

VILMAR FERNANDES

**FERROMAGNETISMO ROBUSTO EM FILMES
FOTOELETRODEPOSITADOS DE CeO₂ E CeO₂ DOPADOS COM
Co SOBRE Si (001)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) do Setor de Tecnologia da UFPR.

Orientador:
Prof. Dr. Dante Homero Mosca

**CURITIBA
2007**

Dedicatória

- À minha amada esposa Denise e ao meu presente de Deus, minha filha Letícia, pelo amor, compreensão (da minha ausência) e apoio em todos os momentos.
- Em memória de meu pai, Osmar G. Fernandes, que nos deixou em 28-01-07, mostrando-se um verdadeiro guerreiro na luta contra o câncer, deixando-nos a lição de que jamais devemos desistir.
- À minha mãe, Amalia, por ser uma guerreira incansável.
- Ao meu irmão, Roque, por ser meu exemplo.
- Às minhas irmãs: Edite, Elizete, Margarete e Adriana, pelo apoio e carinho.
- À todos os meus cunhados, cunhadas, sobrinhos e sobrinhas que me apoiaram e compreenderam os grandes períodos de ausência.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca, que me concedeu a oportunidade e a orientação necessária para a realização deste trabalho.
- Ao Dr. Adriano Rodrigues de Moraes pelo incentivo e apoio em todos os momentos.
- A Dra. Beatriz Bronislava Lipinski pelo incentivo e apoio em todos os momentos.
- Ao M. Sc. José Luiz Guimarães pelas aulas de Química.
- À equipe do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) do DF – UFPR pela disponibilização do difratômetro de raios X.
- Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner e ao técnico João Jorge Klein do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) pelo empenho na obtenção das medidas por XPS.
- Ao Prof. Dr. Ney Mattoso do DF – UFPR e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens de TEM e SEM e pelas medidas de EDS.
- Ao Prof. Dr. Edilson Silvera pelas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman.
- Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira e ao Dr. José Varalda do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar pelas medidas de magnetização SQUID.
- Aos companheiros do Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (LANSEN): Juliana, Hugo, Alex, Paulo e Itamar, pelo incansável apoio moral e científico.
- A todas as pessoas, que de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

Sumário

SUMÁRIO	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 ÓXIDO DE CÉRIO E FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA	6
2.1 Cério.....	6
2.1.1 Configuração eletrônica do Ce.....	6
2.1.2 Dióxido de Cério.....	7
2.1.3 Sesquióxido de cério (Ce ₂ O ₃).....	8
2.1.4 Aplicações do Ce.....	9
2.1.5 Dopagem com Co.....	9
2.2 Princípios Básicos de Eletroquímica.....	10
2.2.1 Reações de Óxi-redução (Redox).....	11
2.2.2 Leis de Faraday	13
2.2.3 Modelos de dupla camada	14
2.2.4 Nucleação e Crescimento.....	17
2.3 Fundamentos da eletrodeposição de filmes finos de CeO ₂	20
CAPÍTULO 3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1 Preparação do substrato ou eletrodo de trabalho	25
3.2 Preparo da solução eletrolítica	26
3.3 Eletrodeposição dos filmes	27
3.4 Técnicas de caracterização.....	28
3.4.1 Difração de raios-x.....	28
3.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – X ray photoelectron spectroscopy)	29
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise EDS.....	33
3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão	34
3.4.5 Espectroscopia Raman.....	36
3.4.6 Medidas de magnetometria.....	38
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 Deposição Eletroquímica.....	39
4.2 Análise composicional e morfologia.....	44
4.3 Análise estrutural.....	49
4.4 Efeito da incorporação do Co.....	53
4.5 Resposta magnética	56
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Resumo

Neste trabalho, descrevemos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de filmes nanocristalinos de óxido de cério (CeO_2 ou céria) dopados com cobalto, preparados por eletrodeposição sobre substratos de silício monocristalino. Além da Física fundamental explorada sobre o efeito ferromagnético à temperatura ambiente deste sistema, nosso objetivo é demonstrar que a fotoeletrodeposição é um método atrativo para preparar tais amostras com vantagens tais como baixo custo de síntese e baixa temperatura de processamento. Utilizamos neste trabalho o método potencioestático para realizar a eletrodeposição assistida por luz visível de depósitos sobre silício a partir de soluções aquosas à base de cloreto de cério.

Os filmes analisados, tanto de CeO_2 quanto de CeO_2 dopados com cobalto apresentam ferromagnetismo em temperatura ambiente. Nossa análise sugere que o ferromagnetismo está intrinsecamente relacionado a uma mistura de estados de buraco de caroço e de buraco de valência com valência mista de estados singleto (Ce^{4+} , $4f^0$) e estado eletrônico fundamental (Ce^{3+} , $4f^1 - O 2p$). Acreditamos que a ocorrência do ferromagnetismo em CeO_2 dopado com Co com estado de valência mista resulta de dois mecanismos concomitantes de defeitos intrínsecos, capazes de estabelecer a interação de troca, onde Co^{3+} substitui o Ce^{3+} e a estabilidade energética que é criada ao redor das vacâncias de oxigênio, possibilitando a formação de estados localizados de alto-spin, determinando uma intensa fase ferromagnética para o estado fundamental deste sistema. Portanto, o robusto ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, com níveis de dopagem de cobalto abaixo do limiar da percolação física, deve de algum modo estar associado com mecanismos de troca ao invés de segregação do Co ou formação incipiente de fases secundárias. A conexão entre propriedades magnéticas e estrutura eletrônica, bem como a compatibilidade do material com o silício, tornam os filmes de CeO_2 dopados com Co sobre Si muito atrativos para aplicações multifuncionais em spintrônica.

Abstract

In this work, we describe the structural, electronic and magnetic properties of nanocrystalline cobalt-doped cerium oxide (CeO_2 or ceria) films prepared by photoelectrodeposition on silicon substrates. Apart from the fundamental physics behind the room temperature ferromagnetism of this system, our aim is to demonstrate that electrochemical method is attractive to prepare such samples with advantages as low cost synthesis and low processing temperatures. In this work the potentiostatic method was used to obtain the light-assisted electrodeposition of deposits onto silicon from the aqueous cerium-chloride solutions.

Room temperature ferromagnetism was observed in ceria and Co-doped ceria films. Our analyses suggest that the ferromagnetism is intrinsically related to a mixture of core-hole states and valence-hole states with the mixed-valent (Ce^{4+} , $4f^0$) spin-singlet and (Ce^{3+} , $4f^1 - \text{O}2p\text{-hole}$) electronic ground-states. We believe that the occurrence of ferromagnetism in the Co-doped CeO_2 with mixed-valent states results from two concomitants intrinsic-defect mechanisms of exchange interaction where Co^{3+} replacing Ce^{3+} stabilized around oxygen vacancies originates high-spin localized states with a robust ferromagnetic ground state for the whole system. Therefore, the robust ferromagnetism even above room temperature at doping levels below the physical percolation threshold must somehow be associated with underlying exchange mechanisms instead of Co clustering or incipient formation of secondary phases. The connection between magnetic properties and electronic structure, as well as the material compatibility with silicon render Co-doped CeO_2 films on Si very attractive for multifunctional spintronic applications.

Capítulo 1

Introdução

A partir da descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) em nanoestruturas magnéticas em 1988¹ e magnetoresistência túnel em junções magnética com barreiras isolantes em 1991² houve um grande salto na tecnologia de memórias magnéticas de dados. A indústria de cabeçotes magnéticos magnetoresistivos para leitura de mídias magnéticas de ultra-alta densidade e memórias magnéticas de acesso aleatório magnetoresistivas (MRAMs) cresceu rapidamente gerando um investimento nessa área da ordem de centenas de bilhões de dólares por ano no mundo². O atual estágio da revolução digital persiste com uma incessante tendência de miniaturização de dispositivos magnéticos a uma escala nanométrica, rumo a uma nanoeletrônica. Isto exige um esforço científico-tecnológico continuado por materiais magnéticos de alta performance e versatilidade (capacidade de alta compactação, robustez nas propriedades físicas frente a redução das dimensões, rapidez de operação, baixa dissipação, compatibilidade químico-estrutural (para uso em nanoestruturas materiais híbridas) com potencial para aplicações em mídia de gravação magnética, cabeçotes de leitura, chaves de comutação lógica, magnetotransistores, diodos de spin e componentes ativos para computação quântica³. Assim, a busca por novos materiais com propriedades magnéticas melhoradas e inusitadas (elevada magnetização de saturação, elevada anisotropia magnética, alta polarização de spin através de densidade de estados com elevada assimetria de ocupação das populações de spin), capazes de serem usados nos processos industriais atuais é objeto de trabalho de inúmeros grupos de pesquisa espalhados pelo mundo.

Hoje encontramos na literatura inúmeros trabalhos técnico-científicos voltados à síntese de novos materiais, usando técnicas de deposição física de vapor: evaporação térmica e por feixe de elétrons, pulverização catódica ("sputtering"), epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy - MBE), ablação laser; ou técnicas de deposição química: deposição química de vapor em pressão ambiente (APCVD), baixa pressão (LPCVD) e estimulada por plasma (PECVD); ou ainda, a eletroquímica, técnica utilizada nesse trabalho. Dentre as técnicas citadas, cabe salientar que a eletroquímica é a que envolve o menor custo e maior simplicidade operacional.

Buscando novos materiais que apresentem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, alguns grupos de pesquisa estenderam suas linhas de pesquisa em direção a filmes finos de materiais semicondutores e óxidos metálicos seguindo as previsões teóricas de Dietl et al⁴. Trabalhos teóricos e experimentais recentes apontam que tanto filmes finos puros de TiO₂, ZnO, SnO₂, HfO₂, entre outros, como sua dopagem com metais de transição ferromagnéticos apresentam ferromagnetismo à temperatura ambiente^{5, 6, 7}.

Dentre os óxidos metálicos estudados, o dióxido de cério ou simplesmente céria (Cério possui $Z = 58$ e pertence à série dos lantanídeos do grupo das terras raras) se destaca ao possuir diversas propriedades interessantes devido à sua configuração eletrônica. Hoje, ele é largamente aplicado em catalisadores de exaustão automotiva. O óxido tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. A causa deste efeito é uma transformação contínua e reversível entre o sesquióxido (Ce₂O₃) e o dióxido (CeO₂) de Ce, um pobre e outro rico em oxigênio, dependendo da concentração externa do gás⁸. Devido às outras propriedades importantes do óxido de cério, tais como, alta constante dielétrica, transparência na região do espectro visível e boa epitaxia em silício, ele é também visto como um forte candidato para futuras aplicações em microeletrônica. Em particular, CeO₂ é considerado como um candidato para substituir dióxido de silício em aplicações eletrônicas⁸ como barreira isolante e antidifusional.

