

## Photo-assisted electrodeposition of copper micro-islands for enhancement of Raman scattering of cresyl violet

Pedro A. S. Arantes, Eduardo N. D. Araujo, Luciano M. Guimarães, Maria C. Hespanhol, Luan S. Silva, Rui M.

M. Aragon, Gabriel T. Massardi, Rafael O. Cunha, Wesley F. Inoch.

Dimensões Econômicas: ODS 9

Pesquisa

### Introdução

A fotoeletrodeposição em silício tem sido extensivamente explorada pela comunidade científica desde o século passado como uma técnica simples e de baixo custo para a formação de microdepósitos de diversos materiais, como Ni, Au e Cu, na superfície do silício [1]. Em meio eletrolítico, o eletrodo de silício tipo-p geralmente apresenta uma deformação nas suas bandas de energia na interface eletrodo/solução que dificulta o processo de eletrodeposição. Essa limitação pode ser superada se o eletrodo for iluminado com fótons cuja energia seja suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução do silício [2]. Dessa forma, é possível modular o processo de deposição em silício tipo-p utilizando luz, o que permite a criação de microdepósitos localizados sem a necessidade de máscaras, de maneira simplificada. O ajuste dos parâmetros durante o processo de eletrodeposição permite a deposição de estruturas com diferentes tamanhos, formas, padrões de granulometria e aderência ao substrato, tornando a técnica adequada para diversas aplicações, como sensores e uso em espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) [6].

### Objetivos

Investigar a formação de microdepósitos de cobre sobre silício tipo-p por meio de fotoeletrodeposição, utilizando luz para facilitar o processo e avaliar seu potencial para aplicações em substrato de SERS ativo.

