oferece uma melhor troca de cátions mesmo em locais distantes da superfície responsáveis pela alta variação da resistência elétrica.

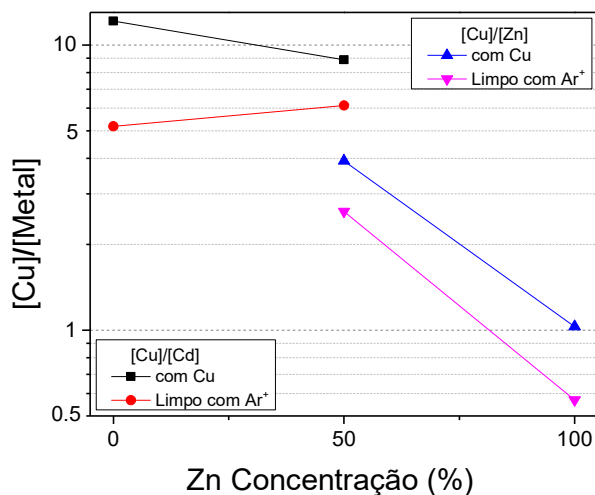
As amostras  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$  e ZnS apresentam uma relação Cu/Zn de 3,6 e 1,0 que, após o desbaste com de  $Ar^+$ , são reduzidos para 2,5 e 0,5 respectivamente. A amostra  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$

mostra que o Cd é o cátion preferencial a ser trocado por Cu, apresentando razões Cu/Cd cerca de 2 a 3 vezes maiores que Cu/Zn. Pode ser verificado também que a amostra ZnS apresenta uma proporção superficial de Cu/Zn igual a 1, que nas camadas internas é reduzida para 0,5, o que sugere que a dopagem de Cu no filme ocorre mais superficialmente. Estrada e colaboradores [23] mostraram perfil de profundidade de amostras de ZnSe por XPS, com difusão gradiente de íons de cobre, com maior concentração em camadas superficiais.

Tabela 7 - Análise da composição elemental obtida por XPS para amostras após 30s em solução de Cu em diferentes concentrações de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0, 0,5$  e  $1$ ) sem e com limpeza superficial por desbaste com  $Ar^+$ .

Elemento	Amostras					
	CdS (Cu)	CdS (Cu) – $Ar^+$	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$ (Cu)	$Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$ (Cu) – $Ar^+$	ZnS (Cu)	ZnS (Cu) – $Ar^+$
<b>Cd</b>	1,8±0,5	6,3±0,5	1,8±0,2	4,9±0,6	-	-
<b>Zn</b>	-	-	4,4±0,4	12,0±0,8	11,9±1,2	30,2±1,3
<b>Cu</b>	22,8±2,1	35,7±0,7	15,8±2,0	29,7±1,6	11,9±0,4	16,2±1,4
<b>S</b>	26,8±1,3	22,2±1,2	30,5±1,8	32,7±0,6	26,6±2,0	30,1±1,1
<b>O</b>	26,4±1,0	32,3±1,3	13,4±1,5	9,1±0,4	14,9±1,3	9,6±1,3

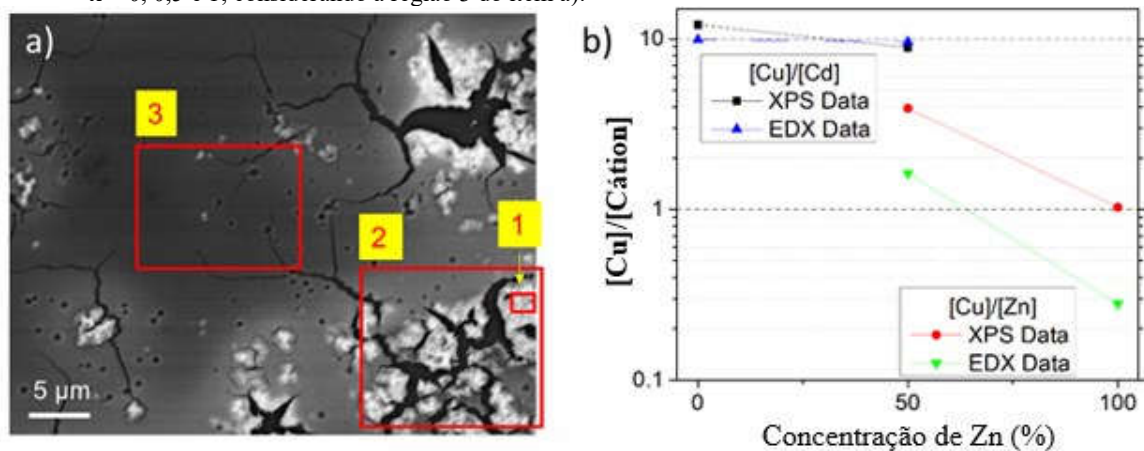
Figura 20 - Análises da composição elemental obtida por XPS para amostras após 30s em solução de Cu em diferentes concentrações de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0, 0,5$  e  $1$ ) sem e com limpeza por desbaste com  $Ar^+$ .



A Figura 21 apresenta análise de resultados de EDS (Figura 21a) para amostra CdS e compara com resultados de EDS e XPS (Figura 21b) nas amostras  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x = 0, 0,5$  e  $1$ ) após troca catiônica em solução de  $Cu(NO_3)_2$  (somente antes do desbaste com  $Ar^+$ ). A análise por EDS de três diferentes regiões na superfície da amostra são apresentados na Figura 21a. com razões de Cu/Cd de 1,0 na região 1; 2,3 na região 2; E 10,6 na região 3. Estes resultados são apresentados de forma comparativa com dados de XPS na figura 21b, onde é possível

verificar a grande coerência entre as razões de  $[Cu]/[Cd]$  na amostra, embora XPS seja uma técnica mais sensível para análises composicionais superficiais e a técnica de EDS seja para camadas profundas, de até  $1\mu m$ . Por meio desses resultados, as razões de  $[Cu]/[Cd]$  obtidas por EDS e XPS, indicam uma boa distribuição de cobre na amostra.

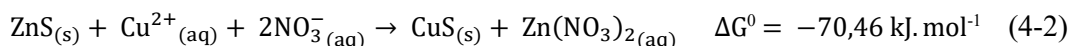
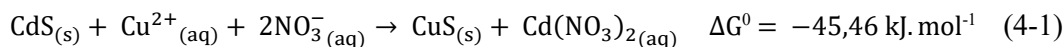
Figura 21 - a) Imagem obtida por MEV de amostra CdS após CE em solução de  $Cu(NO_3)_2$  por 30s. Três regiões analisadas por EDS quanto à composição elemental apresentam razão  $[Cu]/[Cd]$  de: 1: 1,0; 2: 2,3; e 3: 10,6. b) Razão de Cu/Cátion (Cd ou Zn) dos dispositivos de  $Zn_xCd_{1-x}S$ , para  $x = 0, 0,5$  e  $1$ , considerando a região 3 do item a).



#### 4.1.4.1 Consideração de parâmetros termodinâmicos

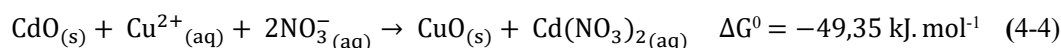
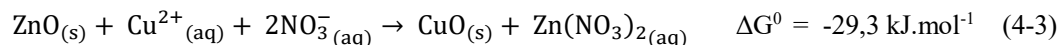
Em resumo, dos resultados de parâmetros de troca catiônica, elétricos e composicionais, entendemos que o Cu é mais estável formando CuS do que  $Cu(NO_3)_2$  devido ao seu  $K_{sp}$ . Amostras de CdS são mais eficientes para troca catiônica, e maiores concentrações de zinco nos filmes reduzem essa eficiência, como observado pelos resultados de medidas elétricas, XPS e EDS. Para aprofundar este conhecimento, aqui será apresentado um estudo da energia livre de Gibbs das reações envolvidas.