Estudos recentes mostram ferromagnetismo a temperatura ambiente em filmes de CeO_2 dopados com Co, crescidos sobre substratos de $\text{LaAlO}_3(001)$ através da técnica de deposição de laser pulsado. Estes filmes apresentam-se transparentes na região do espectro visível e exibem alta temperatura de Curie $\sim 740 - 875$ K com um momento magnético por átomo de cobalto da ordem de 4,9 magnetons de Bohr⁹. Este material é, portanto, um sério candidato para aplicações em dispositivos spintrônicos operacionais em temperatura ambiente. Dentre essas aplicações é possível mencionar seu uso para filtragem de spin quando integrado a um semicondutor, ou ainda como eletrodo ferromagnético injetor de correntes polarizadas em junções túnel³. A performance optoeletrônica e magnetoóptica do CeO_2 , aliada a uma boa transparência para radiações com comprimento de onda na região do espectro visível, torna ainda mais ricas suas possibilidades de aplicações em dispositivos spintrônicos à base de óxidos magnéticos diluídos (DMO). A origem do ferromagnetismo em óxidos ferromagnéticos puros e nos DMOs é atualmente um tema de intensa atividade científica teórica e experimental^{10, 11}. Há duas abordagens teóricas para explicar a manifestação do ferromagnetismo de alta temperatura nesses materiais. Uma delas sugere um ferromagnetismo intrínseco¹² induzido por defeitos na estrutura cristalina dos óxidos, que, devido à ausência de elétrons de caráter d, é hoje conhecida por ferromagnetismo d^0 . A outra é conhecida por ferromagnetismo de bandas de impureza e estados de defeitos, onde é argumentado que o ferromagnetismo é induzido por bandas de impureza e estados de defeito, sendo as interações mediadas pela percolação de polarons magnéticos^{13,5}.

No aspecto fundamental, a característica primordial do comportamento do óxido de cério está intimamente relacionada à ocupação e ligação dos orbitais 4f. Este assunto é intensamente discutido na literatura. Há controvérsias com relação à ocupação ou não do orbital 4f para a formação do CeO_2 no que se refere à formação de vacâncias de oxigênio⁸. CeO_2 é um cristal iônico e isolante com a estrutura da fluorita, onde todos os quatro elétrons de valência do Ce, $6s^2 5d^1 4f^1$, nominalmente deixam o átomo hospedeiro sendo transferidos para as bandas p dos átomos de oxigênio. Em um cristal perfeito CeO_2 , cada átomo de O está

situado no centro de um tetraedro circundado por quatro átomos de Ce. Em escala microscópica, a remoção de um átomo de O torna-se possível devido à habilidade do átomo de Ce facilmente ajustar sua configuração eletrônica, resultando em uma banda $4f$ de Ce vazia e energeticamente estreita no intervalo de energia proibida (*band gap*) entre as bandas de valência e condução. A banda p do O possui dois elétrons extras fornecidos pelo Ce. Estes elétrons são deixados para trás quando o átomo de O deixa a sua posição na rede cristalina criando uma vacância. Estes elétrons, então, podem ocupar o estado de energia vazio mais baixo possível que estão na banda f do Ce ou, eventualmente, numa banda de impureza, quando houver dopantes incorporados no cristal. A escolha por dois átomos de Ce imediatamente vizinhos como hospedeiros para a condensação dos elétrons em estados localizados de caráter f resulta em um estado fundamental característico do sesquióxido Ce_2O_3 . Assim, a presença de íons Ce^{3+} torna mais fácil a formação de vacâncias de O no cristal de CeO_2 . As amostras de CeO_2 contendo apenas íons Ce^{4+} são observadas experimentalmente como sendo paramagnéticas, enquanto aquelas contendo íons de Ce^{3+} , contendo Ce_2O_3 , apresentam-se como antiferromagnéticas com uma baixa temperatura Néel ($T_N \sim 9$ K) e momento magnético por molécula predominantemente determinado pelos elétrons $4f$. Para maiores detalhes a respeito desse assunto recomenda-se a leitura dos trabalhos recentes encontrados nas referências [6-8].

Desconsiderando os efeitos de segregação de fase ou aprisionamento de átomos em poros no interior ou ao longo de fronteiras de grão, a dopagem por Co dos depósitos de CeO_2 pode ser descrita como uma diluição de íons Co^{2+} e/ou Co^{3+} na matriz CeO_2 , seja em sítios substitucionais, seja em sítios intersticiais, dependendo do nível de dopagem. Como iremos ver e discutir até o final desse trabalho, uma possível origem para o notável ferromagnetismo observado, deve levar em consideração as hipóteses de que íons Co^{2+} podem ser incorporados aos sítios Ce^{4+} da rede cristalina do CeO_2 e a formação de vacâncias de oxigênio. Lembramos ainda que os íons Co^{2+} e/ou Co^{3+} possuem raio iônico muito menor que os íons de Ce^{4+} . Concomitantemente, pode-se então esperar uma distorção da

rede, o que facilitaria a migração de defeitos na matriz (i.e. CeO_2), além da incorporação dos átomos de Co nos sítios vacantes de oxigênio.

O escopo principal desse trabalho visa à produção por eletrodeposição de filmes finos de óxido de cério (CeO_2) dopados com cobalto e sua caracterização químico-estrutural, eletrônica e magnética. Além da demonstração da viabilidade da produção por via eletroquímica dos filmes finos de CeO_2 com dopagem de Co, realizamos a caracterização dessas amostras usando diversas técnicas experimentais disponíveis na UFPR. A motivação do trabalho envolve ainda demonstrar a potencialidade de seu uso para aplicações magnéticas na área de spintrônica, que é uma linha de pesquisa desenvolvida pelo Grupo de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas junto ao Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN).

Além da introdução, este trabalho está organizado do seguinte modo. No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos físico-químicos necessários para a compreensão do comportamento e das principais características do óxido de cério e suas aplicações; bem como, os princípios básicos da eletrodeposição para compreensão da eletrodeposição de óxido de cério dopado com cobalto sobre silício.

No capítulo 3 são brevemente descritas algumas das técnicas e procedimentos experimentais usados na fabricação e caracterização das amostras.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e as discussões sobre as interpretações teóricas.

O Capítulo 5 contém as conclusões deste trabalho.

As perspectivas de trabalhos futuros e o conjunto completo de referências bibliográficas citadas completam este trabalho.

Capítulo 2

Óxido de cério e fundamentos da eletroquímica

2.1 Cério

Cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência: Ce^{4+} denominado cérico e Ce^{3+} denominado ceroso. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério, $Ce^{4+}O_2$ (também chamado céria). Esta é a forma do cério mais utilizada¹⁴.

2.1.1 Configuração eletrônica do Ce

A configuração eletrônica do cério, no estado fundamental, pode ser descrita como consistindo de um caroço de xenônio [Xe], três elétrons da banda de condução $[(6s5d)^3]$ e um elétron localizado $[4f]$. Esta configuração pode ser escrita no estado fundamental como: $[Xe] (6s5d)^3 4f^1$. Os elétrons do caroço de Xe participam apenas em algumas medições espectroscópicas que envolvam fótons de alta energia. Os elétrons da banda de condução são os que dão coesão ao metal e o elétron $4f$ pode ser considerado como o responsável pelas propriedades magnéticas. Esta configuração eletrônica é válida para qualquer terra rara desde Ce até Lu, com variação apenas no número de elétrons $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$)¹⁵. Ce é o segundo e mais reativo membro da série dos lantanídeos. Ele é bastante eletropositivo e tem predominantemente um caráter iônico, devido ao baixo potencial de ionização para a remoção dos três elétrons mais fracamente

ligados. As energias são tais que para todos os lantanídeos o estado mais estável é o trivalente onde a configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^n$ e, especificamente, no caso do Ce, temos o Ce^{3+} com a configuração $[\text{Xe}]4f^d$.

Os elétrons $4f$ são blindados dentro dos orbitais e não são influenciados pela vizinhança química externa. Cabe ainda salientar que os orbitais $4f$ são fortemente localizados. Portanto, o comportamento químico de todos os íons lantanídeos trivalentes, incluindo o Ce^{3+} , é muito similar.

Aumento relativo da estabilidade das camadas vazias $4f^0$, meio cheias $4f^7$ e completamente cheias $4f^{14}$, podem para certos elementos, causar estados de oxidação diferentes do trivalente Ce^{3+} . Isto permite que o estado tetravalente Ce^{4+} com sua configuração $[\text{Xe}]4f^0$ (ver ref. 14) também seja razoavelmente estável. Conseqüentemente, mesmo no cério metálico observa-se o fenômeno da flutuação de valência.

2.1.2 Dióxido de cério

O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria ou óxido de cério¹⁴. CeO_2 é estável até mesmo em forma subestequiométrica, isto é, deficiente em oxigênio (CeO_{2-x} , $0 \leq x \leq 0,4$)⁸.

Filmes finos de CeO_2 exibem propriedades físicas peculiares tais como: constante de rede ($a = 0,541$ nm) similar a do Si, alto índice de refração, transparência na região do visível e alta constante dielétrica. Por isto, filmes de CeO_2 são apropriados para aplicação em óptica, eletro-óptica, microeletrônica e dispositivos optoeletrônicos⁸.

Sua propriedade óptica tem levado a extensos estudos das características eletrônicas de filmes finos e/ou nanoestruturados de CeO_2 ⁸.

Céria (CeO_2) possui a estrutura fluorita, CaF_2 , espaço de grupo $\text{Fm}3\text{m}$, com quatro cérios e oito oxigênios por célula unitária, com mostra a Figura 2.1.2.1¹⁶.

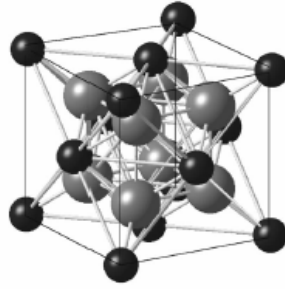


Figura 2.1.2.1 - Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica (Fm3m) de CeO₂. Átomos Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente¹⁶.

