

JULIANA ZARPELLON

FOTOELETRÓDEPOSIÇÃO DE FERRO SOBRE SILÍCIO (111)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

CURITIBA
2007

Para
minha mãe Marcia, por ser meu porto seguro,
meu pai Braulio, por ser meu cúmplice;
minha tia Eliza, por ser MINHA tia;
meu marido Hugo, por ser o amor da minha vida;
meu cachorro Juca, por ser meu irmão;
minha cachorra Brenda, por ser a rainha da casa;
minha cachorrinha Pitoca, por ter existido;
meus amigos Igor, Kelly e Marina, por serem
meus amigos de fé, irmãos camaradas.

AGRADECIMENTOS

- ao meu orientador Dante, orientador meu desde a iniciação científica, pela orientação e imensa paciência em todos esses anos;
- ao professor Ney que me deu a idéia de colocar sacarina sódica nas soluções;
- ao professor Wido pela disponibilização do XPS no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), e ao Jorge, por ter feito todas as medidas;
- aos professores Edílson, Wido, Evaldo e Maria Luísa, pelas aprovações na pré-banca e na banca de mestrado;
- ao professor Irineu e à equipe do Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) instalado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização do difratômetro de raios-X;
- ao professor Dr. Waldemar A. A. Macedo, pelas medidas de espectroscopia Mössbauer, realizadas junto ao seu Laboratório de Física Aplicada, instalado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN – CNEN), em Belo Horizonte, MG;
- ao Guima pelos puxões de orelha no laboratório e pelas aulas de Química;
- ao professor Paulo Noronha por todo o carinho;
- à minha eterna família LaNSen: Broni, Cabeça, Paulinho, Rór-re, Aléques, Vilma e Itamar;
- ao meu marido Hugo, amor da minha vida, meu melhor amigo e meu companheiro;
- à minha mãe, por ter me ensinado tudo o que sei na vida, a gostar de estudar, a ter respeito por todos, e principalmente, por ser minha amiga e estar sempre comigo para o que der e vier;
- ao meu pai, meu amigo e meu cúmplice acima de tudo;
- à minha tia Eliza que está sempre do meu lado, me apoiando;
- aos meu cachorros tão amados Juca, Brenda, Dana, Madona, Sílvia, Jacaré, Celeste, Titã, Mick, Robin, Polaco, Julia, Tom, Beli, Morgana, Clarice, William, Nikita, Lindinha e Sr. Estevão, sem os quais eu, com certeza, não seria o que sou hoje;
- aos meu gatos Dintcha, Gatinho e Gatinho II;
- aos passarinhos Augusto, Olegário e Pedrinha;

- especialmente à Pitoca e ao Gatinho, que, com muito amor, me ensinaram que infelizmente a gente não pode tudo na vida;
- ao meu vô Braulio, pessoa mais honesta que conheci em toda a vida, à minha vó Lice, à minha vó Quinha e ao meu vô Eduardo;
- ao meu tio Nenê, meu único tio;
- à Áurea, ao Dã, ao Helion, à Rosane, à Tuca, à Luciane, ao João, à tia Mauren, à Sabrina, ao Pedrinho, à Neca, ao Julio e ao Piazinho;
- ao meu dentista Pedro, que cuida dos meus dentes desde quando eu não tinha dente;
- aos meu amigos Igor, Kelly e Marina, amigos meus há mais de 10 anos;
- à minha amiga Simone, amiga para todas as horas;
- ao CNPQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a fotoeletrodeposição potencioestática de filmes de Fe sobre substratos de Si monocristalino com orientação (111) e suas caracterizações morfológicas, químico-estruturais e magnéticas. Para isso foram utilizadas soluções aquosas 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ em presença de sacarina sódica em concentrações de 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5 g/L e sulfato de cobalto sendo mantidas razões molares Co:Fe iguais a 1:99, 4:96, 5:95, 6:94 e 9:91. Baseado nas análises das curvas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram escolhidos dois potenciais catódicos (-1,2 e -1,5 V versus Ag/AgCl) e um tempo de deposição 10 minutos para a obtenção de depósitos em presença desses dois aditivos. A análise das imagens de microscopia de força atômica da superfície de depósitos mostraram um padrão micromorfológico de troncos de pirâmides justapostos. Essa micromorfologia juntamente com a análise das curvas de cronoamperometria indicam um processo de nucleação aleatório seguido por um modo de crescimento tipo Volmer-Weber. As amostras também foram submetidas a análises por difração de raios-x, espectroscopia de fotoelétrons, magnetometria de força gradiente alternante e espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão. Depósitos crescidos sob potencial de -1,2 V em presença dos aditivos usados revelam a formação de filmes ferromagnéticos de Fe policristalinos, com estrutura cúbica de corpo centrado (α -Fe) sem a presença de óxidos e silicetos inerentes à formação dos depósitos. O aumento da concentração de ambos aditivos propiciou uma texturização dos filmes com a formação preferencial dos planos (110) paralelos à superfície das amostras. Com o aumento da concentração de Co nas soluções, a direção da magnetização das amostras tendeu a ficar fora do plano, seguindo a direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ que é a direção de fácil magnetização do ferro. Em depósitos crescidos sob potencial de -1,5 V ocorreu a formação de α -Fe, mas a adição de sacarina sódica não inibiu a formação dos silicetos de Fe (Fe_2Si e Fe_5Si_3). Neste mesmo potencial de -1,5 V, a adição de Co propiciou a formação de depósitos com maior rugosidade consistindo de grânulos dispersos sobre a superfície do silício.

ABSTRACT

The aim of this work is the potentiostatic photoelectrodeposition of Fe thin films onto single-crystal Si (111) substrates and their morphological, chemical-structural, and magnetic characterizations. It was used aqueous solutions of 10 mmol/L $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ in the presence of sodium saccharin with concentrations of 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 e 1,5 g/L and cobalt sulfate by holding the Co:Fe molar ratio of 1:99, 4:96, 5:95, 6:94 and 9:91. Two cathodic potentials (-1,2 and -1,5 V versus Ag/AgCl) and a deposition time of 10 minutes were chosen from the electrochemical analyses using cyclic voltammograms and chronoamperometric curves. The analyses of atomic force microscopy images reveal that the surface micromorphology of the deposits consists of juxtaposed truncated-pyramidal structures. The observation of this micromorphology together with the chronoamperometric measurements indicate a random nucleation process with a subsequent Volmer-Weber growth mode. The samples were also analysed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, alternating gradient force magnetometry and conversion electron Mössbauer spectroscopy. Deposits grown under potentials of -1,2 V in the presence of the additives reveal the formation of ferromagnetic polycrystalline Fe films having a centered cubic structure (α -Fe) without presence of oxydes or silicides inherent of deposits. By increasing the concentration of both additives a crystalline texture of the films is induced where (110) planes are preferentially formed parallel to the sample surface. When the Co concentration in the solutions is increased the magnetization of the samples tends to come out of the sample plane by following the $\langle 110 \rangle$ crystalline orientation. For deposits grown under potential of -1,5 V it is observed the formation of α -Fe, however, the addition of sodium saccharin does not inhibit the Fe silicide formation (Fe_2Si e Fe_5Si_3). In this same potential, the addition of Co propiciates the formation of deposits with higher roughness consisting of disperse granules on the silicon surface.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A deposição de filmes de ferro (Fe) sobre substrato de silício (Si) vem sendo estudada há várias décadas, através de inúmeras técnicas. Esse estudo começou quando a sequência de formação das fases dos silicetos de Fe nos filmes finos se apresentou diferente da sequência das fases existentes em *bulk*, cujo diagrama de fase apresenta três silicetos diferentes, com três estruturas cristalinas diferentes, estáveis à temperatura ambiente [1], o Fe_3Si (metálico), o $\epsilon\text{-FeSi}$ (semimetálico) e o $\beta\text{-FeSi}_2$ (semicondutor) [2]. Em filmes finos, observa-se a ausência da fase $\epsilon\text{-FeSi}$ estável [3], e a sequência de formação das fases depende da quantidade de Fe depositado sobre o substrato de Si, da temperatura de recozimento em que os filmes são submetidos, da espessura dos filmes formados e do tipo de deposição, o que é causa para inúmeras discordâncias nos resultados obtidos [4-9].

A formação de fases metastáveis de silicetos em filmes finos cristalinos se deve ao fato de que em filmes finos a energia na interface é reduzida, propiciando o crescimento destas fases, que sobrevivem a apenas algumas monocamadas atômicas [10]. Outro fator é a diferença entre os parâmetros de rede da fase formada e do substrato de Si, o que dificulta o crescimento epitaxial ao longo da espessura dos filmes formados [3]. A diferença entre as orientações dos substratos de Si usados tem grande influência; por exemplo, Hasegawa *et al.* encontraram que para a superfície do Si(100) com reconstrução 2×1 , o depósito de 1,5 monocamada de Fe resulta na formação do siliceto Fe_5Si_3 , ao contrário da deposição de 1,5 monocamada de Fe sobre a superfície terminada em di-hidretos, que resultou em um filme de ferro policristalino [11]. A formação dos silicetos ricos em Fe mostrou que eles possuem estrutura tipo CICs, em que átomos de Si vão dando lugar aos átomos de Fe de uma maneira aleatória à medida que a deposição acontece [12,13], esta estrutura mostra-se termodinamicamente estável em filmes finos.

Justamente a fim de entender a reatividade entre o Fe e o Si, muitos filmes foram feitos com o objetivo de se estudar a interface entre eles. De Crescenzi *et al.* [14] mostraram que a interface, quando mais espessa que algumas monocamadas atômicas, possui caráter metálico pela formação de ilhas de Fe que não reagiram com o substrato de Si (111), ao contrário de Li *et al.* [15] que chegaram à conclusão de que o filme de Fe

reage com o Si na interface, formando o FeSi_2 . Em 1991, Gallego *et al.* [16] estudaram a interface do Fe sobre Si(100), chegando à conclusão de que há a formação do siliceto FeSi com os átomos de Si externos à superfície do filme; e Zeng *et al.* [17] encontraram a existência do siliceto FeSi entre 2 e 4 Å, com a conseqüente formação de ilhas de Fe sobre ele, quando a espessura do filme é de aproximadamente 10 Å. Alvarez *et al.* [18] mostraram que a interface é formada por uma interdifusão de Fe e Si (111), em que os átomos de Si são ejetados da superfície, gerando um siliceto amorfo semelhante ao FeSi. Em 1998, Martin *et al.* [19], a partir de simulações feitas de seus resultados experimentais, mostraram que os estágios iniciais da formação da interface são bem ordenados, com os átomos de Fe se alojando nos sítios substitucionais do substrato, deixando a primeira camada de átomos de Si inalterada. Já em 2005, Tsushima *et al.* [9] encontraram que o mecanismo provável de formação da interface é o contrário, em que os átomos de Si sofrem difusão no filme de Fe, o que mostra ainda a discordância entre os resultados obtidos para esse sistema.

Apesar dessas controvérsias, várias aplicações foram surgindo, para os vários silicetos formados. Os silicetos ricos em Fe são metálicos, e seu uso está relacionado à integração de filmes metálicos na microeletrônica baseada nos semicondutores, principalmente com o Si, já que os silicetos já o possuem na sua composição, como diodos Schottky, camadas passivadoras do ponto de vista químico e na promoção da metalização do substrato [20]. Os estudos relacionados aos silicetos vão desde seu crescimento epitaxial sobre o Si [21], seus filmes amorfos [22], a formação de nanofios [23], como suas propriedades eletrônicas e magnéticas [24-26]. Alguns dos silicetos são semicondutores, como o FeSi e os ricos em Si como o $\alpha\text{-FeSi}_2$ e o $\beta\text{-FeSi}_2$, e seu uso está diretamente relacionado com o ramo da optoeletrônica, por eles possuírem um gap em torno de 0,85 e 0,87 eV [27,28].

Mas além dos silicetos, filmes de Fe puro também atraíram muita atenção na pesquisa, no sentido do Fe, além de ser um material metálico, ser também um material ferromagnético. Muitos estudos foram feitos visando compreender as propriedades magnéticas de filmes que se apresentam diferentes daquelas observadas em volume estendido (*bulk*), tais como através da ressonância ferromagnética de filmes epitaxiais de Fe crescidos sobre Si(111), reportados por Rezende *et al.* [29] e a magnetização reversa de filmes epitaxiais de Fe [30] e filmes policristalinos de Fe sobre Si(111) [31].

Sabendo que os filmes com espessura nanométrica de Fe sobre Si deveriam apresentar-se ferromagnéticos, muitos trabalhos foram feitos com o objetivo de consegui-

los. Cheng *et al.* [32] mostraram ser possível a obtenção de filmes epitaxiais de Fe sobre Si (111), sem a formação de silicetos, através da técnica de evaporação por feixe de elétrons. Mattoso *et al.* [33] também mostraram a formação destes filmes, utilizando uma camada passivadora de fluoreto de cálcio (CaF₂) epitaxial entre eles e o substrato de Si (111). Zavaliche *et al.* [34] mostraram ser viável a formação desses filmes utilizando uma camada de filme fino do siliceto de cobalto CoSi₂, a fim de inibir a migração dos átomos de silício em direção ao filme de ferro. Eddrief *et al.* [35] apresentaram resultados em que uma camada de filme semicondutor de seleneto de gálio (GaSe) cristalino foi depositada sobre o substrato de Si (111) antes da deposição de filme de Fe, também com o objetivo de inibir a reatividade. Com a possibilidade de obter filmes de Fe ferromagnéticos sobre substrato de Si, surgiu uma nova aplicação para esses filmes, baseada no novo ramo da microeletrônica, chamada de *spintrônica*.

Esse novo ramo surgiu com o avanço na fabricação de nanoestruturas magnéticas e a descoberta de novos fenômenos relacionados à condução elétrica dependente do estado do momento magnético de spin dos elétrons. O primeiro destes fenômenos foi a magnetoresistência gigante (GMR), descoberta no final da década de 80 em multicamadas de Fe/Cr cresidas sobre GaAs [36,37]. Na GMR, quando as magnetizações das camadas ferromagnéticas estão alinhadas paralelamente, a corrente elétrica que passa pelo material sofre menor resistência do que quando as magnetizações das camadas ferromagnéticas estão alinhadas antiparalelamente. A diferença de resistência entre as duas configurações magnéticas pode atingir até 200% à temperatura ambiente [38]. Outro importante efeito descoberto foi o efeito de magnetoresistência túnel (TMR) [39], em uma microjunção planar Fe/Al₂O₃/Fe. Na TMR, os eletrodos consistindo de materiais ferromagnéticos são espaçados por um filme fino de material isolante através da qual a corrente elétrica ocorre por tunelamento. Dois estados de resistência são também observados nos dispositivos TMR, i.e., conforme as configuração das magnetizações dos eletrodos ferromagnéticos utilizados. A GMR e a TMR são dois fenômenos que propulsionaram o desenvolvimento da *spintrônica*, em que dispositivos não usam somente a carga dos elétrons, mas também a polarização de seu spin.

Um dos objetivos da *spintrônica* é aliar a microeletrônica tradicional, baseada nos semicondutores e apenas na carga dos elétrons, à corrente elétrica com polarização de spin. Para a manipulação dessas correntes polarizadas em spin é necessário seu transporte sem a relaxação do estado de spin em meios materiais, sua injeção e detecção eficientes através de interfaces de junções materiais híbridas. Isso já tem sido feito, e

muitos dispositivos foram e vêm sendo formulados, como válvulas de spin [40], spin-FET (*field effect transistor*) [41] e spin-LED (*light emitting diodes*) [42]. O principal obstáculo a ser vencido é a injeção de correntes eletrônicas spin-polarizadas nos semicondutores à temperatura ambiente. Mas o problema de injeção de correntes spin-polarizadas vai além da sua injeção propriamente dita, sendo também obstáculos a sua criação, a manutenção da sua polarização e o seu transporte através de uma heteroestrutura. Os materiais mais utilizados para se injetar correntes polarizadas em spin em semicondutores são os metais ferromagnéticos, porque eles possuem uma inerente diferença nas duas populações de elétrons com spins opostos (polarização de spin) no nível de Fermi. Isso faz com que exista uma diferença entre a quantidade e a mobilidade dos elétrons com spins opostos, e dessa forma ao se passar uma corrente elétrica por esses materiais, ela se torna spin-polarizada [42,43]

Desde o final da década de 80 os materiais utilizados para integrar compostos ferromagnéticos com semicondutores incluem: semicondutores magnéticos diluídos (DMS); filmes metálicos ferromagnéticos; estruturas granulares ferromagnéticas e compostos semicondutores ferromagnéticos. Alguns exemplos são mostrados na Figura 1 [44]. O primeiro resultado demonstrando a viabilidade da injeção de corrente polarizada em spin entre um material ferromagnético e um semicondutor foi reportado entre um filme fino de Fe sobre GaAs [45]. Existem várias formas de injeção de spin de materiais ferromagnéticos em semicondutores [46]. Porém, para as aplicações práticas, a forma de injeção mais desejável é através da polarização elétrica [38]. Esses materiais vêm sendo estudados desde a década de 90, e vários resultados promissores foram reportados, como Co/GaAs [47], Fe/GaAs [45,48], MnAl/AlAs [49], MnGa/GaAs [50], MnAs/GaAs [51], MnAs/Si [52]. Uma dificuldade prática é a necessidade da interposição de uma resistência de contato interfacial que possibilite o casamento das enormes diferenças de densidades de portadores entre metal e semicondutor [53-56]. Inúmeras também são as formas de deposição de materiais magnéticos sobre semicondutores. Por exemplo, são amplamente utilizadas a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) e de pulverização catódica (*sputtering* RF e DC).

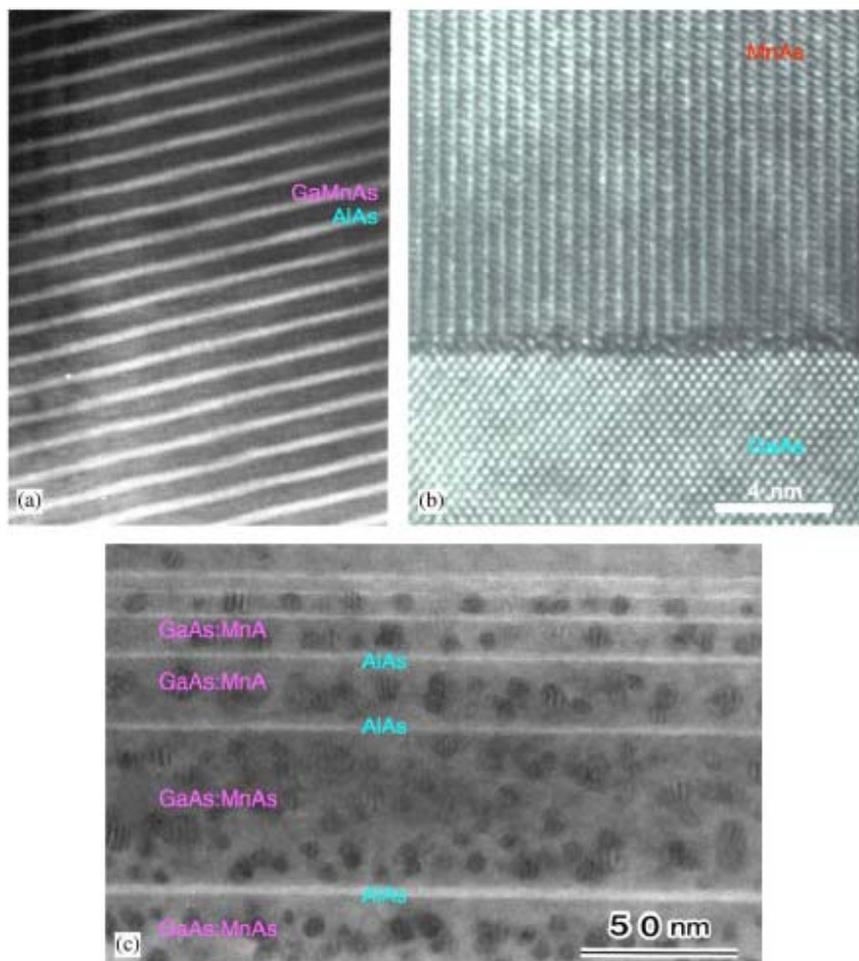


Figura 1 – Imagens de microscopia eletrônica por transmissão de diferentes materiais utilizados para o estudo de injeção de spin a partir de materiais ferromagnéticos em semicondutores: (a) semiconductor magnético diluído (DMS) em uma multicamada de GaMnAs/AlAs, (b) camadas de material ferromagnético sobre semiconductor – MnAs/GaAs, e (c) estruturas granulares – GaAs:MnAs [44].

Os filmes de Fe sobre Si são muito interessantes pois o Fe é o arquétipo de material ferromagnético possuindo uma elevada temperatura crítica de transição da fase ferromagnética para a paramagnética e um robusto momento magnético por átomo de Fe. Ao contrário das técnicas acima mencionadas, a eletrodeposição é uma das mais baratas e de fácil manipulação capaz de produzir materiais em larga escala para a indústria, sendo inclusive adequada à tecnologia da microeletrônica. Assim não deixa de ser surpreendente o número comparativamente pequeno de trabalhos utilizando a eletroquímica para a deposição de materiais ferromagnéticos diretamente sobre Si. Alguns deles envolvem a eletrodeposição de Co [57,58], Ni [59,60], ligas NiCu [61], ligas NiFe [62] e ligas CoFe [63,64]. A eletrodeposição de filmes de metais de transição, e

particularmente do Fe, diretamente sobre Si é complicada em razão da reatividade química espontânea e da flutuação local do pH que propicia a evolução de hidrogênio que facilita a formação de silicetos, hidróxidos, oxi-hidróxidos e óxidos no decorrer da eletrodeposição, comprometendo a qualidade dos filmes. Isto leva a um maior cuidado na manutenção do pH em que ocorre a eletrodeposição. Os trabalhos recentes existentes relatam a deposição de Fe sobre Si poroso [65,66], de Fe sobre Si utilizando eletrodeposição pulsada a partir de solução a base de metanol [67], eletrodeposição de nanopartículas de Fe sobre Si [68] e a formação de silicetos de Fe a partir de filmes de Fe eletrodepositados sobre Si [20].

Neste trabalho relatamos a eletrodeposição de filmes de Fe metálicos sobre substrato de Si com orientação (111), usando soluções aquosas sulfatadas amoniacas em presença de sacarina sódica e de cobalto, uma novidade na literatura. A utilização desses aditivos nessas soluções eletrolíticas inibiu tanto a reatividade química na interface Fe/Si como a formação de óxidos e oxi-hidróxidos superficiais decorrente da exposição dos depósitos ao ar. Inicialmente, visamos usar a sacarina sódica que age sobre a morfologia dos filmes, e o cobalto que permite manipular as propriedades magnéticas dos filmes obtidos. No entanto, verificou-se que ambos parecem interferir fortemente no processo de nucleação a partir dos sítos de ativação na superfície do silício. Com isso, optamos por estudar os efeitos individuais induzidos por cada um deles sobre os eletrodepósitos. Concentrações diferentes desses dois aditivos foram utilizadas, e caracterizações da morfologia e da estrutura cristalina, químico-composicional e magnética foram feitas em função das diferentes concentrações desses dois aditivos.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos, sendo o primeiro esta introdução; o segundo uma descrição teórica das técnicas de caracterização utilizadas para as análises dos filmes; o terceiro inclui os resultados obtidos e as discussões sobre eles; e o quarto as conclusões. Um apêndice com os trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados é mostrado anteriormente ao conjunto completo de referências bibliográficas citadas nesse trabalho.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1. ELETROQUÍMICA

A eletroquímica se baseia na transferência de elétrons de uma espécie química para outra através de reações químicas. Conseqüentemente, por se tratar da transferência de elétrons, envolve mudanças de estado eletrônico e energia elétrica (eletricidade). Quando uma espécie perde elétrons (sofre uma redução), eles são transferidos para outra espécie (que sofre uma oxidação), e esse fluxo de elétrons caracteriza uma corrente elétrica, que pode ser acompanhada por outros eventos, como o transporte de átomos ou de íons [69,70]. Esse é o enunciado da lei de Faraday: “a quantidade de reações químicas causadas pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade” [69]. Dessa forma, a eletroquímica é um ramo da química que estuda a conversão de energia química em energia elétrica, e vice-versa.

Usualmente os sistemas eletroquímicos são chamados de células eletroquímicas. Conforme a conversão de energia envolvida são classificados em dois tipos: células galvânicas (ou pilhas), onde a energia liberada espontaneamente em uma reação química é convertida em energia elétrica, e células eletrolíticas, onde uma fonte de corrente externa fornece energia elétrica que possibilita uma reação química. A Figura 2 (a) e (b) mostra exemplos de célula galvânica e célula eletrolítica, respectivamente. Na célula galvânica ocorre espontaneamente uma oxidação do zinco, Zn, e uma redução do cobre, Cu, gerando uma diferença de potencial de 1,1 V. Na célula eletrolítica a oxidação do hidrogênio, proveniente da dissociação do ácido sulfúrico, H₂SO₄ em água, e a redução do cobre só ocorrem com a presença de uma diferença de potencial de aproximadamente 1 V. A espécie química em que ocorre oxidação é chamada de ânodo, enquanto a espécie em que ocorre redução é chamada de cátodo. Porém é possível notar que eles não correspondem a pólos iguais nas duas células eletroquímicas, por se tratarem de conversões de energias em direções diferentes.

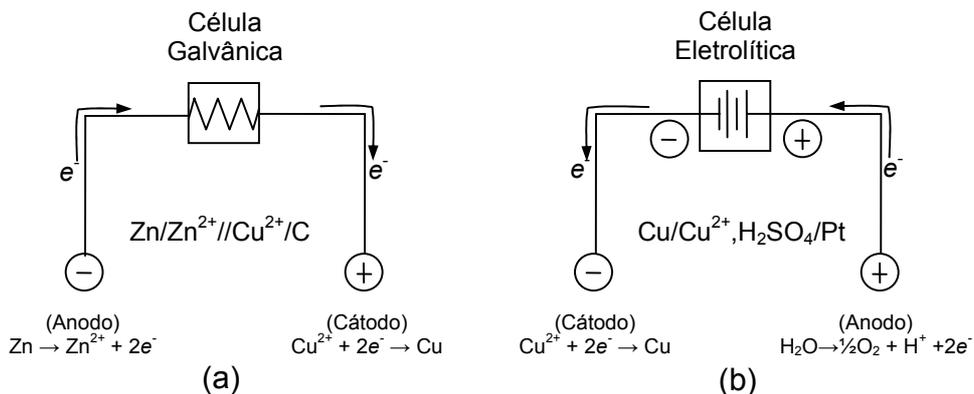


Figura 2 - Esquemas dos circuitos de células eletroquímicas: (a) célula galvânica e (b) célula eletrolítica [69].

Uma das espécies químicas que participa da eletroquímica, numa célula eletrolítica, é chamada de eletrólito. Basicamente, na célula eletrolítica a corrente elétrica passa através do movimento dos íons. Os eletrólitos normalmente são soluções líquidas de sais metálicos, onde esses sais metálicos sofrem dissociação num solvente líquido, e os íons resultantes são responsáveis pela corrente elétrica. A outra espécie é chamada de eletrodo (usualmente, eletrodo de trabalho), para onde se dirige a corrente associada ao movimento dos íons. Os eletrodos podem ser metais ou semicondutores sólidos [69]. Nesse trabalho a atenção será voltada exclusivamente para a célula eletrolítica, pois o objetivo é eletrodepositar Fe em um substrato semiconductor sólido de Si (eletrodo), a partir de uma solução aquosa de sulfato ferroso amoniacal (eletrólito). Ou seja, depositar um íon de um metal, Fe^{+2} , num eletrodo sólido, Si, através de uma solução eletrolítica com a formação de uma nova fase sólida, Fe^0 , processo este chamado de eletrocristalização [71]. A Figura 3 mostra as etapas simplificadas deste processo. Em (a) ocorre a dissociação parcial dos íons de Fe em água, a partir do sal metálico sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). Em (b) elétrons são transferidos, a partir de uma fonte externa de corrente, do substrato de Si para os íons de Fe adsorvidos ou imediatamente próximos solvatados, propiciando a sua redução e dessa forma ocorrendo a formação da fase sólida de Fe metálico, conforme representado em (c).

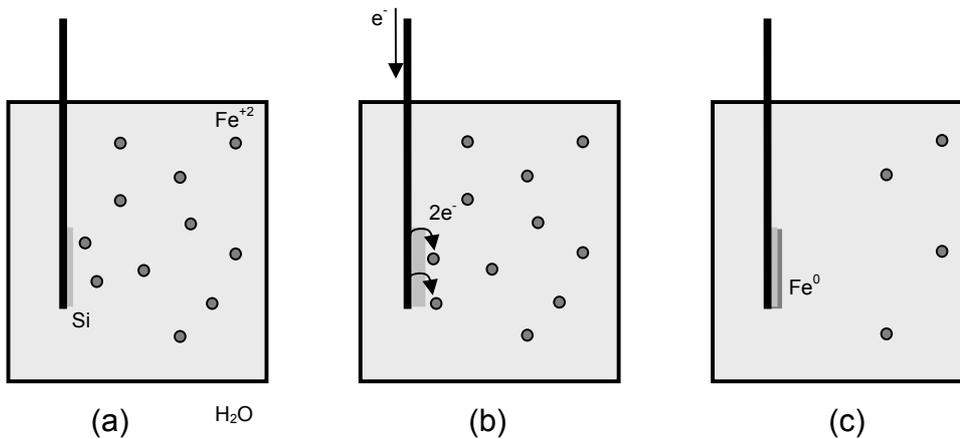


Figura 3 - Etapas da eletrocrystalização: (a) dissociação do ferro em meio aquoso; (b) transferência de elétrons do substrato de silício para os íons Fe^{+2} ; (c) formação da fase sólida Fe^0 .

A eletrocrystalização ocorre pelo simples fato dos elétrons e espécies iônicas possuírem massa. Assim, a quantidade de matéria formada no eletrodo (proveniente de reações químicas) é proporcional à densidade de corrente que nele chega. Dessa forma, podemos interpretar a lei de Faraday como “a densidade de corrente é equivalente ao fluxo de matéria” [71], já que o fluxo de matéria é proporcional à quantidade de reações químicas. Formalmente, podemos escrever a Lei de Faraday para a massa m das substâncias eletrodepositadas como :

$$m = Q \cdot E / F \quad \text{Equação 1}$$

onde Q ($= it$, sendo i a corrente elétrica e t o tempo de descarga de íons no cátodo e ânodo) é a carga que atravessa a solução, E é o equivalente-grama da substância e $F = 96500 \text{ C}$ é a constante de Faraday.

Para que a eletrocrystalização aconteça é necessário que os íons da solução tenham energia suficiente para migrar para um eletrodo onde recebam elétrons (sofrerem redução), convertendo-se em átomos neutros. Para que isso ocorra essa energia tem que ser maior do que uma certa quantidade de energia proporcional ao chamado potencial de meia célula ou potencial normal do eletrodo E^0 , que equivale à diferença de potencial entre a solução e a interface do eletrodo (equalização do potencial eletroquímico eletrólito-eletrodo) em que se quer depositar. Variações acima desse valor de equilíbrio são descritas por um sobrepotencial η , $E = E^0 + \eta$, que podem por exemplo surgir pelo

fenômeno de ionização espontânea dos átomos do eletrodo e da solução, na interface entre os dois, formando a dupla camada eletrizada, ou camada de Helmholtz.

A camada de Helmholtz é formada por duas camadas. A mais próxima ao eletrodo é chamada de camada interna e contém íons que possuem interações elétricas fortes com a superfície do eletrodo, podendo deslocar as moléculas do solvente que recobrem a superfície e entrar em contato direto com ele (adsorção específica). O plano onde esses íons estão centrados é chamado de plano de Helmholtz interno (IHP). A segunda camada é formada pelos primeiros íons solvatados que interagem fracamente com o eletrodo. Essa interação não depende das propriedades químicas dos íons [69], ficando eles a uma distância maior do eletrodo (adsorção não-específica) [72]. Os centros desses íons definem o plano de Helmholtz externo (OHP). O restante da solução é chamado de camada difusiva, formada pelos íons solvatados que não estão tão próximos do eletrodo quanto os da segunda camada. Um esquema da dupla camada eletrizada é mostrado na Figura 4.

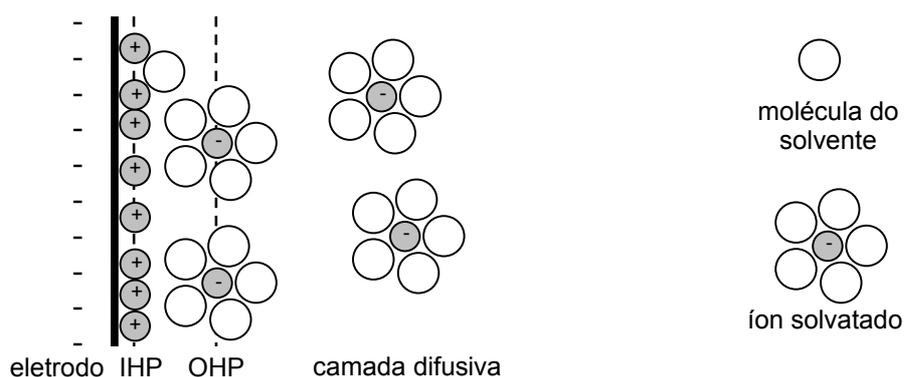


Figura 4 - Ilustração representativa da dupla camada eletrizada, mostrando o eletrodo (cátodo), o plano de Helmholtz interno (IHP), o plano de Helmholtz externo (OHP) e a camada difusiva.