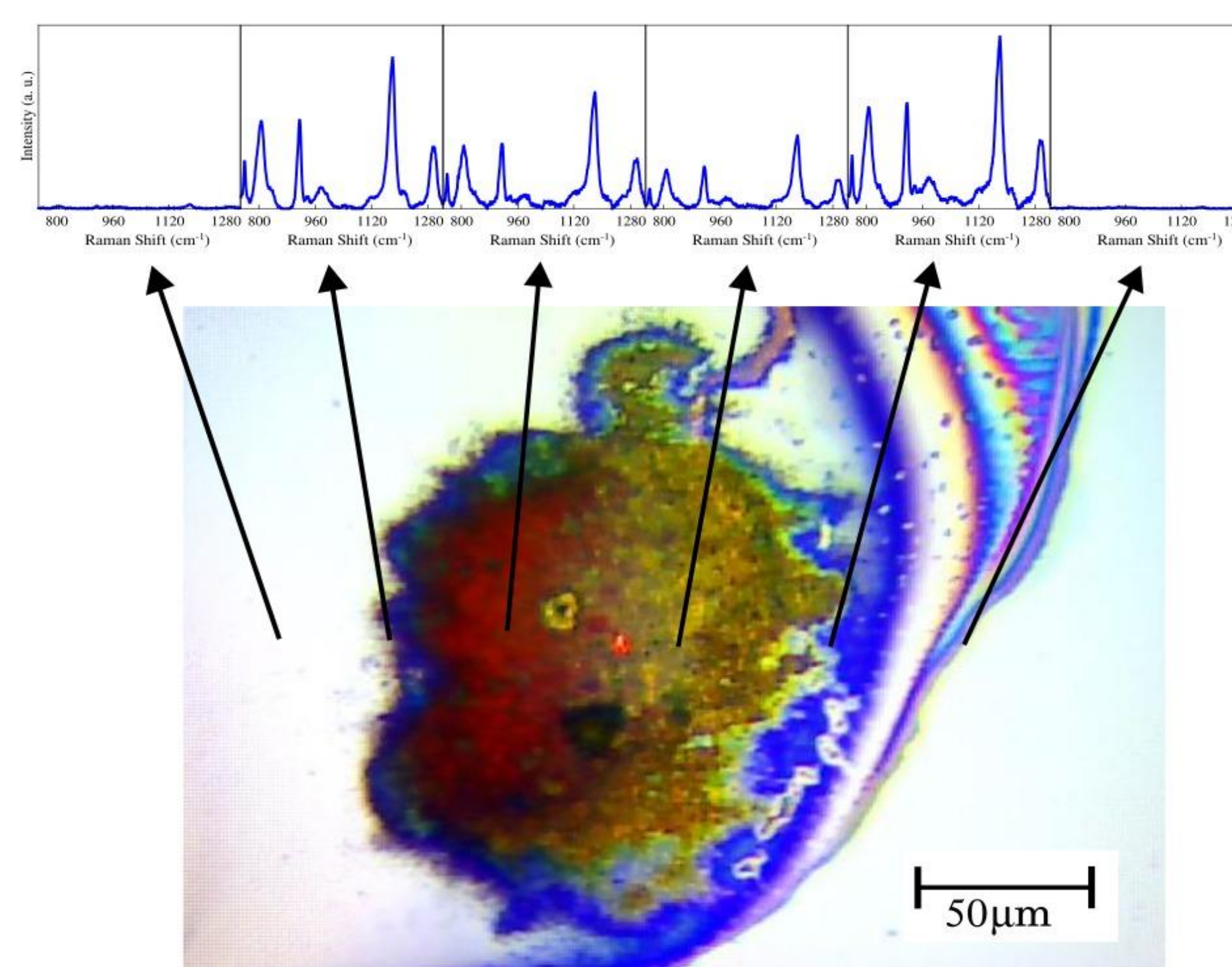
### Material e Métodos

A síntese de microdepósitos de cobre (Cu) foi realizada utilizando uma célula eletroquímica construída sob medida, acoplada a um circuito de polarização, permitindo o controle da tensão entre um eletrodo de trabalho de silício tipo-p (Si (111)) e um contra eletrodo de platina (Pt). Para garantir uma distribuição homogênea da corrente, uma fina camada de Pt (~20 nm) foi previamente depositada na parte traseira do substrato de silício por pulverização catódica (sputtering). A superfície do silício foi então tratada com solução aquosa de HF a 6% por 1 minuto para remoção do óxido nativo e passivação com hidrogênio. O contato elétrico foi feito com liga de gálio-índio (Ga-In), e a área de deposição foi delimitada com fita adesiva com abertura circular. Os experimentos de eletrodeposição fotoassistida e as medidas de espectroscopia Raman foram realizados com laser He-Ne de 632,8 nm, em um espectrômetro Raman InVia Renishaw. O cobre utilizado foi extraído de anodos de baterias de íons de lítio descartadas, compostos por uma lâmina de Cu recoberta com grafite. Após remoção mecânica do grafite e limpeza em banho ultrassônico, os anodos foram dissolvidos em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 mol/L com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 5,8% (m/v), a 60 °C por 4 horas. A solução resultante foi filtrada para remoção dos cristais de cobre precipitados e armazenada para uso posterior.