Ambos óxidos de Ce são compostos refratários, os quais são opticamente transparentes na região do espectro visível e altamente absorventes na região do ultra-violeta.

2.1.3 Sesquióxido de cério (Ce₂O₃)

Pouco ainda se sabe inequivocamente sobre as propriedades do Ce₂O₃, embora amplamente discutido em várias publicações¹⁶. Há, por exemplo, resultados de experimentos de fotoemissão e análises baseadas no modelo das impurezas de Anderson, mostrando que Ce em Ce₂O₃ está no estado trivalente¹⁶. Skorodumova *et al.*¹⁶ concluíram que o mecanismo de transição de CeO₂ para Ce₂O₃ está ligado à geração de vacâncias de oxigênio.

Experimentos realizados para verificar as propriedades magnéticas do Ce₂O₃, mostraram que este óxido é antiferromagnético com uma temperatura Neél de aproximadamente 9K¹⁶.

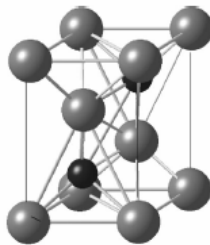


Figura 2.1.3.1 - Estrutura cristalina da rede hexagonal (P3M1) do Ce₂O₃. Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente¹⁶.

O sesquióxido de Ce, Ce_2O_3 possui uma rede hexagonal com grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$, dois átomos de cério e três de oxigênio por célula unitária, com uma razão c/a igual a 1,55¹⁶, como mostra a Figura 2.1.3.1¹⁶.

2.1.4 Aplicações do Ce

São inúmeras as áreas de aplicações tecnológicas do cério^{14, 17}, tais como:

- Metalurgia,
- Vidros e cerâmicas,
- Catálise de oxidação de poluentes,
- Materiais luminescentes.

Em cada uma dessas áreas existe um grande número de materiais, onde o Ce está presente em maior ou menor quantidade. Para um detalhamento maior ver referências [16] e [19]. As duas mais destacadas aplicações industriais e atuais do óxido de cério são como agente catalítico para o tratamento de gases de exaustão de automóveis e como agente inibidor de corrosão para alumínio e aço inoxidável^{18, 19, 20, 21, 22}.

2.1.5 Dopagem com Co

Conforme já mencionado na introdução, desconsiderando efeitos de segregação de fase ou aprisionamento de átomos em poros no interior e fronteiras de grãos cristalinos, a dopagem com Co do CeO_2 pode ser descrita como a dissolução de íons Co^{2+} e/ou Co^{3+} na matriz de CeO_2 , seja pela ocupação de sítios substitucionais ou seja pela ocupação de sítios intersticiais, dependendo do nível de dopagem^{23,24}. A origem para o notável ferromagnetismo observado no CeO_2 dopado com Co permanece inconclusiva, mas envolve as hipóteses de que íons Co^{2+} e/ou Co^{3+} podem ser incorporados nos sítios Ce^{4+} concomitantemente com a formação de vacâncias de oxigênio. Como os íons Co^{2+} e/ou Co^{3+} possuem um tamanho menor do que os íons Ce^{4+} , conforme mostra a Tabela 2.1.5.1, uma distorção da rede vizinha deverá ocorrer o que pode facilitar a migração de defeitos na matriz de CeO_2 .

Tabela 2.1.5.1 – Valores dos raios e volumes iônicos para átomos de Ce, Co e O²⁻

Elemento	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	O ²⁻
Raio iônico (Å)	1,02	0,87	0,74	0,54	1,4
Volume atômico (Å ³)	21	21	6,7	6,7	14

Voltaremos a esse tópico no capítulo de discussão dos resultados experimentais quando discutiremos os resultados das análises de microscopia eletrônica e medidas de espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia Raman.

2.2 Princípios Básicos de Eletroquímica

De um modo geral, a eletroquímica estuda as reações de oxidação-redução que produzem ou são produzidas pela corrente elétrica em meios eletrolíticos. Nos acumuladores e pilhas ocorrem reações espontâneas que produzem uma corrente elétrica. Já no processo de eletrólise é a corrente elétrica que produz uma reação química. Essas reações químicas, que produzem ou são produzidas devido à corrente elétrica, ocorrem dentro de um eletrólito (soluções iônicas) onde há o movimento de íons. Os eletrólitos podem ser soluções líquidas, sais fundidos ou mesmo sólidos. Além do eletrólito, no sistema eletroquímico, temos, ainda, os eletrodos, que são no mínimo dois, e podem ser: metais, semicondutores e líquidos.

O trabalho aqui apresentado usa o processo de eletrólise. Denomina-se como deposição eletrolítica ou eletrodeposição a técnica de fabricação de amostras que consiste em provocar, mediante a passagem de corrente elétrica, a redução sobre um substrato, denominado eletrodo de trabalho (WK), de determinados elementos presentes no eletrólito. A Figura 2.2.1 representa uma célula eletrolítica e seus componentes básicos.

Há duas formas de se realizar uma eletrodeposição:

- i) Eletrodeposição galvanostática: nesse modo a fonte externa fornece uma corrente elétrica mantida constante para o sistema durante o processo de deposição.
- ii) Eletrodeposição potencioestática: a fonte fornece uma diferença de potencial que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante o processo de deposição. Um eletrodo de referência constituído por uma ponte salina em contato com a solução pode ser usado.

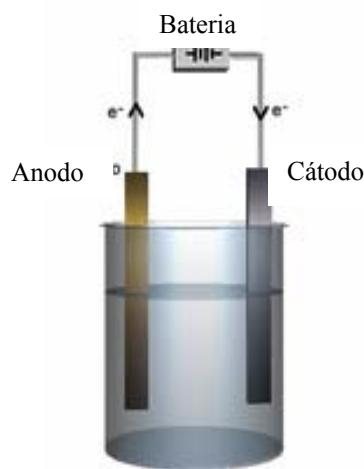


Figura 2.2.1 – Esquema básico de uma célula eletrolítica

Nesse trabalho a eletrodeposição é realizada no modo potencioestático, sendo utilizado um eletrodo de referência auxiliar. Um eletrodo de referência consiste de uma semipilha em contato com a solução eletrolítica por uma membrana porosa (ou ponte salina) capaz de fornecer um potencial elétrico padrão para uma medida de diferença de potencial, através de uma ligação química com concentração bem conhecida.

2.2.1 Reações de Óxi-redução (Redox)

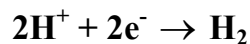
Numa célula eletroquímica, temos as semi-reações redução e oxidação: no cátodo (eletrodo de trabalho) acontece a semi-reação de redução, em que o eletrodo fornece elétrons a um íon positivo ou cátion. Quando o cátion é um íon metálico, a redução é acompanhada pela sua deposição sobre o cátodo, que atua

como substrato. Assim, na eletrodeposição, o metal é eletrodepositado segundo a reação:

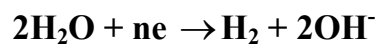


Porém, durante a eletrodeposição de metais em meios aquosos, a produção secundária de hidrogênio devido à eletrólise da água deve receber uma atenção especial. Devido ao caráter geralmente ácido (baixos valores de pH, resultando em abundância de H^{+} na solução) dos eletrólitos utilizados, e da proximidade dos potenciais padrão de redução para os metais e para o hidrogênio, a participação do hidrogênio no processo de eletrodeposição de metais ocorre na maioria dos casos.

A evolução do gás hidrogênio (H_2) pode ocorrer segundo uma das reações²⁶:

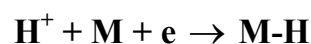


ou



O gás hidrogênio tende a promover a formação de bolhas no eletrodo de trabalho que podem vir a ser incorporadas no filme gerando porosidade ou, simplesmente, gerando buracos (com formato de crateras) ou estrias alongadas nos eletrodepósitos sobre o eletrodo de trabalho. Normalmente, durante uma ciclovoltagem de inspeção a evolução do hidrogênio é acompanhado pelo aumento rápido da corrente catódica.

O hidrogênio pode interferir no processo de eletrodeposição do metal não somente pela formação do gás. Este pode se ligar ao metal segundo a reação:

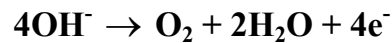


Dependendo da energia de ligação Metal-hidrogênio (M-H) e do coeficiente de difusão do hidrogênio no metal, pode ocorrer a formação de um hidreto, hidróxido ou óxi-hidróxido e, eventualente, a subseqüente reação:



Para qualquer dessas possibilidades, existe o comprometimento da morfologia e da estrutura do filme²⁶.

Por outro lado, no anodo, ocorre a semi-reação de oxidação. Quando o ânion é um íon hidróxido, produz-se gás oxigênio segundo a reação:



Essa semi-reação acontece quando trabalhamos com contra-eletrodos (CT) inertes como a platina, que é o eletrodo utilizado nesse trabalho. Neste caso, o CT promove apenas o fechamento do circuito elétrico para circulação da corrente, sem interferir no processo de redução e deposição no WK.

2.2.2 Leis de Faraday

Michael Faraday (1791-1867), formulou duas leis que regem a parte quantitativa dos fenômenos ligados à eletrólise.

Partindo do princípio que “a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica”, Faraday propôs: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Ou seja, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente grama (Eq) da espécie envolvida no processo eletrodico deverá ser oxidada ou reduzida. Onde um equivalente de elétrons corresponde matematicamente a:

$$\mathbf{F = N.e \rightarrow F = 96500C}$$

Onde F é a constante de Faraday, N = número de Avogadro e e é carga do elétron.

Portanto, em uma eletrólise, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletródicos é dada pela expressão:

$$m = \frac{Eq \cdot Q}{F}$$

Onde Q é a carga elétrica transferida e Eq é dado por: $Eq = \text{mol}/n$, sendo n o número de elétrons envolvidos nas respectivas reações de redução ou oxidação²⁷. Esta expressão permite, por exemplo, a determinação da massa e espessura do material depositado admitindo-se que a densidade é constante e conhecida.

2.2.3 Modelos de dupla camada

O modelo proposto por Helmholtz em 1853 foi o primeiro modelo teórico que descreveu os fenômenos que ocorrem quando um eletrodo sólido é imerso em um eletrólito líquido. Segundo esse modelo, as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo. Essa distância é determinada pelo raio das esferas de íons hidratados. À distância do centro das esferas ao eletrodo (X_{HP}) origina o plano de Helmholtz (Helmholtz Plane – HP), como mostra a Figura 2.2.3.1.