Esse esquema da dupla camada começou a ser formulado em 1853, quando Helmholtz propôs um modelo em que a dupla camada se comporta como um capacitor de placas paralelas, cujas placas seriam o eletrodo e a solução, onde os íons estariam alinhados. Esse modelo descreveu muito bem o fato de podermos considerar a dupla camada como um capacitor. Porém, ao propor que os íons estariam dispostos a uma distância fixa do eletrodo fracassou ao encontrar que a capacitância da dupla camada é independente do potencial eletrodo, e também que a carga do eletrodo varia linearmente com o potencial, fatos que não são comprovados experimentalmente. Foi só em 1910 e

1913 que Gouy e Chapman, respectivamente, propuseram independentemente o modelo da camada difusiva, onde consideraram que os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução não estão alinhados a uma distância fixa do eletrodo, mas formam parte de uma camada volumétrica difusa, entrando em maior acordo com os resultados experimentais, mas não totalmente. Foi somente em 1924 que Stern complementou os modelos anteriores propondo que, devido à presença do solvente, os íons poderiam somente aproximar-se da superfície do eletrodo a uma certa distância de máxima aproximação. Somente a partir dela então começaria a camada difusiva, ao contrário do que propuseram Gouy e Chapman, de que a camada difusiva começava na superfície do eletrodo [72]. Desta forma surgiu o modelo Gouy-Chapman-Stern da formação da dupla camada eletrizada que descreve razoavelmente o equilíbrio dinâmico entre os átomos próximos à superfície do eletrodo, as espécies iônicas e os elétrons presentes na solução.

Na prática, para ocorrer uma eletrocristalização (eletrodeposição) é necessário que exista uma fonte de corrente externa, e essa fonte pode ser um potenciostato ou um galvanostato. O potenciostato faz com que os íons da solução possuam energia suficiente para vencer o potencial $E = E^0 + \eta$, além do fator iR_s , onde R_s é a resistência da solução. Mas para que a solução seja parte do circuito é necessário a utilização de um segundo eletrodo, chamado de eletrodo de referência. O eletrodo de referência consiste de uma semipilha em contato com a solução eletrolítica por uma membrana porosa (ponte salina) capaz de, através de uma ligação química conhecida, fornecer um potencial elétrico padrão. Sua função é tornar possível a obtenção de uma medida da diferença de potencial entre a solução e o eletrodo de trabalho. Ou seja, ele permite uma medida da diferença de potencial entre ele e o eletrodo de trabalho mediante um potencial de referência, que é obtido através de uma reação química específica que ocorre dentro do eletrodo de referência. Existem vários tipos de eletrodos de referência com diferentes reações químicas. O eletrodo de referência utilizado nesse trabalho é um eletrodo comercial de Ag/AgCl/1M KCl saturado (marca Mattler-Toledo), formado por um filamento de prata coberto por uma fina camada de AgCl, e imerso em uma solução saturada de cloreto de potássio, KCl, envolta por um vidro que possui uma membrana porosa que atua como ponte salina entre a solução de KCl e a solução eletrolítica [73], como mostra a Figura 5.

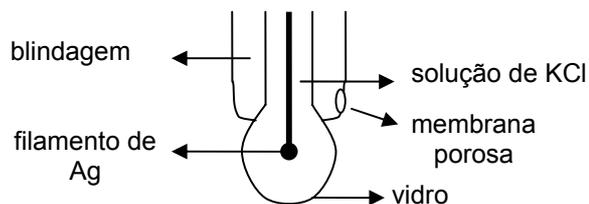


Figura 5 - Eletrodo de referência de Ag/AgCl, mostrando o filamento de Ag imerso em uma solução saturada de KCl.

A reação que acontece neste eletrodo é : $\text{AgCl}_{(s)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}_{(aq)}$ que fornece um potencial de 222 mV constante, a 298 K. A Figura 6 mostra uma célula eletroquímica composta pelo eletrodo de trabalho e pelo eletrodo de referência, chamada de célula de dois eletrodos.

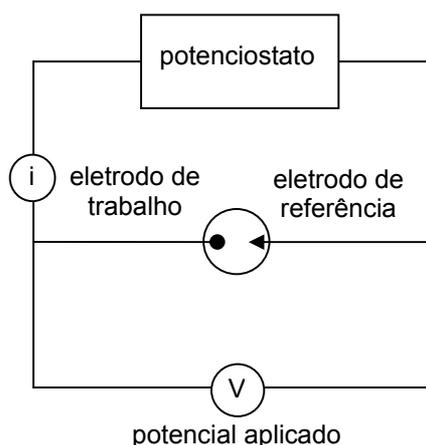


Figura 6 - Circuito de uma célula eletrolítica de dois eletrodos [41].

Além de fornecer energia suficiente para os íons da solução, o potenciostato também controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (entre o eletrodo de trabalho e a solução). Se é necessário manter uma diferença de potencial constante entre eles, por exemplo, o potenciostato ajusta a corrente externa para que essa diferença de potencial permaneça constante.

Porém, em muitos casos o fator iR_s é muito grande (1 a 2 mV), e de modo a fechar o circuito elétrico na célula eletrolítica é necessário a adição de um eletrodo auxiliar à célula eletroquímica, chamado de contra-eletrodo. O contra-eletrodo deve ser de um material cujas propriedades eletroquímicas não afetem o comportamento do eletrodo de

trabalho. Ou seja, ele não deve produzir substâncias por eletrólise em uma quantidade em que haja outro tipo de reação no eletrodo de trabalho. Neste trabalho, é utilizado o contra-eletródo constituído por um disco de aproximadamente 1 centímetro de diâmetro de platina, Pt. Essa configuração é chamada de célula de três eletrodos estacionários. Assim, a corrente externa (através do potenciostato) passa entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo, o potenciostato lê a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Conforme a resistência da solução vai mudando ao longo do experimento, essa diferença de potencial também muda, e para que ela permaneça constante o potenciostato adequa a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo. A Figura 7 (a) e (b) mostra o diagrama elétrico e a ilustração dessa célula, respectivamente.

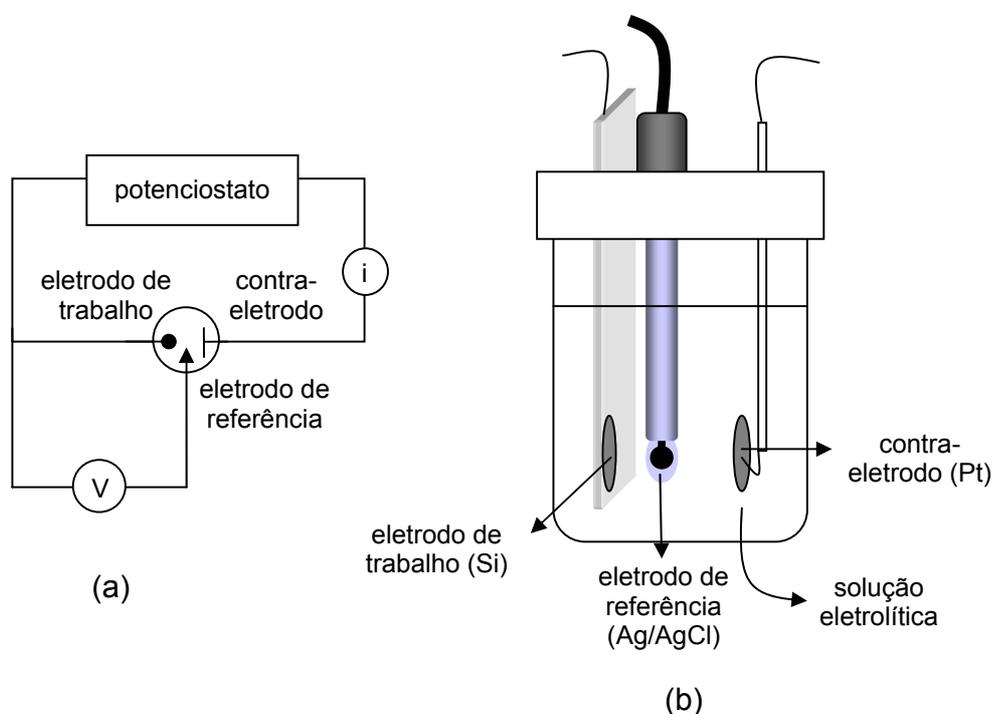


Figura 7 – (a) Diagrama elétrico [41] e (b) ilustração de uma célula de três eletrodos estacionários [74].

Neste trabalho foram utilizados os dois modos de eletrodeposição, o modo potenciostático e o modo galvanostático. No modo potenciostático a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é mantida constante, enquanto a corrente necessária para isso (a corrente de íons que atravessa a solução) é monitorada em um intervalo de tempo pré-determinado. Neste caso, a curva corrente versus tempo ($i \times t$) permite a análise e monitoramento da quantidade de carga (de matéria) que é depositada no eletrodo de trabalho. Essa técnica eletroquímica é

conhecida como cronoamperimetria (medida da corrente em função do tempo). No modo galvanostático a corrente de íons na solução é que deve ser mantida constante (a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo), enquanto a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência é adequada ao longo do tempo pelo galvanostato. A curva obtida nesse modo de deposição é potencial versus tempo ($E \times t$), sendo a técnica conhecida como cronopotenciometria (medida do potencial no tempo).

2.1.2. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO DE SILÍCIO

O objetivo principal na preparação do substrato de Si é remover a camada de óxido nativo da sua superfície (sílica, SiO_2) para permitir a eletrodeposição diretamente sobre o Si de forma reprodutível. O procedimento usual para remover o óxido da superfície do substrato é baseado na utilização do ácido fluorídrico, HF, que além de retirar o óxido nativo promove a passivação da superfície de Si ao deixar os átomos de Si da superfície com suas ligações pendentes saturadas por átomos de hidrogênio (H). O procedimento consiste em mergulhar os wafers comerciais de Si com uma face (ou ambas as faces) polida por alguns segundos em uma solução diluída de HF em água (neste trabalho é utilizada uma solução diluída de 10% em volume) Esse procedimento deixa a superfície do Si bastante estável (algumas horas) com relação à oxidação quando em contato com o ar [75,76].

As ligações formadas pelos átomos de silício da superfície com os átomos de hidrogênio formam diferentes hidretos na superfície: os mono-hidretos ($\text{H-Si}\equiv$), os di-hidretos ($\text{H}_2=\text{Si}=\text{}$) e os tri-hidretos ($\text{H}_3\equiv\text{Si}-$) [77]. Esses compostos superficiais são responsáveis pela presença de rugosidades na escala atômica, diretamente relacionados à quantidade de ligações pendentes dos átomos de silício nos terraços e degraus atômicos da superfície. Nas superfícies hidrogenadas (H-Si) orientadas na direção (100) ocorre a predominância na formação dos di-hidretos [78], enquanto nas orientadas na direção (111) não ocorre a formação de di-hidretos [79], havendo a predominância dos mono-hidretos [80]. Por esse motivo, e por serem também mais estáveis à mudança de pH das soluções hidrofluorídricas diluídas [80], é que os wafers de Si (111) são bastante usados em estudos de laboratório. No entanto, os wafers de Si (100) são mais comumente utilizados na indústria microeletrônica pelas suas propriedades elétricas mais

propícias à produção em série de dispositivos e microcircuitos baseados na tecnologia do Si.

Uma breve descrição do processo de passivação por hidrogênio é feita a seguir. Devido ao seu caráter polar, a ligação entre o Si e o oxigênio (O) é quebrada pelo HF, formando água e deixando os átomos de Si da superfície ligados aos átomos de flúor (F), conforme a reação:



Inicialmente pensava-se que por ser a ligação Si-F muito forte (~ 6 eV), os átomos da superfície do Si ficavam ligados aos átomos de F permanentemente. Ou seja, a superfície ficava F-terminada [81]. Porém, medidas experimentais e cálculos ab-initio [82] conduziram à conclusão que após a superfície ficar F-terminada, as moléculas de HF ainda atacavam a superfície do Si resultando em uma superfície H-terminada, com os átomos de Si ligados aos átomos de H. Isso tende a ocorrer pois a ligação Si-F sendo muito forte provoca uma polarização da ligação dos átomos de silício da superfície (S) com os átomos de silício do bulk (B), $\text{Si}_\text{S}-\text{Si}_\text{B}$, enfraquecendo essa ligação e propiciando a sua quebra pela molécula de HF. Depois do ataque químico por várias moléculas de HF, os átomos de Si da superfície ficam totalmente ligados aos átomos de F gerando SiF_4 que é removido da superfície, como mostra a Figura 8. Desta forma, o primeiro plano de átomos de Si é arrancado da superfície, Si_S , e os primeiros átomos de Si do bulk, Si_B , ligados aos átomos de H, formam a superfície, e a morfologia da interface Si/SiO₂ é mantida. A vantagem é que por serem as ligações Si-H e Si-Si covalentes, elas são bastante estáveis [83].

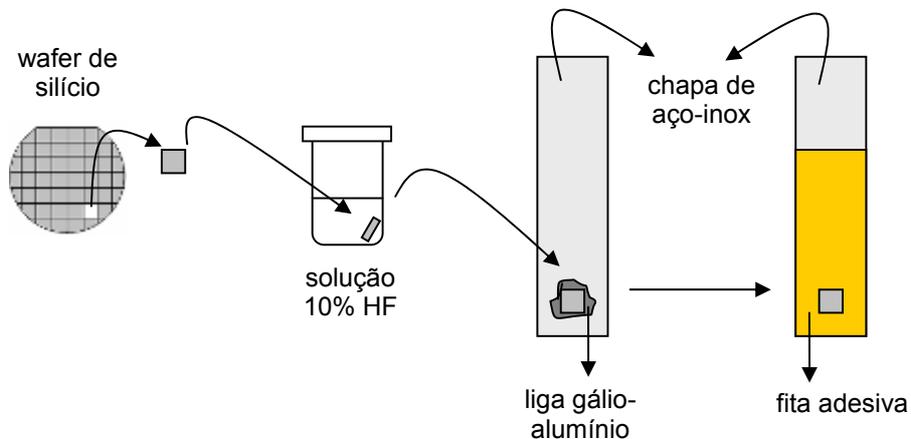


Figura 9 – Esquema da sequência de preparação do substrato de Si (111) monocristalino.

2.1.3. FOTOELETRODEPOSIÇÃO

A fotoeletrodeposição consiste em iluminar o eletrodo de trabalho formado por um semicondutor imerso numa solução eletrolítica, durante a eletrodeposição, para se formar um número maior dos portadores de carga desejados. Neste trabalho, como o objetivo é que elétrons sejam transferidos do eletrodo de Si para a solução contendo espécies iônicas Fe^{2+} e Fe^{3+} , os portadores de carga desejados são os elétrons.

Quando o eletrodo de Si é iluminado com luz visível, os fótons com energia $h\nu$ maior do que a energia do *gap* de banda do semicondutor são absorvidos, criando pares de portadores de carga elétron-buraco ($e^- - h^+$), e conseqüentemente aumentando o número de elétrons que são os portadores de carga desejados na superfície. Sob iluminação com luz visível ambiente (espectro de emissão distribuído entre 400 e 700 nm) ocorre a formação de portadores de carga no Si (gap de banda de energia de 1.1 eV) pois estes são gerados a partir de comprimentos de onda inferiores a 1100 nm.

Quando ocorre a iluminação, os níveis de energia do semicondutor tendem a mudar. Primeiramente vamos analisar o caso sem iluminação. Na Figura 10 (a) temos o esquema dos níveis de energia do semicondutor e da solução eletrolítica, quando os dois não estão em contato. Assumindo que no semicondutor temos o topo da energia da banda de valência inicial ε_V^0 , a energia de Fermi inicial ε_F^0 (rigorosamente, o potencial eletroquímico) e o fundo da energia da banda de condução ε_C^0 . Na interface com a solução a energia de redução dos íons que a compõe é $\varepsilon_{\text{RED}}^0$. Ao colocar o semicondutor

em contato com a solução eletrolítica ocorre o equilíbrio energético e estabelece-se a continuidade do potencial eletroquímico na interface entre eles. É possível assumir em primeira aproximação que a energia de Fermi do semiconductor se iguala à energia de redução da solução eletrolítica, $\epsilon_F = \epsilon_{RED}$. O equilíbrio ocorre pela transferência de elétrons entre o semiconductor e a solução. Porém, a quantidade de elétrons transferidos da solução para o semiconductor é desprezível e seus níveis de energia permanecem praticamente intactos, $\epsilon_{RED}^0 \approx \epsilon_{RED}$. Ao contrário do que acontece no semiconductor, cujos níveis de energia mudam consideravelmente, como podemos ver na Figura 10. A energia das bandas de condução e de valência na superfície antes do contato podem ser assumidas inalteradas $\epsilon_C^0 = \epsilon_C^S$ e $\epsilon_V^0 = \epsilon_V^S$, porém após o contato devemos admitir que $\epsilon_C^0 > \epsilon_C^S$ e $\epsilon_V^0 > \epsilon_V^S$.

Quando ocorre a iluminação, os fótons com energia maior do que a energia do *gap* de banda são absorvidos ($h\nu > \epsilon_g = \epsilon_C - \epsilon_V$), gerando pares $e^- - h^+$. Os elétrons e os buracos de cada par são separados, sendo que os elétrons formados vão para a banda de condução, enquanto os buracos ficam na banda de valência. Novamente há uma curvatura dos níveis de energia no semiconductor, como mostra a Figura 10, para um semiconductor tipo n. Assim, temos no semiconductor bandas modificadas de valência ϵ_V^* e de condução ϵ_C^* . Disso resulta um novo nível de Fermi ϵ_F^* diferente daquele na situação de equilíbrio, $\epsilon_F^* \neq \epsilon_{RED}$. No caso representado, temos $\epsilon_F^* > \epsilon_F$.

Aqui podemos definir os quase-níveis de Fermi para os elétrons e para os buracos, $\epsilon_{F,e}^*$ e $\epsilon_{F,h}^*$, pois com a iluminação estes níveis “se separam” e possuem valores diferentes. Cada um deles é definido a partir das respectivas concentrações efetivas e das energias das bandas de condução e de valência. Na prática, o que acontece é que por serem os elétrons os portadores de carga majoritários, seu quase-nível de Fermi se torna praticamente igual ao novo nível de Fermi, $\epsilon_{F,e}^* \approx \epsilon_F^*$ [72].

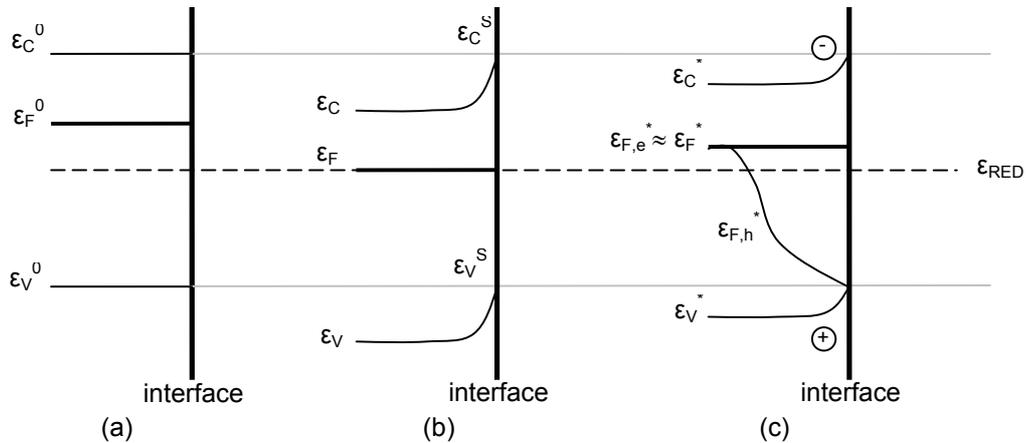


Figura 10 - Representação esquemática dos níveis de energia do sistema semiconductor tipo n - solução eletrolítica: (a) quando não estão em contato; (b) quando estão em contato; (c) em contato e sob iluminação com luz visível [72].

Portanto, a iluminação dos substratos de Si favorece a acumulação de portadores de carga na superfície, no caso majoritariamente elétrons, o que permite o início do processo de fotoeletrodeposição. A ausência de iluminação com luz visível inibe quase que completamente o crescimento de depósitos, conforme constatação experimental.

A descrição da interface metal-semicondutor formada na fotoeletrodeposição é usualmente feita em termos do valor da densidade de estados de superfície e de interface através de dois modelos [84]:

(i) modelo dos estados de superfície: quando a densidade de estado de superfície do semiconductor é grande (tipicamente $> 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

(ii) modelo da diferença das funções trabalho: quando a densidade de estados de superfície é desprezível, que é mais comumente válido em semicondutores covalentes como o silício.

No silício, a função trabalho máxima é $e\phi_{\text{max}} = 5,13 \text{ eV}$ e a afinidade eletrônica (separação entre nível de vazio e topo da banda de condução) é $e\chi = 4.01 \text{ eV}$. Adotando o modelo (ii) acima na interface Fe/Si teremos:

- no lado do Fe, a separação entre o nível de Fermi e o nível de vazio é igual à função trabalho $e\phi_{\text{Fe}}$.

- no lado do Si, a separação entre o nível de Fermi e o nível de vazio igual a $e\chi + e\phi_{\text{F}}^*$, onde $e\phi_{\text{F}}^*$ representa no Si a distância entre a banda de condução e o nível de Fermi na interface, valor que pode diferir do valor $e\phi_{\text{F}}$ na região neutra (em razão da

presença eventual de cargas espaciais e conseqüente efeito de curvatura de banda), isto é, longe da interface.

Portanto, a barreira de potencial ou altura da barreira Schottky (SBH) que devem vencer os elétrons para passar do Fe para o Si neste caso pode ser estimada como: $SBH = e\phi_{Fe} - e\chi$. Voltaremos a esse assunto no capítulo de discussão dos resultados.

Neste trabalho todas as fotoeletrodeposições foram feitas em uma câmara escura, para ter sempre o mesmo padrão de iluminação, utilizando uma lâmpada halógena dicrômica de 12 V - 50 W, modelo Decostar 51 S, marca Osram.

2.2. FUNDAMENTOS FÍSICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após terem sido crescidos os eletrodepósitos de Fe sobre Si no LANSEN (Laboratório de Nanoestruturas para Sensores), amostras foram caracterizadas pelas técnicas de: difração de raios-x (XRD), espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios-X (XPS); microscopia de força atômica (AFM), magnetometria de força gradiente alternante (AGFM) e espectroscopia Mössbauer. Exceto pelas medidas de XPS e espectroscopia Mössbauer, todas as medidas experimentais foram realizadas por mim. Optou-se por usar os acronismos das técnicas usuais na língua inglesa.

A seguir apresentamos um breve descritivo dos princípios físicos básicos de cada uma das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A técnica de difração de raios-x é uma técnica que fornece uma análise estrutural e composicional de um sólido. Ela se baseia no fenômeno da difração que ocorre quando um feixe de raios-x incide sobre ele, pelo fato de o comprimento de onda dos raios-x ser da ordem do espaçamento interatômico nos sólidos, de cerca de alguns Angstroms.

Os raios-x podem ser produzidos quando partículas eletricamente carregadas, com uma grande quantidade de energia cinética, são rapidamente desaceleradas. Para experimentos com raios-x são usados elétrons e sua desaceleração ocorre num compartimento chamado de tubo de raios-x, entre dois eletrodos onde é mantida uma diferença de potencial de algumas dezenas de kilovolts. Os elétrons, devido a alta

diferença de potencial, são lançados contra um dos eletrodos, chamado de ânodo ou mais comumente de alvo (formado por um metal), no qual se chocam com uma grande velocidade, proporcional a essa diferença de potencial. Dessa colisão são obtidos os raios-x, que nada mais são do que ondas eletromagnéticas formadas por dois motivos: pela desaceleração rápida dos elétrons (pois a aceleração de partículas eletricamente carregadas produz ondas eletromagnéticas), e pela interação dos elétrons com os átomos que formam o alvo. Por isso, os raios-x são formados por ondas eletromagnéticas com diferentes comprimentos de onda. A frenagem dos elétrons incidentes dá origem a um espectro contínuo, chamado de “*bremsstrahlung*”. Como nem todos os elétrons são desacelerados da mesma forma, alguns têm toda a sua energia cinética convertida em energia eletromagnética no primeiro impacto com o alvo, outros sofrem espalhamentos múltiplos e vão perdendo energia cinética aos poucos, gerando fótons de energias menores do que os que perdem sua energia cinética de uma só vez. Os elétrons que possuem maior perda de energia vão ser responsáveis pelos fótons com maior energia, ou seja, com menor comprimento de onda. E esses fótons são os responsáveis pelo comprimento de onda mínimo, a partir do qual é formada a parte contínua do espectro de raios-x.

O segundo processo pelo qual se formam os raios-x dá origem a linhas bem definidas superpostas à parte contínua do espectro. Tratam-se dos fenômenos de desexcitação associados às mudanças de nível de energia dos elétrons nos átomos que formam o metal do alvo, os quais foram perturbados pela ação dos elétrons incidentes. Essas linhas são próprias do metal de que é constituído o alvo, e por isso elas são chamadas de linhas características. E por serem intensas, estreitas, e possuírem comprimentos de onda bem definidos, essas linhas (mais especificamente as linhas K) são úteis para a técnica de difração de raios-x. As linhas K, K_{α} e K_{β} , são produzidas quando um elétron, com energia suficiente, atinge um átomo do alvo ejetando um elétron da camada K desse átomo. Assim, o átomo fica em um estado excitado de maior energia e logo um dos seus elétrons, das camadas L ou M, preenche o nível vazio deixado, emitindo um fóton com energia e comprimento de onda bem definidos. Se um elétron da camada L preenche o nível vazio, o fóton emitido dá origem à linha K_{α} , e se um elétron da camada M preenche o nível vazio, o fóton dá origem à linha K_{β} . Porém, a linha K_{α} possui uma intensidade maior do que a intensidade da K_{β} ; isso porque é muito mais provável que o nível vazio da camada K seja preenchido por um elétron da camada L do que um elétron da camada M. Mas isso não quer dizer que somente a linha K_{α} exista. Enquanto

um átomo emite um fóton K_{α} , outro átomo do alvo pode emitir um K_{β} . A linha K_{α} é em geral a mais utilizada por ser a mais intensa das linhas características.

Para os experimentos usuais de difração de raios-x o ideal é que o feixe incidente seja monocromático, contendo apenas a linha K_{α} , e para isso são usados filtros. Os filtros são formados por elementos com número atômico um número menor do que o número atômico do alvo. Essa condição garante que a linha de absorção dos átomos do filtro possua comprimento de onda entre os comprimentos de onda K_{α} e K_{β} do alvo, e pelo K_{β} possuir um comprimento de onda menor os átomos do filtro absorvem muito mais o K_{β} do que o K_{α} .

Quando o feixe monocromático de raios-x, com comprimento de onda λ , incide num sólido em que a distância entre os planos atômicos paralelos consecutivos é d , formando um ângulo θ entre ele e os planos atômicos, ocorre um espalhamento em todas as direções. Em algumas direções os raios-x espalhados estarão totalmente em fase e em outras não. As ondas espalhadas que estão completamente em fase interferem construtivamente e formam os raios-x difratados. A condição para que os raios-x espalhados interfiram construtivamente é a de que a diferença de caminho entre os raios refletidos por dois planos paralelos adjacentes, $2d \sin \theta$, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda $n\lambda$

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

Equação 2

como mostra a Figura 11. Essa é a lei de Bragg, formulada por W. L. Bragg em 1913. Comumente adota-se $n=1$ pois as reflexões de planos paralelos abaixo dos primeiros planos atômicos podem ser consideradas como múltiplas inteiras, n , das reflexões dos dois primeiros planos paralelos adjacentes, e por isso n é conhecido como ordem de reflexão. Assim, sabendo o ângulo de difração θ (igual ao ângulo de incidência) e sabendo o comprimento de onda do feixe de raios-x monocromático incidente, é possível saber a distância entre os planos atômicos paralelos e, conseqüentemente, a separação entre os átomos. E sabendo a distância entre os átomos, que é uma característica da ligação química entre eles, é possível saber qual é o material de que o sólido é formado, bem como, a estrutura espacial em que se encontram esses átomos.

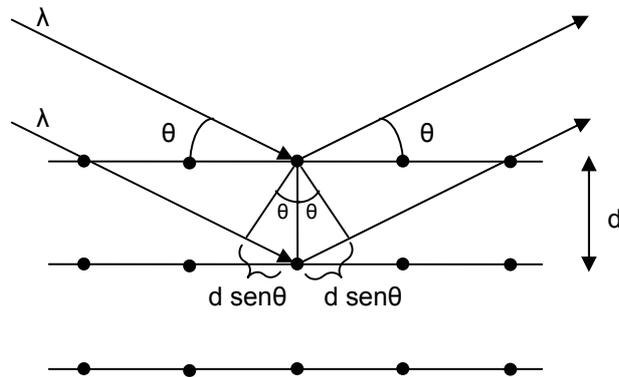


Figura 11 - Difração dos raios-x incidentes com comprimento de onda λ por um sólido cristalino. O espaçamento interatômico é d e θ é o ângulo formado entre os raios incidentes e os planos atômicos paralelos. A diferença de caminho entre os raios incidente e difratado é $2d \text{ sen}\theta$.

Experimentalmente, é usual medir o ângulo entre os raios incidente e difratado, igual a 2θ , chamado de ângulo de difração. Um dos métodos muito utilizados para se fazer análises de amostras por difração de raios-x é o método com a geometria Bragg-Brentano, em que o detector utilizado é formado por um cintilador onde os fótons provenientes do feixe difratado na amostra são detectados e uma corrente elétrica é formada. Assim, a intensidade do feixe difratado é relacionada à quantidade de fótons que chegam ao detector. Quando a amostra é colocada em um suporte fixo, o tubo de raios-x se movimenta a uma velocidade pré-determinada (graus/minuto), formando o ângulo θ com a superfície da amostra, varrendo o intervalo de graus desejado, enquanto o detector se movimenta com o dobro da velocidade do tubo, para que o ângulo entre ele e a superfície da amostra também permaneça igual a θ . Essa é a chamada varredura θ - 2θ . É também comum encontrar equipamentos de difração de raios-x, onde nessa mesma geometria e modo de varredura angular, o tubo de raios-x permanece fixo, enquanto a amostra e o detector se movimentam no intervalo de graus desejado [85].

Neste trabalho, todos os difratogramas de raios-X apresentados foram obtidos à temperatura ambiente no difratômetro de pó instalado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da UFPR. Foi utilizado um tubo de raios-X com alvo de Cu (radiação K_{α} com $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) e trabalhou-se na geometria Bragg-Brentano com varreduras θ - 2θ . Um monocromador de grafite pirolítico foi usado antes do detector de raios-X. As reflexões de Bragg dos substratos de silício comercial (Virginia Corporation) foram usadas para realizar a orientação das amostras em relação ao feixe de raios-X incidentes e a otimização de sinal difratante.

2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)

A técnica de XPS permite fazer uma análise composicional (i.e., química) superficial de amostras. Ela é baseada no efeito fotoelétrico, onde um elétron é ejetado de um sólido quando um fóton incide sobre ele. Em um equipamento de XPS, um feixe monocromático de fótons de raios-x incide sobre a amostra que se deseja analisar, transfere energia para os átomos que estão próximos à superfície fazendo com que eles fiquem num estado excitado, que é relaxado quando o átomo emite um elétron, um fotoelétron. A Figura 12 exibe um esquema do processo de emissão fotoelétrica. Assim, quando a amostra é bombardeada por fótons de raios-x, vários elétrons emergem dela. Os fotoelétrons emitidos dentro de um determinado ângulo sólido são conduzidos através de lentes eletrostáticas até o interior de um espectrômetro de energia, onde se encontra um detector. Esses fotoelétrons possuem energias cinéticas bem definidas, relacionadas às energias de ligação que possuíam quando estavam ligados aos átomos da amostra, também chamada de energia de Koopman [86]. Portanto, fotoelétrons com energias de ligação diferentes terão energias cinéticas diferentes ao sair da amostra. A relação entre a energia cinética E_C , a energia de ligação E_B e a energia do fóton incidente $h\nu$ é

$$E_C = h\nu - E_B. \quad \text{Equação 3}$$

Essa expressão é conhecida também como relação de Einstein. De fato, a função trabalho do espectrômetro, Φ , intervém nessa expressão, mas normalmente ela é um valor conhecido na escala de energia do equipamento de XPS. Logo, se todos os elementos possuem seus átomos com energias de ligação características próprias, os fotoelétrons que são ejetados por átomos de elementos diferentes possuem energias de ligação diferentes e, conseqüentemente, energias cinéticas diferentes. É assim que a técnica de XPS fornece uma análise composicional de um sólido, fornecendo as energias de ligação que são características de cada elemento em cada composto, valores esses que são tabelados [86]. Podem haver compostos diferentes em que átomos do mesmo elemento fazem parte; ou seja, num mesmo sólido átomos do mesmo elemento podem estar ligados não só a átomos iguais, mas a átomos de elementos diferentes, o que leva a energias de ligação diferentes. Essas diferenças de energia são chamadas de deslocamentos químicos e correspondem tipicamente a valores entre 0 e 3 eV. Esses deslocamentos podem ser explicados pela interação coulombiana que existe entre o

núcleo e um elétron ligado a ele, quando um dos outros elétrons do átomo é retirado. Quando um elétron é removido, numa ligação química, a carga efetiva que atua sobre um elétron do átomo é aumentada, e a energia de ligação entre ele e o núcleo aumenta. Assim, átomos de elementos diferentes ligados entre si fornecem, em geral, energias de ligações maiores.