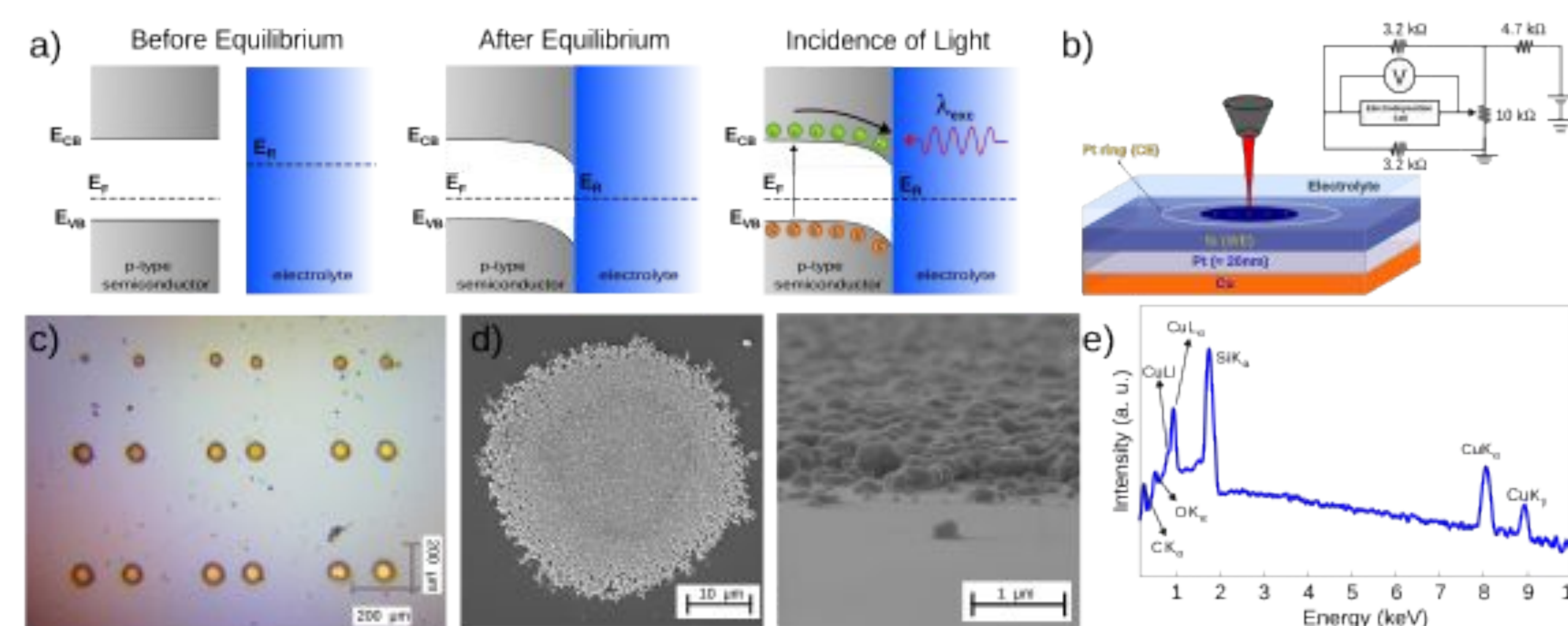
### Apoio Financeiro



### Resultados



**Fig. 1:** Medições de espectroscopia Raman em várias posições de uma gota de solução de violeta cresil depositada por drop-casting sobre um microdepósito de cobre em substrato de silício tipo p.



**Fig. 2:** a) Esquema mostrando o nível de energia de Fermi ( $E_F$ ) e o potencial redox do eletrólito ( $E_r$ ) antes e depois do equilíbrio dos potenciais eletroquímicos na interface. b) Desenho esquemático da célula eletrolítica fabricada e do circuito do potenciostato construído para controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de contra eletrodo (CE). c) Imagem de microscopia óptica dos microdepósitos produzidos por eletrodeposição fotoassistida. d) Imagem de microscopia eletrônica de varredura destacando a formação de nanopartículas de cobre nos microdepósitos. e) Espectro de EDS destacando a formação de nanopartículas de cobre no substrato de Si.

### Conclusões

Em conclusão, este trabalho demonstra uma estratégia simples e sustentável para a fabricação de substratos ativos para SERS por meio da eletrodeposição fotoassistida de nanopartículas de cobre diretamente sobre silício tipo p. Ao empregar cobre recuperado de ânodos descartados de baterias de íon-lítio, o método não apenas oferece uma forma eficaz de reciclar resíduos eletrônicos, mas também permite a formação localizada de nanoestruturas uniformes sem a necessidade de litografia ou corrosão. A análise por MEV confirmou a morfologia e a distribuição controladas dos depósitos, enquanto as medidas de Raman verificaram sua forte capacidade de realce utilizando violeta cresil como molécula sonda. A reprodutibilidade, simplicidade e eficiência desta abordagem destacam seu potencial para aplicações práticas na detecção molecular ultrasensível, com possíveis extensões para sensoriamento químico, biossensoriamento e monitoramento ambiental.

### Bibliografia

- [1] Yukio H Ogata et al. "Electrochemical metaldeposition on silicon". Em: Current Opinion in Solid State and Materials Science
- [2] Wesley Fiorio Inoch. "Eletrodeposição fotoassistida de cobre em silício monocristalino" (2021).
- [3] Junji Sasano et al. "Laser-assisted maskless Cu patterning on porous silicon". Em: Electro-chemical and solid-state
- [4] Campion, Alan, and Patanjali Kambhampati. "Surface-enhanced Raman scattering." Chemical society reviews 27.4 (1998): 241-250.
- [5] GUIMARAES, L. D. M. Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111).
- [6] Campion, Alan, and Patanjali Kambhampati. "Surface-enhanced Raman scattering." Chemical society reviews 27.4 (1998): 241-250.