Dessa forma, a interface metal/solução consiste de duas camadas iguais e de cargas opostas, as quais originam a dupla camada de Helmholtz, que é equivalente a um capacitor de placas paralelas²⁸.

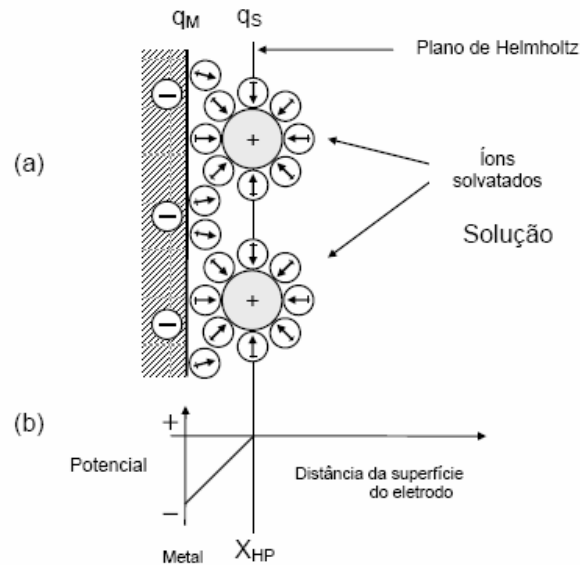


Figura 2.2.3.1: (a) Modelo de Helmholtz para a dupla camada, sendo q_M a densidade de carga em excesso no metal e q_s , a densidade de carga em excesso na solução. (b) Variação do potencial elétrico na solução em função da distância ao eletrodo²⁸.

A capacitância por área de um capacitor de placas paralelas é definida por:

$$C = \frac{\varepsilon}{d}$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio material e d é a distância entre as placas.

O modelo de Helmholtz falha em relação aos resultados experimentais, quando afirma que para valores constantes de ε e d a capacitância independe do potencial.

Do ponto de vista qualitativo, entretanto, o modelo de Helmholtz tem o grande mérito de poder prever o formato genérico das respostas experimentais, em particular o perfil das curvas eletrocapilares e o perfil da curva da carga acumulada sobre a superfície metálica.

A partir do modelo de Helmholtz, foi proposto um novo modelo, independentemente, por Gouy em 1910 e Chapman em 1913. Esse modelo afirma que, a capacitância total depende da distribuição de potencial na dupla camada. Experimentalmente, para soluções muito diluídas e potenciais baixos o

modelo de Gouy-Chapman fornece resultados bastante razoáveis. No entanto, para soluções concentradas e potenciais altos esse modelo também não concorda com os dados experimentais.

A partir da combinação dos dois modelos anteriores surgiu o modelo de Stern em 1924. Esse modelo separa a interface da região de dupla camada em duas regiões, fazendo com que a capacitância seja obtida devido a duas contribuições: a capacitância de Helmholtz (C_H) e de Gouy-Chapman (C_{GC}). Assim no modelo de Stern, a capacitância total é equivalente a dois capacitores em série.

$$C = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1}$$

Após alguns estudos experimentais verificou-se que soluções de diferentes eletrólitos apresentam comportamentos distintos, contrariando o modelo de Gouy-Chapman e Stern. Dessa forma, Grahame propôs um outro modelo para a interface, denominado, o modelo da tripla camada. Nesse modelo, Grahame introduziu o plano de Helmholtz interno (Inner Helmholtz Plane-IHP), formado pelos centros dos íons adsorvidos parcialmente ou totalmente desidratados e o plano de Helmholtz externo (Outer Helmholtz Plane-OHP) formado pelo centro dos totalmente desidratados.

As modificações propostas por Grahame estão em maior concordância com os dados experimentais, quando comparado com os modelos anteriores.

Ainda buscando melhorar a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo eletrólito Bockris, Devanathan e Mueller consideraram no modelo de Grahame, a adsorção dos íons completamente hidratados no eletrodo com a camada de dipolo de água presente, melhorando dessa forma a concordância do modelo com os dados experimentais. Esse é o modelo mais aceito nos dias atuais^{28, 29}.

Listamos acima algumas iniciativas pioneiras de análise da formação da dupla camada e a migração dos íons (eventualmente, espécies e complexos iônicos criados na solução eletrolítica) por difusão ou assistida por campos

elétricos nas imediações do eletrodo de trabalho (geralmente, ocorre formação de uma camada de transferência de carga) responsáveis pelo controle do processo de redução. No entanto, os mecanismos possíveis para as espécies iônicas envolvidas na redução dependem enormemente do tipo de eletrólito e substrato utilizado. Disso de Além, há vários outros parâmetros eletroquímicos envolvidos, exemplo de por de como: uma operação de de de temperatura, potencial e/ou corrente de eletrodeposição, concentração e parcial de íons total, ainda de ou, o o valor habitante faz pH. A taxa de iluminação e a presença ou não de aditivos com efeitos surfactante, anticorrosivos ou relaxadores de tensão mecânica, são outros exemplos de fatores a serem avaliados. Faremos apenas uma apreciação sumária desses ingredientes na seção seguinte.

2.2.4 Nucleação e Crescimento

Nos primeiros momentos do processo de formação de filmes finos, ou seja, o processo de nucleação, um número suficientemente grande de íons metálicos se fixa de modo permanente sobre o substrato. A partir daí ocorre uma série de fenômenos de pós-nucleação ou crescimento que também influenciam nas características do filme em formação³⁰. Assim, a etapa de nucleação é de grande relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho, normalmente, não é composto pelo mesmo material a ser depositado.

A Figura 2.2.4.1 mostra as etapas de nucleação e crescimento de filmes finos.

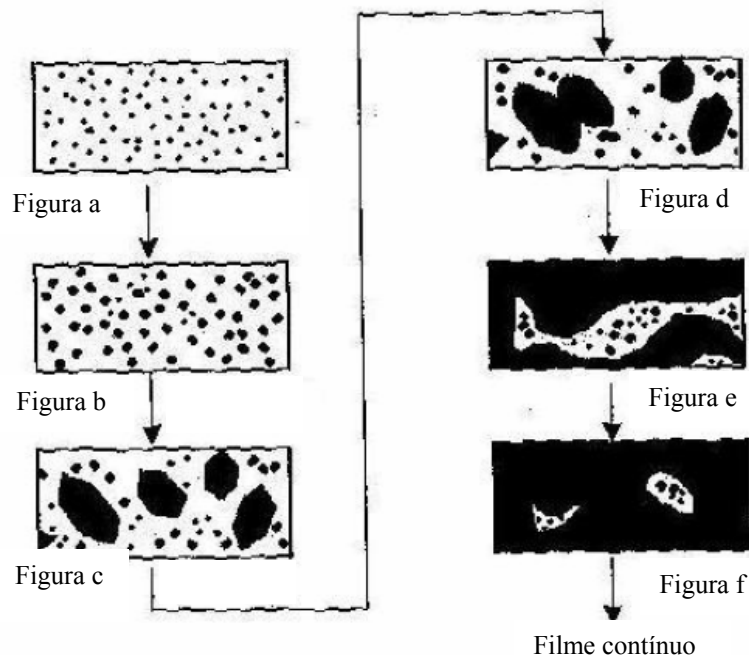


Figura 2.2.4.1: Ilustração das várias fases de crescimento de um filme: nucleação inicial e secundária, formação e crescimento de ilhas, coalescência e formação de depósito.

Na Figura 2.2.4.1(a) temos o início do processo de nucleação. Os íons metálicos (ou mais genericamente, espécies e/ou complexos iônicos) são adsorvidos sobre os sítios ativos de nucleação na superfície do substrato, onde são totalmente ou parcialmente neutralizados. Esses íons são denominados de adátomos, por encontrarem-se ligados ao substrato apenas por adsorção química (quimisorção) ou física (fisorção), resultando numa fase intermediária entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Esses adátomos possuem mobilidade, movimentando-se difusionalmente na superfície em busca da melhor posição (minimização de energia superficial) para se fixarem e formarem pequenas ilhas ou cristalitos sobre o substrato. Na Figura 2.2.4.1(b) essas pequenas ilhas ou cristalitos, num processo contínuo, vão aumentando suas dimensões. Eventualmente, nucleação secundária e desaparecimentos (desorção) de sítios de nucleação primária podem ocorrer. A seguir nas Figuras 2.2.4.1(c) e (d) inicia-se o processo de coalescência. Ou seja, as ilhas iniciais crescem superpondo sua região de influência sobre adátomos e fundem-se formando ilhas maiores. Na Figura 2.2.4.1(e) o processo de coalescência continua, aparecendo canais sobre o substrato. Na Figura 2.2.4.1(f) os canais já desapareceram dando

lugar a pequenos buracos (origem da porosidade) sobre o substrato, esse processo continua até a formação de um filme, praticamente, contínuo²⁶.

Em filmes eletrodepositados no modo potencioestático, é possível monitorar os processos de nucleação e crescimento através do acompanhamento da evolução da corrente no tempo. No processo inicial da nucleação é em geral observada uma intensidade de corrente grande, denominada pico de nucleação. Essa corrente tende a diminuir conforme o processo de coalescência for dominando, atingindo em alguns casos um valor quase-estacionário (depósitos condutores) após um dado intervalo de tempo, ou sofrendo parcial ou total inibição (depósitos isolantes) em outros casos.

Existem basicamente dois processos de nucleação. A nucleação progressiva, onde os núcleos de crescimento vão surgindo sucessivamente durante o processo de deposição. E, a nucleação instantânea, onde os núcleos de crescimento são formados simultaneamente ao se aplicar um potencial à célula eletroquímica. Não raro são os casos onde se observa uma nucleação mista.