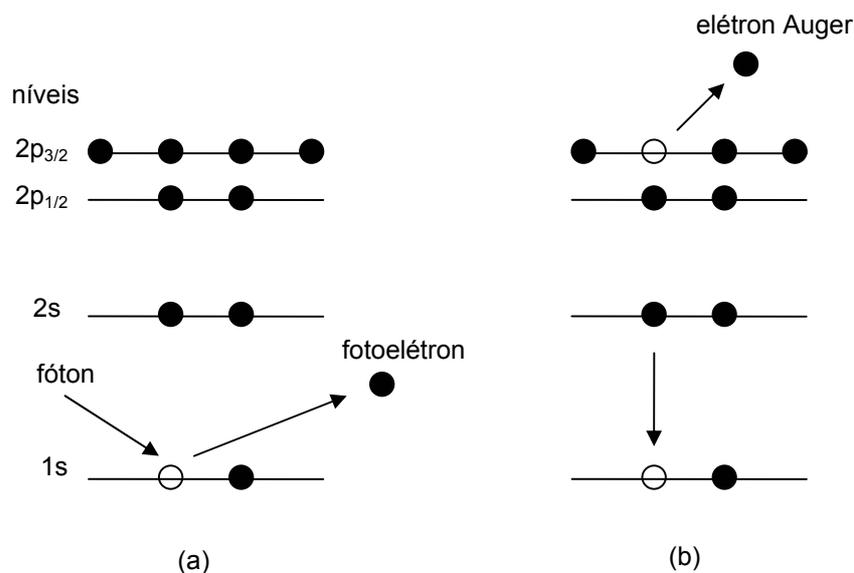


Figura 12 - Esquema representativo do processo de emissão (a) de um fotoelétron e (b) de um elétron Auger.

Juntamente com a emissão fotoelétrica é possível encontrar elétrons emitidos por processo Auger de desexcitação. Na Figura 12 (b) é ilustrado um dos possíveis processos de decaimento eletrônico Auger, onde a ejeção de um elétron 1s (camada K) promove uma transição de um elétron 2s (camada L) para 1s que é acompanhada pela emissão de um elétron 2p_{3/2} (camada L), elétron Auger KLL. Elétrons Auger podem ser emitidos juntamente com os fotoelétrons.

A técnica de XPS é uma técnica que fornece uma análise superficial da amostra, pois o livre caminho médio dos elétrons nos sólidos é pequeno, em torno de 1 a 10 Å, o que equivale a dizer que elétrons provenientes de átomos que estão a mais de 10 Å de profundidade perdem parte da sua energia cinética antes de chegar à superfície da amostra e sair dela. Assim, os fotoelétrons que são detectados são aqueles provenientes de camadas com menos de 30 Å de profundidade (energias entre 10 e 10³ eV), ou seja, de camadas superficiais.

O espectro característico de uma análise por XPS é dado pela intensidade de fotoelétrons que chegam no detector em função da energia de ligação. Na verdade, é a energia cinética que é medida através de filtros de energia que selecionam os fotoelétrons com energias específicas, mas os softwares utilizados fazem uma aplicação direta do teorema de Koopman, convertendo-a em energia de ligação. Num espectro XPS aparecem linhas bem definidas para as energias cinéticas correspondentes, isso porque os níveis de energia dos átomos são quantizados. As informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada de cada linha de emissão característica, pois ela é proporcional ao número de átomos no sólido que ejetaram os fotoelétrons. É possível observar que para cada elemento existem várias linhas espectrais com diferentes energias de ligação. Isso acontece porque a energia de ligação de um elétron depende de seu momento angular L , e de seu número quântico principal n . No espectro do Si, por exemplo, encontramos as linhas referentes aos níveis 1s, 2p, e assim por diante. É possível perceber que algumas dessas linhas de emissão possuem um desdobramento característico, formando um dubleto. A razão é a de que a energia de ligação depende do momento angular dos elétrons, como foi dito, mas não somente do L , mas também do spin S . Ou seja, é dependente do momento angular total $J=L+S$. Cada nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, um para cada valor de spin, $S = \pm 1/2$, dando origem às duas linhas do dubleto (desdobramento spin-órbita), cujas intensidades são determinadas pela multiplicidade $2J+1$ correspondente. Para o Si a linha 2p é um dubleto, uma linha para os elétrons com $J=3/2$ ($L=1$ e $S=1/2$) e outra para os elétrons com $J=1/2$ ($L=1$ e $S=-1/2$), com intensidades relativas de 4:2, respectivamente.

Em equipamentos XPS comerciais, os fótons de raios-x são normalmente gerados a partir do uso de dois alvos (ânodos): Mg ou Al. O bombardeamento de elétrons em direção ao alvo gera fótons com energias diversas responsáveis pela radiação de *bremsstrahlung* e pelas linhas características K_{α} , K_{β} , etc. Para que se tenha apenas fótons de mesma energia incidindo na amostra são usados monocromadores para selecionar apenas a linha K_{α} . Quando bombardeados por elétrons com energia de 15 keV, o Mg e o Al geram raios-x onde predominam a radiação K_{α} com energias de 1253,6 eV e 1486,6 eV, respectivamente. Tanto Mg como Al são os utilizados em experimentos de XPS por possuírem a largura da linha K_{α} muito pequena, e a energia muito alta, com valor suficiente para excitar a fotoemissão de pelo menos um nível de todos os elementos da Tabela Periódica. Por ser uma técnica muito sensível, ela exige que o mínimo possível de contaminantes existam sobre a superfície da amostra e na câmara onde ela se encontra.

Isso é imprescindível para evitar informação falsa sobre a composição e para que os elétrons não sejam espalhados por moléculas do gás residual antes de chegarem no detector. Para isso um regime de ultra alto vácuo (UHV) é mantido, com pressões menores do que 10^{-9} Torr. É possível obter um perfil composicional da amostra fazendo um bombardeamento na sua superfície da amostra por íons de argônio, Ar^+ . De modo reduzir os efeitos do bombardeamento, utilizam-se baixas taxas de desgaste (tipicamente 100 Å/hora).

A análise inicial dos espectros XPS característicos é feita considerando apenas o processo elástico de fotoemissão, onde os fotoelétrons emitidos não sofreram nenhuma perda de energia durante o seu transporte pelo sólido. A fotoemissão inelástica é causada por fatores como o choque dos elétrons com os outros átomos do sólido, à medida que saem de camadas abaixo da superfície; um processo que possui caráter aleatório. Portanto, os fotoelétrons podem possuir quaisquer energias ao saírem do sólido, gerando um espectro contínuo de energia de fundo, chamado *background*. Como esses elétrons perdem e ganham energia em diversos eventos, eles terão energia cinética maior ou menor do que aqueles que sofreram um espalhamento elástico. No entanto, utilizando o teorema de Koopman para eventos com perda de energia, nos espectros XPS medidos, espera-se um *background* maior para as energias de ligação maiores. Além do *background* e das linhas de emissão correspondentes aos níveis de energia características dos elementos, outras linhas podem aparecer num espectro XPS:

Listamos abaixo algumas outras linhas de emissão características que comumente são observadas em espectros XPS:

- *linhas satélites*: quando o feixe de fotoelétrons que atinge a amostra possui, além da energia K_{α} , outras linhas de emissão, ele origina fotoelétrons com energias diferentes. Em geral, há a presença de fótons menos energéticos do que os fótons K_{α} , esses fótons são responsáveis por fotoelétrons com energias cinéticas menores. Consequentemente, aplicando o teorema de Koopman, que diz que a energia cinética com que um elétron sai do sólido está diretamente relacionada à energia de ligação que ele possuía, surgem no espectro XPS contribuições extras com energias de ligação maiores.

- *linhas de baixa intensidade (banda de valência)*: estas linhas se concentram entre 0 e 15 eV referentes à banda de valência dos átomos, ocupada por elétrons com baixa energia de ligação. Elas nos fornecem a estrutura de bandas da amostra e são características de cada sólido;

- *linhas shake-up*: algumas vezes os processos de emissão de fotoelétrons não resultam em átomos ionizados no seu estado fundamental, mas sim em íons em estados excitados, com alguns eV acima do estado fundamental. Assim, se o fotoelétron emitido deixa o íon ionizado para trás, sua energia cinética é um pouco menor do que se deixasse o íon no estado fundamental e, conseqüentemente, a energia de ligação é um pouco maior [87].

Todas essas contribuições tornam os espectros XPS bastante ricos em informação, mas a sua análise é na maior parte das vezes uma tarefa delicada e que exige conhecimento especializado. Um bom trabalho de revisão sobre a técnica de espectroscopia de fotoelétrons pode ser encontrado na referência [88].

Todos os espectros XPS mostrados neste trabalho foram coletados no Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFPR usando o sistema ESCA 3000 da VG Microtech que opera sem monocromador e com detector do tipo *channeltron* que possui uma resolução global energia (fonte + espectrômetro) da ordem 0,8 eV. Os fotoelétrons foram coletados com o detectores a um ângulo 45° com a normal da superfície dos eletrodepósitos. As limpezas e perfilamentos XPS foram realizados usando um feixe (5 μ A, 3 keV) de íons de argônio, Ar⁺.

2.2.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O AFM é uma técnica que permite fazer um mapeamento das superfícies de amostras com resolução da ordem de 10⁻⁹ m, podendo chegar à resolução atômica, dependendo basicamente da qualidade da ponta de sondagem utilizada e da interação que exista entre ela e os átomos da amostra a distâncias muito pequenas. Basicamente, o AFM fornece informações topográficas da superfície através de uma ponta, cujo ápice constitui-se por apenas alguns átomos, que varre a superfície no plano x-y, reproduzindo o relevo da superfície da amostra à medida que se movimenta, através de interações (repulsivas ou atrativas) entre os átomos da sua extremidade e da superfície da amostra. Através de um sistema mecânico piezoelétrico com realimentação assistida por monitoramento óptico, a ponta se movimenta na direção z de acordo com o relevo da superfície da amostra.

O AFM foi desenvolvido em 1986 [89], com uma ponta composta de diamante, cuja extremidade possuía dimensões nanométricas, conectada a uma haste de ouro (*cantilever*), de forma que seu movimento era transferido para o cantilever. Imediatamente

acima do cantilever, na sua parte traseira, uma ponta de um microscópio de varredura por tunelamento (STM) era posta em “contato” com ele à medida que a ponta de diamante varria o plano x-y da amostra, fornecendo variações na direção z. O *cantilever* também se movimentava, o que fazia com que a corrente túnel entre a ponta de STM e o *cantilever* variasse. Simultaneamente, a variação da corrente era medida, sendo proporcional à alteração da amplitude do movimento ao longo da direção z. Atualmente a obtenção de dados no AFM é mais simples. A ponta geralmente constituída de nitreto de Si (Si_3N_4) possui o formato de uma pirâmide de base quadrada cujo cume (ou ápice) possui dimensões atômicas. A base piramidal é fixa a um *cantilever* (haste simples ou com o formato da letra v), cuja parte traseira possui uma camada metalizada de ouro, onde um feixe de laser é refletido, como mostra a Figura 13. O feixe refletido é monitorado sobre uma tela CCD plana (fotodetector) dividida em quatro quadrantes, cada quadrante sendo um detector, permitindo assim que seja possível o monitoramento das deflexões não só na vertical como na horizontal. O mapeamento é feito fazendo o feixe refletido incidir no ponto de interseção dos quatro detectores usando um translador piezoelétrico, posicionado embaixo da amostra. Ele movimenta-se de forma a compensar os desvios do feixe refletido em relação ao centro do fotodetector durante as sucessivas varreduras lineares. Assim, conforme a ponta varre a superfície da amostra, o feixe refletido é deflexionado, por exemplo, na vertical para cima, o piezoelétrico se movimenta na vertical para baixo. O sinal do fotodetector e o sinal de retroalimentação do translador piezoelétrico são analisados por um software próprio para isso, fornecendo imagens topográficas da amostra numa tela de computador. Para se obter bons resultados, e não danificar a superfície da amostra (quando houver contato ponta-amostra), a constante de mola do *cantilever* deve ser baixa, mas não excessivamente, para que a ponta repasse com o maior rendimento possível seu movimento para a haste. Valores típicos variam entre 0,1 mN/m e 100 N/m, e deflexões da ordem de 0,1 Å são medidas no fotodetector.

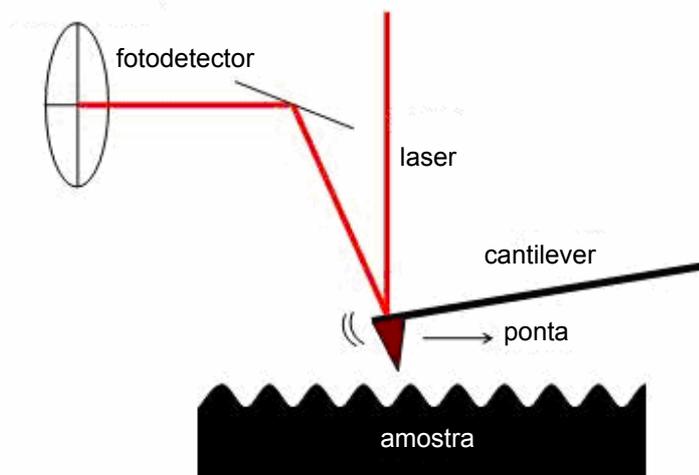


Figura 13 - Diagrama esquemático simplificado do funcionamento do microscópio de força atômica. Em geral, um prisma duplo é usado para fazer incidir o feixe de laser na amostra paralelamente ao feixe refletido [74].

Existem três modos de se obter um mapeamento da superfície da amostra através do AFM, de acordo com a interação entre os átomos da ponta e os átomos da amostra, interação ponta-amostra. A Figura 14 mostra uma curva de potencial de Lenard-Jones, usada para descrever a interação interatômica em função da separação efetiva entre os átomos da ponta e os átomos da superfície da amostra. Através dela podemos entender os três principais modos de mapeamento possíveis:

- *modo contato*: neste modo a interação ponta amostra é repulsiva, e a ponta é permanentemente mantida em contato com a superfície da amostra;

- *modo dinâmico (tapping mode)*: neste modo a interação é atrativa, pois a ponta permanece um pouco afastada da amostra, tateando-a, numa frequência muito próxima à frequência de ressonância mecânica do sistema ponta-cantilever;

- *modo não-contato*: neste modo o cantilever oscila da mesma forma que no modo dinâmico, porém a ponta fica mais afastada da amostra a uma distância maior do que 10 nm, de forma que as forças do tipo van der Waals se tornam desprezíveis e não interferem na amplitude de oscilação do cantilever. Quando é utilizada uma ponta com revestimento ferromagnético preparado para apresentar uma magnetização remanente, as forças de interação de origem magnética entre a ponta e uma amostra magnetizada podem ser percebidas, resultando no que chamamos de microscopia de força magnética (MFM).

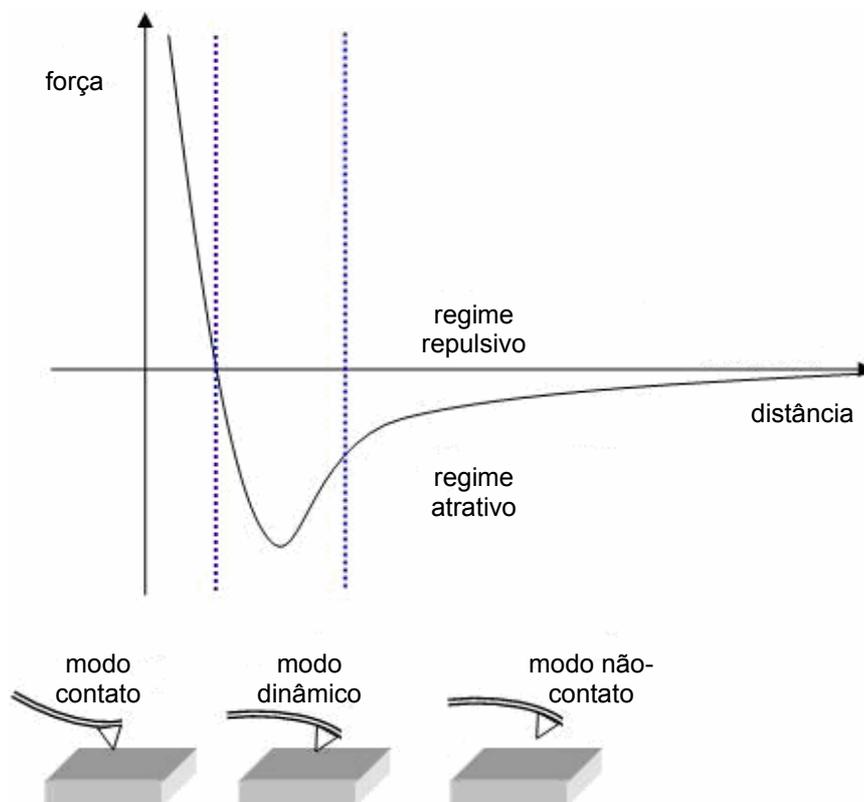


Figura 14 - Curva do potencial de Lenard-Jones de interação interatômica, onde podemos distinguir os três modos de mapeamento pelo AFM: modo contato, modo dinâmico e modo não-contato [74].

Neste trabalho, todas as imagens de AFM foram selecionadas entre várias obtidas; as que são mostradas são representativas das amostras. As imagens e as análises foram obtidas usando varreduras em modo contato no microscópio de força atômica Shimadzu J3, instalado junto ao Laboratório Institucional de Microscopia de Força Atômica da UFPR.

2.2.4. MAGNETOMETRIA DE FORÇA GRADIENTE ALTERNANTE (AGFM)

As medidas de magnetização utilizando o AGFM baseiam-se na força que um gradiente de campo magnético exerce sobre uma amostra magnética. Essa força é diretamente proporcional ao produto do próprio gradiente pelo momento magnético da amostra, e tende a promover um deslocamento desta amostra que fica presa a uma haste. No magnetômetro, essa força atua sobre a amostra induzindo uma flexão na haste de vidro pyrex (~ 10 cm de comprimento) sobre a qual a amostra está fixada a uma das

suas extremidades. Esse movimento de deflexão atua sobre um bimorfo piezoelétrico, preso à extremidade oposta da haste, que gera um sinal piezoelétrico proporcional à magnetização da amostra.

O gradiente de campo magnético é aplicado transversalmente (ao longo do eixo z) à amostra, por um par de bobinas que atuam em oposição de fase (cada gradiente de campo, em direções diferentes, +z e -z, são produzidos por cada uma das bobinas). O par de bobinas com a extremidade da haste contendo a amostra é colocada entre as peças polares de um eletroímã, responsável pela geração e varredura de um campo magnético contínuo. A frequência do campo magnético alternante é ajustada através de um gerador de funções para a condição de ressonância mecânica do sistema haste-amostra. A varredura do campo magnético contínuo do eletroímã magnetiza a amostra e o sinal piezoelétrico gerado é detectado de forma síncrona através de um amplificador do tipo *lock-in* (PAR EG&G 5210). A coleta automatizada de dados de leitura do campo magnético do eletroímã com um sensor Hall calibrado em conjunto com a leitura do sinal de tensão no amplificador *lock-in* permite a obtenção das curvas de histerese. Um software específico foi desenvolvido na plataforma HPVVEE para este fim. Um esquema simplificado de funcionamento do magnetômetro instalado no LANSEN está mostrado na Figura 15.

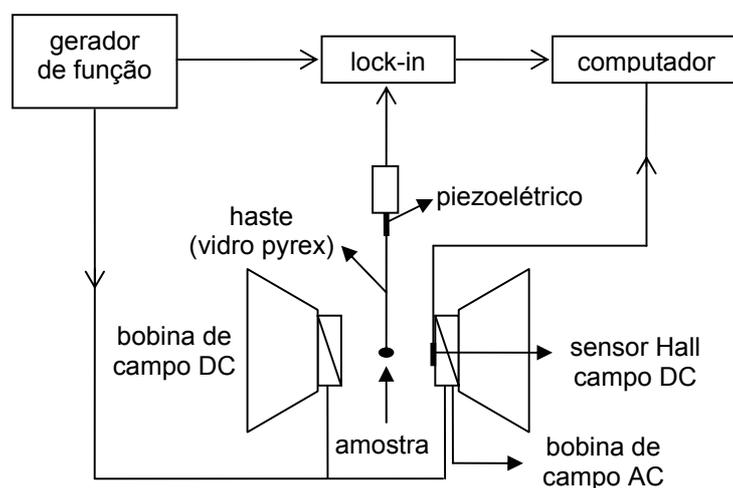


Figura 15 - Esquema simplificado do magnetômetro de força gradiente alternante.

O AGFM usado no LANSEN foi construído baseado na concepção desenvolvida pelo grupo do Dr. Flanders [90]. Originalmente a idéia de utilizar o efeito de ressonância para amplificar o deslocamento que uma amostra magnética sofre quando submetida a

um gradiente de campo magnético surgiu em 1950, para medir a susceptibilidade magnética de alguns materiais [91]. Só em 1970 o efeito da ressonância foi utilizado para se medir momento magnético de amostras, a deflexão da haste medida através de um microscópio óptico utilizando para isso uma lâmpada estroboscópica [92]. Dez anos depois houve a implementação do piezoelétrico e do lock-in, o que aprimorou a forma de medida possibilitando uma maior sensibilidade do magnetômetro (cerca de 100 vezes) [93]. E em 1988 a haste de ouro, até então usada, foi substituída por uma de vidro pyrex de mais baixo custo, fornecendo uma sensibilidade e uma facilidade no manuseio maiores, resultando no equipamento que atualmente é utilizado.

2.2.5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é baseada no efeito de absorção ressonante de fótons gama. Quando um átomo está excitado, com energia E_0 acima do estado fundamental, ele decai emitindo um fóton com energia $h\nu$. Esse fóton possui energia menor do que E_0 , porque ao decair o átomo recua, perdendo momento p e consequentemente energia cinética E_R . Sendo assim, o fóton resultante possui energia $h\nu = E_0 - E_R$. Se a energia desse fóton for suficiente, outro átomo na vizinhança irá absorvê-lo e decair, de maneira análoga, excitar outro átomo e assim sucessivamente. Esse é o efeito de absorção ressonante. Porém, a energia que o átomo perde ao recuar não pode ser muito grande. Ou seja, não pode ser muito menor do que a energia do estado excitado, porque se assim não for, o fóton resultante não terá energia suficiente para excitar outro átomo. A solução para isso foi dada por Mössbauer (o que lhe rendeu o prêmio Nobel em 1961), que considerou praticamente zero a energia cinética de recuo dos átomos que emitem fótons depois de serem excitados, e levou em consideração as transições radioativas nucleares que possuem energia do estado excitado em torno de 10^4 eV e resultam em radiação gama. Como a energia cinética de recuo é cerca de 10^6 vezes maior do que nos casos de transições atômicas normais, a probabilidade de ocorrer a absorção ressonante se torna praticamente desprezível. Mössbauer considerou esses átomos num cristal, no qual em princípio eles permanecem fixos uns aos outros em suas posições. Portanto, a energia cinética de recuo é absorvida pelo cristal como um todo e, neste caso, podemos considerar a sua massa como sendo infinita. Assim, sendo a energia cinética de recuo desprezível, a energia dos fótons emitidos será praticamente igual à energia E_0 do estado excitado e a probabilidade de outros átomos absorverem

seus fótons é igual a 1. Além de utilizar uma matriz cristalina para aumentar a probabilidade de se conseguir a absorção ressonante, outro fator é levado em conta a fim de aumentar a energia dos fótons emitidos. Num espectrômetro Mössbauer um movimento vibracional relativo (velocidades típicas ± 10 mm/s) é acrescentado entre a fonte e a amostra, na direção dos fótons gama. Esse movimento compensa o efeito Doppler da radiação emitida.

A configuração do experimento para se obter um espectro Mössbauer pode ser de dois tipos:

- *configuração de transmissão*: onde a amostra que se quer analisar é colocada entre a fonte, que consiste dos átomos que sofrem as transições nucleares (ou os núcleos Mössbauer), e um detector. Neste caso, é feita contagem dos fótons transmitidos através da amostra.

- *configuração de retroespalhamento (CEMS)*: onde são detectadas as partículas (fótons e elétrons de conversão interna) que são emitidas pelo núcleo após a absorção ressonante do fóton gama incidente, onde a fonte e o detector são colocados na frente da amostra. Na detecção de elétrons de conversão interna a amostra é colocada dentro do próprio detector. A conversão interna é um mecanismo de desexcitação atômica bem mais eficiente que a emissão de radiação. Do ponto de vista estatístico, o processo mais provável envolve a emissão de um elétron de conversão interna com uma lacuna formada na camada K, podendo um elétron Auger KLL secundário também ser emitido.

Um espectro típico é dado pela intensidade versus velocidade da fonte, e as informações que podemos tirar dele são relacionadas às interações hiperfinas, que são as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que estão próximos dele. Por isso dizemos que a espectroscopia Mössbauer é uma técnica local (de caracterização química), que fornece informações sobre a vizinhança dos átomos da amostra em questão. As interações hiperfinas multipolares mais relevantes em um espectro Mössbauer são:

- *interação monopolar elétrica*: é a interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons que os envolvem, e dá origem ao chamado deslocamento isomérico δ , que é a diferença entre as energias dos estados excitados dos átomos da fonte e da amostra; o deslocamento isomérico é obtido diretamente do gráfico, dado pelo centro de simetria do espectro, e seu valor fornece informações sobre a densidade eletrônica dos átomos em diferentes compostos.

- *interação dipolar magnética*: é a interação magnética entre os elétrons e os núcleos. Essa interação fornece um conjunto de linhas no espectro de acordo com o spin nuclear. Esse conjunto de linhas é consequência da degenerescência que é quebrada quando existe um campo magnético, que pode ser o campo magnético interno do átomo, gerado pelos elétrons próximos ao núcleo. E as intensidades de cada linha do conjunto dependem de alguns fatores, entre eles o ângulo θ formado entre os fótons incidentes na amostra e o eixo de quantização local, ou seja, da magnetização. No caso do ferro metálico na estrutura cúbica de corpo centrado, o campo hiperfino B_{hf} produz um sexteto característico e as relações das intensidade relativas é função desse ângulo de acordo com a relação:

$$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3(1+\cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : (1+\cos^2 \theta)$$

- *interação quadrupolar elétrica*: também é uma interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons que os envolvem, porém se refere a um termo superior desse tipo de interação, referente aos potenciais eletrônicos que não possuem simetria esférica (como os elétrons dos orbitais s), resultando no momento quadrupolar do núcleo. Essa interação também quebra a degenerescência do nível de energia nuclear, embora não completamente, e por isso as linhas obtidas por essa interação no espectro são em menor número. Normalmente, há um desdobramento sendo formado um dubleto. A distância entre os dois picos de intensidade do dubleto é uma medida direta do desdobramento quadrupolar, dado por Δ [9].

Os espectros Mössbauer mostrados neste trabalho foram coletados à temperatura ambiente usando uma fonte de isótopo de ferro 57 ($E_0 = 14,37$ keV, $E_R = 1,96$ meV) imerso em uma matriz de ródio. As medidas foram feitas na configuração de retroespalhamento sendo coletados os elétrons de conversão (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy – CEMS). Tanto as medidas quanto os ajustes foram realizados pelo Dr. Waldemar A. A. Macedo junto ao seu Laboratório de Física Aplicada, instalado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN – CNEN), em Belo Horizonte, MG.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho é investigada a influência do uso da sacarina sódica e do Co na eletrodeposição de filmes de Fe a partir de soluções aquosas de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) sobre substrato de Si(111). Filmes de Fe sem esses aditivos foram previamente feitos a partir de soluções aquosas contendo unicamente sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) e neles se pode observar a presença dos silicetos Fe_5Si_3 e Fe_2Si [20].

A sacarina sódica é uma molécula orgânica, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S}$, mostrada na Figura 16, cuja utilização está relacionada com a morfologia dos filmes, promovendo uma melhor homogeneidade. Usualmente a sacarina, que possui um átomo de hidrogênio (H) ligado ao átomo de nitrogênio (N), é mais utilizada e seu uso está relacionado ao nivelamento, ao abrillhantamento e à redução de tensão mecânica em depósitos de Fe e suas ligas [63,64,95-97]. Na sacarina sódica o átomo de H ligado ao átomo de N é substituído pelo átomo de sódio (Na) e sua performance como agente abrillhantador é similar à sacarina. Neste trabalho resolvemos usar a sacarina sódica por ela ser mais solúvel em água [99], com o objetivo de analisar possíveis mudanças na morfologia dos filmes. Quantidades diferentes de sacarina foram adicionadas às soluções de Fe depois de terem o pH ajustado, em torno de 2,5, nas concentrações de 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5 g/L ou ainda, 2,07; 3,32; 4,15; 4,97 e 6,22 mmol/L, respectivamente.

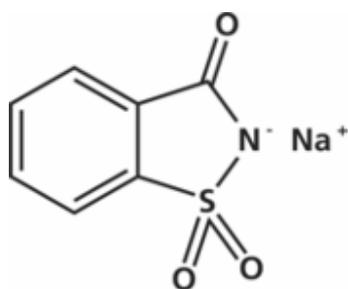


Figura 16 - Estrutura molecular da sacarina sódica.

Além da sacarina sódica, o Co também foi adicionado a fim de otimizar as propriedades magnéticas dos filmes. Diferentes concentrações de Co foram utilizadas, mas de modo a limitar as espécies eletroativas na solução eletrolítica, nesse estudo

focalizamos a atenção em depósitos com conteúdo menor do que 10 at.% de Co. Como no caso em que a sacarina sódica foi utilizada, o Co foi adicionado às soluções de Fe depois de elas terem seu pH ajustado. O sal utilizado para isso foi o sulfato de Co ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 0,101; 0,417; 0,526; 0,638 e 0,989 mmol/L. Essas concentrações de Co correspondem a razões molares Co:Fe de 1:99, 4:96, 5:95, 6:94 e 9:91, respectivamente.

3.1. CICLOVOLTAMETRIAS

A princípio foram feitas ciclovoltametrias com a adição de sacarina sódica e cobalto, com velocidade de varredura de 10 mV/s.

3.1.1. ADIÇÃO DE SACARINA SÓDICA

Duas concentrações de sacarina sódica, 0,5 e 1,5 g/L, foram utilizadas para se obter as ciclovoltametrias mostradas na Figura 17, além da ciclovoltametria da solução de Fe sem aditivos. A varredura do potencial na direção catódica mostra que em torno de -1,2 V tem início uma onda de redução do Fe, revelada por um aumento no módulo da densidade de corrente, que sofre um aumento brusco em torno de -1,5 V. O aumento praticamente linear do módulo da densidade de corrente, sobreposta à deposição do Fe, caracteriza a dissociação de água e conseqüentemente à redução do hidrogênio, onde ocorre a evolução de bolhas de H_2 . Varrendo o potencial na direção anódica a corrente diminui, revelando o final do ciclo de nucleação em torno de -0,9 V, depois de uma forte evolução de bolhas de H_2 . No regime de densidade de corrente positiva podemos observar a remoção do filme depositado, com a oxidação dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , através de dois picos, não muito bem detalhados como no trabalho anterior [20].

Nesta figura podemos perceber que a adição de sacarina sódica translada as curvas de ciclovoltametrias para valores de potenciais mais negativos. Quanto maior a concentração de sacarina sódica, maior a translação, como podemos ver no detalhe das curvas com polarização catódica da Figura 17 mostradas na Figura 18.

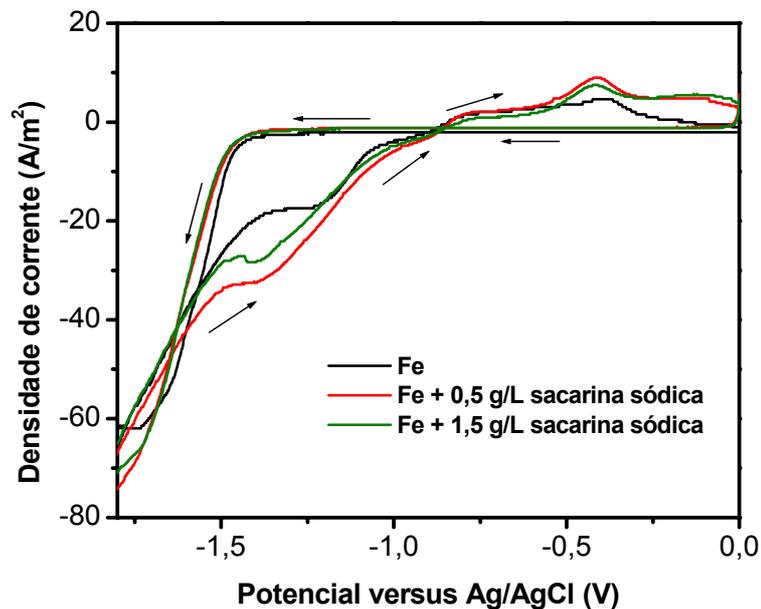


Figura 17 – Ciclovoltametrias das soluções eletrolíticas contendo 10 mmol/L de Fe sem aditivos (identificada por Fe) e com a adição de 0,5 e 1,5 g/L de sacarina sódica.