Considerando as reações nas eq.4-1 e eq.4-2, com os valores termodinâmicos padrão apresentados no APÊNDICE A, e os valores referentes a temperatura ambiente  $T = 298,15K$ , foram calculados os parâmetros termodinâmicos das reações entre os sulfetos de cádmio ou zinco no estado sólido e em meio a espécies bivalentes de cátions de cobre e espécies monovalentes de ânions de nitrato em solução.



As equações eq.4-1 e eq.4-2 apresentam valores negativos para reação da energia livre de Gibbs, ou seja, ambas as reações serão espontâneas. Entretanto, como observado por dados de XPS que mostram maior concentração de Cd na superfície dos filmes e pelos resultados de caracterizações elétrica, a reação de troca catiônica CdS:CuS na eq.4-1 é superior, o que deve ser favorecido pelo incremento na entropia do sistema  $\Delta S^0 = +28,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , considerando que há uma diminuição da entropia na eq.4-2 ( $\Delta S^0 = -11,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) indicando ser mais ordenada.

Pela técnica de XPS é contabilizado grande quantidade de ânions de oxigênio, portanto considera-se as equações 4-3 e 4-4 para reações entre os óxidos de cádmio ou zinco no estado sólido e em meio a espécies bivalentes de cátions de cobre e espécies monovalentes de ânions de nitrato em solução. A presença de óxido na amostra de ZnS é um fator que pode contribuir para a menor reação de CE na superfície, pois embora a eq. 4-3 apresente uma  $\Delta G^0 = -29,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indicando uma reação espontânea, ela apresenta uma diminuição na entropia  $\Delta S^0 = -13,4 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , o que implica em um estrutura mais organizada de óxido de cobre. Por outro lado, a eq.4-4 também ocorre espontaneamente, e o alto teor de oxigênio na superfície do CdS pode contribuir para o aumento da troca de  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cu}$ , diferentemente do ZnS e do ZnO. Ocorre a formação de óxido de cobre com aumento da entropia  $\Delta S^0 = +14,3 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  que indica uma superfície mais desorganizada, de certa forma facilita as reações de CE e explica o aumento de óxidos na amostra CdS (Tabela 7) após CE.



Reação superficial de CE ocorre em amostras com maior concentração de Zn, que devido à sua reduzida entropia possui a superfície mais ordenada, o que reduz as interações com a solução de cobre. Se o processo de troca catiônica no ZnS e ZnO for favorecido por entalpia, após a troca com  $\text{Cu}^{2+}$ , a rede fica mais organizada pois a entropia é reduzida, e isso tornaria mais difícil a continuação do processo de troca catiônica [1].

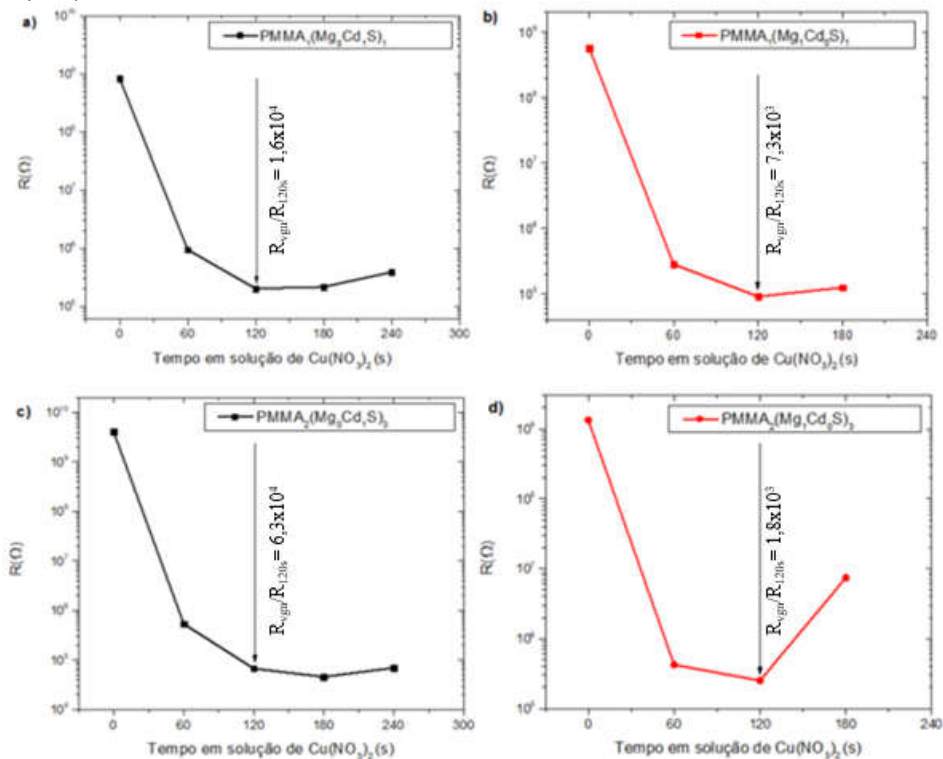
## 4.2 Resultados da Síntese 2 – filmes de $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$

Com o intuito de melhorar a uniformidade e homogeneidade do filme previamente apresentado de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , fez-se um estudo usando o polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) em filmes de  $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$  onde  $x = 0$  ou  $1$ ,  $y = 1$  ou  $2$ , e  $z = 1$  ou  $3$ . Os filmes foram depositados em substratos de ITO e tratados termicamente numa placa térmica a  $100^\circ\text{C}$ . O PMMA é muito utilizado para incorporar calcogenetos e evitar descascamento ou rachaduras na superfície [11][47][48], como foi apresentado na imagem de MEV da Figura 18, e assim melhorar a qualidade do filme.

### 4.2.1 Reação de troca catiônica em filmes $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$

Fez-se a troca iônica de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras de  $\text{PMMA}_y(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})_z$  para posterior estudo das propriedades elétricas, composicionais e morfológicas. Na Figura 22, pode ser visualizado com mais clareza o efeito exponencial quando ocorre a reação de CE nas amostras após 120s em banho químico na solução de Cu, mostrando a razão na resistência  $R_{\text{VGN}}/R_{120\text{s}} \sim 10^4$  da ordem de três ordens de grandeza inferior às amostras sem PMMA, de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  ( $\sim 10^7$ ). Ainda na Figura 22, nota-se que após 120s ocorre um acréscimo na resistividade da amostra devido a uma saturação da troca catiônica acompanhada de um processo de degradação. Observa-se também, que CE ocorre mais lentamente do que nas amostras anteriores ( $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ) e esse efeito deve-se ao PMMA que reduz a reação de CE [49]. A troca catiônica é facilitada pela eletronegatividade do magnésio, que é de 1,31, e apresenta uma diferença com o elemento de enxofre de 1,27, que indica uma maior solvatação em meio polar comparado ao zinco e cádmio já vistos anteriormente; Além de possuir uma solubilidade superior como visto na Tabela 3.

Figura 22 - Os gráficos mostram a redução na resistência elétrica pela inserção de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de a)  $\text{PMMA}_1\text{CdS}_1$ , b)  $\text{PMMA}_1\text{MgS}_1$ , c)  $\text{PMMA}_2\text{CdS}_3$  e d)  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após imersões em solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .



Em resumo, os valores de  $R_{vgn}/R_{120s}$  apresentados na Figura 22 são:

$\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  :  $1,6 \times 10^4$

$\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$  :  $6,3 \times 10^4$

$\text{PMMA}_1(\text{MgS})_1$  :  $7,3 \times 10^3$

$\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  :  $1,8 \times 10^3$

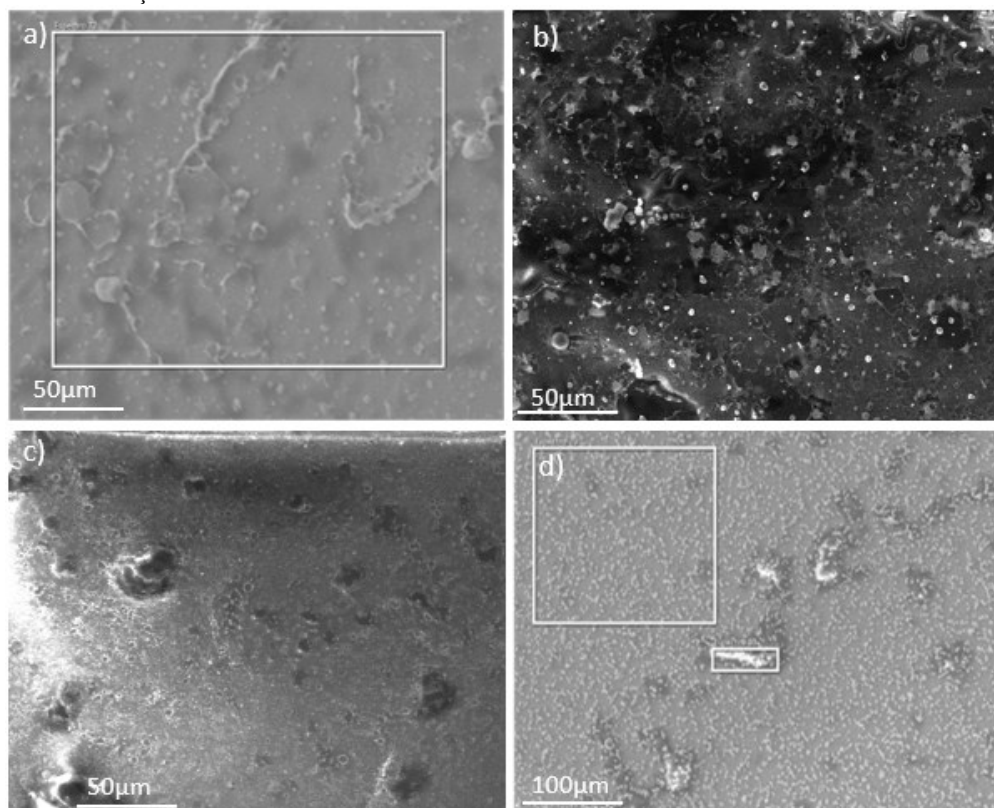
Esses valores mostram, novamente, que amostras com Cd são novamente favorecidas nas trocas catiônicas e apresentam maior variação da condutividade após imersão em solução de nitrato de cobre.

#### 4.2.2 MEV

Na Figura 23, é possível visualizar as alterações superficiais para as regiões das amostras estudadas. Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura verifica-se que a morfologia dos dispositivos  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  e  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  se altera pela precipitação de cobre após a reação de CE, como ocorre com polímeros [35][50], porém sem alterações consideráveis.

Um dos objetivos da polimerização é evitar o craqueamento do filme submetido ao tratamento térmico. Contudo, ao diminuir imperfeições na superfície do filme com o PMMA, além da redução de troca iônica, conforme apresentado anteriormente, também ocorreram uma maior presença de precipitados de cobre na superfície, na forma de grânulos, presentes somente em amostras após realização de troca iônica [11].

Figura 23 - Imagem de elétrons secundários de filmes de **a)**  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  e **c)**  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  sem troca catiônica, e imagem das amostras **b)**  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$  e **d)**  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após troca iônica por 120s em solução de nitrato de cobre.

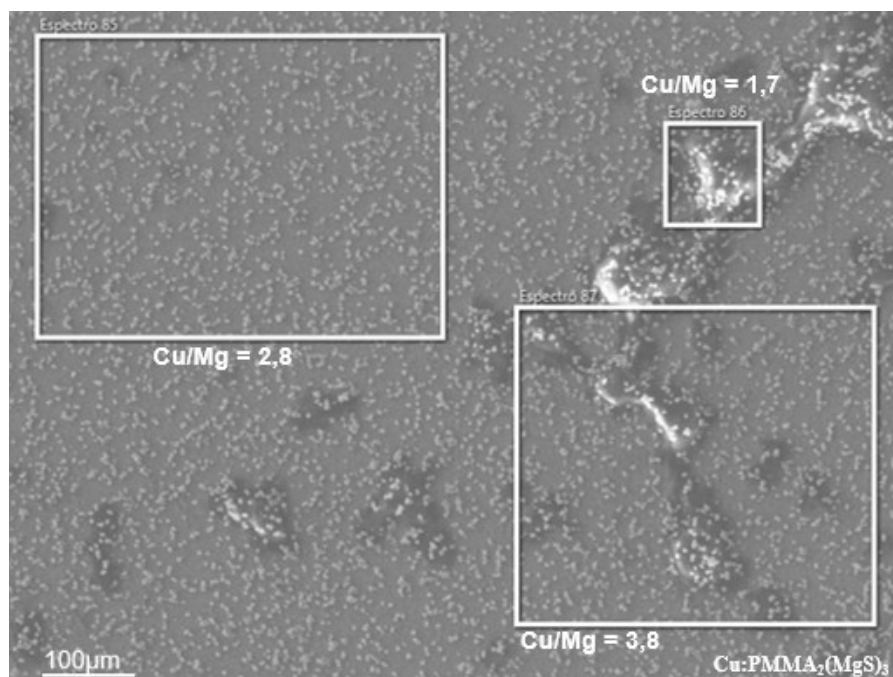




### 4.2.3 EDS

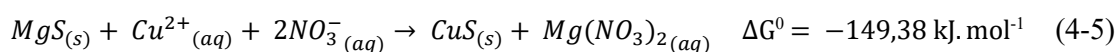
Na Figura 24 são apresentadas regiões analisadas pela técnica de EDS da amostra de  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após troca catiônica por 120s. É possível notar a formação de grânulos e imperfeições superficiais. Análise elementar de algumas regiões da amostra apresentam razão de Cu/Mg de 2,8, 1,7 e 3,8, ou seja, íons de cobre estão presentes tanto na superfície na forma destes grânulos como em camadas mais profundas, no interior do filme, responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica dos filmes inicialmente mais resistivo.

Figura 24 - Imagem obtida por MEV da amostra  $\text{PMMA}_2(\text{MgS})_3$  após CE em solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  por 120s. As três regiões analisadas por EDS apresentam diferentes razões  $[\text{Cu}]/[\text{Mg}]$ .



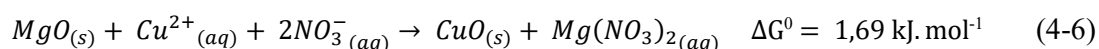
### 4.2.4 Consideração dos parâmetros termodinâmicos

Para análise destes resultados considera-se as eq.4-1 e a eq.4-2, como feito na análise da síntese 1. Aqui será feito uma análise similar, contudo sem o amparo dos resultados de XPS. Para  $\text{MgS}$ , a eq.4-5, calculada com mais detalhes no APÊNDICE C, tem-se um processo espontâneo com  $\Delta G^0 = -149,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e entropia reduzida  $\Delta S^0 = -13,02 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .



Como já observado por dados de XPS e resultados elétricos, a reação de troca catiônica CdS:CuS na eq.4-1 é superior, o que deve ser favorecido pelo incremento na entropia do sistema  $\Delta S^0 = +28,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , em comparação com valores de entropia da eq.4-5  $\Delta S^0 = -13,02 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , que concorda com os resultados das medidas elétricas das amostras polimerizadas.