Alguns modelos foram criados para tentar descrever os transientes de corrente no processo de nucleação e crescimento de filmes finos. O modelo de Scharifker e Hills³¹, modelo SH, é o que melhor se adapta ao processo de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

Neste trabalho utilizamos substratos de silício comerciais dopados com boro (tipo p), onde a camada nativa de sílica (SiO_2) é removida por imersão em solução de ácido hidrofúorídrico imediatamente antes de cada experimento eletroquímico. Esse procedimento também promove uma estabilização das ligações químicas pendentes de silício da superfície com átomos de hidrogênio: reconstrução de superfície com terminação de átomos de hidrogênio^{32,33}. Isso permite a redução catódica de íons de Ce e de Co sobre o Si através da descarga de portadores (buracos) fotogerados a partir da borda da banda de valência e/ou níveis de estados de superfície sobre barreiras de energia com baixos sobrepotenciais de eletrodeposição. Ou seja, a ruptura das ligações Si-H e transferência de carga entre os íons de Ce e Co com o Si ocorre em baixos valores de sobrepotencial. Neste caso, denominamos baixos sobrepotenciais em

relação ao sobrepotencial necessário para a eletrólise da água onde há significativa evolução de bolhas de gás de hidrogênio.

Cabe salientar, portanto, que as eletrodeposições sobre superfícies de silício com terminações de hidrogênio são realizadas sob iluminação com luz visível ambiente (espectro de emissão distribuído entre 400 e 700 nm), sendo os fotoelétrons no Si (gap de banda de energia de 1.1 eV) gerados a partir de comprimentos de onda inferiores a 1100 nm. Finalmente, é importante mencionar que a eletrodeposição sobre semicondutores tende a iniciar a partir de defeitos superficiais e crescimento propriamente dito segue o modo Volmer–Weber^{34, 35, 36, 37}, ou seja, nucleação aleatória de ilhas tridimensionais. Isso gera filmes finos que promovem recobrimento uniforme do substrato apenas quando suficientemente espessos (espessuras micrométricas) e com uma morfologia de superfície caracterizada pela superposição de grânulos com tamanhos que vão desde a escala de dezenas de nanômetros até vários micrometros.

2.3 Fundamentos da eletrodeposição de filmes finos de CeO₂

O denominado diagrama de Pourbaix mostrado na Figura 2.3.1 indica que o CeO₂ é estabilizado em meio aquoso para valores de pH acima de 10 sob potenciais anódicos acima de ~500 mV relativo ao eletrodo de referência padrão de hidrogênio. Desta forma, a eletrodeposição anódica tende a formar filmes com estequiometria próxima ao CeO₂. A deposição anódica de CeO₂ em soluções aquosas é difícil e não é direta, exigindo, por exemplo, a utilização de aditivos para o ajuste do pH da solução eletrolítica³⁸.

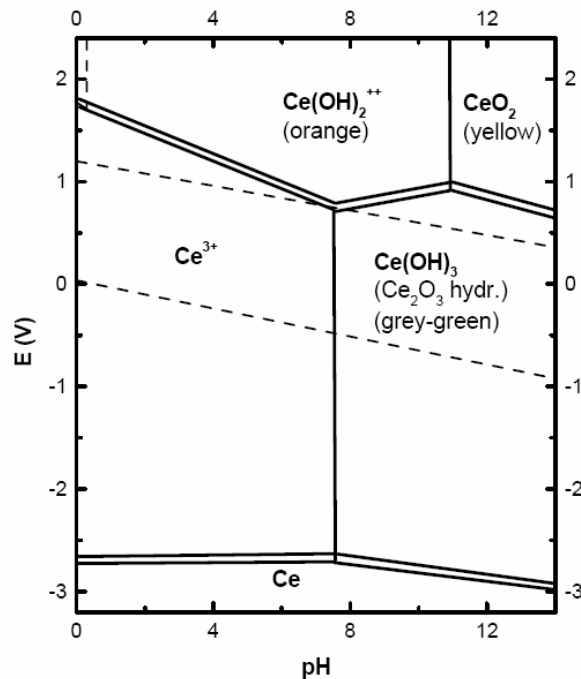


Figura 2.3.1 1 – Diagrama de Pourbaix simplificado para espécies de cério³⁸.

Inúmeros trabalhos também mostram ser possível obter a eletrodeposição de CeO_2 mediante a aplicação de potenciais catódicos em soluções aquosas. A. J. Aldykiewicz *et al.*³⁹ demonstrou que óxido de cério pode ser depositado catodicamente em um eletrólito contendo íons Ce^{3+} . O principal mecanismo químico da deposição envolve a redução do oxigênio molecular presente no eletrólito, por exemplo, através da adição de peróxido de hidrogênio. Na eletrodeposição catódica em soluções com $\text{pH} < 8$ há a presença de uma mistura de estados de oxidação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. No entanto, quando disponibilizamos oxigênio na solução, adicionando peróxido de hidrogênio H_2O_2 ou borbulhado ar na solução, ou quando o filme é exposto ao ar por algum tempo, a concentração de Ce^{4+} aumenta devido à oxidação espontânea dos íons de Ce^{3+} presentes⁴⁰.

Feng-Bin Li *et al.*^{41,42} estudaram a deposição de filmes de óxido de cério em superfícies regularmente onduladas com microscopia de força atômica *in situ*. A eletrodeposição foi realizada no modo potenciostático catódico a partir de soluções aquosas de CeCl_3 . O pH da solução foi ajustado com HCl e NaOH para um valor de 5,6. A solução foi saturada com ar. Um resultado importante desse estudo foi demonstrar a formação junto a interface eletrodo/eletrólito de um gel

constituído de um complexo de cério ($\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$) durante a deposição do óxido de cério.

Zhitomirski *et al.*⁴³ obtiveram a eletrodeposição de filmes de céria (CeO_2) sobre substrato de Ni e céria dopada ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$) sobre substrato de Ni e Ni-YSZ usando potenciais catódicos a partir de soluções contendo CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e GdCl_3 . O solvente dessas soluções foi álcool etílico misturado com água. As soluções foram saturadas com ar ou, simplesmente, foi adicionado à solução uma quantidade apropriada de H_2O_2 . Os experimentos revelaram que depósitos mais aderentes e uniformes eram obtidos a partir de soluções aquosas cloretadas.

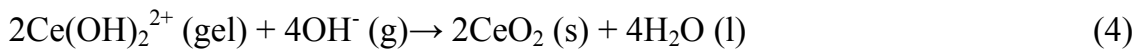
Naoyuki Fujita *et al.*⁴⁴ obtiveram a eletrodeposição catódica de filmes de Co-Ce-O a partir de uma solução aquosa contendo CoSO_4 , CeCl_3 e glicina como aditivo para evitar a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$. O catodo (eletrodo de trabalho) usado foi vidro com revestimento de óxido de estanho (NESA glass). Durante a eletrodeposição a solução foi saturada com oxigênio usando o recurso de borbulhamento de ar.

Mais recentemente, Yoshino *et al.*⁴⁵ obtiveram a eletrodeposição catódica de filmes óxidos de Ce-Co a partir de uma solução aquosa contendo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em várias razões molares. Como solvente da solução foi utilizado 0,05 M de NaOH e o eletrodo de trabalho usado foi vidro com revestimento de ITO (indium-tin oxide).

Em nosso trabalho, optou-se pela eletrodeposição sobre Si usando potencial catódico, pois nosso objetivo inclui não somente a deposição do óxido de cério. Buscamos a incorporação de cobalto nesses depósitos sem a formação de óxidos mistos de forma a obter a formação de um óxido de cério dopado com cobalto. Foi adicionado na solução peróxido de hidrogênio H_2O_2 para disponibilizar oxigênio na água, o que também propiciou a estabilização do pH da solução.

De acordo com a literatura, o conjunto global de reações em meio aquoso que leva a formação do óxido de cério é descrito como^{41, 44}





A Eq. (1) descreve o equilíbrio do gás oxigênio molecular e o peróxido de hidrogênio líquido, enquanto a Eq. (2) descreve a dissociação do cloreto de cério com a formação de íons de Ce^{3+} e de cloro gasoso. Na Eq. (3) é descrita a formação junto a interface catodo/solução de um gel de cério que é essencialmente constituído pela espécie iônica $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Finalmente, na Eq. (4) temos a formação do CeO_2 sobre o eletrodo de trabalho através da redução $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ em presença do radical OH^- .

Antes da aplicação de um potencial eletroquímico a reação (4) não ocorre e nenhuma massa de gel é formada na interface catodo/solução. A partir da aplicação de um potencial eletroquímico começa a formação do gel de cério onde predomina a espécie iônica $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Essa massa de gel tende a acumular-se e recobrir toda a superfície do eletrodo. Sob tais circunstâncias, núcleos de óxido de cério sólido somente podem surgir e crescer a partir dessa massa de gel^{41,42}.

Após as eletrodeposições ou quando deixadas envelhecer ao ar, as soluções aquosas de CeCl_3 tendem a formar um precipitado de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ de cor amarelada. O composto Ce_2O_3 formado a partir dos íons Ce^{3+} tende a oxidar-se na água para formar um de precipitado CeO_2 ⁴⁶ :

A adição do sulfato de cobalto, $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, na solução propicia inicialmente a dissociação do composto com a formação de íons de Co^{2+} . O pH da solução tende a estabilizar os íons de Co^{2+} que migram sob efeito do potencial aplicado para o eletrodo de trabalho. Esses íons de Co^{2+} irão participar do processo de transferência de carga junto ao eletrodo de trabalho simultaneamente com a formação do CeO_2 .

Não iremos tratar nesta análise do processo de nucleação e crescimentos dos depósitos sobre silício. Salientamos apenas que o processo de incorporação ao eletrodo de silício é complexo envolvendo: i) adsorção seguida pela neutralização total ou parcial das espécies iônicas distribuídas no volume da

solução próxima ao eletrodo, ii) a migração desses adátomos pela superfície do silício inicialmente com terminações saturadas de hidrogênio, iii) a nucleação sobre uma região de menor energia de superfície (por exemplo, defeitos pontuais ou estendidos, impurezas superficiais ou parede de um núcleo de crescimento pré-existente) mediante a ruptura de ligações químicas Si-H, e iv) crescimento do filme prioritariamente pela justaposição das ilhas tridimensionais até o recobrimento total da superfície do eletrodo.

Capítulo 3

Técnicas e procedimentos experimentais

Neste capítulo apresentaremos os procedimentos que foram utilizados na preparação dos substratos usados como eletrodo de trabalho nas eletrodeposições, a preparação das soluções eletrolíticas, a montagem da célula eletroquímica e os parâmetros envolvidos na eletrodeposição. A seguir, apresentamos uma descrição das técnicas experimentais usadas para a caracterização das amostras.