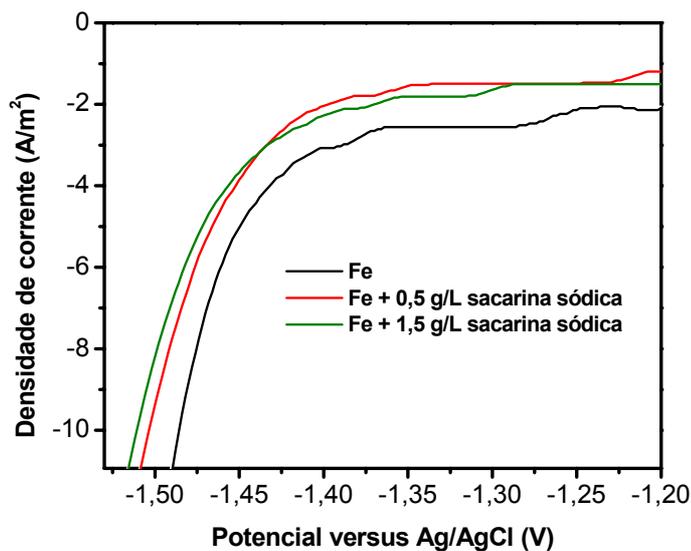


Figura 18 - Detalhe das ciclovoltametrias para as soluções eletrolíticas contendo 10 mmol/L de Fe sem aditivos e com a adição de 0,5 e 1,5 g/L de sacarina sódica.

Resultados semelhantes já foram reportados na literatura para as ligas CoFe com a utilização de aditivos orgânicos como a sacarina sódica [98], a sacarina [99], a tiaurea juntamente com IT-85, um aditivo orgânico baseado no cloreto de trimetil-benzil amônio [100]. Esse deslocamento acontece porque as moléculas de sacarina, por possuírem

peso molecular muito alto, ao serem adsorvidas no substrato inibem a chegada de cátions nos centros de crescimento. Ou seja, bloqueiam os sítios ativos na superfície, fazendo a difusão dos adátomos se tornar mais lenta, diminuindo a cinética de deposição [98] e interferindo na nucleação. Além disso, a sacarina tende a formar complexos com os íons presentes na solução eletrolítica. Conseqüentemente, isso faz com que a cinética de deposição seja modificada. Essa propriedade está relacionada com os aditivos que possuem enxofre na sua composição. O enxofre pode funcionar como uma ponte entre os íons da solução e o substrato, mediando a transferência de elétrons e baixando a energia de ativação [96]. O mesmo deve valer para a sacarina sódica, pois os resultados são muito semelhantes.

3.1.2. ADIÇÃO DE COBALTO

Na Figura 19 são mostradas as ciclovoltametrias para as soluções de 10 mmol/L de Fe sem aditivos (mesma curva mostrada na Figura 17) e com as razões molares limites, utilizadas neste trabalho, Co:Fe de 1:99 e 9:91.

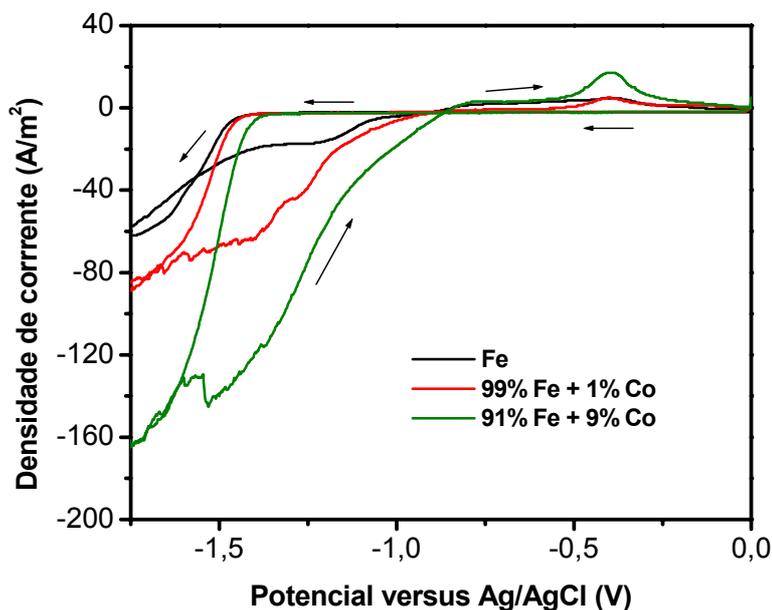


Figura 19 - Ciclovoltametrias das soluções eletrolíticas contendo 10 mmol/L de Fe sem aditivos e com a adição de Co nas proporções 1:99 e 9:91.

Todas as principais características das ciclovoltametrias com sacarina sódica anteriormente discutidas são novamente observadas, com exceção da translação das curvas de polarização catódica, que passa a ocorrer para potenciais menos negativos, ou

seja, ao contrário do que ocorre com a adição de sacarina sódica, como podemos ver no detalhe na Figura 20. Observa-se que estas translações são diretamente proporcionais à quantidade de Co nas soluções. Esse resultado já era esperado, tendo em vista os resultados obtidos para depósitos da liga $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x > 0,5$) sobre substrato de Cu [101]. No entanto, entendemos que esse resultado aqui é uma consequência da altura da barreira Schottky (SBH) do Co/Si ser menor do que a SBH do Fe/Si; conforme a literatura, temos SBH igual a 0,67 e 0,72 eV para as interfaces Co/Si e Fe/Si, respectivamente [102]. Supomos aqui válido o modelo da diferença de funções trabalho mencionado na Seção 2.1.3. Neste caso, isso implica em dizer que a transferência de elétrons do substrato de Si para os íons de Co na solução eletrolítica é maior (ou mais fácil) do que do substrato para os íons de Fe. Assim, com a adição de Co mais carga é reduzida no substrato em menor tempo, gerando uma maior densidade de corrente e uma ocupação de sítios de nucleação mais rápida do que as observadas quando a sacarina sódica é adicionada às soluções eletrolíticas.

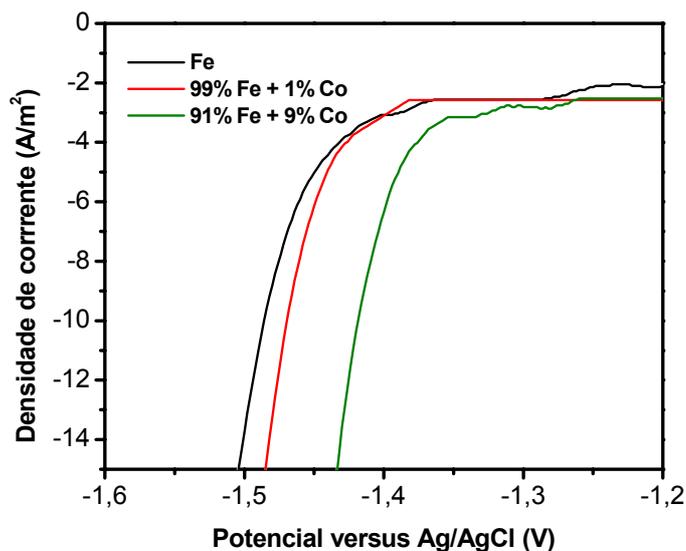


Figura 20 - Detalhe das ciclovoltametrias para as soluções eletrolíticas contendo 10 mmol/L de Fe sem aditivos e com a adição de Co nas proporções 1:99 e 9:91.

É possível notar que em potenciais muito negativos as ciclovoltametrias apresentam maiores flutuações que são provocadas pela evolução de bolhas de H_2 na superfície do substrato [65].

A partir de análises das ciclovoltametrias, tanto para as soluções com adição de sacarina quanto para as com adição de Co, foram adotados potenciais catódicos para se fazer as eletrodeposições. Descrevemos as deposições sob potenciais de -1,2 e -1,5 V.

Esses valores correspondem a, aproximadamente, potenciais referentes ao começo e ao final da onda de nucleação, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados a seguir.

3.2. FOTOELETRODEPOSIÇÃO EM POTENCIAL DE -1,2 V versus Ag/AgCl

3.2.1. ADIÇÃO DE SACARINA SÓDICA

Para cada concentração de sacarina sódica 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5 g/l, foram feitas deposições potencioestáticas em potencial de -1,2 V durante 10 minutos. As curvas obtidas são mostradas nas Figura 21 (a), (b), (c), (d) e (e), respectivamente. Nelas podemos observar que um único regime de nucleação não pode ser estabelecido. Devido a ausência de um máximo de corrente, é impossível fazer a partir dos dados obtidos ajustes baseados em curvas de nucleação progressiva ou instantânea [103]. Porém, elas mostram que durante a eletrodeposição a densidade de corrente inicialmente aumenta, indicando que os sítios de crescimento na superfície não são saturados de início, e vão sendo preenchidos no decorrer da eletrodeposição. Ou seja, a deposição dos filmes acontece através da ativação de grande parte dos sítios de nucleação na superfície do substrato de Si.

Estes resultados apontam para uma rápida nucleação de aglomerados com um subsequente crescimento limitado por difusão. Após o transiente de corrente observa-se uma redução na taxa de crescimento da corrente que pode ser seguida por: (i) lento mas progressivo aumento da corrente como mostrado nas Figura 21 (a) e (c); (ii) um patamar de corrente de saturação, como mostrado na Figura 21 (d); ou (iii) um processo de inibição da corrente, como mostrado na Figura 21 (b) e (e). Isto revela cinéticas de deposição bastante distintas para grandes tempos de deposição ($t > 200$ s). A evolução de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo gera as flutuações (ruídos) observadas nos transientes de corrente potencioestáticos. Entendemos que o conjunto de curvas mostrado na Figura 21 indica que o processo de nucleação é aleatório a partir de defeitos superficiais e o crescimento dos depósitos segue o modo Volmer–Weber com a coalescência de ilhas tridimensionais inicialmente formadas. A análise da morfologia dos depósitos por microscopia de força atômica (AFM) corrobora essa afirmação.

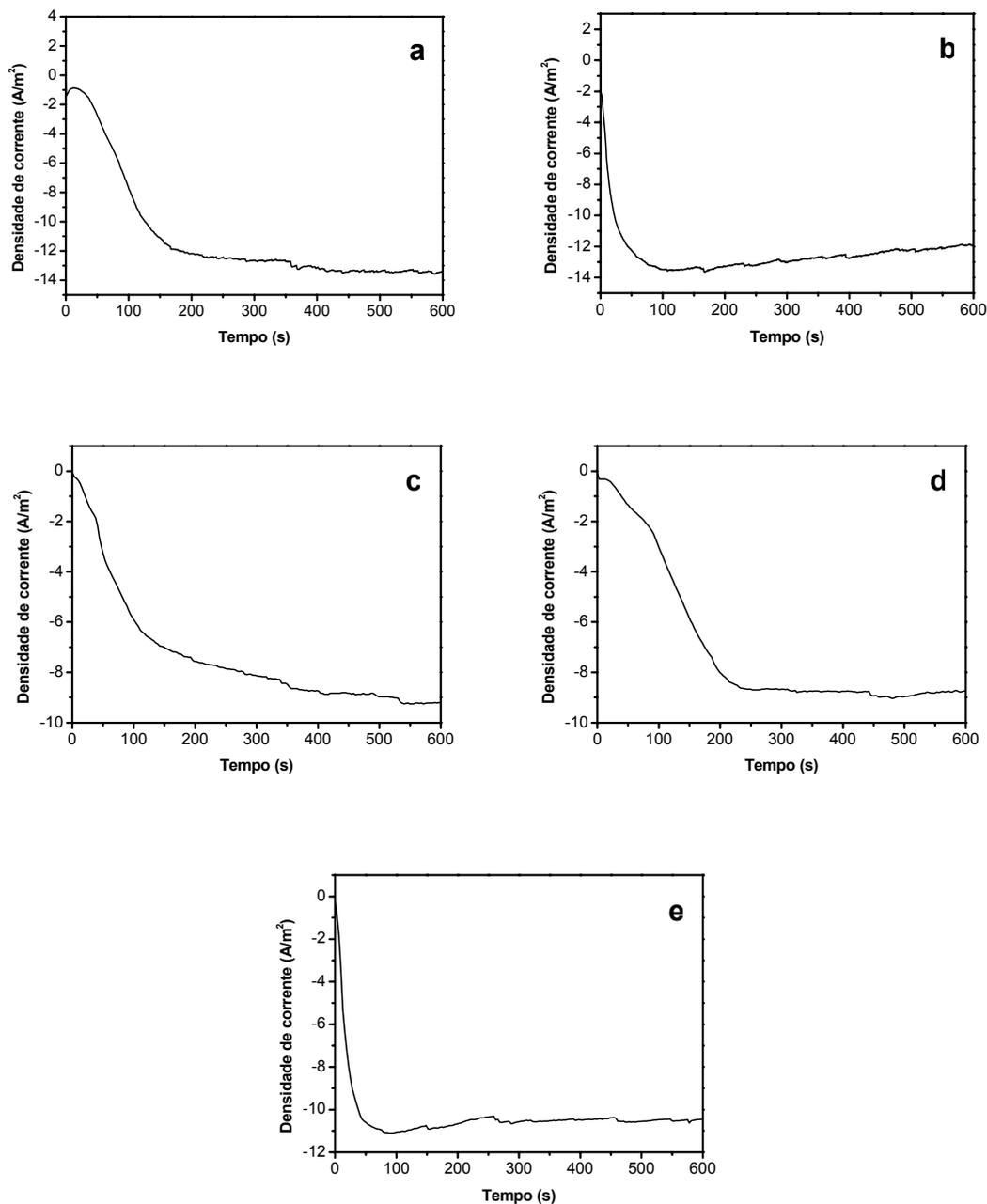


Figura 21 - Curvas de deposição potenciostática, com potencial de -1,2 V , para soluções eletrolíticas com 10 mmol/L de Fe com a adição de (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,5 g/L de sacarina sódica.

Através da lei de Faraday, Equação 1, é possível obter a espessura estimada dos filmes produzidos, conhecendo-se a carga eletrodepositada, encontrada através da integração das curvas corrente versus tempo ($\int i dt$) de cada uma das amostras.

Considerando uma eficiência total de eletrodeposição, e também que os filmes recobriram todo o substrato, encontramos os valores mostrados na Tabela 1.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Espessura estimada (nm)
$0,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$216,1 \pm 2,8$
$0,8 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$268,1 \pm 2,8$
$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$158,5 \pm 2,7$
$1,2 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$150,7 \pm 2,8$
$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$222,0 \pm 2,9$

Tabela 1 – Valores para a espessura estimada para as amostras obtidas através de soluções eletrolíticas com as diferentes concentrações de sacarina sódica.

Os valores encontrados são relativamente pequenos, se comparados com os valores de rugosidade encontrados através das imagens obtidas por AFM, mostradas a seguir. Isso é explicado pelo fato de que nem todos os depósitos recobriram completamente o substrato, como foi proposto inicialmente para se fazer o cálculo da espessura, o que provavelmente se deve ao fato de o contato ôhmico feito entre o substrato de Si e a chapa de aço-inox, utilizada com eletrodo de trabalho, não ser uniforme. Mas esses valores são de importância para comparações entre as amostras, tanto entre as produzidas pelas diferentes concentrações de sacarina sódica adicionadas às soluções eletrolíticas, que não apresentaram mudança significativa na espessura estimada, como entre as produzidas com a adição de sacarina sódica e a adição de Co.

Todas as imagens de AFM foram feitas destas amostras com dimensão de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Um conjunto dessas imagens é mostrado na Figura 22, e mostram a formação de grânulos submicrométricos com morfologia caracterizada por troncos de pirâmides de base quadrada. Essas imagens são semelhantes às encontradas no trabalho anterior [20] e muito parecidas com a observada para filmes de Fe sobre Si(111) que utilizam um siliceto de Fe como *template* [104], e sobre Fe (100) [105]. Acredita-se que cada um desses grânulos se origina de sítios de nucleação ativos na superfície do substrato de Si que crescem tridimensionalmente, em formato de colunas, conforme os cátions vão chegando na superfície do substrato [106]. Essa é a característica do crescimento Volmer-Weber, que ocorre principalmente em filmes de metais crescidos sobre substratos semicondutores [106-109], induzido pela sua baixa energia superficial [109]. O crescimento tridimensional em colunas faz com que os grânulos fiquem separados, propiciando a formação de óxidos. Além disso, essa é uma das razões pelas quais nas

análises XPS observamos depois de 45 minutos de desbaste nessas amostras ainda uma componente relacionada ao Fe oxidado. O que significa que o óxido não está intrinsicamente na formação do filme, ele é superficial, acompanhando o relevo das amostras.

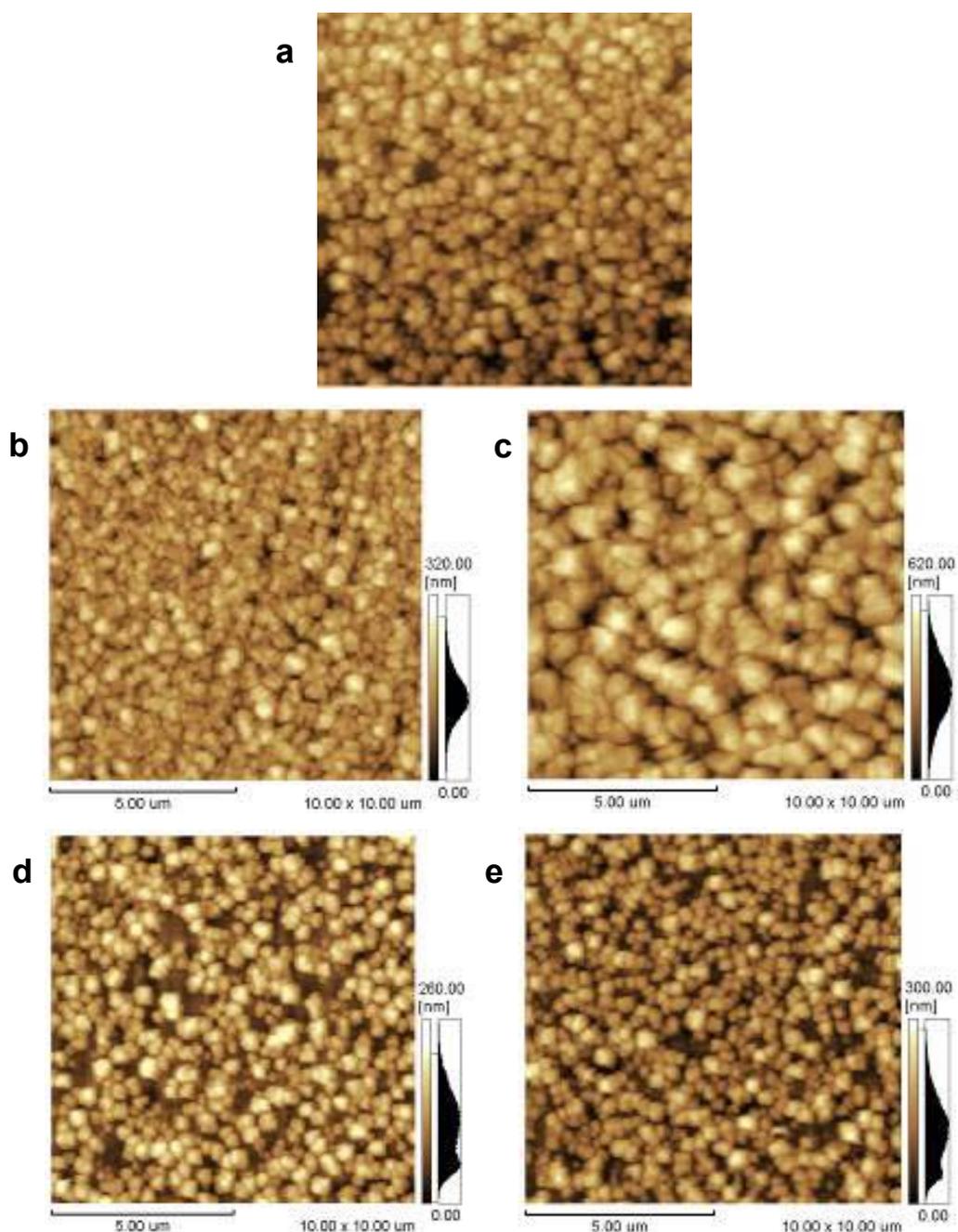


Figura 22 - Imagens obtidas por AFM em modo contato da superfície de depósitos crescidos sob potencial de -1,2 V a partir das soluções eletrolíticas com concentrações de sacarina sódica de (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,5 g/L.

Assim, a utilização da sacarina sódica não mudou de modo significativo o padrão da morfologia das amostras, o tamanho dos grânulos depositados, bem como a rugosidade superficial. A Tabela 2 fornece valores para a rugosidade rms (*root mean square*) obtidos através do software próprio para o tratamento das imagens, exceto para a amostra obtida pela adição de 0,5 g/L de sacarina sódica, pelo fato de ter ocorrido um problema no software no momento da análise dos seus dados. É possível notar que a rugosidade mantém uma uniformidade, com a exceção da amostra obtida pela adição de 1,0 g/L de sacarina sódica na solução eletrolítica. Já o tamanho médio dos grânulos aumenta de forma pouco significativa com a adição de sacarina sódica, considerando que para os filmes de Fe crescidos sem a adição da sacarina sódica esse tamanho médio é em torno de 0,90 μm . Uma possível exceção ocorre para a amostra obtida com a adição de 0,8 g/L de sacarina sódica na solução, onde ocorreu uma diminuição mais acentuada no tamanho médio dos grânulos. Cabe ainda salientar que a amostra com menor rugosidade rms apresenta o menor tamanho médio dos grânulos, assim como a amostra com maior rugosidade rms apresenta um maior tamanho médio desses grânulos.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Rugosidade rms (nm)	Tamanho médio dos grânulos (μm)
$0,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	-	-
$0,8 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	44	0,86
$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	110	1,32
$1,2 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	56	1,03
$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	54	1,13

Tabela 2 – Valores da rugosidade rms e tamanho médio dos grãos para as amostras obtidas através de soluções eletrolíticas para diferentes concentrações de sacarina sódica.

Cada uma das amostras obtidas potenciostaticamente em -1,2 V foi submetida a análises por difração de raios-x na geometria Bragg-Brentano com varredura θ - 2θ . Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 23.

Nestes difratogramas são evidenciados os picos de difração correspondentes à reflexão de Bragg do plano (222) do substrato de Si, e do plano (331) do óxido SiO_2 , além dos picos referentes à difração de três planos do α -Fe (a fase α possui estrutura cúbica de corpo centrado) (110), (200) e (211). Exceto pelo difratograma da amostra crescida em presença de 0,5 g/L de sacarina sódica que apresenta o pico de difração correspondente ao plano (200) do siliceto Fe_5Si_3 , nenhum outro difratograma mostra a presença de silicetos de Fe. Também não é observada evidência da presença de óxidos ou óxido-

hidróxidos de Fe. Portanto, o uso de sacarina sódica inibe a formação destes compostos, promovendo principalmente a deposição de um filme de α -Fe policristalino. Acreditamos que isso ocorre porque a adição de sacarina sódica nas soluções promove uma rápida nucleação aleatória em sobrepotenciais catódicos menores que provavelmente diminuem a atividade química na superfície do substrato [63]. Ou seja, faz com que a energia disponível seja menor do que a energia necessária para a formação de silicetos. Isso explica a formação do siliceto Fe_5Si_3 quando as menores concentrações de sacarina sódica, 0,5 e 0,8 g/L, são utilizadas. Com o aumento da concentração de sacarina sódica nas soluções observa-se uma tendência à texturização dos filmes de Fe com a formação preferencial dos planos (110) paralelos à superfície dos depósitos. Isso é evidenciado no gráfico mostrado na Figura 24. Neste gráfico é calculada a razão entre a soma das áreas integradas dos picos de difração relacionados aos planos (200) e (211), e a área integrada do pico relacionado à difração do plano (110) do α -Fe. É possível notar que essa razão tem um comportamento exponencial, indicando que existe um valor em que a texturização do filme com preferência ao plano (110) atinge seu valor limite. Porém não atinge 100% de texturização, o que forneceria um filme epitaxial. A texturização de filmes de CoFe com a utilização da sacarina já foi reportada na literatura [63]. O valor da razão das áreas integradas para a ausência de sacarina sódica na solução eletrolítica é obtido a partir do difratograma feito para uma amostra eletrodepositada no modo potenciostático sob potencial de -1,2V, com as mesmas condições descritas anteriormente.

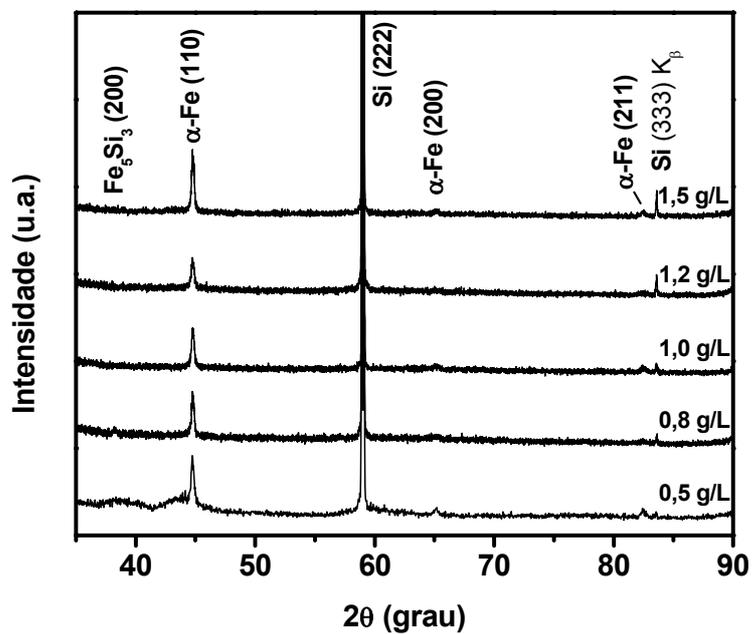


Figura 23 - Conjunto de difratogramas de raios-x para os depósitos obtidos a partir das soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de sacarina sódica, 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 e 1,5 g/L.

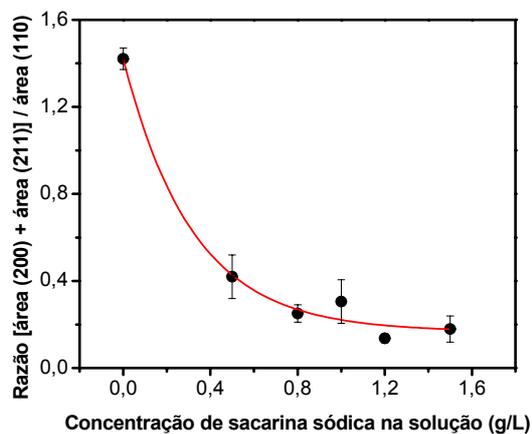


Figura 24 - Razão entre a soma das áreas integradas dos picos de difração correspondentes aos planos (200) e (211) e a área integrada do pico correspondente ao plano (110) do $\alpha\text{-Fe}$ em função da concentração de sacarina na solução eletrolítica. A linha contínua é uma curva exponencial arbitrária.

Análises de XPS foram feitas nas amostras crescidas a partir de soluções eletrolíticas onde foram utilizadas as concentrações limites de sacarina sódica, 0,5 e 1,5 g/L. Essas amostras foram também submetidas a desbastes por feixe de íons Ar^+ em tempos graduais, para se analisar a composição química dos depósitos em função de profundidade. A Figura 25 mostra espectros XPS para um amplo intervalo de energias de ligação, mostrando toda a composição superficial da amostra; para as amostras crescidas a partir de soluções com a adição de 0,5 g/L e 1,5 g/L de sacarina sódica, como depositadas, são mostrados nas Figura 25 (a) e (c), respectivamente. Os espectros XPS após serem submetidas a 45 minutos de desbaste são mostrados nas Figura 25 (b) e (d), respectivamente. Esses espectros XPS mostram que a composição química dessas amostras consiste de Si, O e Fe, com uma camada residual de carbono (C) somente na superfície. É possível notar que não existe a presença de enxofre (S) nas amostras, indicando que a sacarina sódica não foi incorporada aos filmes. Na eletrodeposição de ligas CoNiFe é relatado que a utilização da sacarina resulta na sua adsorção reversível no filme. Isso é constatado experimentalmente mediante a inclusão de S. Dependendo do material depositado e do substrato, o teor de S permanece constante à medida que a concentração de sacarina aumenta [110]. Isso não foi observado em nossas amostras.

Detalhes do espectro XPS para a região de emissão dos fotoelétrons Fe 2p foram feitos, para tempos de desbaste cumulativos de 15 minutos, para se analisar o perfil composicional. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 26, para a amostra crescida a partir da solução com 0,5 g/L de sacarina sódica (a) e com 1,5 g/L (b). Claramente, são observados os desdobramentos spin-órbita do Fe através dos picos de fotoemissão Fe $2p_{1/2}$ e Fe $2p_{3/2}$.

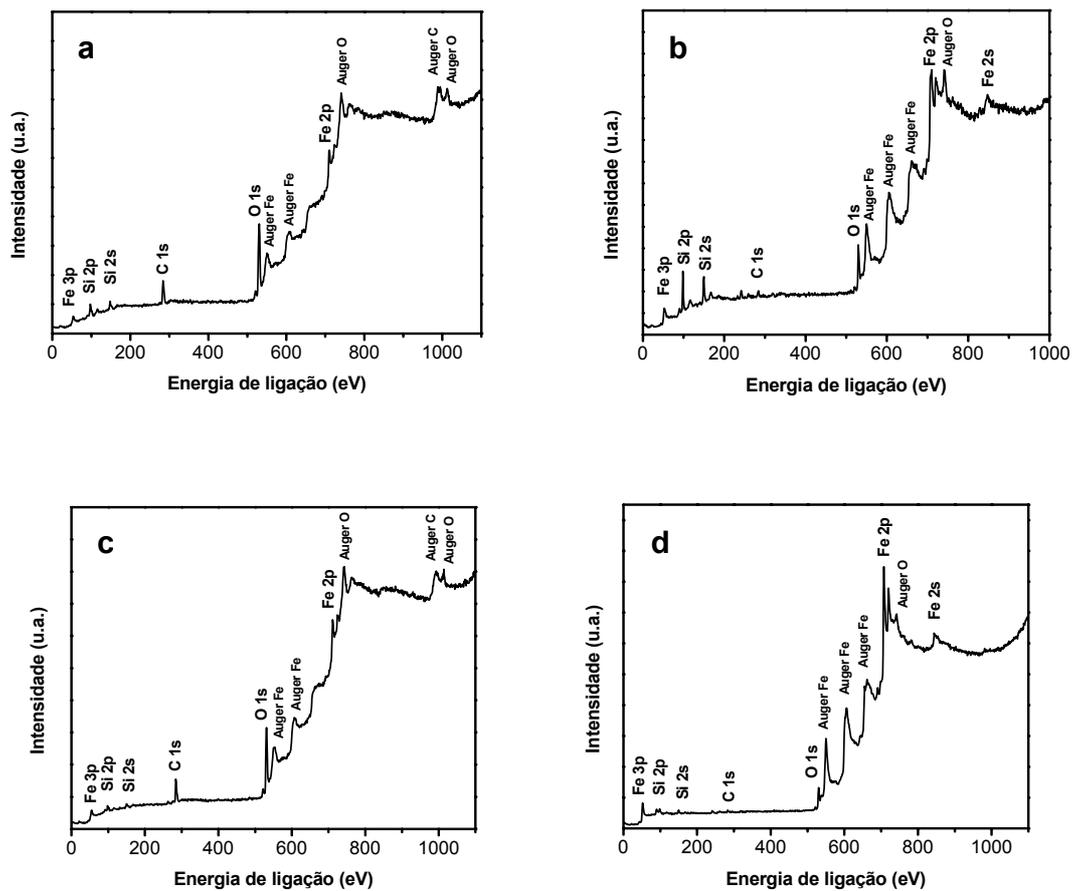


Figura 25 - Espectros XPS das amostras crescidas a partir de soluções eletrolíticas com 0,5 g/L de sacarina sódica como depositada (a) e após 45 minutos de desbaste (b). Igualmente, em amostras com 1,5 g/L de sacarina sódica como depositada (c) e após 45 minutos de desbaste (d).