O óxido presente nas amostras de ZnS é um fator que contribui para a menor reação de CE na superfície, sendo espontâneo  $\Delta G^0 = -29,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  na eq.4-3. Aqui, a presença de óxidos na superfície de amostras de  $\text{PMMA}_y(\text{MgS})_z$  pode também afetar as reações de trocas iônicas. A eq.4-6 que apresenta uma  $\Delta G^0 = 1,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$  mostra que a reação não é espontânea em temperatura ambiente, indicando que não haverá formação de óxidos de cobre.



O uso do PMMA mostrou ter potencial para melhorar a qualidade superficial do filme, apesar de ajustes serem necessários. Uma degradação ocorre nos dispositivos após 120s de reação CE, como pode ser verificado nas imagens dos dispositivos antes e após a reação (APÊNDICE B). Estudos ainda devem ser realizados para melhorar o processo de fabricação dos filmes com PMMA, com intuito de obter filmes com maior qualidade e capazes de fazer mais trocas catiônicas.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos uma investigação sobre as propriedades de filmes finos de  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e  $PMMA_y(Mg_xCd_{1-x}S)_z$  e dos efeitos de trocas catiônicas nestes filmes. As trocas substitucionais de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  por  $Cu^{2+}$  nos filmes estudados, impulsionadas por diferentes constantes termodinâmicas e equilíbrios de solubilidade afetam diretamente a condutividade dos filmes.

A investigação com relação a inserção de  $Cu^{2+}$  nos dispositivos mostrou que houve maiores quedas na resistência elétrica das amostras que continham mais Cd, comparado com as amostras contendo de Zn e Mg. Em amostras polimerizadas de Cd, verificou-se que a polimerização reduziu consideravelmente a troca catiônica e por consequência houve uma limitação na variação da resistência elétrica em até 4 ordens de grandeza.

Com a comutação na resistência elétrica através da troca de  $Cd^{2+}$  por  $Cu^{2+}$  na amostra de CdS, tornando-a mais condutiva, a reinserção de  $Cd^{2+}$  pôde ser parcialmente obtida por meio de solução de  $Cd(Et_2DTC)_2$ , apresentando diminuição da condutividade do filme. Essa comutatividade mostra grande potencial para diversas aplicações, como sistemas neuromórficos, memórias, dispositivos de *lab-on-a-chip*, etc.

Os cálculos de energia livre de Gibbs e Entropia juntamente com Kps e eletronegatividade permitiram o planejamento dos experimentos e apresentaram valores teóricos calculados de acordo os resultados obtidos nos dispositivos.

O PMMA, apesar de reduzir a eficiência da reação CE, melhorou a morfologia das amostras evitando o craqueamento. Contudo, aprimoramentos destas amostras ainda devem ser considerados para melhorar ainda mais a morfologia e troca iônica para obtenção de dispositivos mais confiáveis.

### 5.1 Perspectivas futuras

- a) Fabricar mais dispositivos com polímeros variados para buscar melhorar a durabilidade, uniformidade e capacidade de troca catiônica.
- b) Realizar análises XPS nas amostras com polímero.
- c) Aprimorar a construção de canais, possivelmente por impressão, viabilizando canais com espessura exata no dispositivo.
- d) Desenvolver dispositivos memristores controlados por microfluídica.

## REFERÊNCIAS

- [1] CONGIU, Mirko; BORATTO, Miguel H.; GRAEFF, Carlos F. O.. A Synaptic Electrochemical Memristor Based on the Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>+Cation Exchange in Zn: cds thin films. **Chemistryselect**, [S.L.], v. 3, n. 34, p. 9794-9802, 11 set. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201801152>.
- [2] CHEN, Tupei *et al* (ed.). **Semiconductor Nanocrystals and Metal Nanoparticles: physical properties and device applications**. Nova Iorque: Crc Press, 2017. 526 p. Disponível em: <https://lcn.loc.gov/2016009756>. Acesso em: 29 set. 2020.
- [3] DYAKONOV, Mikhail I. *et al* (ed.). **Spin Physics in Semiconductors**. 2. ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing, 2017. 546 p. Disponível em: <http://www.springer.com/series/682>. Acesso em: 29 set. 2020.
- [4] PARK, Joon Seok; MAENG, Wan-Joo; KIM, Hyun-Suk; PARK, Jin-Seong. Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 520, n. 6, p. 1679-1693, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.018>.
- [5] SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P. J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M.; BECHGAARD, K.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SPIERING, A. J. H.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; HERWIG, P.. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. **Nature**, [S.L.], v. 401, n. 6754, p. 685-688, out. 1999. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/44359>.
- [6] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, "High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 11, pp. 3378–3379, 2004.

- [7] KAGAN, C. R.. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. **Science**, [S.L.], v. 286, n. 5441, p. 945-947, 29 out. 1999. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.286.5441.945>.
- [8] DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MASCARO, D. J.. Organic thin-film transistors: a review of recent advances. **Ibm Journal Of Research And Development**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 11-27, jan. 2001. IBM. <http://dx.doi.org/10.1147/rd.451.0011>.
- [9] ALI, Umar; KARIM, Khairil Juhanni Bt. Abd; BUANG, Nor Aziah. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, [S.L.], v. 55, n. 4, p. 678-705, 24 jun. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [10] PORTER, Crystal E.; BLUM, Frank D.. Thermal Characterization of Adsorbed Polystyrene Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. **Macromolecules**, [S.L.], v. 35, n. 19, p. 7448-7452, set. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma020039j>.
- [11] KUPPAYEE, M.; NACHIYAR, G.K. Vanathi; RAMASAMY, V.. Enhanced photoluminescence properties of ZnS: cu<sup>2+</sup> nanoparticles using pmma and ctab surfactants. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 136-144, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2011.09.006>.
- [12] HASHIM, H.; ADAM, N.I.; ZAKI, N.H.M.; MAHMUD, Z.s.; SAID, C.M.s.; YAHYA, M.Z.A.; ALI, A.M.M.. Natural rubber-grafted with 30% poly(methylmethacrylate) characterization for application in lithium polymer battery. **2010 International Conference On Science And Social Research (Ccsr 2010)**, [S.L.], p. 485-488, dez. 2010. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/cssr.2010.5773825>.
- [13] BURGT, Yoeri van de; LUBBERMAN, Ewout; FULLER, Elliot J.; KEENE, Scott T.; FARIA, Grégorio C.; AGARWAL, Sapan; MARINELLA, Matthew J.; TALIN, A. Alec; SALLEO, Alberto. A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage

- artificial synapse for neuromorphic computing. **Nature Materials**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 414-418, 20 fev. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4856>.
- [14] MADELUNG, Otfried. Semiconductors: data handbook. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH**, Marburg, v. 3, p. 1-703, 2004. Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>.
- [15] FLORES-GARCÍA, E.; HERNÁNDEZ-LANDAVERDE, M. A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, P.; RAMÍREZ-BON, R.. Copper Incorporation into CdS Thin Films by Ionic Exchange in an Aqueous Solution Process at Room Temperature. **Journal Of Spectroscopy**, [S.L.], v. 2018, p. 1-8, 1 ago. 2018. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2018/1095204>.
- [16] SON, D. H.. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals. **Science**, [S.L.], v. 306, n. 5698, p. 1009-1012, 5 nov. 2004. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1103755>. [17]A. E. De Barr, "Introduction to Solid State Physics," *Phys. Bull.*, vol. 8, no. 9, pp. 313–314, Sep. 1957.
- [17] A. E. De Barr, "Introduction to Solid State Physics," *Phys. Bull.*, vol. 8, no. 9, pp. 313–314, Sep. 1957.
- [18] MURPHY, Catherine J.; COFFER, Jeffery L.. Quantum Dots: a primer. **Applied Spectroscopy**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 16-27, jan. 2002. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1366/0003702021954214>.
- [19] CHANG, C.y.; FANG, Y.K.; SZE, S.M.. Specific contact resistance of metal-semiconductor barriers. **Solid-State Electronics**, [S.L.], v. 14, n. 7, p. 541-550, jul. 1971. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(71\)90129-8](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(71)90129-8).
- [20] MOTT, N.F.. Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials. **Journal Of**

- Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 8-10, p. 1-18, jun. 1972. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90112-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(72)90112-3).
- [21] CHUA, Leon; SBITNEV, Valery; KIM, Hyongsuk. HODGKIN–HUXLEY AXON IS MADE OF MEMRISTORS. **International Journal Of Bifurcation And Chaos**, [S.L.], v. 22, n. 03, p. 1230011-48, mar. 2012. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/s021812741230011x>.
- [22] YOUNG, Barbara *et al* (ed.). **WHEATER'S HISTOLOGIA FUCIONAL**. 4. ed. Madrid: Mm Harcourt Publishers Limited, 2001. 421 p. ISBN: 84-8174-499-9. .
- [23] KANDEL, Eric R. *et al* (ed.). **Princípios de Neurociências**. 5. ed. Porto Alegre: Amgh Editora Ltda., 2014. 1531 p.
- [24] COX, T C; HELMAN, S I. Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> transport at basolateral membranes of epithelial cells. I. Stoichiometry of the Na,K-ATPase. **The Journal Of General Physiology**, [S.L.], v. 87, n. 3, p. 467-483, 1 mar. 1986. Rockefeller University Press. <http://dx.doi.org/10.1085/jgp.87.3.467>.
- [25] JORGENSEN, Peter L; A PEDERSEN, Per. Structure–function relationships of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ATP, or Mg<sup>2+</sup> binding and energy transduction in Na,K-ATPase. **Biochimica Et Biophysica Acta (Bba) - Bioenergetics**, [S.L.], v. 1505, n. 1, p. 57-74, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0005-2728\(00\)00277-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0005-2728(00)00277-2).
- [26] RAZAVI, Asghar M.; DELEMOTTE, Lucie; BERLIN, Joshua R.; CARNEVALE, Vincenzo; VOELZ, Vincent A.. Free energy calculations suggest a mechanism for Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-ATPase ion selectivity. **Biorxiv**, [S.L.], p. 1-17, 7 fev. 2017. Cold Spring Harbor Laboratory. <http://dx.doi.org/10.1101/106724>.
- [27] KANDEL, Eric R. *et al* (ed.). **Princípios de Neurociências**. 5. ed. Porto Alegre: Amgh Editora Ltda., 2014. 1531 p.
- [28] DUDEV, Todor; LIM, Carmay. Determinants of K<sup>+</sup>vs Na<sup>+</sup>Selectivity in Potassium

- Channels. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 131, n. 23, p. 8092-8101, 17 jun. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja900168k..>
- [29] DUDEV, Todor; LIM, Carmay. Factors Governing the Na<sup>+</sup>vs K<sup>+</sup>Selectivity in Sodium Ion Channels. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 132, n. 7, p. 2321-2332, 24 fev. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja909280g>.
- [30] CHANG, Raymond. **Physical Chemistry for the Biosciences**. Mill Valley: University Science Books, 2005. 697 p. ISBN 1-891389-33-5.
- [31] CONGIU, Mirko; BORATTO, Miguel H.; GRAEFF, Carlos F. O.. A Synaptic Electrochemical Memristor Based on the Cu<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>Cation Exchange in Zn: cds thin films. **Chemistryselect**, [S.L.], v. 3, n. 34, p. 9794-9802, 11 set. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201801152>.
- [32] SHUKLA, Pavan. Thermodynamics of corrosion and potentiometric methods for measuring localized corrosion. **Techniques For Corrosion Monitoring**, [S.L.], p. 156-186, 2008. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845694050.1.156>.
- [33] SCHWIENING, Christof J.. A brief historical perspective: hodgkin and huxley. **The Journal Of Physiology**, [S.L.], v. 590, n. 11, p. 2571-2575, 31 maio 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1113/jphysiol.2012.230458>.
- [34] MATHUR, Vishal; DIXIT, Manasvi; RATHORE, K.s.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K.B.. Morphological and mechanical characterization of a PMMA/CdS nanocomposite. **Frontiers Of Chemical Science And Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 258-263, 2 nov. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11705-010-1014-7>.



- [35] BOWEN, Paul; PUJOL, Ollivier; JONGEN, Nathalie; LEMAÎTRE, Jacques; FINK, Alke; STADLEMAN, Pierre; HOFMANN, Heinrich. Control of morphology and nanostructure of copper and cobalt oxalates: effect of complexing ions, polymeric additives and molecular weight. **Nanoscale**, [S.L.], v. 2, n. 11, p. 2470-2477, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0nr00420k>.
- [36] DEVOE, Howard *et al.* **THERMODYNAMICS AND CHEMISTRY**. 2. ed. Maryland: Howard Devoe, 2010. 525 p. Disponível em: <http://www2.chem.umd.edu/thermobook/>. Acesso em: 29 set. 2020.
- [37] DAOUD, Walid A. *et al.* (ed.). **Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach**. West Sussex: Wiley, 2013. 358 p. ISBN: 978-1-118-65236-7.
- [38] RUSAKOVA, Irina L.; KRIVDIN, Leonid B.. Relativistic effects in the NMR spectra of compounds containing heavy chalcogens. **Mendeleev Communications**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 1-13, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.001>.
- [39] ZHANG, Qiubo; YIN, Kuibo; DONG, Hui; ZHOU, Yilong; TAN, Xiaodong; YU, Kaihao; HU, Xiaohui; XU, Tao; ZHU, Chao; XIA, Weiwei. Electrically driven cation exchange for in situ fabrication of individual nanostructures. **Nature Communications**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1-7, abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms14889>.
- [40] GRAEF, Marc de *et al.* **Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. 718 p.
- [41] THOMAS, Jürgen; GEMMING, Thomas. **Analytical Transmission Electron Microscopy: an introduction for operators**. London: Springer Dordrecht Heidelberg, 2014. 357 p.
- [42] SEAH, M. P.. The quantitative analysis of surfaces by XPS: a review. **Surface And Interface Analysis**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 222-239, dez. 1980. Wiley.

<http://dx.doi.org/10.1002/sia.740020607>.

- [43] OSWALD, Steffen. X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. **Encyclopedia Of Analytical Chemistry**, [S.L.], p. 1-7, 15 mar. 2013. John Wiley & Sons, Ltd. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470027318.a2517.pub2>.
- [44] POWELL, C.J.. Elemental binding energies for X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 89, n. 2, p. 141-149, jun. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00027-5](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(95)00027-5).
- [45] ORTÍZ-RAMOS, Daniela E.; GONZÁLEZ, Luis A.; RAMIREZ-BON, Rafael. P-Type transparent Cu doped ZnS thin films by the chemical bath deposition method. **Materials Letters**, [S.L.], v. 124, p. 267-270, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.082>.
- [46] CHEN, Yubo; QIAN, Baoming; LI, Sidian; JIAO, Yong; TADE, Moses O.; SHAO, Zongping. The influence of impurity ions on the permeation and oxygen reduction properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 449, p. 86-96, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.021>.
- [47] SABITHA, C.; JOE, I. Hubert. Synthesis and Characterization of PMMA Adherent ZnS thin Films by Spin Coating Method. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 1046-1050, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2015.06.035>.
- [48] AJIBADE, Peter A.; MBESE, Johannes Z.. Synthesis and Characterization of Metal Sulfides Nanoparticles/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites. **International Journal Of Polymer Science**, [S.L.], v. 2014, p. 1-8, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/752394>.