3.1 Preparação do substrato ou eletrodo de trabalho

Neste trabalho utilizamos como substrato pedaços retangulares de Si de aproximadamente $4 \times 5 \text{ mm}^2$ obtidos de *wafers* comerciais de Si(001) nominais com orientação (001) fornecidos pela Virginia Co, U.S.A. Estes substratos possuem dopagem com boro (tipo p) com resistividade elétrica a temperatura ambiente de $10 \Omega\text{cm}$.

Os cortes e clivagens foram feitos usando uma ponta de diamante para criar riscos de delimitação de áreas na parte polida do substrato. Após cortados, os retângulos de silício foram lavados, para a remoção de pequenas partículas devido ao corte, em álcool etílico numa cuba de ultra-som por 5 minutos. Após lavados, os retângulos de silício foram enxaguados com água bidestilada e secos ao ar. Após esse procedimento os retângulos de silício foram imersos em solução de ácido hidrofúorídrico para a retirada da camada de óxido de silício nativa. Após a limpeza com HF, o contato elétrico é feito com uma liga de gálio-alumínio (Ga-Al) na face rugosa posterior do silício. Este procedimento permite diminuir a resistência da junção metal-semicondutor, necessário para a fixação dos retângulos de silício sobre um suporte metálico inox de aproximadamente 2 cm de largura por 10 cm de comprimento. Uma solução coloidal de prata (cola prata) foi utilizada para auxiliar a fixação mecânica e elétrica. Esta haste metálica

é então recoberta com fita plástica adesiva deixando a mostra apenas a região do retângulo de silício. Neste estágio a haste revestida com fita adesiva com área descoberta de silício livre encontra-se pronta para utilização nos experimentos eletroquímicos. Esta é a montagem do nosso eletrodo de trabalho.

Alguns minutos antes de inserirmos o eletrodo de trabalho na solução eletrolítica, coloca-se-o com a parte do silício livre sobre vapor de HF para a limpeza de óxido residual e para que as ligações químicas pendentes da superfície de silício sejam passivadas com terminação de átomos de hidrogênio^{47,48}, conforme já mencionado na Seção 2.2.4.

3.2 Preparo da solução eletrolítica

Foram utilizados no preparo das soluções eletrolíticas sais da marca Merck categoria pró-análise: sulfato de cobalto hepta-hidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que dissolvido em meio dissocia-se em Co^{2+} , cloreto de cério hepta-hidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que em meio aquoso dissocia-se em Ce^{3+} e uma massa constante de 0,6 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para disponibilizar oxigênio na solução e, conseqüentemente, ajustar o valor do pH para valores de $\sim 3,8$ durante os experimentos eletroquímicos. A Tabela 3.2.1 mostra as concentrações do sal sulfato de cobalto na solução, visto que a concentração do cloreto de cério de 800 $\mu\text{mol/l}$ era mantida constante na solução. Todas as soluções eram usadas uma única vez, pois os íons de Ce^{3+} em solução aquosa reagem com a água formando hidróxido, $\text{Ce}(\text{OH})_2^{++}$, que torna a solução alaranjada. Em seguida, o $\text{Ce}(\text{OH})_2^{++}$ sofre outra reação formando um óxi-hidróxi-sal de CeO_2 na solução, o qual se deposita no fundo do recipiente na forma de um pó de cor amarelada³⁸.

Tabela 3.2.1 – Concentrações de sulfato de cobalto hidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilizadas nas soluções.

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{mol/l}$)
800
400
300
200
100
50
25
10

As soluções eletrolíticas foram preparadas misturando-se os sais com água bi-destilada em um balão de vidro de 250 ml. Os sais foram completamente diluídos agitando-se o balão e em seguida era medido o pH da solução. Então, procedíamos à eletrodeposição. Tendo em vista a intenção de depositar o óxido de cério, nenhum procedimento de deaeração da solução foi realizado.

3.3 Fotoeletrodeposição dos filmes

Os filmes foram fotoeletrodepositados sob condições potencioestáticas, utilizando-se um potencioestado/galvanostato (EG&G modelo 273A) controlado por um microcomputador através do software dedicado fornecido pela EG&G. Uma célula eletrolítica convencional de placas paralelas estacionárias foi utilizada. Áreas úteis retangulares de silício de aproximadamente 20 mm^2 foram usadas como cátodo no eletrodo de trabalho. Durante a eletrodeposição o eletrodo de trabalho foi constantemente iluminado com uma lâmpada halógena dicróica de 12 V - 50 W, modelo Decostar 51S, marca Osram. Portanto, a eletrodeposição foi assistida por iluminação com luz visível (espectro de emissão distribuído entre 400 e 700 nm). Há formação de portadores de carga junto à superfície do Si (gap de banda de energia de 1.1 eV) em contato com a solução eletroquímica, portanto, a partir de comprimentos de onda inferiores a 1100 nm. Como ânodo no contra-eletrodo foi utilizado um disco de platina de $2,8 \text{ cm}^2$ de área. O eletrodo de referência utilizado foi do tipo comercial combinado pH e

Ag/AgCl/ 1M KCl (marca Mattler-Toledo). Os potenciais utilizados neste trabalho são referentes a este eletrodo de referência (-222 mV em relação ao eletrodo normal padrão de hidrogênio). Na Figura 3.3.1 apresentamos um esquema da célula eletroquímica utilizada nesse trabalho.

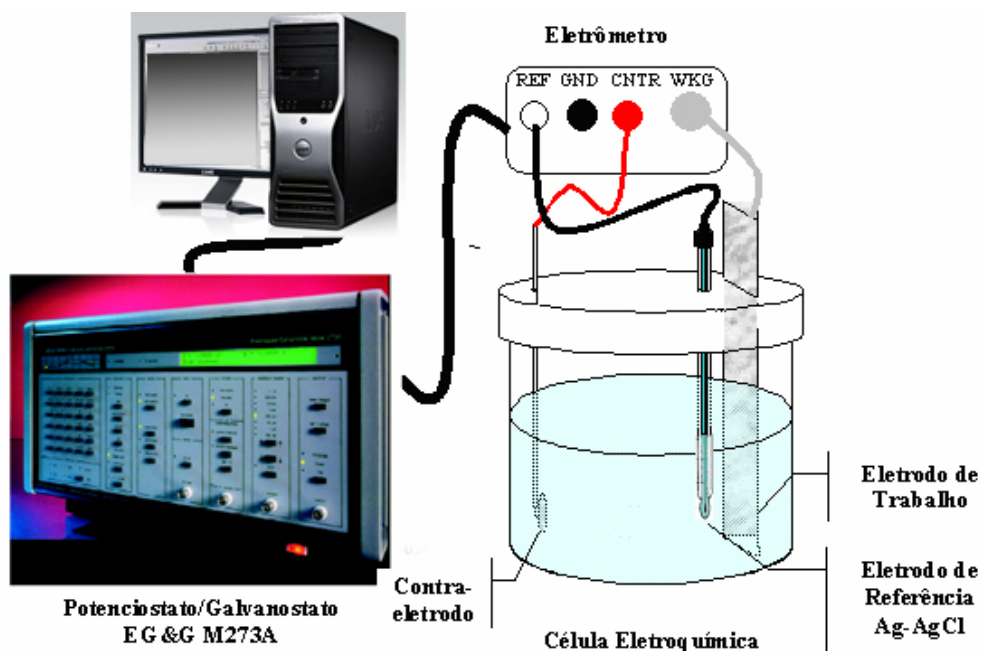


Figura 3.3.1 – Esquema da célula eletroquímica, onde WK é o cátodo ou eletrodo de trabalho, CTR é o ânodo ou contra eletrodo de platina e REF. Ag/AgCl é o eletrodo de referência.

Foram realizadas diversas medidas de varredura de potencial (voltametrias), onde a varredura tinha início em voltagem nula na direção catódica até um potencial de -1500 mV, retornando na direção anódica até o potencial de 0 mV. A taxa da varredura do potencial utilizada foi de 20mV/s.

Todos os filmes discutidos neste trabalho foram depositados sob um potencial de -1000 mV e o tempo de deposição variou entre 300 s e 1200 s. Após o depósito os filmes eram lavados com água bi-destilada e secados com um jato de ar quente.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Difração de raios-x

Neste trabalho utilizamos um difratômetro de pó da marca Rigaku adaptado, que se encontra instalado no Laboratório de Óptica de Raios X e

Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da UFPR. Apenas varreduras de θ - 2θ foram realizadas utilizando a geometria de Bragg-Brentano. Radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$) foi obtida usando filtros de Ni e um monocromador de cristal de LiF. O tubo de raios X operou com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 20 mA. Utilizou-se um conjunto de fendas 0.1, 0.3 e 0.1. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e a reflexão de Bragg dos planos (002) do Si foi utilizada para alinhamento das amostras através de sistemática maximização de sinal no detetor de cintilação de NaI acoplado a uma fotomultiplicadora.

3.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - X rays Photoelectron Spectroscopy)

Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície de uma amostra, permitindo a identificação elementar, bem como o estado químico dos átomos localizados na superfície da amostra⁴⁹.

O XPS usa um feixe de raios X de baixa energia sobre a amostra, que fornecem energia para ejetar elétrons, denominados de fotoelétrons.

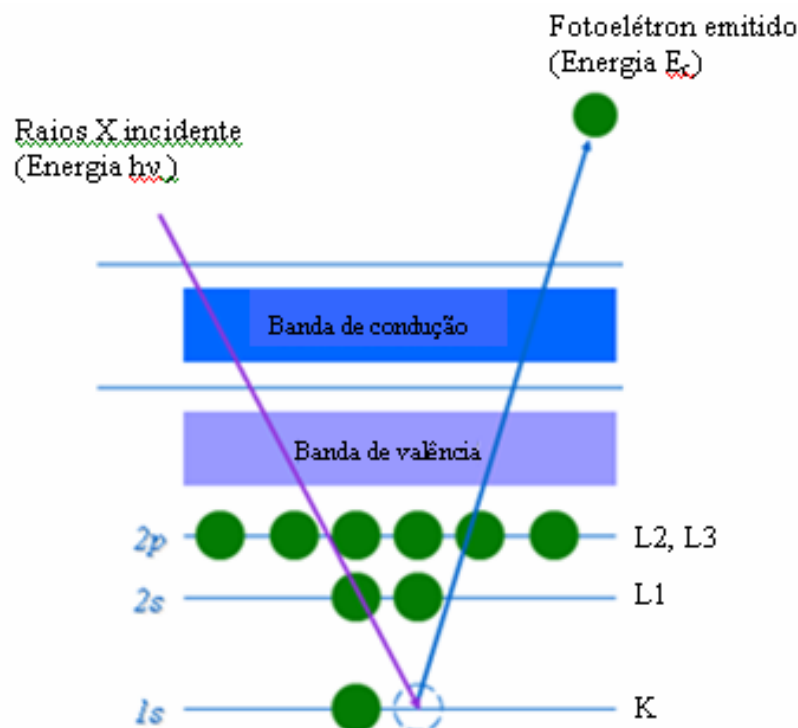


Figura 3.4.2.1 - Representação do processo de fotoemissão eletrônica, onde as três linhas horizontais representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo.