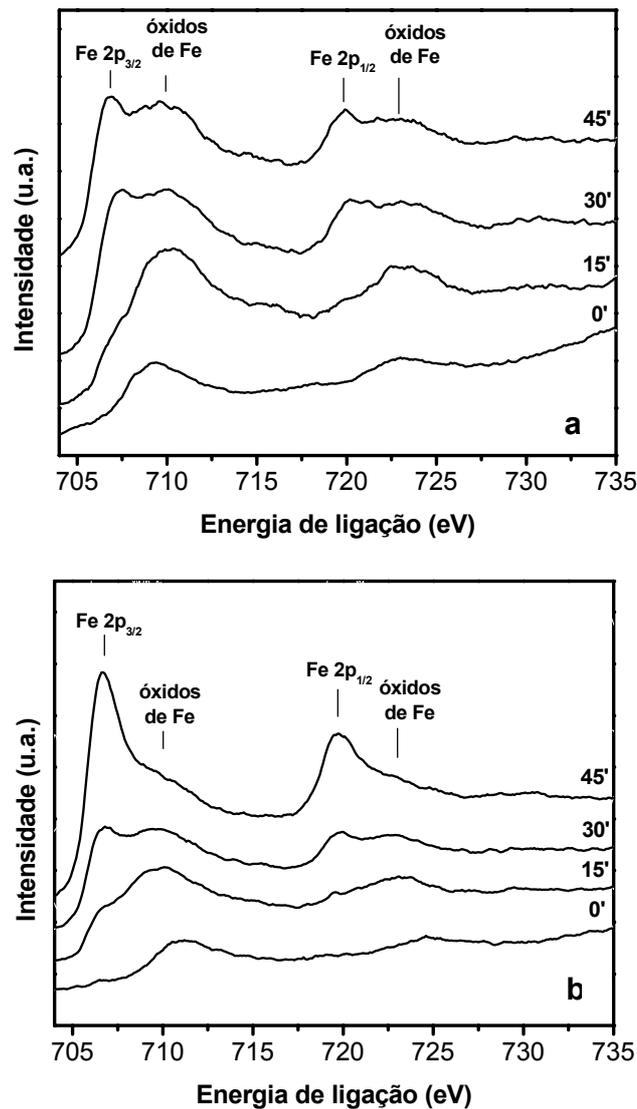


Figura 26 - Detalhes dos espectros XPS mostrando a região dos fotoelétrons Fe 2p das amostras depositadas a partir de soluções em presença de 0,5 g/L (a) e 1,5 g/L (b) de sacarina sódica. Os tempos de desbaste por íons de argônio são indicados nos espectros individuais.

As amostras sem desbaste apresentam uma forte evidência da componente característica do Fe oxidado, centrada na energia de ligação de aproximadamente 710,2 eV. Como a difração de raios-x não mostrou a existência de óxidos de Fe, essa oxidação é superficial. Tendo em vista a resolução em energia dos experimentos não é possível determinar se essa componente está relacionada ao Fe₂O₃ ou ao Fe₃O₄, ou até mesmo aos dois juntos. Porém, pelo trabalho anterior [20] acredita-se que essa componente esteja predominantemente associada ao Fe₂O₃. À medida em que o tempo de desbaste aumenta, a intensidade dessa componente diminui, evidenciando a componente

relacionada ao Fe metálico, que possui energia de ligação centrada em aproximadamente 706,8 eV. Isso indica que o óxido formado é superficial, causado pela exposição das amostras ao ar, e que o filme é formado por Fe metálico. Essa conclusão é corroborada pelos resultados obtidos pela técnica de difração de raios-x.

A amostra crescida a partir da solução com maior concentração de sacarina sódica mostra que, após o desbaste com duração de 45 minutos, a sua componente relacionada ao Fe metálico é mais proeminente do que a componente da amostra obtida através de uma solução com a menor quantidade de sacarina, após o mesmo tempo de desbaste. Através das análises feitas usando difração de raios-x, a primeira amostra possui uma maior texturização do Fe, e uma maior texturização inibe a formação de óxidos. Portanto, quanto maior a concentração de sacarina sódica, maior a texturização dos filmes de α -Fe e menor a formação superficial de óxidos de Fe.

Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado ($M \times H$) à temperatura ambiente foram feitas nas amostras utilizando o AGFM. Todas as curvas foram feitas com taxa de varredura de 90 Oe / 0,3 s, com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano. As curvas $M \times H$ são mostradas na Figura 27, para as amostras obtidas com a adição de 0,5; 1,0 e 1,5 g/L de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas. Estas curvas $M \times H$ mostram que as amostras são ferromagnéticas e apresentam evidência de um começo de saturação para o campo máximo de 4,5 kOe disponível em nosso AGFM. Os valores de campo coercivo tendem a diminuir com o aumento da concentração de sacarina sódica utilizada nas soluções, como mostrados na Tabela 3; já os valores para a remanência, em porcentagens relativas à magnetização de saturação, permanecem praticamente constantes.

Observa-se que a adição de sacarina sódica reduz o campo coercivo das amostras. Esse resultado pode estar em acordo com a propriedade de redução da tensão mecânica associada à ação da sacarina em depósitos de metais e ligas do grupo do ferro já mencionada. É sabido que a redução da tensão tende, via de regra, a reduzir o campo coercivo de filmes finos. Não se observa uma tendência na variação da remanência com o conteúdo de sacarina sódica. Esse resultado pode estar refletindo a limitação na magnitude de campo de saturação máxima disponível nos experimentos.

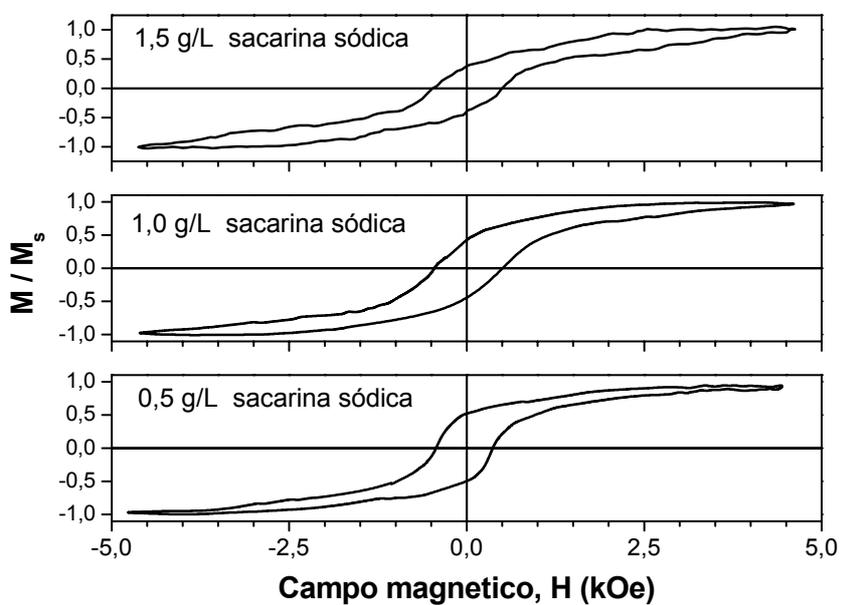


Figura 27 – Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado paralelamente ao plano, para as amostras depositadas em presença de diferentes concentrações de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Campo coercivo (Oe)	Remanência (% M_s)
$0,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	429	41,20
$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	397	35,74
$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	336	38,74

Tabela 3 – Valores do campo coercivo e da remanência relativa à magnetização de campo de saturação máxima obtidos através das curvas de magnetização para diferentes concentrações de sacarina sódica utilizadas.

3.2.2. ADIÇÃO DE COBALTO

Passamos agora à descrição das amostras depositadas em presença de Co. Para cada razão molar Co:Fe utilizada nas soluções eletrolíticas (1:99, 4:96, 5:95, 6:94 e 9:91) foram feitas deposições potenciostáticas sobre o substrato de Si (111) mantendo-se um potencial de -1,2 V aplicado durante 10 minutos. As curvas de cronoamperometria obtidas são mostradas na Figura 28, para todas as razões molares Co:Fe utilizadas.

É possível notar que, como no caso da adição de sacarina sódica, não se observa transientes de correntes potenciostáticos característicos de nucleação progressiva ou instantânea. A densidade de corrente não atinge um máximo nem valores constantes de forma sistemática, permanecendo crescente até o final da eletrodeposição. Mais uma vez isso é um indicativo de que os sítios de nucleação são ativados aleatoriamente de amostra para amostra e que o crescimento dos depósitos segue o modo Volmer-Weber. Transientes de corrente potenciostática semelhantes foram obtidos para deposição de ligas CoFe sobre Si (100) [63] para razões molares Co:Fe entre 93,5 : 6,5 e 82 : 18.

Da mesma forma que para as amostras obtidas pela adição de sacarina sódica, para estas amostras obtidas pela adição de Co às soluções eletrolíticas foram feitos cálculos da espessura estimada de cada filme obtido, a partir da lei de Faraday. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.

Razão molar Co:Fe	Espessura estimada (nm)
1:99	137,0 ± 2,6
4:96	232,2 ± 2,7
5:95	332,0 ± 2,6
6:94	280,9 ± 2,9
9:91	317,7 ± 2,8

Tabela 4 - Valores para a espessura estimada para as amostras crescidas a partir de soluções eletrolíticas com as diferentes razões molares Co:Fe utilizadas.

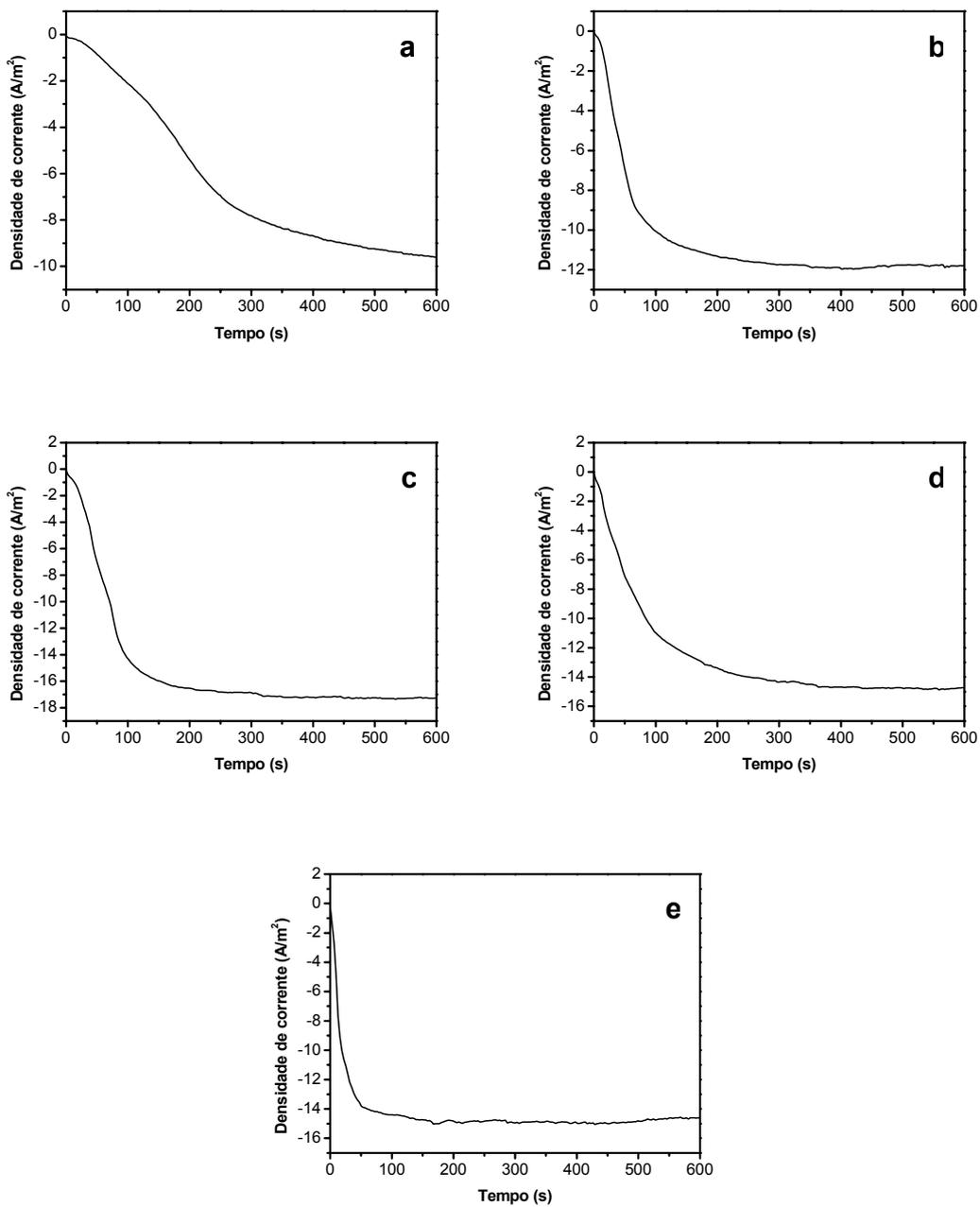


Figura 28 - Evoluções da corrente no tempo, em deposição potenciostática com potencial de -1,2 V, feitas a partir de soluções eletrolíticas com 10 mmol/L de Fe em presença de Co em proporção Co:Fe (a) 1:99, (b) 4:96, (c) 5:95, (d) 6:94 e (e) 9:91.

Novamente os valores encontrados são comparáveis aos valores de rugosidade obtidos através das imagens AFM das amostras, o que se deve ao não recobrimento total dos filmes. Porém é possível notar que o Co em maior quantidade tende a aumentar a espessura dos filmes.

A morfologia superficial dos depósitos é apresentada conforme as análises feitas usando AFM. De todas as amostras obtidas com a adição de Co nas soluções eletrolíticas foram feitas imagens com dimensão de 10 x 10 μm , mostradas na Figura 29.

As imagens AFM mostram que os filmes obtidos pela adição de Co nas soluções eletrolíticas apresentam o mesmo padrão morfológico que os filmes obtidos com a adição de sacarina sódica. Da mesma forma, a presença de um padrão aleatório de grânulos indica que o processo de nucleação sobre os sítios ativos na superfície foi seguido por um processo de crescimento e colaescência típicos do modo de crescimento Volmer-Weber. Através do conjunto de imagens AFM é possível notar que a partir da razão Co:Fe de 5:95 os grânulos sofrem um processo de densificação, tornando os depósitos mais compactos e com uma granulação mais fina. Neste mesmo conjunto de imagens AFM é possível observar uma redução da rugosidade pico-a-pico pelas escalas de perfil de intensidade no canto inferior direito de cada imagem AFM. O aumento da concentração de Co altera a morfologia superficial, tendendo a reduzir de forma significativa a separação entre picos e vales no relevo das amostras.

Contudo, a diferença entre as razões molares Co:Fe utilizadas não modificou significativamente o padrão da morfologia de troncos de pirâmides nos filmes. A alteração da rugosidade rms dos depósitos e também o tamanho médio dos grânulos formados são mostrados na Tabela 5. A forma de se obter a rugosidade rms, bem como o tamanho médio dos grãos é a mesma utilizada para as amostras obtidas a partir da adição de sacarina sódica.

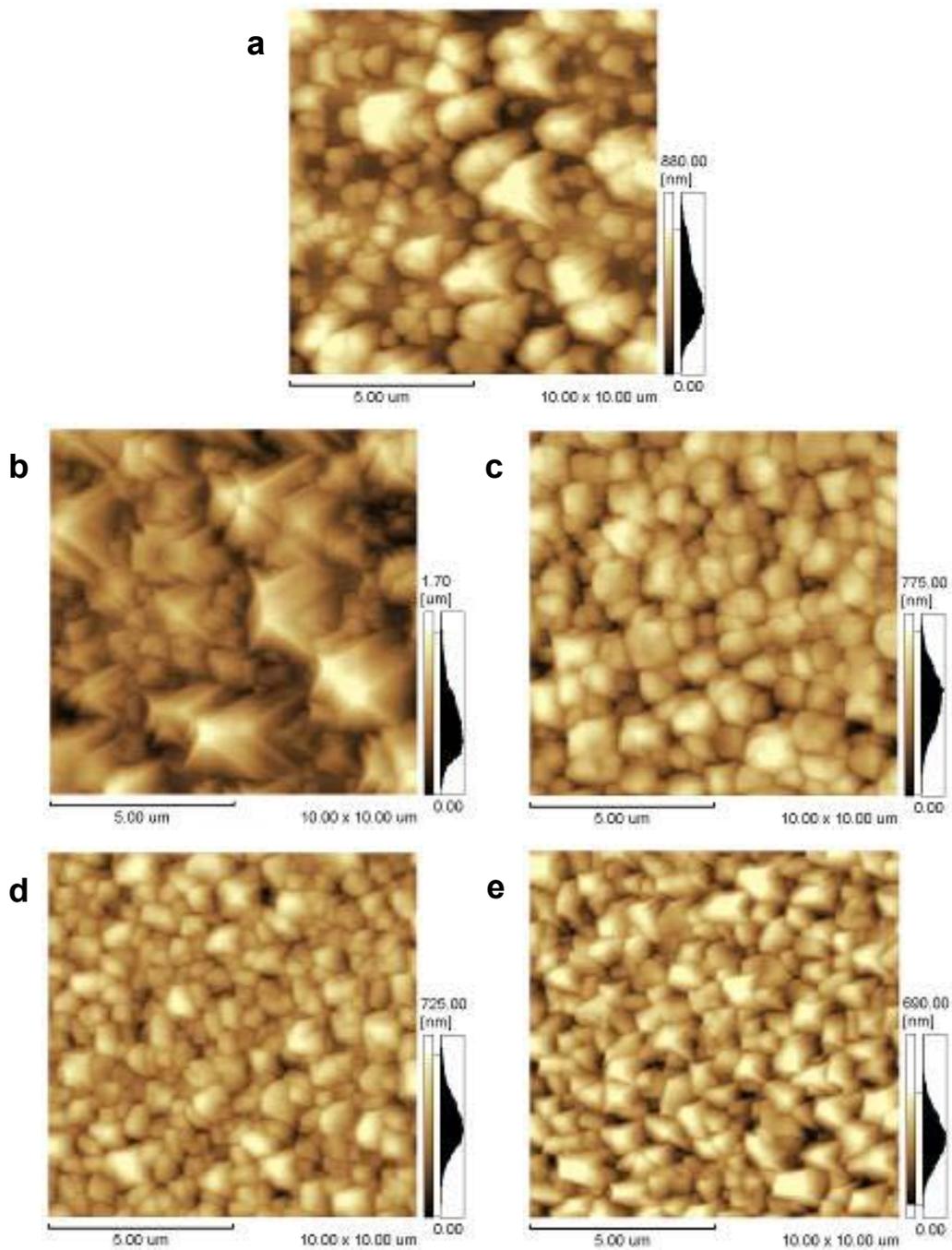


Figura 29 - Imagens obtidas por AFM em modo contato das amostras depositadas a partir das soluções eletrolíticas com razões molares Co:Fe de (a) 1:99, (b) 4:96, (c) 5:95, (d) 6:94 e (e) 9:91. Áreas de 10 x 10 μm.

Razão molar Co:Fe	Rugosidade rms (nm)	Tamanho médio dos grânulos (μm)
1:99	198	1,30
4:96	318	1,54
5:95	136	1,38
6:94	117	0,98
9:91	149	0,94

Tabela 5 - Valores da rugosidade rms e tamanho médio dos grânulos para os depósitos crescidos a partir de soluções eletrolíticas com as diferentes razões molares Co:Fe utilizadas.

Em comparação com as amostras obtidas pela adição de sacarina sódica nas soluções, as amostras obtidas pela adição de Co apresentaram valores de rugosidade rms maiores, o que indica que a sacarina sódica promove um melhor nivelamento dos depósitos de Fe sobre Si. Nenhuma relação entre a concentração de Co utilizada e a rugosidade e o tamanho médio dos grãos foi observada. Esse resultado sugere que o caráter aleatório da nucleação e crescimento em ilhas tridimensionais governa fortemente o processo de formação destes depósitos. É possível notar que os valores de rugosidade mostrados na barra ao lado de todas as imagens mostradas são maiores que os valores mostrados na Tabela 5, indicando que a rugosidade pico-a-pico é muito maior que a rugosidade rms.

Para as amostras com as razões molares limites utilizadas é possível notar a diferença entre os valores de rugosidade rms e do tamanho médio dos grânulos. A amostra obtida em presença da mais baixa concentração molar de Co apresenta uma maior rugosidade, bem como um maior tamanho médio dos grânulos. Pela sua imagem AFM podemos observar a existência de espaços maiores entre um grânulo e outro. Mais uma vez cabe ressaltar que isso favorece uma maior formação de óxidos, em comparação com a amostra obtida pela maior quantidade de Co na razão molar. Conforme veremos mais adiante isto é confirmado pelas análises dos espectros XPS.

Todas amostras depositadas foram analisadas por difração de raios-x usando a varredura θ - 2θ na geometria Bragg-Brentano. O conjunto dos difratogramas obtidos são mostrados na Figura 30.

Assim como nas amostras obtidas pela adição de sacarina sódica, nos difratogramas das amostras obtidas pela adição de Co aparecem os picos de difração do plano (222) do substrato de Si, do plano (331) do óxido SiO_2 , e dos planos (110), (200) e (331) do filme de α -Fe. A não ser no difratograma da amostra obtida pela menor quantidade de Co, em que foi identificado o pico relacionado à difração do plano (200) do

siliceto Fe_5Si_3 , em nenhuma das razões molares Co:Fe utilizadas apareceram evidências da formação de silicetos de Fe, de alguma das ligas FeCo, de Co metálico ou oxidado, bem como, da formação de óxidos ou óxido-hidróxidos desses metais. Concluímos portanto que assim como a adição de sacarina sódica, a adição de Co nas soluções tende a inibir a formação de silicetos e óxidos de Fe. Conforme já mencionado, acreditamos que o fato de a altura da barreira Schottky formada na interface Co/Si ser menor no que a formada na interface Fe/Si é o fator mais provável capaz de explicar a inibição da formação dos silicetos. Os átomos de Co, assim, tendem a ocupar rapidamente e preferencialmente os sítios ativos de nucleação, com uma subsequente agregação do Fe. De fato, todos os metais de transição 3d possuem alta reatividade química com o Si. No entanto, o Fe é o elemento que possui maior difusividade intersticial e maior solubilidade em Si [111].

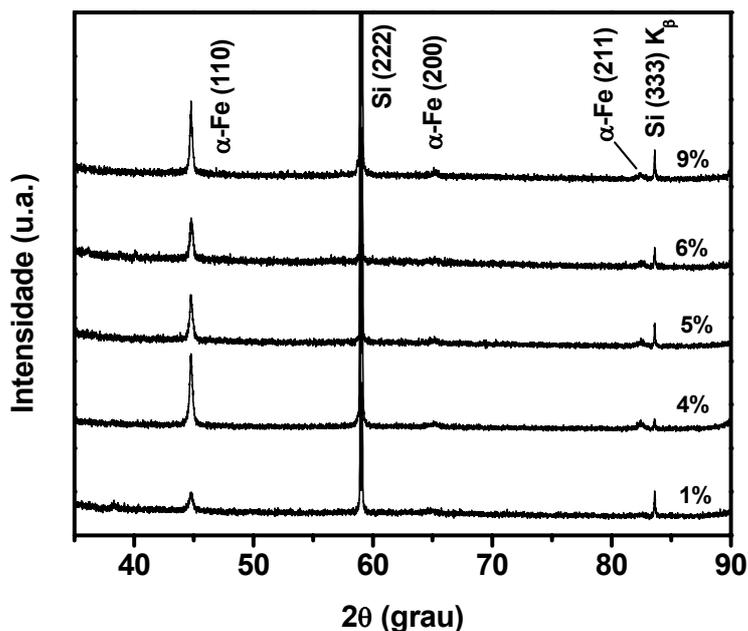


Figura 30 - Conjunto de difratogramas de raios-x para os depósitos crescidos a partir das soluções eletrolíticas com razões molares Co:Fe indicadas em cada difratograma.

Já a ausência de óxidos e óxido-hidróxidos de Fe também não é tão surpreendente pois em filmes formados pelas ligas CoFe a ausência de óxidos e óxido-hidróxidos de Fe e Co nos difratogramas é comum [63,101,112,113]. Para filmes da liga CoFe onde o Co é predominante e o Fe é utilizado como aditivo, para razões Co:Fe

menores que 90:10 não há evidência alguma de picos de difração associados à difração de algum dos planos do Fe, pois a sua quantidade é muito pequena [113]. O mesmo ocorre para os filmes dessa liga em que o Fe é predominante.

Uma texturização também é encontrada para as amostras crescidas em presença de Co nas soluções eletrolíticas. A razão entre a soma das áreas integradas dos picos relacionados às difrações dos planos (200) e (211) pela área integrada do pico relacionado à difração do plano (110) do α -Fe em função da concentração de Co é mostrada no gráfico da Figura 31. O valor dessa razão para a amostra sem a presença de Co na solução eletrolítica é o mesmo utilizado no caso anterior da adição de sacarina sódica.

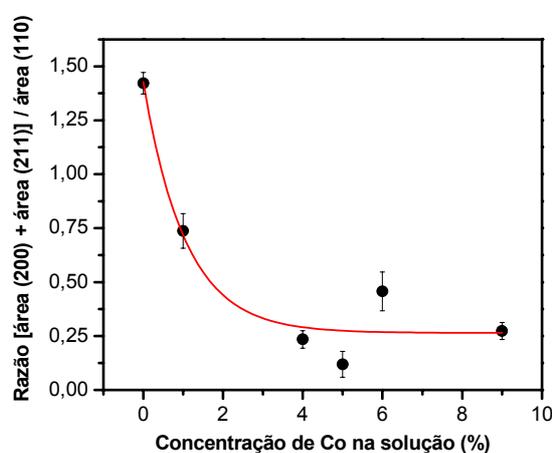


Figura 31 - Razão entre a soma das áreas integradas dos picos de difração correspondentes aos planos (200) e (211) e a área integrada do pico correspondente ao plano (110) do α -Fe, em função da concentração de Co nas soluções. A linha contínua indica um decaimento exponencial arbitrário.

A texturização ocorre com os planos (110) paralelos ao plano das amostras, assim como a que ocorre para o aumento da concentração de sacarina sódica. Novamente, os depósitos tendem a crescer sobre o silício com o plano cristalino mais denso ao longo da interface. De fato, esse resultado é o esperado para um crescimento dominado pela agregação aleatória rápida de átomos a partir de sítios ativos associados a defeitos dispersos sobre a superfície do silício.

A amostra crescida a partir da solução com razão molar Co:Fe igual a 6:94 foi submetida a uma análise por espectroscopia Mössbauer, cujo espectro é mostrado na Figura 32 (a). Para comparação, é mostrado na Figura 32 (b) o espectro Mössbauer de uma amostra de ferro crescida em condições eletroquímicas semelhante mas sem a presença de aditivos na solução.

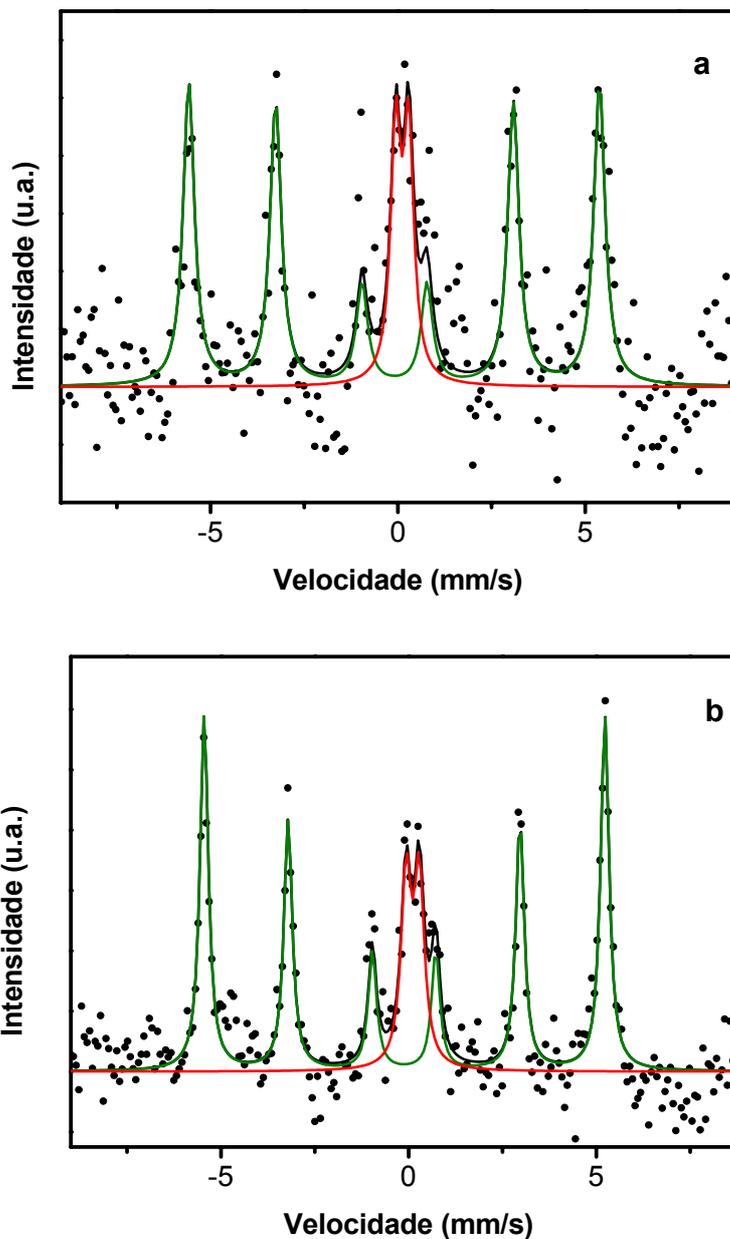


Figura 32 – Espectro Mössbauer da (a) amostra crescida a partir da solução eletrolítica com razão molar Co:Fe igual a 6:94 e da (b) amostra de Fe sem qualquer aditivo presente.

Nestes espectros podemos observar a formação de um dubleto, relacionado à interação quadrupolar elétrica, que possui um desdobramento quadrupolar Δ igual a 0,2909 mm/s e um desvio isomérico δ igual a 0,1091 mm/s que é relacionado à interação monopolar elétrica. Além do dubleto, há a presença do sexteto característico do Fe metálico, com um campo hiperfino de 33,98 kOe. Através da razão das intensidades dos

pares de linhas que formam o sexteto é possível obter o ângulo formado entre o feixe de fótons incidente e o eixo da magnetização, θ , utilizando a relação :

$$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3(1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : (1 + \cos^2 \theta).$$

Numerando os picos da esquerda para a direita, encontramos que as razões de suas intensidades são 3:2,8:1. Isso fornece um ângulo θ em torno de 65° , ou seja, um ângulo Φ entre o plano da amostra e a magnetização em torno de 25° . Já a amostra de Fe puro, por possuir as razões das intensidades dos picos do seu sexteto de aproximadamente 3:2:1, se apresenta desmagnetizada, com os momentos magnéticos de seus domínios posicionados aleatoriamente. Podemos, portanto, relacionar este resultado com a texturização que sofrem as amostras conforme a porcentagem de Co nas razões molares utilizadas aumenta. A adição de Co à solução gera depósitos em que os planos (110) tendem a ficar paralelos ao plano da amostra, com a direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ perpendicular ao plano, e conseqüentemente a direção $\langle 100 \rangle$ parcialmente fora do plano, formando um ângulo de 45° . Como a direção $\langle 100 \rangle$ é o eixo de fácil magnetização do α -Fe, acredita-se que quanto maior a quantidade de Co nas soluções eletrolíticas, mais a magnetização dos filmes obtidos tende a se alinhar ao longo do eixo de fácil magnetização, ou seja, a adição de Co tende a “puxar” a magnetização para fora do plano do filme.

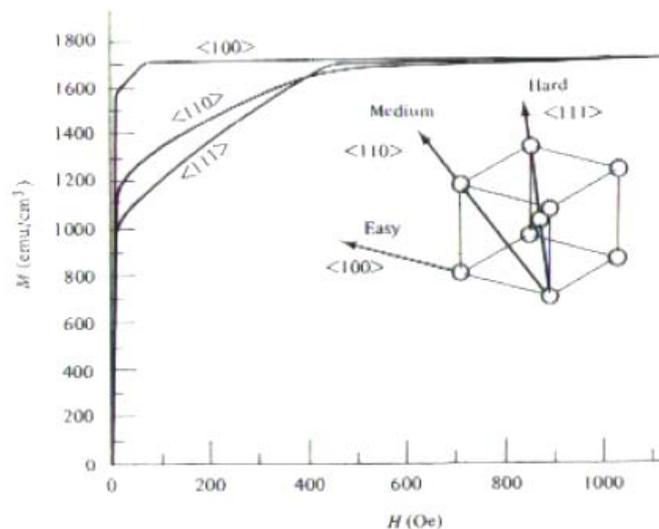


Figura 33 - Curva da magnetização do α -Fe em função do campo aplicado ao longo das direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. No detalhe a estrutura cúbica de corpo centrado do α -Fe, com as direções citadas [114].

As amostras com as razões molares Co:Fe limites foram submetidas a análises de XPS. Os espectros XPS obtidos para amplo intervalo de energias de ligação, para revelar a composição das amostras, são mostrados na Figura 34. Nessa figura temos espectros XPS da amostra crescida a partir de soluções com razão molar 1:99 como depositada (a) e após 60 minutos de desbaste por feixe de íons Ar^+ (b), como também os espectros XPS para a amostra obtida com razão molar 9:91 como depositada (c) e depois de submetida a 90 minutos de desbaste iônico. Estes espectros XPS mostram a presença de Si, Fe e O, bem como Co para a amostra obtida a partir da solução com razão molar 9:91. Apenas uma contaminação superficial com uma camada residual de C, cuja intensidade diminui após dos desbastes, é observada nas duas amostras.