- [49] LIN, Ray-Yi; CHEN, Bang-Shuo; CHEN, Guan-Liang; WU, Jeng-Yue; CHIU, Hsin-Cheng; SUEN, Shing-Yi. Preparation of porous PMMA/Na<sup>+</sup>-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 326, n. 1, p. 117-129, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.038>.
- [50] JONGEN, Nathalie; BOWEN, Paul; LEMAÎTRE, Jacques; VALMALETTE, Jean-Christophe; HOFMANN, Heinrich. Precipitation of Self-Organized Copper Oxalate Polycrystalline Particles in the Presence of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): control of morphology. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 226, n. 2, p. 189-198, jun. 2000. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.6747>.
- [51] CAMPOS, Cristiani Silveira. Metodologia para a medida de espessura de filmes finos: construção de curvas de calibração para a razão-K, determinada com a técnica microsonda eletrônica e simulações monte carlo, contra espessuras medidas com RBS. 1999. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

## APÊNDICE A – Valores termodinâmicos padrões

Tabela 8 - Energia livre de formação no estado padrão ( $\Delta G_f^0$ ) de reagentes e produtos para o cálculo da energia livre de Gibbs de reação ( $\Delta G^0$ ) em T = 298.15 K e 1 atm.

	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta S_f^0$ (J/mol.K)
$Cd^{2+}_{(aq)}$	-77.6	-75.9	-73.2
$CdS_{(s)}$	-156.48	-61.9	+64.8
$Cd(NO_3)_2_{(aq)}$	-300.3	-90.6	+219.7
$CdO$	-28.45	-258.15	+54.81
$Cd(OH)_2_{(s)}$	-473.6	-560.7	+96.0
$Zn^{2+}_{(aq)}$	-147.1	-153.9	-112.1
$ZnS_{(s)}$	-201	-206	+65.3
$Zn(NO_3)_2_{(aq)}$	-369.8	-568.6	+180.8
$Zn(OH)_2_{(s)}$	-553.2	-641.9	+81.2
$ZnO_{(s)}$	-318.3	-348.3	+43.6
$Cu(OH)_2_{(s)}$	-372.8	-450	+108.3
$CuO_{(s)}$	-129.7	-157.3	+42.6
$CuS_{(s)}$	-53.56	-53.14	+66.5
$Cu^{2+}_{(aq)}$	+65.5	+64.8	-99.6
$Cu(NO_3)_2_{(aq)}$	-154.26	-160	185
$NO_3^-_{(aq)}$	-108.7	-205	+146.4
$S^{2-}_{(aq)}$	+85.77	+33.1	-14.6
$Mg^{2+}_{(aq)}$	-454.80	-466.85	-138.07
$MgS_{(s)}$	-341.81	-346.02	50.33
$Mg(NO_3)_2_{(s)}$	-589.53	-790.65	164.01
$MgO_{(s)}$	-569.02	-601.66	26.94
$Mg(OH)_2_{(s)}$	-833.87	-924.66	63.18

Fonte: Adaptado de referências [1,2].

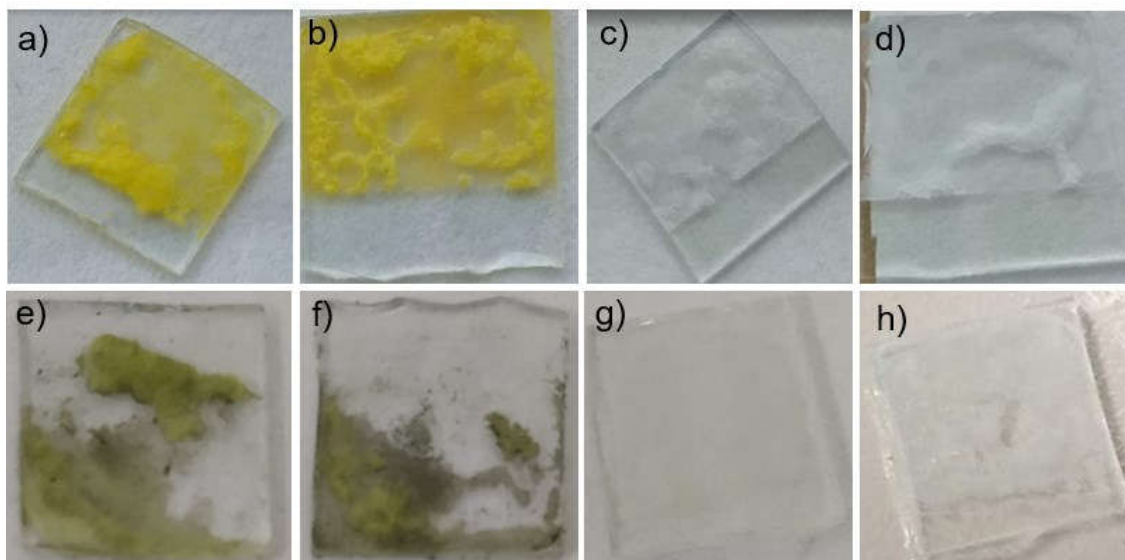
[1] <http://chemistry-reference.com/standard%20thermodynamic%20values.pdf>

[2] [http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/inorganic\\_thermo.htm](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/inorganic_thermo.htm)

## APÊNDICE B - Fotos dos dispositivos com PMMA antes e após a reação de CE

Na Figura 25 são mostradas fotos dos dispositivos com PMMA, antes da reação de CE(a,b,c,d) e após ciclos de 60s em 60s em solução de 0,1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  intercalados com três mergulhos em álcool isopropílico em um béquer e secos com jato de gás de nitrogênio (e,f,g e h). A degradação inviabiliza a continuidade do processo de aumento da condutividade elétrica nos canais do dispositivo pelo desgaste.

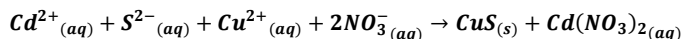
Figura 25 - Imagem dos dispositivos de troca iônica onde a)  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$ , b)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$ , c)  $\text{PMMA}_1(\text{MgS})_1$  e d)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$  ambos em estado VGN. E e)  $\text{PMMA}_1(\text{CdS})_1$ , f)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$ , g)  $\text{PMMA}_1(\text{MgS})_1$  e h)  $\text{PMMA}_2(\text{CdS})_3$  após ciclos de banho químico em nitrato de cobre e limpeza com álcool isopropílico e secagem



As proporções de PMMA e sulfetos foram escolhidas considerando sua estabilidade nas reações de CE e sua resposta elétrica. Ainda que tenham ocorrido desgastes nas reações de trocas iônicas e no processo de limpeza, foram evitados craqueamentos como ocorriam em amostras sem PMMA.

## APÊNDICE C - Síntese dos resultados de Gibbs, entalpia e entropia

### CdS:CuS



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-300.3)] - [(\Delta G_f^0(\text{Cd}^{2+}_{(aq)})=-77.6) + (\Delta G_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+85.77) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-53.56) + (-300.3)] - [(-77.6) + (+85.77) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-353.86) - (-143.7)]$$

$$\Delta G^0 = -210.2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-490.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{Cd}^{2+}_{(aq)})=-75.9) + (\Delta H_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+33.1) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-53.14) + (-490.6)] - [(-75.9) + (+33.1) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-543.74) - (-388)]$$

$$\Delta H^0 = -155.74 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

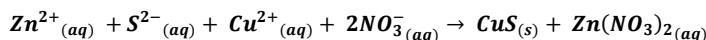
$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+219.7)] - [(\Delta S_f^0(\text{Cd}^{2+}_{(aq)})=-73.2) + (\Delta S_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=-14.6) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+66.5) + (+219.7)] - [(-73.2) + (+14.6) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+286.2) - (+134.6)]$$

$$\Delta S^0 = +151.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$

### ZnS:CuS



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-369.8)] - [(\Delta G_f^0(\text{Zn}^{2+}_{(aq)})=-147.1) + (\Delta G_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+85.77) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-53.56) + (-369.8)] - [(-147.1) + (+85.77) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-423.36) - (-213.23)]$$

$$\Delta G^0 = -210.13 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-568.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{Zn}^{2+}_{(aq)})=-153.9) + (\Delta H_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+33.1) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-53.14) + (-568.6)] - [(-153.9) + (+33.1) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-621.74) - (-466)]$$