Nos experimentos de XPS todos os eventos acontecem dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV), pressão menor que 10^{-9} Torr ($< 10^{-7}$ Pa). A Figura 3.4.2.1 ilustra esquematicamente como o efeito fotoelétron ocorre. Os elétrons ejetados saem da amostra com uma energia cinética (E_c) que depende da energia dos fótons de raios X incidentes. As fontes de raios X do XPS normalmente são de Al K_α (1486,6 eV) ou Mg K_α (1253,6 eV) devido a sua largura de linha.

Em um espectro XPS determina-se a intensidade de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função da energia de ligação E_B . A conversão da energia cinética em energia de ligação é feita pelo programa de controle do equipamento usando a função trabalho do espectômetro e a energia dos raios-X utilizados.

Além dos fotoelétrons emitidos das camadas eletrônicas mais internas do átomo, cuja energia cinética depende da energia dos fótons de raios X, podemos também observar num espectro XPS a emissão de elétrons Auger. A energia cinética dos elétrons Auger não depende da energia do feixe de raios X.

Assim, conhecendo os fenômenos que ocorrem a partir da interação de um feixe de raios X com a amostra, podemos determinar os elementos presentes na superfície da amostra. Sendo assim, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética cujos valores discretos estão relacionados às suas energia de ligação nas camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada dos fotopicos, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado, mas que depende do fator de sensibilidade atômica para cada nível eletrônico.

A Figura 3.4.2.3 mostra um espectro XPS de inspeção total (survey) para uma amostra de CeO_2 . Nesta figura estão identificados os fotopicos do Si (substrato); Ce, Co e O (filme depositado); e há também uma camada residual de C adsorvido na superfície do filme. Observa-se neste espectro que não há presença de contaminantes (tais como Cl e S) no filme depositado dentro do limite de sensibilidade que é ~ 0.5 at.%.

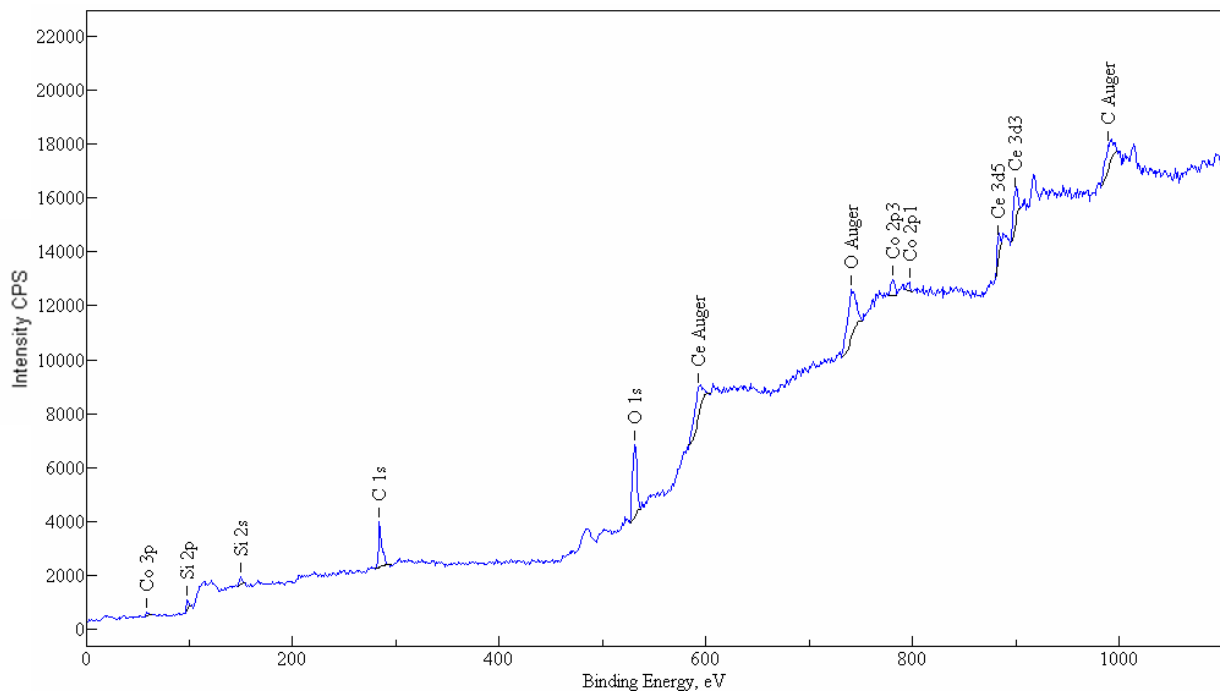


Figura 3.4.2.3 – Espectro XPS de inspeção (*survey*) para uma amostra de CeO₂ dopada com Co

Em geral, para filmes de CeO₂ a análise XPS deve ser mais cuidadosa visto que a valência do Ce pode flutuar entre Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Assim, apresentamos a seguir um breve resumo dos detalhes mais importantes necessários a compreensão de um espectro XPS de filmes de CeO₂ preparados por eletrodeposição, conforme apresentado por Wang *et al.*

Espectro de XPS do Ce 3d típico é apresentado na Figura 3.4.2.4. Nele observa-se a presença de ao menos oito picos distintos, rotulados de acordo com a convenção estabelecida por Burroughs, como U, U'', U''', V, V'', e V''', todos referentes-se ao desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, respectivamente. Estes picos são característicos do estado final Ce 3d do Ce(IV). Nesta mesma figura, temos ainda os picos identificados como U' e V' (em 904,2 e 885,9 eV) que referem-se ao desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, respectivamente, presentes no estado final do Ce 3d do Ce(III).

A alta energia de ligação do duplete U'''/V''' posicionados nas energia de ligação 916,9 eV e 898,4 eV são, portanto, assinaturas do estado final do Ce(IV) 3d⁹4f⁰O2p⁶. De acordo com estudos experimentais, a alta energia de ligação do

pico U''' é o que melhor caracteriza a distinção do Ce(IV) para o Ce(III). Cabe ressaltar que estes picos (U''' e V''') não são observados em amostras de Ce_2O_3 .

O duplete U''/V'' posicionado em 907,5 eV / 888,9 eV é atribuído ao estado de hibridização do Ce(IV) $3d^9 4f^1 O_2 p^5$, enquanto o duplete U/V posicionado em 901,0 eV / 882,3 eV corresponde ao estado do Ce(IV) $3d^9 4f^2 O_2 p^4$. Os dupletos V^0/U^0 [correspondentes ao estado final do Ce(III) $3d^9 4f^1 O_2 p^6$], tipicamente localizados em 880,6 eV / 898,9 eV, não aparecem em filmes nanocristalinos eletrodepositados. A ausência destes picos no espectro do XPS do Ce 3d indica, portanto, que há predominância do CeO_2 em relação ao Ce_2O_3 na amostra⁵⁰.

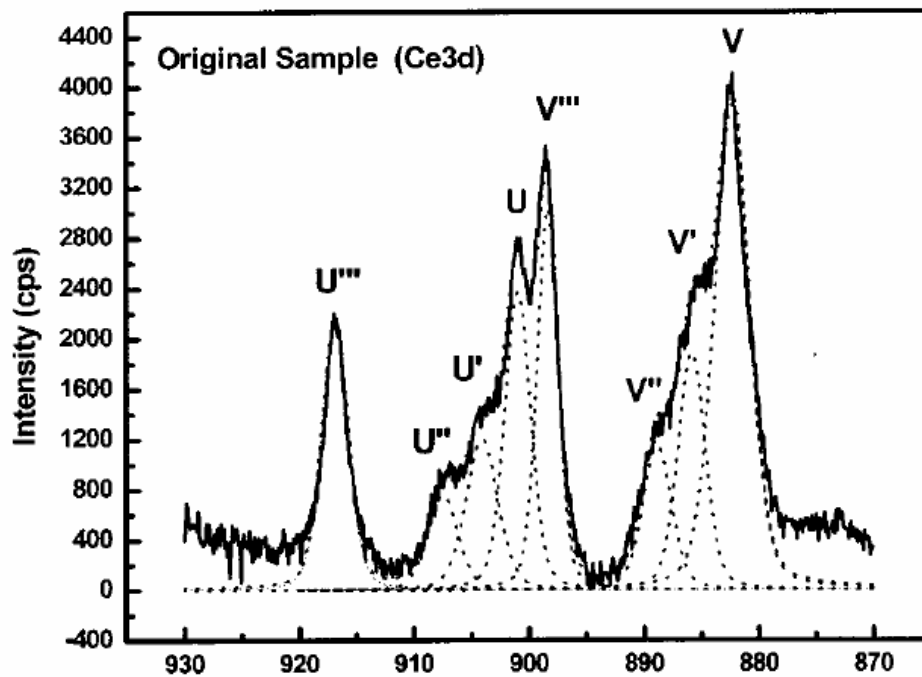


Figura 3.4.2.4 – Espectro de XPS do Ce 3d de um filme de CeO_2 nanocristalino eletrodepositado⁵⁰.

Todas as medidas de espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios-X foram realizadas usando um sistema comercial VG ESCA3000 equipado com fontes de raios-X de Mg (1253,6 eV) e Al (1486,6 eV) e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV para um ângulo de emissão de 45°. Este equipamento possui um canhão de íons de argônio na câmara UHV de

análise que permite o desgaste controlado da superfície das amostras, mas que não foi utilizado neste trabalho.

Esse equipamento está instalado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise EDS

O microscópio eletrônico de varredura (SEM – Scanning electron microscope) é um instrumento que pode combinar análise microestrutural com microanálise química, sendo um equipamento largamente utilizado na pesquisa científica.

A Figura 3.4.3.2 mostra a microanálise EDS de uma das amostras estudadas neste trabalho.