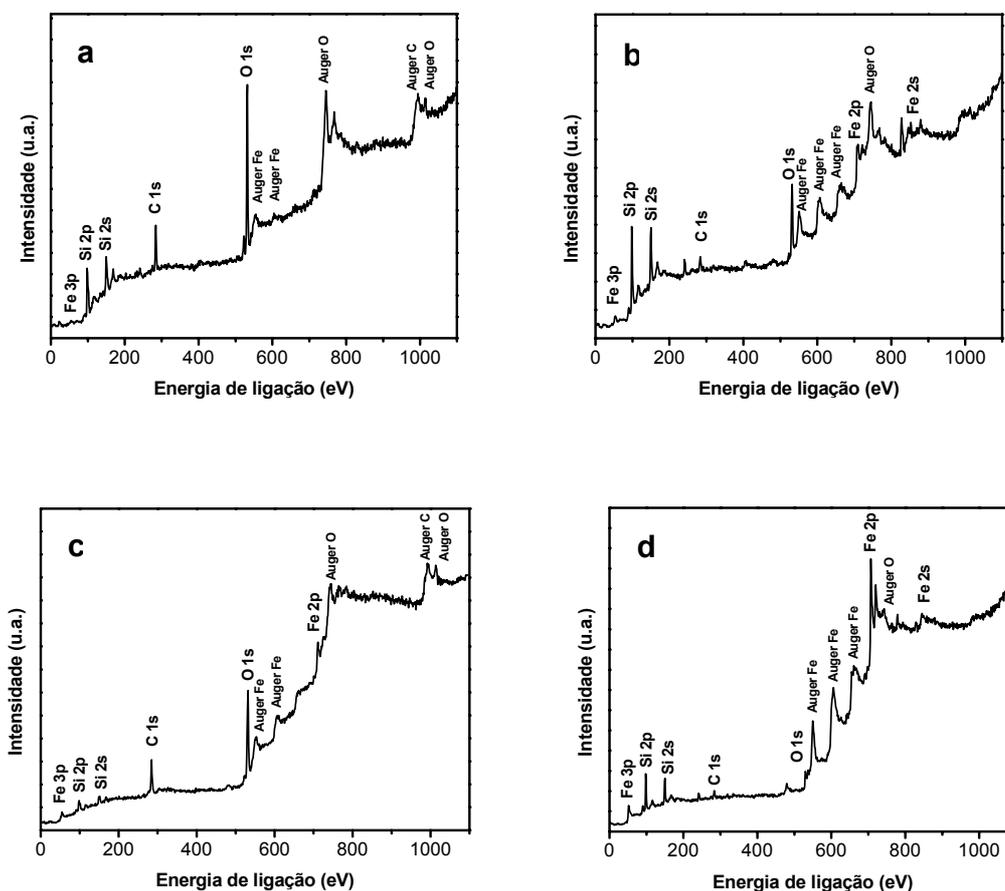


Figura 34 - Espectros XPS das amostras obtidas a partir de soluções eletrolíticas com razões molares Co:Fe igual a 1:99 sendo (a) como depositada e (b) após 60 minutos de desbaste. Para a amostra obtida com razão Co:Fe igual a 9:91 os espectros XPS correspondem em (c) como depositada e (d) após 90 minutos de desbaste.

Para a amostra crescida a partir da solução com a menor razão molar Co:Fe, 1:99, a linha de emissão correspondente ao Co não é evidenciada em nenhum dos espectros XPS, seja como depositada ou seja após submetida a 60 minutos de desbaste superficial. Isso indica que o Co presente na solução foi incorporado ao filme em uma quantidade muito pequena, insuficiente para ser detectado pela análise XPS. Porém, não podemos dizer que não há Co nos filmes depositados, pois não se observou nas análises XRD a formação de óxidos e silicetos de Fe, usual em amostras crescidas sem a presença de Co na solução. Já o espectro XPS da amostra crescida a partir da solução com razão molar Co:Fe máxima utilizada, 9:91, apresenta claramente o sinal de fotoemissão do Co 2p, já a partir dos espectros tomados após o desbaste iônico por 30 minutos, indicando que o Co está intrínseco ao filme. Ou seja, a intensidade do sinal de fotoemissão do Co 2p mantém-se constante nos diversos perfilamentos XPS realizados.

Através destes espectros XPS foi possível obter uma relação entre as quantidades de Fe e Co presentes nas amostras, utilizando o software próprio do equipamento ESCA 3000. Nos espectros XPS da amostra crescida a partir de soluções com razão molar 1:99 não foi possível obter uma quantificação do conteúdo de Co nos filmes devido a uma muito baixa relação sinal/ruído associada aos fotoelétrons Co 2p. A Figura 35 apresenta o espectro XPS correspondente à amostra crescida a partir da solução com razão molar Co:Fe igual a 9:91 e a respectiva quantificação composicional do Co e do Fe presentes no depósito que é de aproximadamente 9 % at. para o Co e 91 % at. para o Fe. Esse resultado sugere que a razão molar utilizada nas soluções eletrolíticas reflete-se proporcionalmente na composição dos filmes. De fato, observa-se que a codeposição do Fe e Co a partir de soluções com razão molar Co:Fe igual a $x:(1-x)$ resulta em depósitos de ligas com composição Co_xFe_{1-x} quando utilizados substratos de Cu [101,113]. A chamada co-deposição anômala Co-Fe ocorre pela formação de uma camada junto à superfície do substrato, contendo complexos a base dos hidróxidos de Fe e Co, $(Co(OH)_3, Co(OH)_2, Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_2$ e suas espécies iônicas) que faz com que o pH da solução junto ao substrato aumente. Como consequência, observa-se uma inibição da deposição do metal menos nobre, o Fe, em presença do metal mais nobre, o Co [115].

Os espectros XPS detalhados para a linha de emissão do Co 2p, com o desdobramento spin-órbita $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ são mostrados na Figura 36, para a amostra crescida a partir da solução eletrolítica com razão molar Co:Fe igual a 9:91, para os tempos de desbaste por feixe de íons Ar^+ de 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. Para o espectro obtido após 30 minutos de desbaste observa-se a presença da linha de emissão do Co

oxidado, relacionado ao CoO, localizada na energia de ligação em torno de 780,7 eV. Para tempos maiores de desbaste essa componente praticamente desaparece, indicando que existe uma baixa concentração de CoO no depósito. A linha de emissão relacionada ao Co metálico associada ao desdobramento spin-órbita Co 2p_{3/2} centrada em aproximadamente 778,3 eV, permanece praticamente invariável em todos os espectros para os tempos de desbaste feitos, indicando a presença de Co metálico no filme.

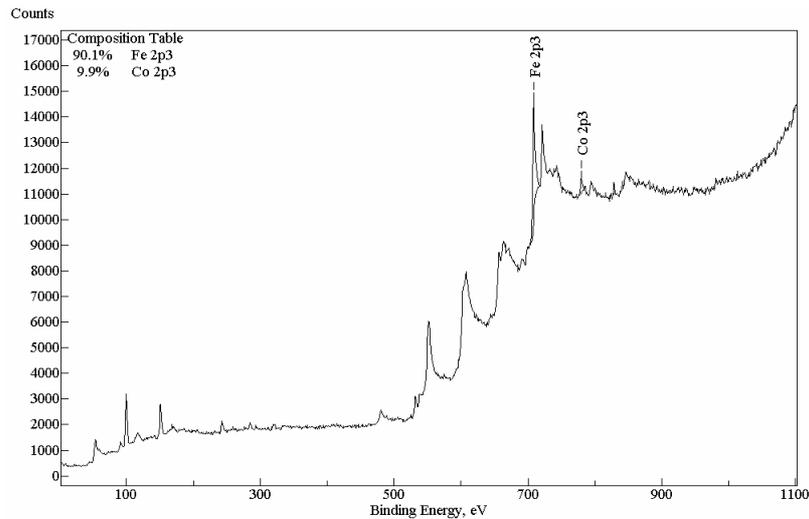


Figura 35 - Espectro XPS da amostra crescida a partir da solução eletrolítica com razão molar Co:Fe igual a 9:91. O espectro foi coletado após um tempo de desbaste iônico de 90 minutos. O resultado da quantificação do conteúdo em percentual atômico do Fe e do Co presentes nos depósitos é indicado no canto superior esquerdo.

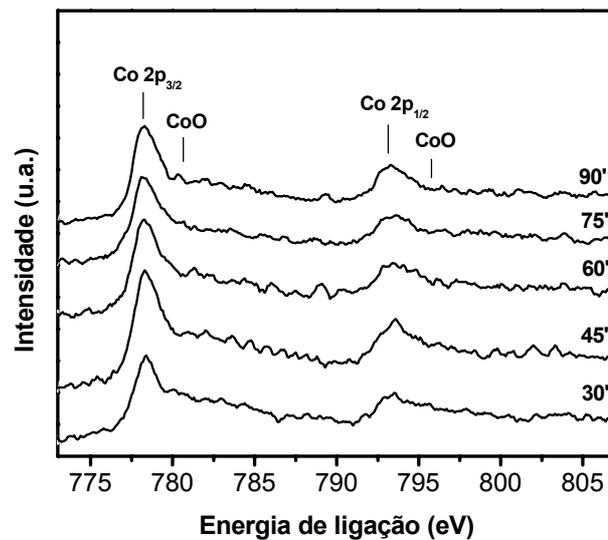


Figura 36 - Espectros XPS Co 2p da amostra crescida a partir de soluções com razão molar Co:Fe igual a 9:91 para os tempos de desbaste de 30, 45, 60, 75 e 90 minutos de desbaste superficial por feixe de íons Ar⁺.

Espectros XPS detalhados da região dos fotoelétrons Fe 2p também foram feitos nas amostras com menor (1:99) e maior (9:91) razão molar Co:Fe, conforme mostrado na Figura 37 (a) e (b), respectivamente.

Antes do desbaste iônico as duas amostras apresentam a contribuição da linha de emissão relacionada ao Fe ligado ao O, centrada ao redor da energia de ligação de aproximadamente 710,2 eV. À medida que as amostras vão sendo desbastadas, essa componente diminui de intensidade, indicando que a presença do Fe oxidado é predominantemente superficial, e a componente relacionada ao Fe metálico se torna evidente, sendo o desdobramento spin-órbita $2p_{3/2}$ centrado em aproximadamente 706,8 eV. Nos espectros XPS mostrados na Figura 37 (a) é possível observar que mesmo após 60 minutos de desbaste a componente do Fe oxidado continua bastante evidenciada em energias de ligação maiores que as correspondentes ao Fe metálico. O contrário ocorre nos espectros XPS mostrados da Figura 37 (b), que com esse mesmo tempo de desbaste não possuem mais a clara evidência da componente associada ao Fe oxidado, sendo proeminente a linha de emissão do Fe metálico. Esse comportamento persiste até o tempo de desbaste de 90 minutos; sendo assim, a amostra crescida a partir de solução com menor quantidade de Co se torna mais propícia à oxidação quando em contato com o ar do que a amostra crescida a partir de solução com maior quantidade de Co.

Conforme o espectro Mössbauer mostrado na Figura 32, é possível identificar a natureza do óxido formado na superfície dos filmes. Por apresentar apenas um sexteto com a largura de linha característica do Fe metálico, o espectro indica apenas a formação do óxido Fe_2O_3 . Se o óxido formado fosse o Fe_3O_4 o espectro Mössbauer forneceria um par de sextetos [116], devido à existência de dois sítios estruturais relacionados aos átomos de Fe neste óxido. Esse tipo de caracterização é comum no estudo de partículas de Fe_2O_3 , uma vez que os padrões de difração de raios-x dos dois óxidos é muito semelhante [117]. Isso leva a inferir que o óxido formado em todas as amostras obtidas através de todas as razões molares Co:Fe utilizadas, bem como as amostras provenientes da adição de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas, é o Fe_2O_3 .

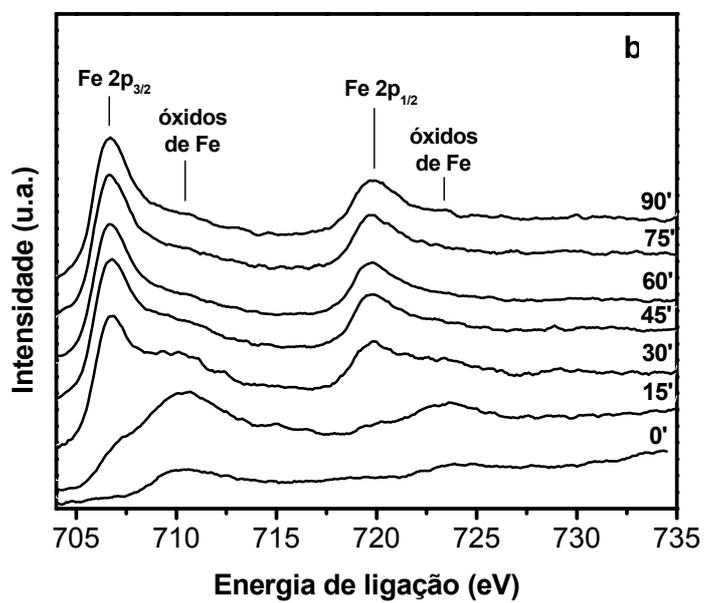
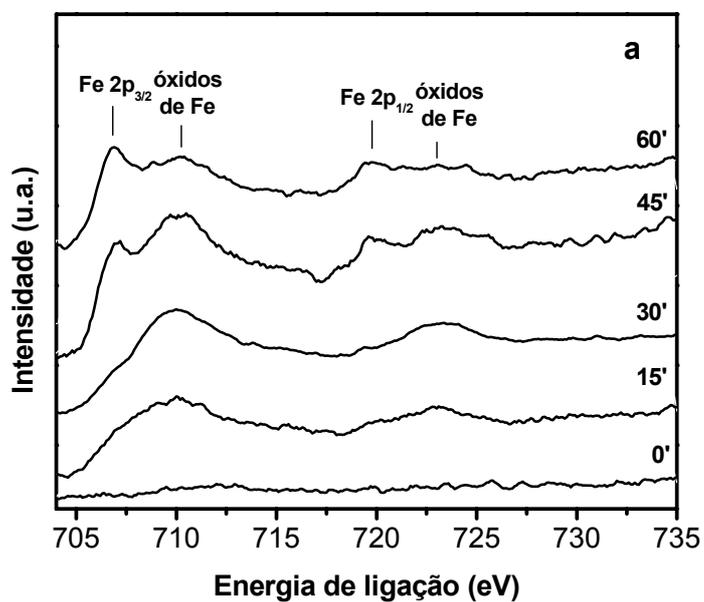


Figura 37 - Espectros XPS do Fe 2p das amostras depositadas a partir de soluções com as razões molares Co:Fe igual a 1:99 (a) e 9:91 (b). Os tempos de desbaste por feixe de íons de argônio são indicados nos espectros.

Utilizando o AGFM foram feitas medidas de magnetização versus campo aplicado à temperatura ambiente para algumas das amostras. Todas as curvas $M \times H$ foram feitas com taxa de varredura de 90 Oe / 0,3 s, com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano de cada amostra. As curvas são mostradas na Figura 38, para as amostras obtidas através das soluções eletrolíticas contendo aproximadamente 0.01; 0.05 e 0.09 mmol/L Co, que correspondem a razões molares Co:Fe iguais a 1:99, 5:95 e 9:91, respectivamente.

As curvas de magnetização mostraram que as amostras têm comportamento ferromagnético, atingindo a saturação para os campos aplicados de 4,5 kOe. Valores do campo coercivo e da remanência das amostras analisadas são mostrados na Tabela 6. Os valores de campo coercivo não apresentam alterações significativas em função da variação das razões molares Co:Fe utilizadas. Já os valores de remanência, em porcentagens relativas às magnetizações de saturação, tendem sistematicamente a aumentar com o aumento da quantidade de Co nas soluções. Isso se deve provavelmente à morfologia em forma de grânulos dos filmes, o que faz com que a energia de anisotropia magnetocristalina se sobreponha à contribuição da energia magnetostática, o que faz com que a remanência aumente conforme os filmes fiquem mais texturizados.

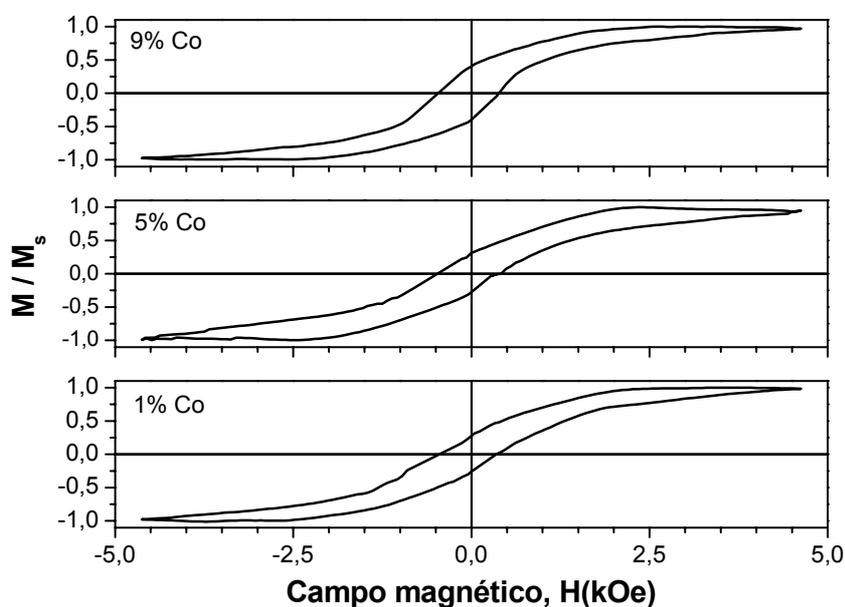


Figura 38 – Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado paralelamente ao plano, para as amostras crescidas a partir de diferentes razões molares Co:Fe nas soluções eletrolíticas.

Razão molar Co:Fe	Campo Coercivo (Oe)	Remanência (% M_s)
1:99	410	26,73
5:95	431	29,33
9:91	426	40,36

Tabela 6 - Valores do campo coercivo e da remanência obtidos através das curvas de magnetização para diferentes razões molares Co:Fe utilizadas.

3.3. FOTOELETRODEPOSIÇÃO EM POTENCIAL DE -1,5 V versus Ag/AgCl

3.3.1 ADIÇÃO DE SACARINA SÓDICA

Utilizando as mesmas concentrações de sacarina sódica estudadas no caso da deposição potencioestática em potencial de -1,2 V, foram feitas amostras em regime de deposição potencioestática sob potencial de -1,5 V. As curvas de cronoamperometria obtidas são mostradas na Figura 39. Todas as deposições tiveram a duração de 10 minutos e foram usadas concentrações de (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,5 g/L de sacarina sódica.

Observa-se que os transientes iniciais de corrente são mais acentuados do que os observados em deposições feitas em potencial de -1,2 V. Além disso, os valores máximos de corrente são cerca de uma ordem de magnitude maiores do que os observados para o potencial de depósito de -1,2 V.

Nestas curvas podemos notar claramente a presença de ruídos, relacionados à forte evolução de bolhas de H_2 , devido ao potencial de -1,5 V ser mais negativo que o de -1,2 V utilizado anteriormente. Para esse potencial também não é possível ajustar as curvas obtidas com os modos de nucleação instantânea ou progressiva, já que a densidade de corrente não estabelece um comportamento com máximo seguido por um patamar estacionário.

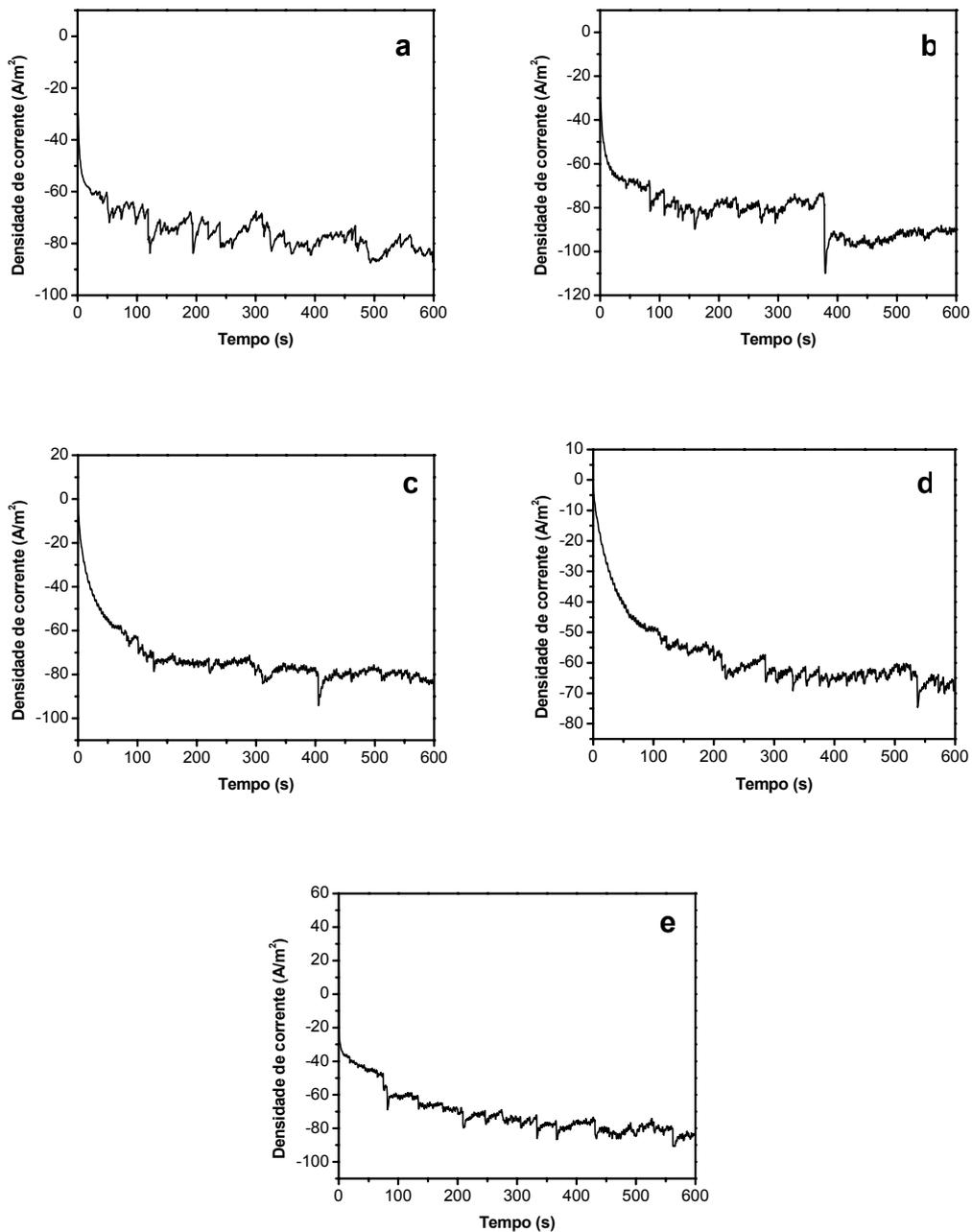


Figura 39 – Cronoamperimetrias obtidas nas deposições potenciostáticas, com potencial de -1,5 V, para as amostras produzidas a partir das soluções eletrolíticas com 10 mmol/L de Fe em presença de (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,5 g/L de sacarina sódica.

A partir das curvas de I_{xt} das eletrodeposições feitas foram feitos cálculos da espessura estimada, a partir da lei de Faraday, de forma análoga aos cálculos feitos anteriormente. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 7.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Espessura estimada (nm)
$0,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1612,0 \pm 2,3$
$0,8 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1773,0 \pm 2,9$
$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1567,6 \pm 2,8$
$1,2 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1238,9 \pm 2,5$
$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$1518,8 \pm 2,6$

Tabela 7 - Valores para a espessura estimada para as amostras obtidas através de soluções eletrolíticas com as diferentes concentrações de sacarina sódica.

Ao contrário do que foi observado nas amostras feitas até então, os valores mostrados na Tabela 7 não são similares aos valores de rugosidade obtidos pelas imagens AFM das amostras, mas sim maiores do que os valores obtidos até então. Isso se deve ao alto potencial aplicado nas deposições potencioestáticas, o que faz com que mais carga seja reduzida, levando à maior quantidade de matéria depositada. Apesar deste fato, nenhuma relação entre o aumento da quantidade de sacarina sódica presente nas soluções eletrolíticas e os valores da espessura foi encontrada.

De todas as amostras obtidas foram feitas imagens por AFM, em modo contato, em áreas com dimensão de $10 \times 10 \mu\text{m}$. As imagens obtidas são mostradas na Figura 40. As imagens mostram uma morfologia semelhante e forma de crescimento (Volmer-Weber) típica das amostras já discutidas até aqui. Contudo, observa-se uma diminuição nos valores de rugosidade rms e no tamanho médio dos grânulos, conforme é mostrado na Tabela 8. Verifica-se ainda que os valores de rugosidade tendem a diminuir com o aumento da concentração de sacarina sódica. O tamanho médio dos grânulos flutua estatisticamente sem uma tendência de comportamento bem definida quando se varia a concentração de sacarina sódica na solução.

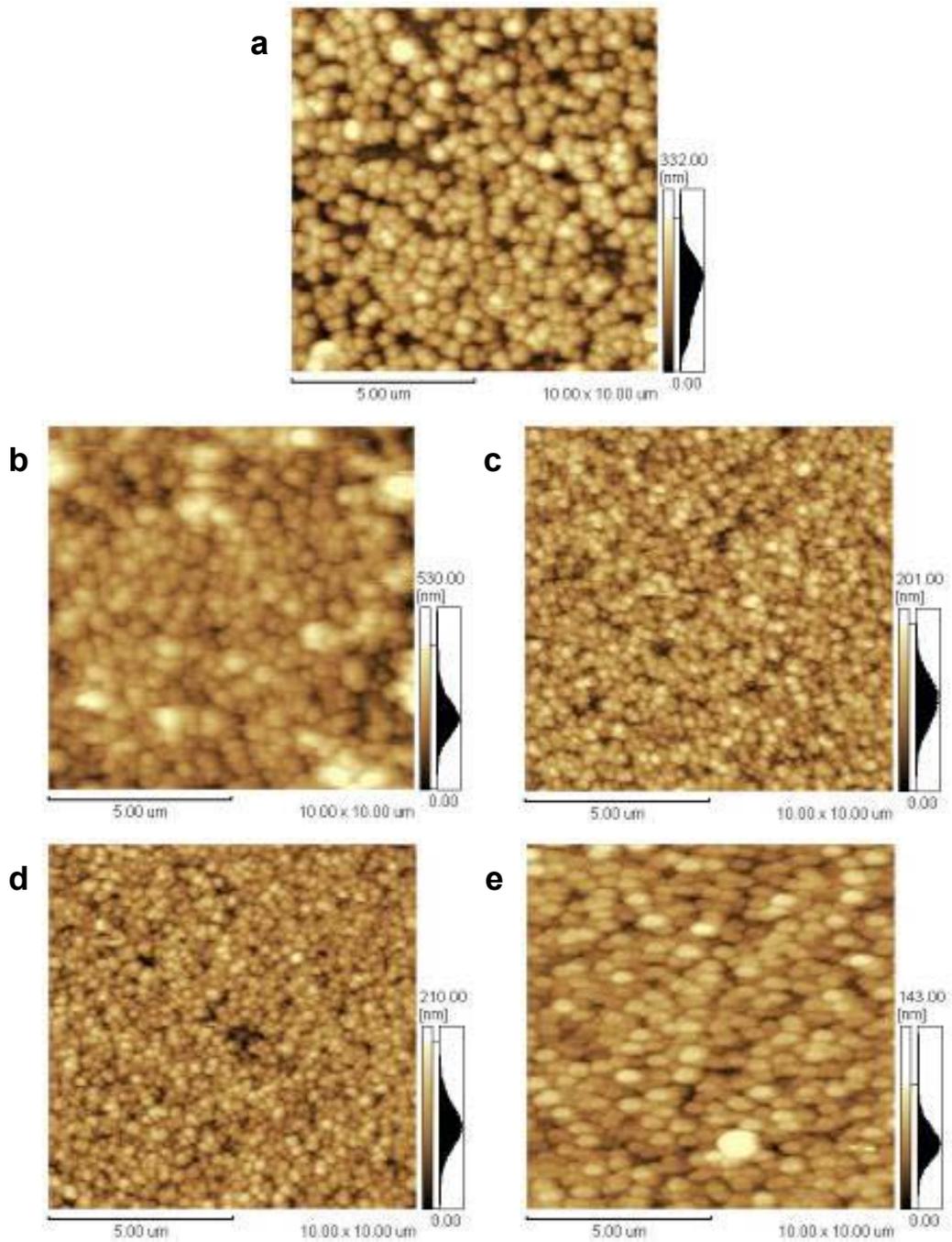


Figura 40 - Imagens AFM obtidas em modo contato da superfície das amostras crescidas a partir das soluções eletrolíticas com concentrações de sacarina sódica de (a) 0,5, (b) 0,8, (c) 1,0, (d) 1,2 e (e) 1,5 g/L. Áreas de 10 x 10 μm.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Rugosidade rms (nm)	Tamanho médio dos grânulos (μm)
$0,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	66	0,69
$0,8 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	81	0,83
$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	29	0,37
$1,2 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	28	0,30
$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$	21	0,82

Tabela 8 – Valores da rugosidade rms e tamanho médio dos grânulos para as amostras obtidas através de soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de sacarina sódica.

Cada uma das amostras obtidas foi submetida à análise por difração de raios-x, usando a varredura θ - 2θ na geometria Bragg-Brentano. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 41.

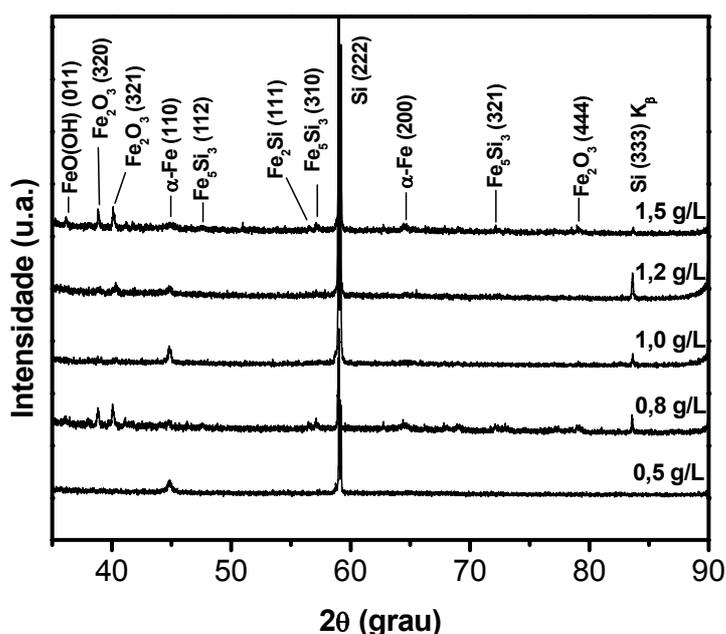


Figura 41 - Conjunto de difratogramas de raios-x para os depósitos crescidos a partir das soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de sacarina sódica: 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 e 1,5 g/L.

Nestes difratogramas aparecem os picos de difração referentes à reflexão do plano (222) do substrato de Si, do plano (331) do óxido SiO_2 e apenas duas reflexões associadas aos planos (110) e (200) do α -Fe. Constata-se a ausência da difração do plano (211) do α -Fe, anteriormente observada nos depósitos feitos em potencial de -1,2 V.

O difratograma da amostra obtida pela adição de 0,5 g/L apresentou uma grande texturização dos filmes, com a predominante presença da difração do plano (110). Todas as amostras feitas anteriormente estudadas, com a adição de sacarina sódica e Co, depositadas em potencial de -1,2 V, apresentaram essa tendência de texturização. Além disso, esta amostra não apresentou sinal algum de óxido de Fe.

Apesar de apresentar filmes de Fe mais texturizados, o que levaria a dificultar o aparecimento de óxidos, estas amostras revelaram a presença do óxido Fe_2O_3 na fase cúbica, conforme evidencia o aparecimento dos picos de difração dos planos (320), (321) e (444). Esse picos de difração são mais proeminentes nas amostras obtidas pela adição de 0,8 e 1,5 g/L de sacarina sódica. Observa-se ainda a formação do óxido-hidróxido $\text{FeO}(\text{OH})$ pela identificação de seu pico de difração mais intenso associado aos planos (110). Juntamente com estes picos de difração aparecem outros dois pares, que estão relacionados aos planos (111) e (321) do siliceto Fe_2Si e aos planos (112) e (310) do Fe_5Si_3 . Cabe ressaltar que esses silicetos são os mesmos identificados nos filmes de Fe eletrodepositados sob potencial de -1,2 V [20] e sob corrente de -1 mA. A formação destes silicetos e de óxido nas amostras provavelmente se deve ao elevado potencial catódico utilizado na eletrodeposição. Ou seja, a sacarina sódica não é mais eficiente para realizar o bloqueio de todos os sítios de nucleação da superfície do substrato, permitindo que a energia de ativação da superfície seja suficiente para que ocorra a formação destes compostos. Observa-se ainda que em comparação com os filmes de Fe depositados galvanostaticamente, o óxido Fe_2O_3 possui um maior caráter policristalino.