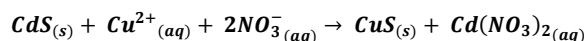
$$\Delta H^0 = -155.74 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+180.8)] - [(\Delta S_f^0(\text{Zn}^{2+}_{(aq)})=-112.1) + (\Delta S_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=-14.6) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+66.5) + (+180.8)] - [(-112.1) + (+14.6) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+247.3) - (+95.7)]$$

$$\Delta S^0 = +151.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-300.3)] - [(\Delta G_f^0(\text{CdS}_{(s)})=-156.48) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-53.56) + (-300.3)] - [(-156.48) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-353.86) - (-308.4)]$$

$$\Delta G^0 = -45.46 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-490.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{CdS}_{(s)})=-161.9) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-53.14) + (-490.6)] - [(-161.9) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-543.74) - (-507.1)]$$

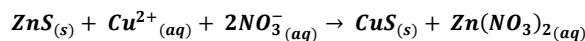
$$\Delta H^0 = -36.64 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+219.7)] - [(\Delta S_f^0(\text{CdS}_{(s)})=+64.8) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+66.5) + (+219.7)] - [(+64.8) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+286.2) - (+258)]$$

$$\Delta S^0 = +28.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-369.8)] - [(\Delta G_f^0(\text{ZnS}_{(s)})=-201) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-53.56) + (-369.8)] - [(-201) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-423.36) - (-352.9)]$$

$$\Delta G^0 = -70.46 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-568.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{ZnS}_{(s)})=-206) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-53.14) + (-568.6)] - [(-206) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-621.74) - (-551.2)]$$

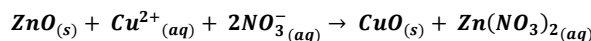
$$\Delta H^0 = -70.54 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+180.8)] - [(\Delta S_f^0(\text{ZnS}_{(s)})=+65.3) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+66.5) + (+180.8)] - [(+65.3) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+247.3) - (+258.5)]$$

$$\Delta S^0 = -11.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (reduz a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuO}_{(s)})=-129.7) + [(\Delta G_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-369.8)] - [(\Delta G_f^0(\text{ZnO}_{(s)})=-318.3) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-129.7) + (-369.8)] - [(-318.3) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-499.5) - (-470.2)]$$

$$\Delta G^0 = -29.3 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuO}_{(s)})=-157.3) + [(\Delta H_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-568.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{ZnO}_{(s)})=-348.3) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-157.3) + (-568.6)] - [(-348.3) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-725.9) - (-693.5)]$$

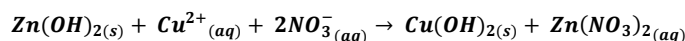
$$\Delta H^0 = -32.4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuO}_{(s)})=42.6) + [(\Delta S_f^0(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+180.8)] - [(\Delta S_f^0(\text{ZnO}_{(s)})=43.6) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+42.6) + (+180.8)] - [(+43.6) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+223.4) - (236.8)]$$

$$\Delta S^0 = -13.4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (reduz a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{Cu(OH)}_2)=-372.8) + [(\Delta G_f^0(\text{Zn(NO}_3)_2(aq))=-369.8)] - [(\Delta G_f^0(\text{Zn(OH)}_2(s))=-553.2) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-372.8) + (-369.8)] - [(-553.2) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-742.6) - (-705.1)]$$

$$\Delta G^0 = -37.5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s))=-450) + [(\Delta H_f^0(\text{Zn(NO}_3)_2(aq))=-568.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{Zn(OH)}_2(s))=-641.9) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-450) + (-568.6)] - [(-641.9) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-1018.6) - (-987.1)]$$

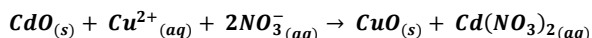
$$\Delta H^0 = -31.5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s))=108.3) + [(\Delta S_f^0(\text{Zn(NO}_3)_2(aq))=+180.8)] - [(\Delta S_f^0(\text{Zn(OH)}_2(s))=81.2) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+108.3) + (+180.8)] - [(+81.2) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+289.1) - (+274.4)]$$

$$\Delta S^0 = +14.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{CuO})=-129.7) + [(\Delta G_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=-300.3)] - [(\Delta G_f^0(\text{CdO}_{(s)})=-228.45) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-129.7) + (-300.3)] - [(-228.45) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-429.7) - (-380.35)]$$

$$\Delta G^0 = -49.35 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{CuO}_{(s)})=-157.3) + [(\Delta H_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=-490.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{CdO}_{(s)})=-258.15) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-157.3) + (-490.6)] - [(-258.15) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-647.9) - (-603.35)]$$

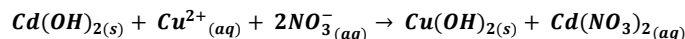
$$\Delta H^0 = -44.5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{CuO}_{(s)})=+42.6) + [(\Delta S_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=+219.7)] - [(\Delta S_f^0(\text{CdO}_{(s)})=+54.81) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=+146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+42.6) + (+219.7)] - [(+54.8) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+262.3) - (+248)]$$

$$\Delta S^0 = +14.3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{Cu(OH)}_2)=-372.8) + [(\Delta G_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=-300.3)] - [(\Delta G_f^0(\text{Cd(OH)}_2(s))=-473.6) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-372.8) + (-300.3)] - [(-473.6) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-673.1) - (-625.5)]$$

$$\Delta G^0 = -47.6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s))=-450) + [(\Delta H_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=-490.6)] - [(\Delta H_f^0(\text{Cd(OH)}_2(s))=-560.7) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-450) + (-490.6)] - [(-560.7) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-940.6) - (-905.9)]$$

$$\Delta H^0 = -34.7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s))=+108.3) + [(\Delta S_f^0(\text{Cd(NO}_3)_2(aq))=+219.7)] - [(\Delta S_f^0(\text{Cd(OH)}_2(s))=+96.0) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)]$$

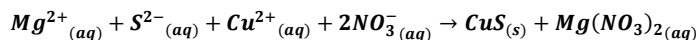
$$\Delta S^0 = [(+108.3) + (+219.7)] - [(+96.0) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+328) - (+289.2)]$$

$$\Delta S^0 = +38.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$



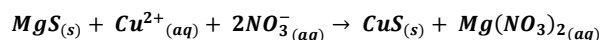
## MgS:CuS



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= -589.53)] - [(\Delta G_f^0(\text{Mg}^{2+}_{(aq)})= -454.80) + (\Delta G_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+85.77) + \\ & \quad (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)] \\ \Delta G^0 &= [(-53.56) + (-589.53)] - [(-454.80) + (+85.77) + (+65.5) + (-217.4)] \\ \Delta G^0 &= [(-643.09) - (-520.93)] \\ \Delta G^0 &= -122.16 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=-790.65)] - [(\Delta H_f^0(\text{Mg}^{2+}_{(aq)})= -466.85) + (\Delta H_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=+33.1) + \\ & \quad (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)] \\ \Delta H^0 &= [(-53.14) + (-790.65)] - [(-466.85) + (+33.1) + (+64.8) + (-410)] \\ \Delta H^0 &= [(-843.79) - (-778.95)] \\ \Delta H^0 &= -64.84 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)} \end{aligned}$$

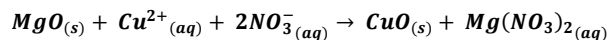
$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+164.01)] - [(\Delta S_f^0(\text{Mg}^{2+}_{(aq)})= -138.07) + (\Delta S_f^0(\text{S}^{2-}_{(aq)})=-14.6) + \\ & \quad (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)] \\ \Delta S^0 &= [(+66.5) + (+164.01)] - [(-138.07) + (+14.6) + (-99.6) + (+292.8)] \\ \Delta S^0 &= [(+230.51) - (+69.73)] \\ \Delta S^0 &= +160.78 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= [(\Delta G_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.56) + [(\Delta G_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= -589.53)] - [(\Delta G_f^0(\text{MgS}_{(s)})= -341.81) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + \\ & \quad 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)] \\ \Delta G^0 &= [(-53.56) + (-589.53)] - [(-341.81) + (+65.5) + (-217.4)] \\ \Delta G^0 &= [(-643.09) - (-493.71)] \\ \Delta G^0 &= -149.38 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo espontâneo)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= [(\Delta H_f^0(\text{CuS}_{(s)})=-53.14) + [(\Delta H_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= -790.65)] - [(\Delta H_f^0(\text{MgS}_{(s)})= -346.02) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + \\ & \quad 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)] \\ \Delta H^0 &= [(-53.14) + (-790.65)] - [(-346.02) + (+64.8) + (-410)] \\ \Delta H^0 &= [(-843.79) - (-691.22)] \\ \Delta H^0 &= -152.57 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)} \end{aligned}$$

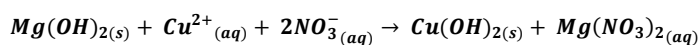
$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [(\Delta S_f^0(\text{CuS}_{(s)})=+66.5) + [(\Delta S_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= 164.01)] - [(\Delta S_f^0(\text{MgS}_{(s)})= 50.33) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=-99.6) + \\ & \quad 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=146.4)] \\ \Delta S^0 &= [(+66.5) + (164.01)] - [(50.33) + (-99.6) + (+292.8)] \\ \Delta S^0 &= [(+230.51) - (+243.53)] \\ \Delta S^0 &= -13.02 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (reduz a entropia)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= [(\Delta G_f^0(\text{CuO}_{(s)})=-129.7) + [(\Delta G_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= -589.53)] - [(\Delta G_f^0(\text{MgO}_{(s)})= -569.02) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+65.5) + \\ & \quad 2*(\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-108.7)] \\ \Delta G^0 &= [(-129.7) + (-589.53)] - [(-569.02) + (+65.5) + (-217.4)] \\ \Delta G^0 &= [(-719.23) - (-720.92)] \\ \Delta G^0 &= +1.69 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo não espontâneo)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= [(\Delta H_f^0(\text{CuO}_{(s)})=-157.3) + [(\Delta H_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})= -790.65)] - [(\Delta H_f^0(\text{MgO}_{(s)})= -601.66) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})=+64.8) + \\ & \quad 2*(\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=-205)] \\ \Delta H^0 &= [(-157.3) + (-790.65)] - [(-601.66) + (+64.8) + (-410)] \\ \Delta H^0 &= [(-947.95) - (-946.86)] \\ \Delta H^0 &= -1.09 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo exotérmico)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [(\Delta S_f^0(\text{CuO}_{(s)})=+42.6) + [(\Delta S_f^0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{(aq)})=+164.01)] - [(\Delta S_f^0(\text{MgO}_{(s)})=+26.94) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)})= -99.6) + \\ & \quad 2*(\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)})=+146.4)] \\ \Delta S^0 &= [(+42.6) + (+164.01)] - [(+26.94) + (-99.6) + (+292.8)] \\ \Delta S^0 &= [(+206.61) - (+220.14)] \\ \Delta S^0 &= -13.53 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (reduz a entropia)} \end{aligned}$$



$$\Delta G^0 = [(\Delta G_f^0(\text{Cu(OH)}_2) = -372.8) + [(\Delta G_f^0(\text{Mg(NO}_3)_2(aq)) = -589.53)] - [(\Delta G_f^0(\text{Mg(OH)}_2(s)) = -833.87) + (\Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) = +65.5) + 2 * (\Delta G_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)}) = -108.7)]$$

$$\Delta G^0 = [(-372.8) + (-589.53)] - [(-833.87) + (+65.5) + (-217.4)]$$

$$\Delta G^0 = [(-962.33) - (-985.77)]$$

$$\Delta G^0 = 23.44 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo não espontâneo)}$$

$$\Delta H^0 = [(\Delta H_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s)) = -450) + [(\Delta H_f^0(\text{Mg(NO}_3)_2(aq)) = -790.65)] - [(\Delta H_f^0(\text{Mg(OH)}_2(s)) = -924.66) + (\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) = +64.8) + 2 * (\Delta H_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)}) = -205)]$$

$$\Delta H^0 = [(-450) + (-790.65)] - [(-924.66) + (+64.8) + (-410)]$$

$$\Delta H^0 = [(-1240.65) - (-1269.86)]$$

$$\Delta H^0 = 29.21 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Processo endotérmico)}$$

$$\Delta S^0 = [(\Delta S_f^0(\text{Cu(OH)}_2(s)) = +108.3) + [(\Delta S_f^0(\text{Mg(NO}_3)_2(aq)) = +164.01)] - [(\Delta S_f^0(\text{Mg(OH)}_2(s)) = +63.18) + (\Delta S_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) = -99.6) + 2 * (\Delta S_f^0(\text{NO}_3^{-}_{(aq)}) = 146.4)]$$

$$\Delta S^0 = [(+108.3) + (164.01)] - [(+63.18) + (-99.6) + (+292.8)]$$

$$\Delta S^0 = [(+273.31) - (+256.38)]$$

$$\Delta S^0 = +16.93 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (aumenta a entropia)}$$

### APÊNDICE D - Cálculo da solubilidade

Considerando uma reação:



Onde a, b e c são os coeficientes estequiométricos.

Uma simples expressão\* que relaciona a constante de equilíbrio ou constante de solubilidade (nesse caso)  $K_{sp}$  para a reação D-1,

$$\ln \left( \frac{(B^b)(C^c)}{(A^a)} \right) = \ln(K_{sp}) = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (D-2)$$

Onde R é a contante universal dos gases, T é temperatura em kelvin e  $\Delta G^0$  é a energia livre de Gibbs de estado padrão.

Rearranjando os termos da equação D-2, temos,

$$K_{sp} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (D-3)$$

Para se obter  $\Delta G^0$ , usou-se os valores da energia livre de formação de estado padrão APÊNDICE A e calcula-se de forma silmilar ao APÊNDICE C, considerando a dissociação,

$$\Delta G^0 = b\Delta G_f^0(B) + c\Delta G_f^0(C) - a\Delta G_f^0(A) \quad (D-4)$$

\*Expressão derivada em detalhes na Ref.D2

Ref.D1: [https://en.wikipedia.org/wiki/Equilibrium\\_constant](https://en.wikipedia.org/wiki/Equilibrium_constant)

Ref.D2: Página 193 da referência [30].

## APÊNDICE E - Espectro de absorção em solução de $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ e $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$

A Figura 16: mostra antes a após da imersão em solução de remoção de cobre. Confirmando a formação de  $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  após a reação de CE. Retirada da informação de suporte [31].

Figura 26 - Linha preta: Mostra o espectro de absorção de  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  100mg/mL em solvente de 1-metil 2-pirrolidona. Linha vermelha: Após a imersão do dispositivo de  $\text{Cd}_{90}\text{Zn}_{10}\text{S}$  ligado por 10min ligados em solução de 0,1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , em solução de remoção de cobre,  $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ . Linha azul: Mostra o espectro de absorção de  $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$  em 1-metil 2-pirrolidona.