Análises XPS foram feitas nas amostras crescidas em presença de concentrações limites de sacarina sódica, isto é, 0,5 e 1,5 g/L. Os espectros XPS mostraram a presença de Si, O e Fe nas amostras, bem como de S na forma do radical SO_2 . Isso indica que a sacarina sódica utilizada foi incorporada aos filmes e sofreu uma dissociação, já que não foi observada a presença de Na nas amostras. Provavelmente o átomo de Na presente na sacarina sódica se dissocia, e o radical resultante se liga a um íon de Fe presente na solução, formando um complexo que por sua vez permanece nos filmes após terminada a deposição. Detalhes dos espectros XPS das duas amostras analisadas, mostrando a linha de emissão do S 2p são mostrados na Figura 42 (a) e (b), em presença de 0,5 e 1,5 g/L de sacarina sódica, respectivamente.

À medida que o tempo de desbaste aumenta, a forma da linha de emissão relacionada ao S 2p associada ao radical SO_2 não muda, mostrando que a quantidade de sacarina sódica dissociada presente nas duas amostras permanece constante. Ou seja,

isso indica que a sacarina sódica dissociada está uniformemente distribuída no filme. Não se observa uma mudança significativa da quantidade do radical SO_2 para as duas concentrações diferentes utilizadas, como já foi observado no trabalho de eletrodeposição da liga CoNiFe, onde o aumento da concentração de sacarina nas soluções eletrolíticas não interfere na quantidade presente no filme [81]. Como a incorporação da sacarina sódica não foi observada nos depósitos obtidos sob potencial de $-1,2\text{ V}$, podemos dizer que ela depende do potencial aplicado nas eletrodeposições.

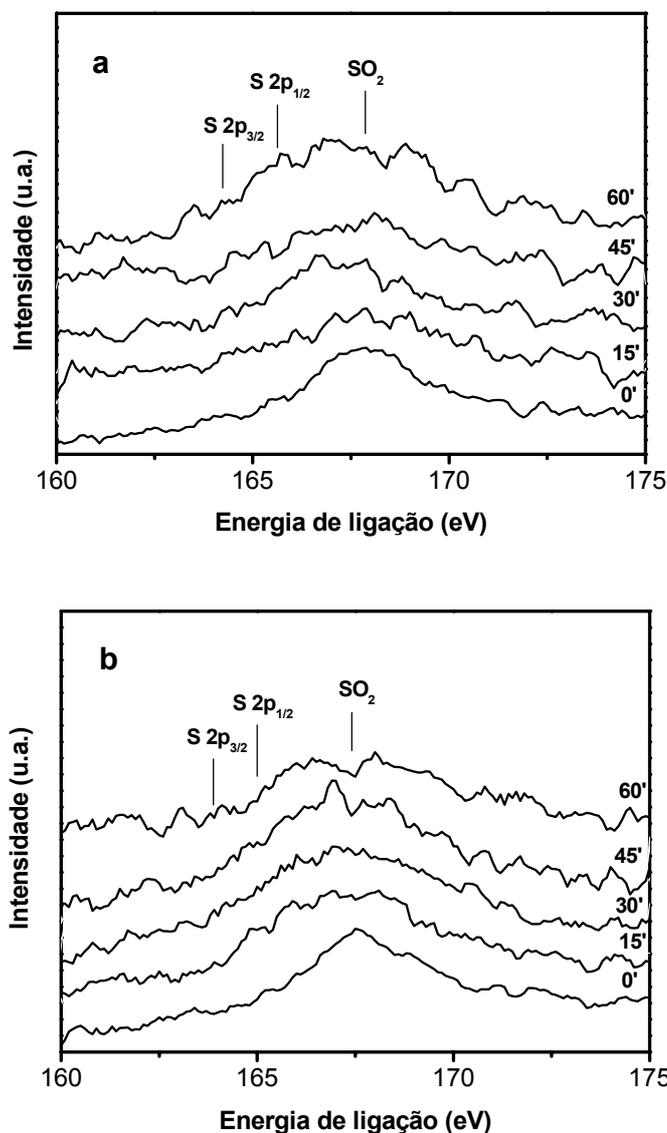


Figura 42 - Espectros XPS do S 2p das amostras depositadas a partir de soluções com a adição de 0,5 (a) e 1,5 g/L (b) de sacarina sódica. Os tempos de desbaste com feixe de íons de argônio são indicados.

Espectros XPS para a linha de emissão do Fe 2p são mostrados na Figura 43 (a) e (b) para as amostras obtidas pela adição de 0,5 e 1,5 g/L de sacarina sódica, respectivamente, como depositadas e com tempos de desbaste de 15, 30, 45 e 60 minutos.

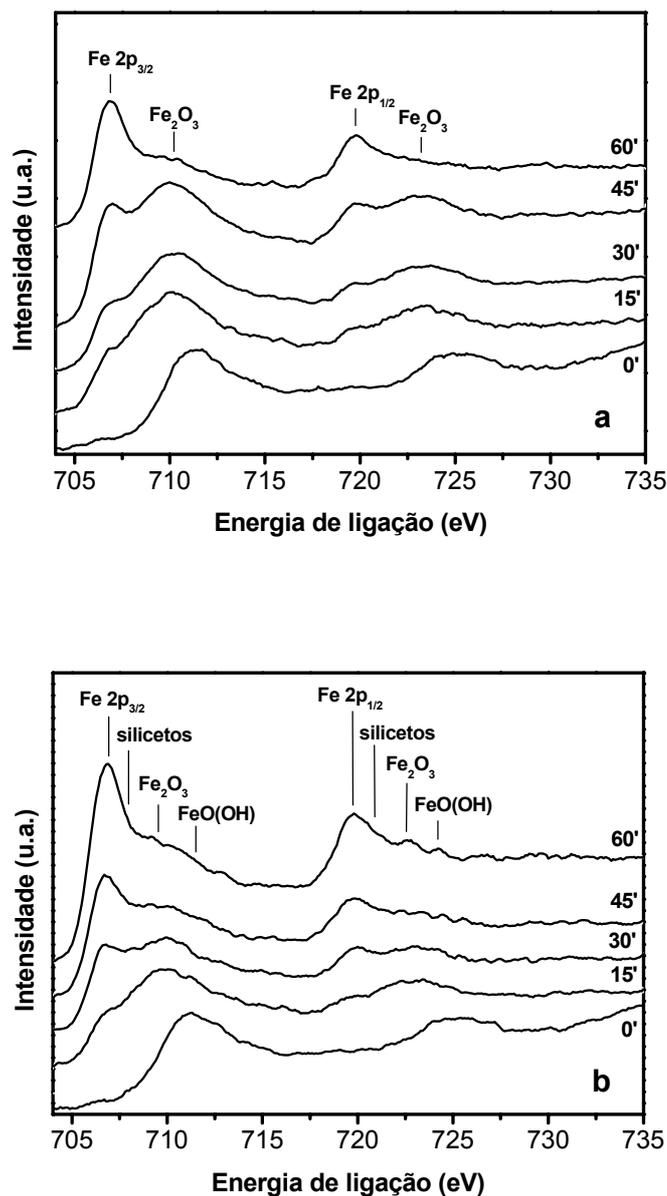


Figura 43 - Espectros XPS do Fe 2p das amostras depositadas a partir de soluções com a adição de (a) 0,5 e (b) 1,5 g/L de sacarina sódica.

Para as duas amostras observa-se a existência da linha de emissão relacionada ao Fe oxidado, centrada em aproximadamente 710,2 eV. Apesar de a amostra obtida pela menor concentração de sacarina sódica não apresentar Fe_2O_3 no seu difratograma, ela sugere estar mais oxidada do que a amostra obtida em presença de maior concentração de sacarina sódica, depois de 45 minutos de desbaste. Após 60 minutos de desbaste, a componente de fotoemissão Fe 2p relacionada com o Fe metálico, centrada em aproximadamente 706,8 eV, ainda coexiste com a componente relacionada com o Fe oxidado. Isso está indicando que abaixo da camada de Fe_2O_3 há a formação de um filme metálico de $\alpha\text{-Fe}$. Em comparação com as amostras obtidas em presença de sacarina sódica depositadas sob potencial de -1,2 V, estas amostras apresentam espectros XPS do Fe 2p muito semelhantes, para o tempo de desbaste de 45 minutos. Aparentemente, a amostra obtida a partir da solução com menor concentração de sacarina sódica apresenta uma camada mais espessa de Fe_2O_3 do que a obtida pela maior concentração de sacarina sódica. Cabe ressaltar que superposta com as linhas de fotoemissão Fe 2p relacionadas ao Fe metálico e ao Fe oxidado, encontram-se também as linhas de fotoemissão correspondente aos silicetos de Fe identificados pelas análises XRD. As componentes associadas aos silicetos de Fe estão posicionadas a cerca de 1 eV acima da componente do Fe metálico.

A presença do Fe_2O_3 nos espectros XPS obtidos com 45 minutos de desbaste pode ser explicada através da morfologia das amostras analisadas. A amostra obtida pela adição de 0,5 g/L de sacarina sódica na solução eletrolítica apresenta rugosidade maior, com maiores lacunas entre os grânulos, explicando a existência de uma maior frente de oxidação para o Fe nessa morfologia de depósitos. A presença constante da reflexão de Bragg associada ao SiO_2 nos diversos difratogramas apresentados nesse capítulo corrobora essa especulação. Difratogramas feitos em depósitos cobrindo áreas grandes de substrato, suficiente para garantir a incidência do feixe de raios-X somente sobre os depósitos, ainda revelam a presença da reflexão de Bragg dos planos (331) do SiO_2 . Ou seja, isso é um forte indício de que em todos os depósitos há presença de regiões de silício fracamente recoberta.

Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, à temperatura ambiente, foram feitas nas amostras utilizando o AGFM. As curvas foram tomadas aplicando-se o campo magnético paralelamente ao plano das amostras, com taxa de varredura de 90 Oe / 0,3 s, e são mostradas na Figura 44.

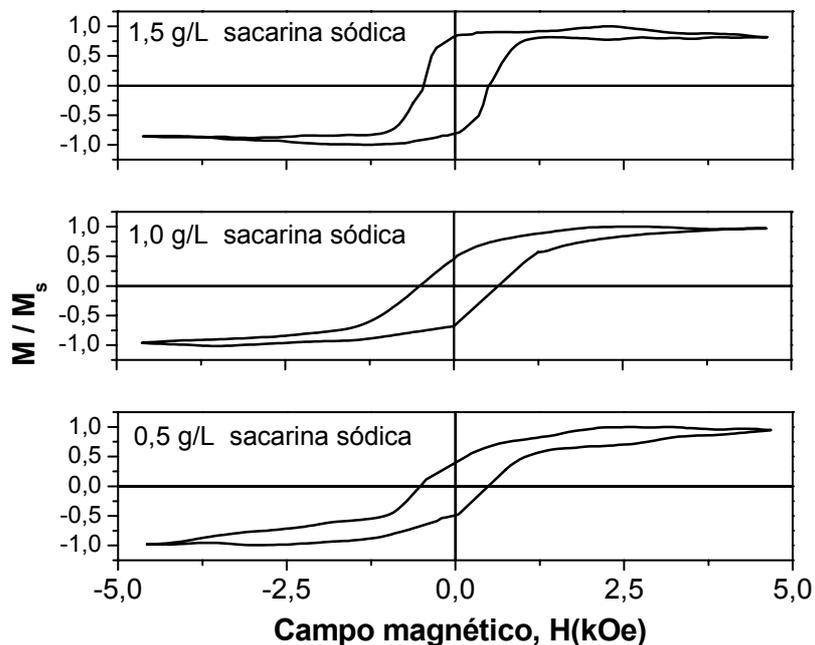


Figura 44 – Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado paralelamente ao plano para as amostras crescidas em presença de diferentes concentrações de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas.

Estas curvas mostram que as amostras são ferromagnéticas e não apresentam evidência de saturação completa para o campo máximo de 4,5 kOe disponível em nosso AGFM. Apesar disso, os valores de campo coercivo e remanência para cada uma das amostras submetidas às medidas de magnetização são mostrados na Tabela 9.

Concentração de sacarina sódica (g/L)	Campo coercivo (Oe)	Remanência (% M_s)
0,5	501	46,54
1,0	581	56,04
1,5	489	82,75

Tabela 9 - Valores do campo coercivo e da remanência (relativa ao campo de saturação máximo aplicado) obtidos através das curvas de magnetização versus campo para diferentes concentrações de sacarina sódica utilizadas.

Os valores de campo coercivo não apresentam relação com o aumento ou a diminuição da concentração de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas. Já os valores de remanência, em porcentagem da máxima magnetização de saturação alcançada,

tendem a aumentar com o aumento da concentração de sacarina sódica, ao contrário do que acontece com as amostras obtidas sob potencial de -1,2 V.

3.3.2. ADIÇÃO DE COBALTO

A partir das mesmas razões molares Co:Fe utilizadas para a obtenção das amostras sob potencial de -1,2 V, foram realizadas deposições potenciostáticas sob potencial de -1,5 V. Novamente, os depósitos tiveram a duração de 10 minutos. As cronoamperometrias desses depósitos são mostradas na Figura 45 para as razões molares Co:Fe iguais a 1:99 (a), 4:96 (b), 5:95 (c), 6:94 (d) e 9:91 (e).

Como já visto anteriormente, essas curvas não indicam nucleação progressiva e nem nucleação instantânea. O mesmo nível de ruído apresentado nas deposições dos filmes em presença de sacarina sódica em potencial de -1,5 V, devido a alta evolução de bolhas de H₂ é novamente observado.

A partir das curvas de deposição obtidas foram feitos cálculos da espessura estimada de todas as amostras, utilizando a lei de Faraday, cujos valores são mostrados na Tabela 10.

Razão molar Co:Fe	Espessura estimada (nm)
1:99	1020,6 ± 2,8
4:96	1233,8 ± 2,8
5:95	980,0 ± 2,6
6:94	993,6 ± 2,6
9:91	1179,1 ± 2,7

Tabela 10 - Valores para a espessura estimada para as amostras crescidas a partir de soluções eletrolíticas com as diferentes razões molares Co:Fe utilizadas.

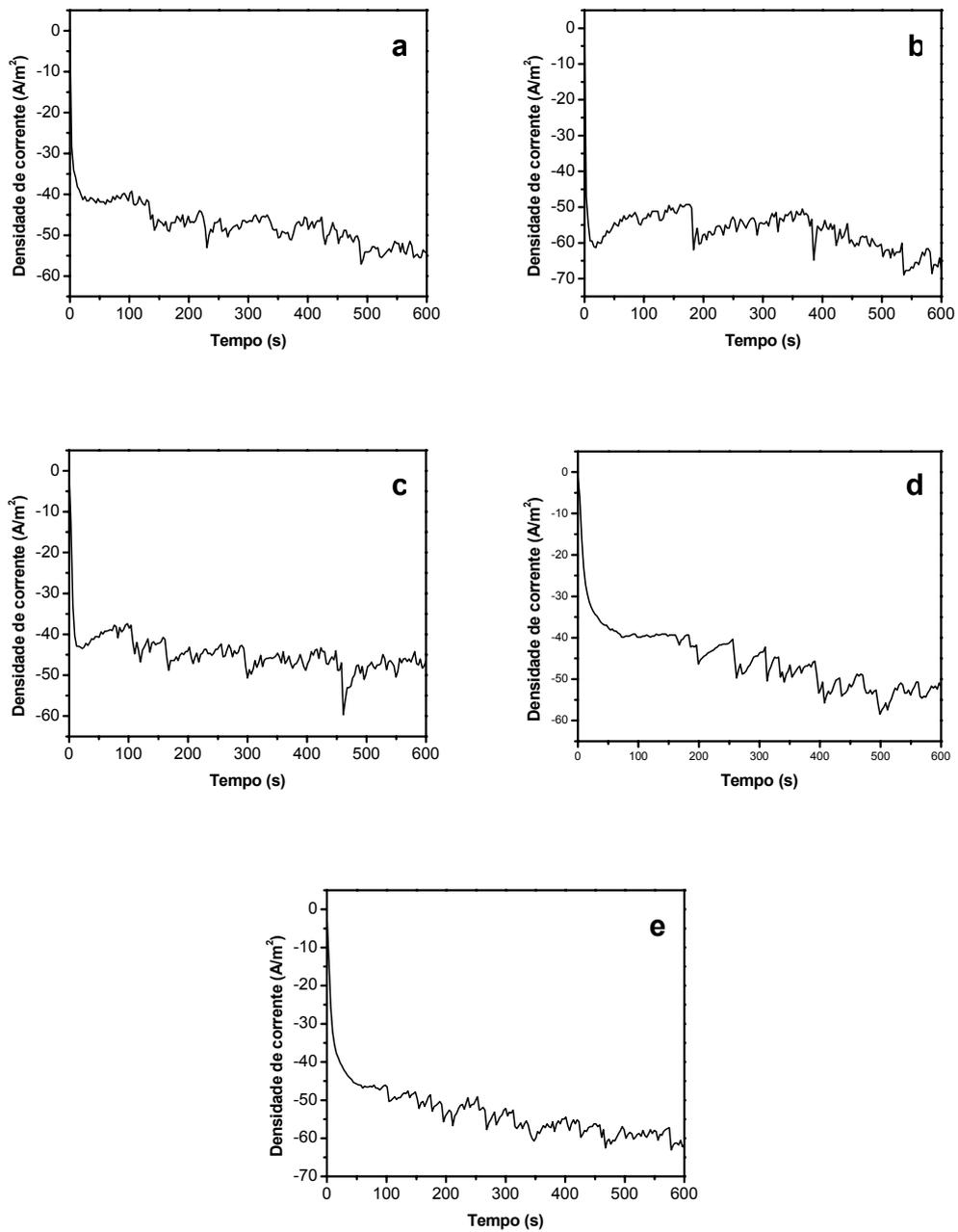


Figura 45 - Cronoamperometrias das deposições potenciostáticas realizadas em potencial de -1,5 V a partir de soluções eletrolíticas com 10 mmol/L de Fe contendo razões molares de Co:Fe de (a) 1:99, (b) 4:96, (c) 5:95, (d) 6:94 e (e) 9:91.

Os valores obtidos não mostraram nenhuma relação entre a quantidade de Co adicionada às soluções eletrolíticas e a espessura estimada mas, assim como as amostras obtidas pela adição de sacarina sódica sob o potencial de -1,5 V, estas amostras se mostraram mais espessas do que as obtidas sob potencial de -1,2 V, tanto com a adição de sacarina sódica como com a adição de Co.

Imagens AFM das amostras com as diferentes razões molares Co:Fe utilizadas são mostradas na Figura 46. Todas elas foram obtidas em modo contato, com dimensões de 10 x 10 μm . Como já era esperado, estas amostras também apresentaram uma morfologia superficial constituída por uma padrão aleatório de grânulos superpostos com o mesmo padrão de troncos de pirâmides apresentados nas outras amostras (crescimento Volmer-Weber). Para as razões molares Co:Fe de 5:95 e 6:94 observa-se a coalescência desses grânulos, enquanto que a para a razão de 9:91 temos um arranjo espacial de grânulos bem definidos e espaçados. De fato, o depósito obtido apresentou uma baixa uniformidade sobre o substrato de Si. Ou seja, a alta quantidade de Co nas soluções, aliada a um alto potencial de depósito faz com que sejam formados depósitos descontínuos sobre a superfície do substrato de Si. Nanoagregados de Co formados com diâmetros entre 30 e 100 nm sobre substrato de Si (111) por eletrodeposição pulsada foram reportadas na literatura [118].

Valores para a rugosidade rms e tamanho médio dos grânulos para todas as amostras estudadas são mostrados na Tabela 11. O aumento do conteúdo de Co nas soluções eletrolíticas tende a aumentar os valores de rugosidade rms das amostras, assim como o tamanho médio dos grânulos formados.

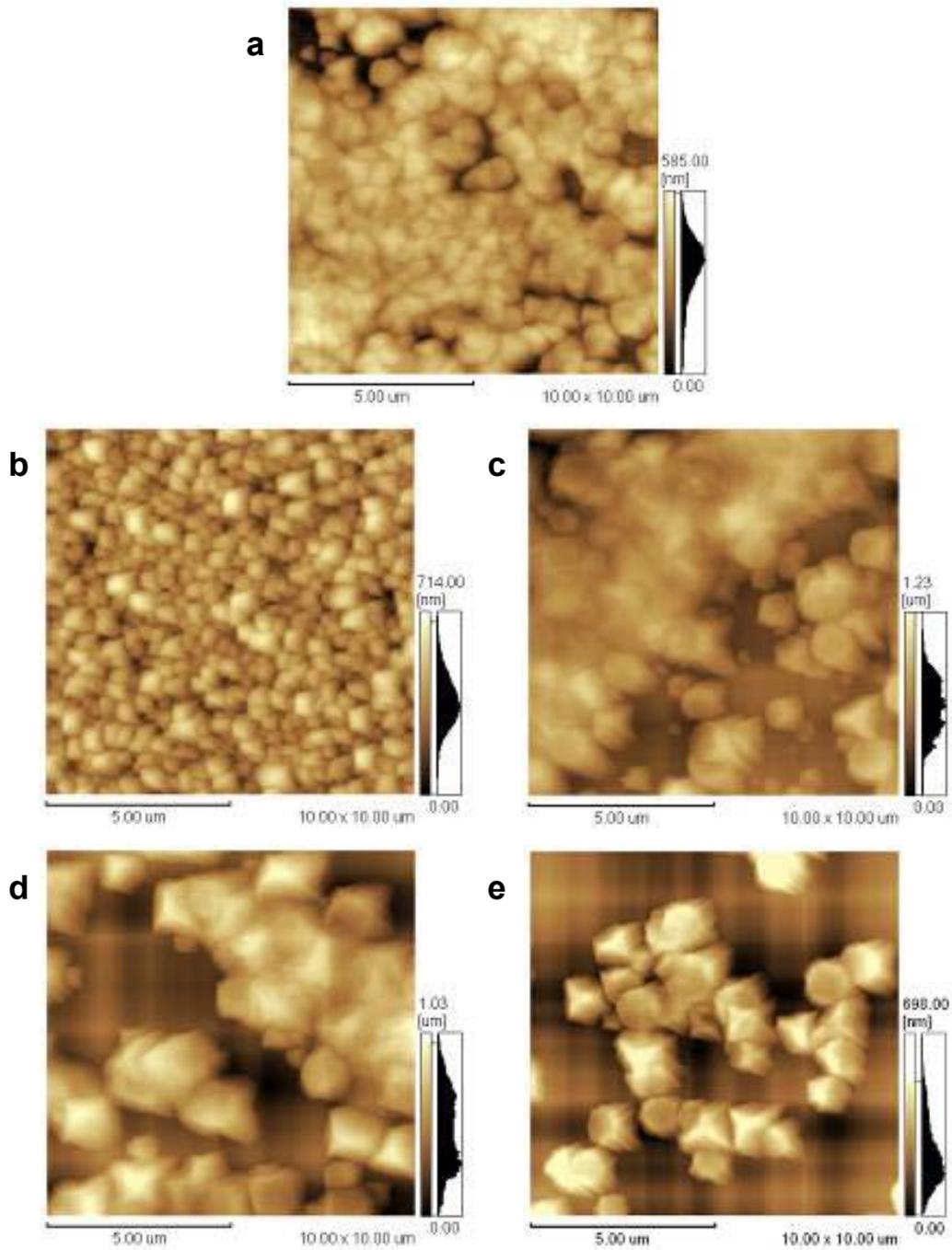


Figura 46 - Imagens AFM obtidas em modo contato das superfícies dos depósitos crescidos a partir das soluções eletrolíticas com razões molares Co:Fe de (a) 1:99, (b) 4:96, (c) 5:95, (d) 6:94 e (e) 9:91. Áreas de 10 x 10 μm.

Razão molar Co:Fe	Rugosidade rms (nm)	Tamanho médio dos grânulos (μm)
1:99	98	0,73
4:96	100	0,46
5:95	177	1,21
6:94	224	1,54
9:91	162	1,49

Tabela 11 - Valores da rugosidade rms e tamanho médio dos grânulos para as amostras obtidas a partir de soluções eletrolíticas com as diferentes razões molares Co:Fe utilizadas.

Todas as amostras obtidas foram submetidas a análises por difração de raios-x. A Figura 47 mostra os difratogramas resultantes das medidas realizadas.

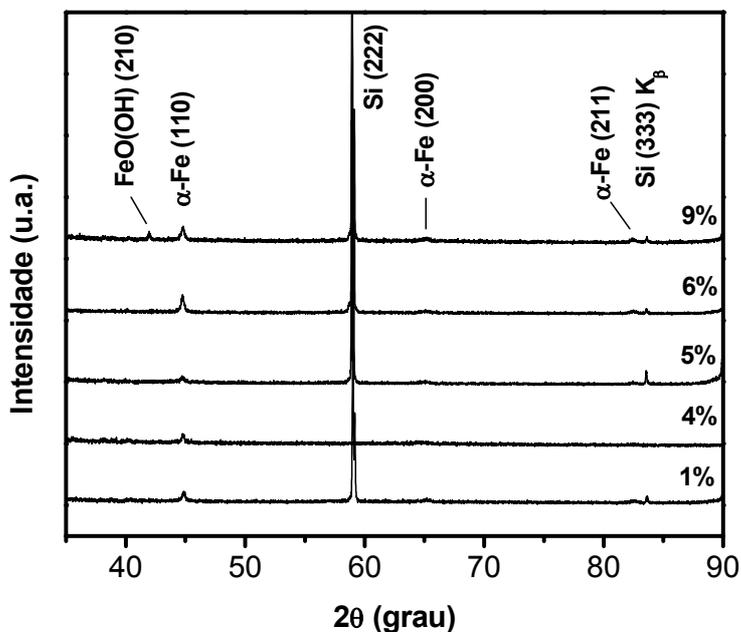


Figura 47 - Conjunto de difratogramas de raios-x para os depósitos obtidos a partir das soluções eletrolíticas com as diversas razões molares Co:Fe utilizadas: 1:99, 4:96, 5:95, 6:94 e 9:91.

Juntamente com os picos de difração dos planos (222) do substrato de Si e (331) do óxido SiO_2 , aparecem os picos de difração dos planos (110), (200) e (211) do $\alpha\text{-Fe}$. Na amostra obtida pela solução contendo a razão Co:Fe de 9:91 surge o pico de difração do plano (210) do óxido-hidróxido de Fe, FeO(OH) . Nenhum pico relacionado à difração do óxido Fe_2O_3 , ou a algum siliceto foi encontrado, indicando que a adição de Co, mesmo

nas amostras depositadas sob potencial de -1,5 V, impede a formação destes compostos. Uma texturização pode ocorrer nestas amostras, porém nenhum comportamento das áreas integradas dos picos relacionados à difração dos planos (200), (211) e (110) do α -Fe, como feito anteriormente, foi encontrado em função das quantidade de Co utilizadas nas soluções eletrolíticas.

As duas amostras obtidas pelas razões molares Co:Fe limites foram submetidas a análise XPS. Em ambas as amostras, a composição das amostras se mostrou formada por Si, O e Fe, com uma camada de C superficial que desaparece após os desbates iônicos. Assim como nas análises das amostras obtidas sob potencial de -1,2 V em presença de Co, apenas para a amostra obtida a partir da solução com maior quantidade de Co a linha de emissão do Co 2p pode ser detectada. O espectro XPS mostrado na Figura 48 corresponde à amostra obtida de solução com razão molar de 1:99 e após 30 minutos de desbaste. Da mesma forma que anteriormente, quando passível de detecção a quantidade de Co presente nos filmes segue a razão molar das soluções eletrolíticas.

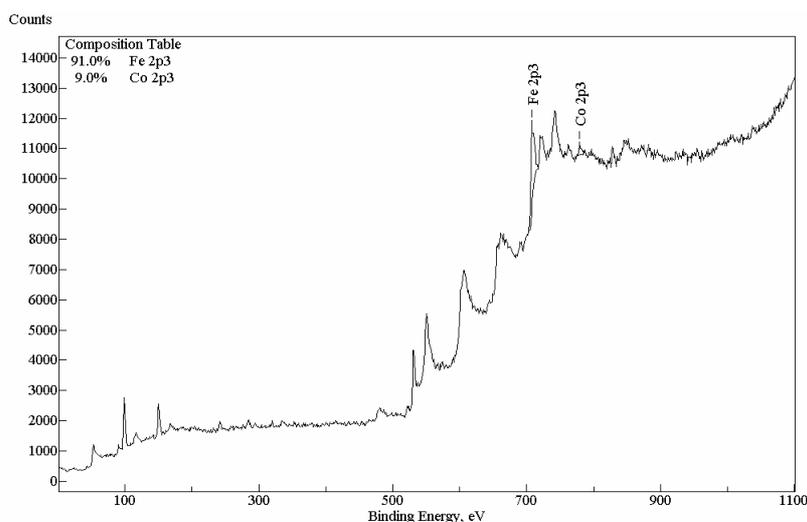


Figura 48 – Espectro XPS da amostra obtida a partir da solução eletrolítica com as razão molar Co:Fe de 9:91 após 30 minutos de desbaste. A quantificação do conteúdo de Fe e de Co presente no filme é indicada no canto superior direito da figura.

Detalhes dos espectros XPS obtidos das linhas de emissão do Fe 2p são mostrados na Figura 49 para as amostras como depositadas e com tempos de desbaste de 15 e 30 minutos.

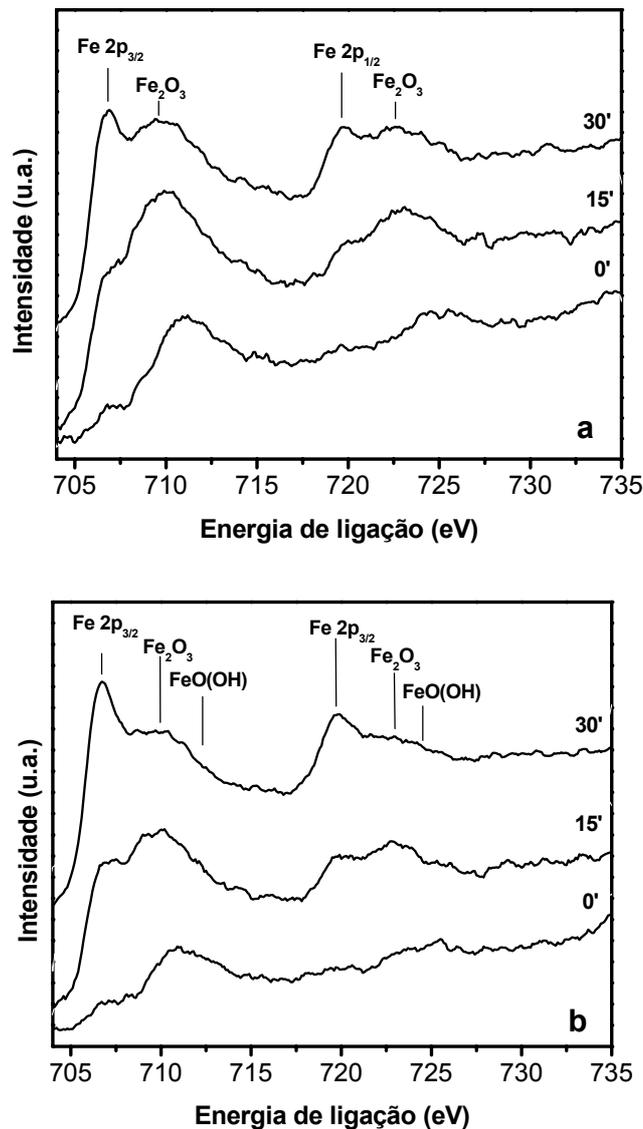


Figura 49 - Espectros XPS do Fe 2p das amostras depositadas a partir de soluções com as razões molares Co:Fe de (a) 1:99 e (b) 9:91.

Além das linhas de emissão do Fe 2p_{3/2} e 2p_{1/2} do Fe metálico, o espectro revela a existência de componentes relacionadas ao Fe oxidado no óxido Fe₂O₃ e no óxido-hidróxido FeO(OH), esta última principalmente para a amostra obtida da solução com maior quantidade de Co. Através da análise de perfilamento XPS feita, pode-se dizer que o óxido de Fe se encontra predominantemente na superfície das amostras, pois com 30 minutos de desbaste a intensidade da linha de emissão do Fe oxidado é muito menor do que a da linha de emissão do Fe metálico. A predominância da linha de emissão do Fe metálico indica que o filme é predominantemente composto de Fe com sua superfície

oxidada. A amostra obtida de solução com menor quantidade de Co apresenta uma camada mais espessa de óxido, como as amostras mostradas até então, sugerindo que o Co tende a inibir a formação de óxidos na formação do filme, ocorrendo a oxidação apenas pela exposição da superfície rugosa ao ar.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi mostrado que é possível se obter filmes de Fe com estrutura cúbica de corpo centrado sobre substrato comercial de Si com orientação (111), a partir de fotoeletrodeposições utilizando soluções eletrolíticas formadas a partir de 10 mmol/L de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ em água bi-destilada, com a adição de H_2SO_4 . A obtenção de filmes metálicos só foi possível pela utilização de aditivos nas soluções, como a sacarina sódica e o Co.

Descrevemos a caracterização de filmes crescidos a partir da deposição em potenciais catódicos de -1,2 e -1,5 V que de acordo com as análises das curvas de voltametria correspondem ao potencial limiar de deposição e do final da onda de deposição, respectivamente. Em cada um dos potenciais as soluções continham a adição de sacarina sódica em diferentes concentrações de 0,5, 0,8, 1,0, 1,2 e 1,5 g/L ou cobalto em razões molares relativas ao ferro Co:Fe iguais a 1:99, 4:96, 5:95, 6:94 e 9:91.

Os filmes obtidos sob potencial de -1,2 V com a adição de sacarina sódica apresentaram a formação do siliceto Fe_5Si_3 apenas para os crescidos com a adição de 0,5 g/L de sacarina sódica. Mesmo esses filmes de Fe não revelam a formação de óxidos ou óxido-hidróxidos, exceto numa fina camada superficial decorrente da exposição ao ar. A adição de maiores concentrações de sacarina sódica resultou em filmes de α -Fe, com preferência de formação dos planos (110) paralelos à superfície, como mostraram as medidas por difração de raios-x. Essa texturização apresentou um decréscimo exponencial com o aumento da concentração de sacarina sódica presente na solução. As imagens feitas por AFM das amostras mostraram o mesmo padrão de grânulos com formato piramidal de base quadrada das amostras obtidas sem a adição de sacarina sódica [20], indicando que os filmes se formam através do modo de crescimento Volmer-Weber com ilhas tridimensionais distribuídas sobre o substrato. Análises das amostras usando XPS mostraram que a amostra obtida pela adição da maior concentração de sacarina sódica apresenta a mais fina camada de oxidação superficial quando exposta ao ar, provavelmente favorecida pela sua morfologia de grânulos com uma distribuição superficial mais compacta. Comparativamente às amostras sem aditivo, estas amostras são texturizadas, o que tende a inibir as frentes de oxidação a partir da sua superfície.

Todas as amostras obtidas são ferromagnéticas, apresentando saturação para campo magnético aplicado de 4,5 kOe.

Os filmes obtidos sob mesmo potencial, mas com a adição de Co às soluções não apresentaram a formação de silicetos de Fe ou óxidos. Apresentaram apenas a formação do filme policristalino de α -Fe, que também apresentou uma texturização com a formação preferencial dos planos (110) paralelos à superfície da amostra que cresce exponencialmente com o aumento da concentração parcial de cobalto presente na solução. A análise das imagens de AFM mostraram o mesmo padrão morfológico obtido nas amostras crescidas em presença de sacarina sódica. No entanto, os valores da rugosidade rms de cada amostra foram maiores do que os obtidos nas amostras crescidas com a adição de sacarina sódica, indicando que este último aditivo é um agente nivelador e abrillantador mais eficiente em conformidade com a literatura existente. Análises das medidas de XPS indicaram que a quantidade de Co incorporada nos filmes tende a seguir a quantidade de Co adicionada nas soluções eletrolíticas, confirmando resultados relatados na literatura para as ligas CoFe crescidas sobre outros substratos. Estas análises também mostraram que a amostra crescida com a maior quantidade de Co na solução (Co:Fe igual a 9:91) possui a menor quantidade superficial do óxido Fe_2O_3 . Sua detecção através da análise por espectroscopia Mössbauer indica que a oxidação superficial observada nas amostras crescidas com a adição da sacarina sódica é formada pelo mesmo óxido. A análise da mesma medida Mössbauer mostrou que a magnetização da amostra de ferro contendo cerca de 6 at.% de Co analisada está parcialmente fora do plano, formando um ângulo de $55,16^\circ$ com a normal da amostra. Medida Mössbauer comparativa em depósito de Fe crescido sob condições eletroquímicas semelhantes mas sem adição de cobalto apresentou magnetização no plano dos filmes. Isso indica que a incorporação de pequenas quantidades de Co nos depósitos de Fe faz com que a magnetização tenda a se alinhar com a direção normal ao plano dos filmes, seguindo a direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ que é a direção de fácil magnetização do α -Fe.

As amostras obtidas sob potencial catódico de -1,5 V indicaram a formação de dois silicetos de Fe, Fe_2Si e Fe_5Si_3 , e também do óxido Fe_2O_3 e do óxido-hidróxido FeO(OH) . Portanto, a adição de sacarina sódica aliada a um elevado potencial catódico de deposição não favorece a formação de filmes de α -Fe. As amostras crescidas com as diferentes razões molares Co:Fe nesse mesmo potencial catódico apresentaram apenas a formação dos filmes de α -Fe, com a presença de FeO(OH) para o depósito obtido com a adição da maior quantidade de Co na solução eletrolítica. As análises das imagens de

AFM mostraram o mesmo padrão morfológico obtido até então. Porém, as imagens das amostras produzidas a partir das soluções com razões molares de 5:95, 6:94 e 9:91 mostraram a formação preferencial de grânulos dispersos ao invés de filmes contínuos, especialmente no caso onde a razão molar é 9:91. As análises das medidas de XPS das amostras depositadas sob potencial de -1,2 V mostraram que os depósitos apresentam quantidades de Co incorporadas proporcionais à concentração molar de Co adicionada às soluções. Além disso, verificou-se a partir dos perfis XPS realizados que os depósitos crescidos em solução com a maior quantidade de Co possui uma maior proporção de óxidos superficiais.

Buscando sumarizar todos esses resultados, podemos dizer que:

- em deposições realizadas sob potencial catódico de -1,2 V os depósitos formam-se seguindo o modo de crescimento Volmer-Weber e a adição de sacarina sódica ou cobalto nas soluções eletrolíticas proporciona a formação de filmes de Fe metálicos na fase cúbica de corpo centrado, sem a presença de silicetos ou óxidos intrínsecos aos filmes;

- quanto maior a concentração de sacarina sódica ou cobalto, mais texturizados tornam-se os filmes de Fe ficando os planos (110) paralelos aos planos das amostras;

- a adição de cobalto faz com que a magnetização dos filmes tenda a sair do plano dos filmes e seguir a direção cristográfica $\langle 110 \rangle$ que é normal às superfícies;

- em deposições realizadas sob potencial catódico de -1,5 V os depósitos formam-se seguindo o modo de crescimento Volmer-Weber e as amostras obtidas em presença de sacarina sódica nas soluções eletrolíticas indicam a formação de ao menos dois silicetos de Fe, Fe_2Si e Fe_5Si_3 ;

- nesses depósitos crescidos em potencial catódicos de -1,5 V a adição de cobalto nas soluções resultou em amostras com maior rugosidade rms, mas semelhante padrão morfológico formado pela justaposição de troncos de pirâmides;

- todas essas amostras apresentaram a formação de uma substancial camada de óxido superficial, formado pela exposição ao ar;

Muitas medidas e análises interessantes podem ainda ser exploradas nestas amostras. Alguns exemplos são: medidas de magnetização mais detalhadas, estudos mais aprofundados visando a otimização da texturização dos filmes de Fe em função das concentrações de sacarina sódica e das quantidades de Co adicionadas às soluções eletrolíticas e investigação da intensidade luminosa e comprimentos de onda na

fotoeletrodeposição. Outro trabalho que pode ser explorado é a deposição de um filme de alumínio na parte posterior dos wafers de Si, a fim de otimizar e padronizar os contatos ôhmicos feitos entre o substrato e a chapa de aço inox utilizada como eletrodo de trabalho nas fotoeletrodeposições. Esse fato irá, muito provavelmente, melhorar a uniformidade dos filmes sobre o substrato.

Em parte, algumas perspectivas foram feitas, com a fabricação de amostras com a utilização de sacarina sódica e Co nas soluções eletrolíticas. As amostras que foram obtidas mostraram o mesmo padrão morfológico apresentado neste trabalho, porém sem texturização e prevenção na formação de óxidos e silicetos de Fe em função do aumento ou diminuição das concentrações tanto de sacarina sódica quanto de Co.

APÊNDICE

TRABALHOS REALIZADOS

A.1. Resumos publicados em encontros e congressos nacionais

1 - J. Zarpellon, D. H. Mosca, H. F. Jurca, J. J. Klein e W. H. Schreiner, **Formação de Silicetos de Fe(Si_{1-x}Fe_x) por Eletrodeposição de Fe sobre Si (111)**, XXVIII ENFMC, 2005, Santos, SP, Brasil.

2 - J. Zarpellon, D. H. Mosca, H. F. Jurca, J. J. Klein e W. H. Schreiner, **Influência do uso de sacarina e Co sobre a morfologia de eletrodépósitos de silicetos de Fe sobre Si**, XXIV ENFMC, 2006, São Lourenço, MG, Brasil.

A.2. Resumos publicados em encontros e congressos internacionais

J. Zarpellon, D. H. Mosca, H. F. Jurca, J. J. Klein and W. H. Schreiner, **Magnetic Behavior of Semi-Insulating Fe Silicides**, Workshop on Semiconductors Spintronics Proceedings, 2005, Brasília, DF, Brasil.

A.3. Artigos publicados

J. Zarpellon, H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso and D. H. Mosca, **Iron Silicide Formation from Fe Thin-Film Electrodeposition on Hydrogen-Terminated Si(111)**, Journal of Electrochemical Society, 152, C808 (2005).

A.4. Artigos em preparação

J. Zarpellon, H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso and D. H. Mosca **Electrodeposition of Fe Thin Films on Hydrogen-Terminated Si(111) Surfaces in the Presence of Sodium Saccharin and Cobalt**. Trabalho em preparação para ser submetido ao Journal of the Electrochemical Society (2007).

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. B. Massalski, **Binary Alloy Phase Diagram**, ASM International, Materials Park (1986).
- [2] U. Starke, W. Weiss, M. Kutschera, R. Bandorf and K. Heinz, **High Quality Iron Silicide Films by Simultaneous Deposition of Iron and Silicon on Si(111)**, Journal of Applied Physics, 91, 6154 (2002).
- [3] H. von Känel, E. Müller, S. Gonçalves-Conto, C. Schwarz and N. Onda, **Structural Properties of Epitaxial Silicide Layers on Si**, Applied Surface Science, 104/105, 204 (1996).
- [4] S. S. Lau, J. S. Y. Feng, J. O. Olowolafe and M. A. Nicolet, **Iron Silicide Thin Film Formation at Low Temperatures**, Thin Solid Films, 25, 415 (1975).
- [5] H. C. Cheng, T. R. Yew and L. J. Chen, **Interfacial Reactions of Iron Thin Films on Silicon**, Journal of Applied Physics, 57, 5246 (1985).
- [6] J. M. Gallego, J. M. García, J. Alvarez and R. Miranda, **Metallization-Induced Spontaneous Silicide Formation at Room Temperature: The Fe/Si Case**, Physical Review B, 46, 13339 (1992).
- [7] J. H. Oh, S. K. Lee, K. P. Han, K. S. An and C. Y. Park, **Effects of the Different Heat Treatments on the Growth and Formation of Iron Silicide on Si(100)**, Thin Solid Films, 341, 160 (1999).
- [8] S. Igarashi, M. Haraguchi, J. Aihara, T. Saito, K. Yamaguchi, H. Yamamoto and K. Hojou, **Observation of Iron Silicide Formation by Plan-View Transmission Electron Microscopy**, Journal of Electron Microscopy, 53, 223 (2004).
- [9] R. Tsushima, Y. Michishita, S. Fujii, H. Okado, K. Umezawa, Y. Maeda, Y. Terai, K. Oura and M. Katayama, **Growth Process and Structure of Fe/Si(111) Ultrathin Film:**

Transition from Single-Domain Fe(111)/Si(111) to β -FeSi₂, Surface Science, 579, 73 (2005).

[10] J. Chrost, J. J. Hinarejos, P. Segovia, E. G. Michel and R. Miranda, **Iron Silicides Grown on Si(100): Metastable and Stable Phases**, Surface Science, 371, 297 (1997).

[11] M. Hasegawa, N. Kobayashi and N. Hayashi, **Reactions of Monolayer Fe with Si(001)-dihydride and -2x1 Surfaces**, Surface Science, 357/358, 931 (1996).

[12] H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda and H. Sirringhaus, **Structural and Electronic Properties of Metaestable Epitaxial FeSi_{1+x} Films on Si(111)**, Physical Review B, 45, 13807 (1992).

[13] U. Kafader, P. Wetzel, C. Pirri and G. Gewinner, **X-Ray Photoemission Characterization of Thin Epitaxial Fe Silicide Phases on Si(111)**, Applied Physics Letters, 63, 2360 (1993).

[14] M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotii and J. Derrien, **Bremsstrahlung-Isochromat-Spectroscopy and X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy Investigation of the Electronic Structure of β -FeSi₂ and the Fe/Si(111) Interface**, Physical Review B, 42, 5871 (1990).

[15] B. Li, M. Ji, J. Wu and C. Hsu, **Photoemission Studies of Chemical Bonding and Electronic States at the Fe/Si Interface**, Journal of Applied Physics, 68, 1099 (1990).

[16] J. M. Gallego and R. Miranda, **The Fe/Si(100) Interface**, Journal of Applied Physics, 69, 1377 (1991).

[17] H. S. Zeng, X. Wallart, J. P. Nys, G. Dalmai and P. Friedel, **Probing the Local Atomic Environment at the Interfaces in the Fe-Si System by the Surface-Extended Energy-Loss Fine-Structure Technique**, Physical Review B, 44, 13811 (1991).

- [18] J. Alvarez, A. L. Vázquez de Parga, J. J. Hinarejos, J. de la Figuera, E. G. Michel, C. Ocal and R. Miranda, **Initial Stages of the Growth of Fe on Si(111)7x7**, Physical Review B, 47, 16048 (1993).
- [19] M. G. Martin, J. Avila, M. Gruyters, C. Teodorescu, P. Dumas, Y. J. Chabal and M. C. Asensio, **Initial Stage of the Growth of Fe on Si(111)(1x1)-H**, Applied Surface Science, 123/124, 156 (1998).
- [20] J. Zarpellon, H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso and D. H. Mosca, **Iron Silicide Formation from Fe Thin-Film Electrodeposition on Hydrogen-Terminated Si(111)**, Journal of the Electrochemical Society, 152, C808 (2005).
- [21] E. G. Michel, **Epitaxial Iron Silicides: Geometry, Electronic and Applications**, Applied Surface Science, 117/118, 294 (1997).
- [22] M. Vélez, R. Morales, J. M. Alameda, F. Briones, J. I. Martin and J. L. Vicent, **Coercive and Anisotropy Fields in Patterned Amorphous FeSi Submicrometric Structures**, Journal of Applied Physics, 87, 5654 (2000).
- [23] S. Liang, R. Islam, D. J. Smith, P. A. Bennett, J. R. O'Brien and B. Taylor, **Magnetic Iron Silicide Nanowires on Si(110)**, Applied Physics Letters, 88, 13111 (2006).
- [24] J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, G. R. Castro and R. Miranda, **Electronic Structure of Iron Silicides Grown on Si(100) Determined by Photoelectron Spectroscopies**, Physical Review B, 45, 14042 (1992).
- [25] D. Berling, G. Gewinner, M. C. Hanf, K. Hricovini, S. Hong, B. Loegel, A. Mehdaoui, C. Pirri, M. H. Tuilier and P. Wetzel, **Magnetic Properties of Epitaxial Fe(Si_{1-x}Fe_x) Films Grown on Si(111)**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 191, 331 (1999).
- [26] J. Díaz, S. M. Valvidares, R. Morales and J. M. Alanda, **Study of the Magnetic Anisotropy of Amorphous Fe_{1-x}Si_x Deposited by Magnetron Sputtering**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242/245, 166 (2002).

- [27] F. Shoji, H. Shimoji, Y. Makihara and M. Naitoh, **Surface Analysis of β -FeSi₂ Layer Epitaxially Grown on Si(100)**, Thin Solid Films, 461, 116 (2004).
- [28] T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, N. Otagawa, Y. Nakayama, H. Tanoue and Y. Makita, **β -FeSi₂ Based Metal-Insulator-Semiconductor Devices Formed by Sputtering for Optoelectronic Applications**, Materials Science and Engineering B, 124/125, 449 (2005).
- [29] S. M. Rezende, J. A. S. Moura, F. M. Aguiar and W. H. Schreiner, **Ferromagnetic Resonance of Fe(111) Thin Films and Fe(111)/Cu(111) Multilayers**, Physical Review B, 49, 15105 (1994).
- [30] S. Foss, C. Merton, R. Proksch, G. Skidmore, J. Schmidt, E. D. Dahlberg, T. Pokhil and Y. T. Cheng, **Variable Magnetic Field Magnetic Force Microscopy of the Magnetization Reversal in Epitaxial Iron (111) Thin Films**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 190, 60 (1998).
- [31] M. Cougo dos Santos, J. Geshev, J. E. Schmidt, S. R. Teixeira and L. G. Pereira, **Origin of the Magnetization Reversal of Fe Thin Film on Si(111)**, Physical Review B, 61, 1311 (2000).
- [32] Y. T. Cheng, Y. L. Chen, M. M. Karmarkar and W. J. Meng, **Epitaxial Growth of α -Fe Films on Si(111) Substrates**, Applied Physics Letters, 59, 953 (1991).
- [33] N. Mattoso, D. H. Mosca, W. H. Schreiner, I. Mazzaro and S. R. Teixeira, **Epitaxial Growth of α -Fe Films on CaF₂(111)/Si(111) Structures**, Thin Solid Films, 272, 83 (1996).
- [34] F. Zavaliche, W. Wulfhekel, H. Xu and J. Kirschner, **Suppression of Silicide Formation in Fe Films Grown on Si(001)**, Journal of Applied Physics, 88, 5289 (2000).
- [35] M. Eddrief, Y. Wang, V. H. Etgens, D. H. Mosca, J.-L. Maurice, J. M. George, A. Fert and C. Bourgognon, **Epitaxial Growth and Magnetic Properties of Fe(111) Films on Si(111) Substrate Using a GaSe(001) Template**, Physical Review B, 63, 094428 (2001).

- [36] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. van Dau and F. Petroff, **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices**, Physical Review Letters, 61, 2472 (1988).
- [37] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, **Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange**, Physical Review B, 39, 4828 (1989).
- [38] A. Fert, J. George, H. Jaffrès, R. Mattana and P. Seneor, **The New Era of Spintronics**, Europhysics News, 34, artigo 9 (2006).
- [39] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey, **Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions**, Physical Review Letters, 74, 3273 (1995).
- [40] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart and D. R. Wilhoit, **Magnetotransport Properties of Magnetically Soft Spin-Valve Structures**, Journal of Applied Physics, 69, 4774 (1991).
- [41] S. Datta and B. Das, **Electronic Analog of the Electro-Optic Modulator**, Applied Physics Letters, 56, 665 (1990).
- [42] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, **Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future**, Science, 294, 1488 (2001).
- [43] G. A. Prinz, **Magnetoelectronics**, Science, 282, 1660 (1998).
- [44] M. Tanaka, **Spintronics: Recent Progress and Tomorrow's Challenges**, Journal of Crystal Growth, 278, 25 (2005).
- [45] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schonherr and K. H. Ploog, **Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs**, Physical Review Letters, 87, 016601 (2001).

- [46] J. D. Boeck, W. V. Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein and G. Borghs, **Technology and Materials Issues in Semiconductor-Based Magnetoelectronics**, Semiconductors Science and Technology, 17, 342 (2002).
- [47] J. R. Waldrop and R. W. Grant, **Interface Chemistry of Metal-GaAs Schottky-Barrier Contacts**, Applied Physics Letters, 34, 630 (1979).
- [48] G. A. Prinz and J. J. Krebs, **Molecular Beam Epitaxial Growth of Single-Crystal Fe Films on GaAs**, Applied Physics Letters, 39, 397 (1981).
- [49] T. Sands, J. P. Harbison, M. L. Leadbeater, S. J. Allen Jr., G. W. Hull, R. Ramesh and V. G. Keramidas, **Epitaxial Ferromagnetic τ -MnAl Films on GaAs**, Applied Physics Letters, 57, 2609 (1990).
- [50] M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Phillips, T. L. Cheeks and V. G. Keramidas, **Epitaxial Growth of Ferromagnetic Ultrathin MnGa Films with Perpendicular Magnetization on GaAs**, Applied Physics Letters, 62, 1565 (1993).
- [51] M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin and G. M. Rothberg, **Epitaxial Orientation and Magnetic Properties of MnAs Thin Films Grown on (001) GaAs: Template Effects**, Applied Physics Letters, 65, 1964 (1994).
- [52] K. Akeura, M. Tanaka, M. Ueki and T. Nishinaga, **Epitaxial Ferromagnetic MnAs Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si (001) Substrates**, Applied Physics Letters, 67, 3349 (1995).
- [53] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, **Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs**, Physical Review Letters, 80, 4313 (1998).
- [54] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees, **Fundamental Obstacle for Electrical Spin Injection from a Ferromagnetic Metal into a Diffusive Semiconductor**, Physical Review B, 62, 4790 (2000).

- [55] E. I. Rashba, **Theory of Electrical Spin Injection: Tunnel Contacts as a Solution of the Conductivity Mismatch Problem**, Physical Review B, 62, 16267 (2000).
- [56] A. Fert and H. Jaffrès, **Conditions for Efficient Spin Injection from a Ferromagnetic Metal into a Semiconductor**, Physical Review B, 64, 184420 (2001).
- [57] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman and A. A. Pasa, **Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si**, Journal of the Electrochemical Society, 149, C274 (2002).
- [58] Y. Souche, J. P. Lévy, E. Wagner, A. Liénard, L. Alvarez-Prado and R. T. Collins, **Photoelectrodeposition of Patterned Cobalt Films on Silicon Substrates**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242, 578 (2002).
- [59] N. Takano, N. Hosoda, T. Yamada and T. Osaka, **Mechanism of the Chemical Deposition of Nickel on Silicon Wafers in Aqueous Solution**, Journal of the Electrochemical Society, 146, 1407 (1999).
- [60] P. Gorostiza, M. A. Kulandainathan, R. Díaz, F. Sanz, P. Allongue and J. R. Morante, **Charge Exchange Process During the Open-Circuit Deposition of Nickel on Silicon from Fluoride Solutions**, Journal of the Electrochemical Society, 147, 1026 (2000).
- [61] R. G. Delatorre, M. L. Sartorelli, A. Q. Schervenski and A. A. Pasa, **Thermoelectric Properties of Electrodeposited CuNi Alloys on Si**, Journal of Applied Physics, 93, 6154 (2003).
- [62] A. P. O'Keffe, O. I. Kasyutich and W. Schwarzacher, **Giant Magnetoresistance in Multilayers Electrodeposited on n-Si**, Applied Physics Letters, 73, 1002 (1998).
- [63] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Berçot and J. Pagetti, **Kinetic and Morphological Investigation of CoFe Alloy Electrodeposition in the Presence of Organic Additives**, Surface and Coatings Technology, 179, 314 (2004).

- [64] F. Lallemand, L. Ricq, E. Deschaseaux, L. De Vettor and P. Berçot, **Electrodeposition of Cobalt-Iron Alloys in Pulsed Current from Electrolytes Containing Organic Additives**, Surface & Coatings Technology, 197, 10 (2005).
- [65] F. Ronkel, J. W. Schultze and R. Arens-Fischer, **Electrical Contact to Porous Silicon by Electrodeposition of Iron**, Thin Solid Films, 276, 40 (1996).
- [66] C. Reanux, V. Scheuren and D. Flandre, **New Experiments on the Electrodeposition of Iron in Porous Silicon**, Microelectronics Reliability, 40, 877 (2000).
- [67] K. H. Kim, J. D. Lee, J. J. Lee, B. Y. Ahn, H. S. Kim and Y. W. Shin, **Growth of α -Fe Films on n-Si(111) Substrate by Pulsed Electrodeposition in a Non-Aqueous Solution**, Thin Solid Films, 483, 74 (2005).
- [68] L. Y. Zhao, K. R. Eldridge, K. Sukhija, H. Jalili, N. F. Heinig and K. T. Leung, **Electrodeposition of Iron Core-Shell Nanoparticles on a H-Terminated Si(100) Surface**, Applied Physics Letters, 88, 033111 (2006).
- [69] A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods**, Estados Unidos, editora Quinn – Woodbine, Inc. (1980)
- [70] P. W. Atkins, **Physical Chemical**, 5^a edição, Inglaterra, editora Oxford University Press.
- [71] J. Koryta, J. Dvorak and L. Kavan, **Principles of Electrochemistry**, editora John Wiley & Sons (1993).
- [72] E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, **Eletroquímica**, 2^a edição, São Paulo, editora Edusp (2005).
- [73] D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, **Princípios de Análise Intrumental**, 5^a edição, United States, editora Bookman (2002).

[74] Dissertação de Mestrado de H. F. Jurca, **Estudo de Arranjos Periódicos de Nanoaglomerados Magnéticos sobre Superfície de Alumina Anodizada**, Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (2004)

[75] U. Neuwald, H. E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert and R. J. Behm, **Initial Stages of Native Oxide Growth on Hydrogen Passivated Si (111) Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy**, Applied Physics Letters, 60, 1307 (1992).

[76] D. Gräf, M. Grundner and R. Schulz, **Reaction of Water with Hydrofluoric Acid Treated Silicon (111) and (100) Surfaces**, Journal of Vacuum Science and Technology A, 7, 808 (1989).

[77] X. Zhang, Y. J. Chabal, S. B. Christman, E. E. Chaban and E. Garfunkel, **Oxidation of H-Covered Flat and Vicinal Si (111)-1x1 Surfaces**, Journal of Vacuum Science and Technology A, 19, 1725 (2001).

[78] Tese de Doutorado de M. L. Munford, **Eletrodeposição de Nanoestruturas Metálicas em Silício Monocristalino**, Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2002).

[79] Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto, **Direct observation of SiH₃ on a 1%-HF-Treated Si (111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy**, Applied Physics Letters, 59, 1347 (1991).

[80] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, **Ideal Hydrogen Termination of the Si (111) Surface**, Applied Physics Letters, 56, 656 (1990).

[81] B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich and H. A. Krasinski, **Surface Chemistry of HF Passivated Silicon: X-Ray Photoelectron and Ion Scattering Spectroscopy Results**, Journal of Applied Physics, 60, 3232 (1986).

[82] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi and Y. J. Chabal, **Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation**, Physical Review Letters, 65, 504 (1990).

- [83] P. Dumas, Y. J. Chabal, R. Gunther, A. Taleb Ibrahim and Y. Petroff, **Vibrational Characterization and Electronic Properties of Long Range-Ordered, Ideally Hydrogen-Terminated Si (111)**, Progress in Surface Science, 48, 313 (1995).
- [84] H. Mathieu, **Physique des Semiconducteurs et des Composant Électroniques**, Paris, Masson Editons (1990).
- [85] B. D. Cullity, **Elements of X-Ray Diffraction**, 2^a edição, Estados Unidos, editora Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [86] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, United States, editora Physical Electronics, Inc. (1995).
- [87] D. Briggs, **Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS**, United Kingdom, editora Cambridge University Press (1998).
- [88] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, **Modern Techniques of Surface Science**, 2^a edição, Cambridge, Cambridge University Press (1994).
- [89] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, **Atomic Force Microscope**, Physical Review Letters, 56, 930 (1986).
- [90] P. J. Flanders, **An Alternating-Gradient Magnetomer**, Journal of Applied Physics, 63, 3940 (1988).
- [91] Y. L. Yousef, H. Mikhal and R. K. Girgis, **Proposed Dynamic Method for Magnetic Measurements in Small Fields**, Review of Scientific Instruments, 22,342 (1951).
- [92] H. Zijlstra, **A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles**, Review of Science Instruments, 41, 1241 (1970).
- [93] W. Ross, K. A. Hempel, C. Voight, H. Dedericks and R. Schippan, **High Sensitivity Vibrating Reed Magnetometer**, Review of Science Instruments, 51, 612 (1980).

- [94] H. R. Rechenberg, **Introdução à Espectroscopia Mössbauer (notas de curso)**, São Paulo, IFUSP (1995).
- [95] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek and M. Baraniak, **Effects of Saccharin and Quaternary Ammonium Chlorides on the Electrodeposition of Nickel from a Watts-Type Electrolyte**, Surface and Coatings Technology, 183, 127 (2004).
- [96] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, P. Jallen and A. Thayer, **Organic Additives in the Electrochemical Preparation of Soft Magnetic CoNiFe Films**, Journal of the Electrochemical Society, 147, 219 (2000).
- [97] M. Troyon and L. Wang, **Influence os Saccharin on the Structure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Cu/Ni Multilayers**, Applied Surface Science, 103, 517 (1996).
- [98] L. Ricq, F. Lallemand, M. P. Gigandet and J. Pagetti, **Influence of Sodium Saccharin on the Electrodeposition and Characterization of CoFe Magnetic Film**, Surface and Coatings Technology, 138, 278 (2001).
- [99] F. Lallemand, D. Comte, L. Ricq, P. Renaux, J. Pagetti, C. Dieppedale and P. Gaud, **Effects of Organic Additives on Electroplated Soft Magnetic CoFeCr Films**, Applied Surface Science, 225, 59 (2004).
- [100] S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin and I. C. Popescu, **Kinectic and Morphological Investigation of Copper Electrodeposition from Sulfate Electrolytes in the Presence of na Additive Based on Ethoxyacetic Alcohol and Triethyl-benzil-ammonium Chloride**, Materials Chemistry and Physics, 72, 332 (2001).
- [101] E. M. Kakuno, D. H. Mosca, I. Mazzaro, W. H. Schreiner, M. A. B. Gomes and M. P. Cantão, **Structure, Composition, and Morphology of Electrodeposited $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ Alloys**, Journal of the Electrochemical Society, 144, 3222 (1997).
- [102] K. Sugiura, R. Nakane, S. Sugahara and M. Tanaka, **Schottky Barrier Height of Ferromagnet/Si(001) Junctions**, Applied Physics Letters, 89, 072110 (2006).

- [103] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, **Electrochemical Nucleation I – General Considerations**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 138, 225 (1982).
- [104] G. Garreau, S. Hajjar, J. L. Bubendorff, C. Pirri, D. Berling, A. Mehdaoui, R. Stephan, P. Wetzal, S. Zabrocki, G. Gewinner, S. Boukari and E. Beaurepaire, **Growth and Magnetic Anisotropy of Fe Films Deposited on Si(111) Using Ultrathin Iron Silicide Template**, Physical Review B, 71, 094430 (2005).
- [105] J. A. Stroscio, D. T. Pierce and R. A. Dragoset, **Homoepitaxial Growth of Iron and a Real Space View of Reflection-High-Energy-Electron Diffraction**, Physical Review Letters, 70, 3615 (1993).
- [106] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradez and P. R. Norton, **Characterization of Permalloy Thin Films Electrodeposited on Si(111) Surfaces**, Journal of Applied Physics, 81, 7595 (1997).
- [107] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft and R. M. Penner, **Investigations of Electrochemical Silver Nanocrystal Growth on Hydrogen-Terminated Silicon(100)**, Langmuir, 15, 790 (1999).
- [108] A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen and D. M. Kolb, **Electrochemical Growth of Copper on Well-Defined n-Si(111):H Surfaces**, Surface Science, 576, 19 (2005).
- [109] A. Zangwill, **Physics at Surfaces**, Cambridge, editora Cambridge University Press (1988).
- [110] T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai and Y. Okinaka, **Effect of Saccharin and Thiourea on Sulfur Inclusion and Coercivity of Electroplated Soft Magnetic CoNiFe Film**, Journal of the Electrochemical Society, 146, 3295 (1999).
- [111] A. A. Istratov, H. Hieslmair and E. R. Weber, **Iron and its Complexes in Silicon**, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 69, 13 (1999).

- [112] N. Mattoso, V. Fernandes, M. Abbate, W. H. Schreiner and D. H. Mosca, **Structural and Chemical Characterization of Fe-Co Alloys Prepared by Electrodeposition**, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, C20 (2001).
- [113] F. Lallemand, L. Ricq, P. Berçot and J. Pagetti, **Effects of the Structure of Organic Additives in the Electrochemical Preparation and Characterization of CoFe Film**, *Electrochimica Acta*, 47, 4149 (2002).
- [114] Tese de Doutorado de M. Cougo dos Santos, **Nanoestruturas de Ferro Crescidas em Superfícies Vicinais de Silício: Morfologia, Estrutura e Magnetismo**, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2004).
- [115] K. Y. Sasaki and J. B. Talbot, **Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys**, *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 775 (1995).
- [116] R. N. Panda, N. S. Gajbhiye and G. Balaji, **Magnetic Properties of Interacting Single Domain Fe₃O₄ Particles**, *Journal of Alloys and Compounds*, 326, 50 (2001).
- [117] Y. Ni, X. Ge, Z. Zhang and Q. Ye, **Fabrication and Characterization of the Plate-Shaped γ -Fe₂O₃ Nanocrystals**, *Chemistry of Materials*, 14, 1048 (2002).
- [118] M. V. Rastei, S. Colis, R. Meckenstock, O. Ersen and J. P. Bucher, **Pulsed Electrodeposition and Magnetism of Two-Dimensional Assembly of Controlled-Size Co Particles on Si Substrates**, *Surface Science*, 600, 2178 (2006).