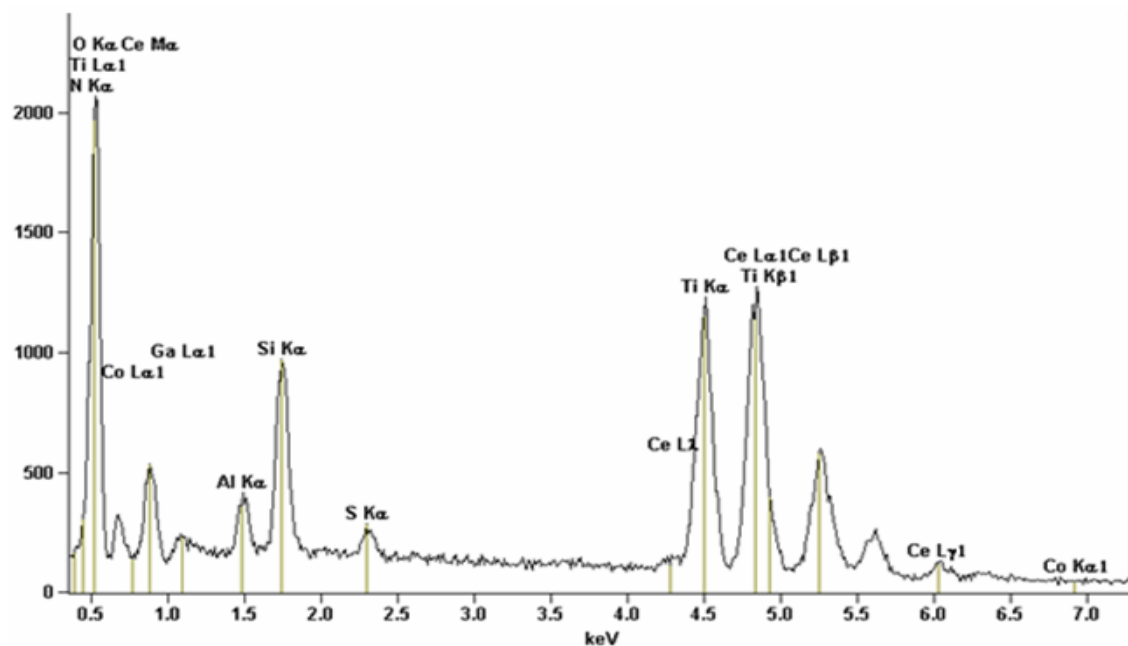


Figura 3.4.3.2 – Espectro EDS de uma microanálise química de um filme de CeO_2 dopado com Co sobre um substrato de Ti.

Um *software* dedicado permite obter a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras. O limite de detecção é da ordem de 0.2 at. %, mas esse valor depende, por exemplo, do elemento químico e do tempo de contagem.

Neste trabalho utilizamos o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV, instalado junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Medidas de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV operando em 15 kV.

3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM – Transmission Electron Microscope)

O princípio de funcionamento do TEM consiste basicamente na incidência de um feixe de elétrons com energia na ordem de centenas de keV sobre uma amostra de espessura suficientemente fina para ocorrer transmissão.

No TEM o interesse está em analisar os elétrons que atravessam a amostra quase sem se desviar da direção do feixe incidente. Estes elétrons são provenientes especialmente de espalhamentos elásticos, isto é, sem perda de energia nos centros espalhadores.

A difração de elétrons é o fenômeno importante e útil na análise TEM, visto que, através dos padrões de difração, é possível determinar a estrutura cristalina da amostra.

No modo imagem do TEM, quando a amostra é constituída de elementos químicos leves ou sua espessura é menor que 200 nm, sua imagem apresenta um contraste muito baixo. Para obter uma amplitude de contraste da imagem, um diafragma é colocado no plano focal com o objetivo de selecionar diferentes feixes de elétrons e formar diferentes imagens, manipulando desta forma o contraste da imagem⁵¹.

No modo de difração do TEM, seleciona-se apenas uma porção muito pequena da amostra, este modo é chamado difração de elétrons selecionada por área (SAED - Selected Area Electron Diffraction). A Figura 3.4.4.2 mostra uma SAED de um filme de CeO₂ dopado com Co crescido sobre um substrato de cobre que foi posteriormente, destacado e colocado sustentado sobre uma grade de microscopia para permitir a análise por TEM.

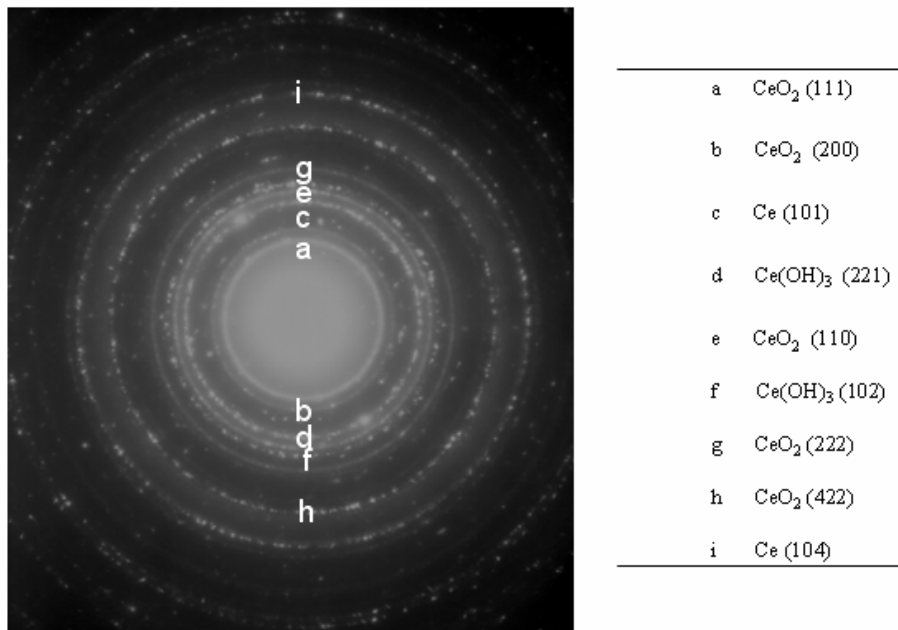


Figura 3.5.3 - Padrão SAED obtido de um filme de CeO₂ dopado com Co crescido sobre um substrato de cobre, subsequentemente removido e colocado auto-sustentado sobre uma grade de difração.

Padrões da SAED permitem obter a simetria das redes cristalinas e calcular as distâncias interplanares presentes no plano de crescimento dos filmes. Isto é útil para confirmar a identificação de uma fase com base na literatura do sistema estudado e na análise química.

Neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II operando em 120 kV instalado no Centro Microscopia Eletrônica da UFPR. A caracterização estrutural usando imageamento em modo de campo claro e escuro, juntamente com a difração de elétrons em área selecionada (SAED), foi realizada nesse mesmo microscópio eletrônico. As amostras de filmes finos analisadas foram destacadas do substrato e colocadas sobre grades de difração. Diferentes regiões dos depósitos dispersos e auto-

sustentados sobre a grade foram analisadas desde que suscetíveis à transmissão do feixe eletrônico.

3.4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução em energia que proporciona obter informação química e estrutural de inúmeros materiais e compostos orgânicos ou inorgânicos, permitindo sua identificação.

A espectroscopia Raman se baseia na incidência de um feixe de luz monocromático de frequência ν_0 sobre uma amostra, cujas características moleculares deseja-se determinar na análise da luz dispersada pela amostra. A maior parte da luz dispersada apresenta a mesma frequência da luz incidente, porém uma fração muito pequena apresenta uma mudança na frequência, devido à interação da luz com os níveis quantizados da matéria. A luz espalhada que mantém a mesma frequência ν_0 é conhecida como espalhamento Rayleigh. O espalhamento Rayleigh acontece se o objeto em questão (e.g. uma molécula) é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente⁵², e não fornece nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. A luz espalhada que apresenta frequências distintas em relação à radiação incidente, é a que proporciona informações sobre a amostra. Esta luz é conhecida como espalhamento Raman. As novas frequências $+\nu_r$ e $-\nu_r$, são as frequências Raman, características da luz incidente com os níveis quantizados da amostra. As variações de frequência observadas no fenômeno de espalhamento Raman dependem da energia dos quanta de energia absorvidos ou emitidos na interação.

Algumas características dos materiais, tais como: propriedades químicas, dureza e simetria da rede cristalina, podem ser explicadas apenas pela estrutura atômica estática. No estado sólido, o movimento atômico não é aleatório, e sim determinado pelas forças que os átomos exercem uns sobre os outros através das ligações químicas presentes. Neste caso, os átomos da rede cristalina podem ser mais facilmente descritos em termos de vibrações coletivas de átomos. Em outras palavras, em termos de modos normais de vibração, como ilustrado na Figura 3.4.5.1. Estes modos normais de vibração do sistema podem ser descritos como

uma onda elástica no sólido. A quantização da energia destes modos normais de vibração da rede cristalina conduz ao que se denomina fônons de rede, caracterizados por um quantum de energia. O estado quântico de uma rede cristalina pode ser especificado pelos fônons presentes. Para baixas temperaturas, um sólido pode ser considerado como um volume contendo fônons não-interagentes. A relação entre frequência e vetor de onda dos fônons é denominada relação de dispersão dos fônons, a qual é um ingrediente fundamental na teoria de redes dinâmicas e pode ser determinada através de medidas experimentais; tais como, espalhamento Raman.

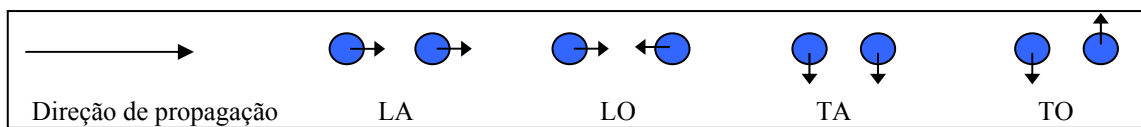


Figura 3.4.5.1 – Movimento típico de um par de átomos pertencentes a uma célula unitária. Representação dos diferentes modos vibracionais: ‘L’ longitudinal, ‘T’ transversal, ‘A’ acústico e ‘O’ óptico.

O espectro de fônons possui em geral diversas componentes ou ramificações associadas à ativação dos diferentes modos vibracionais característicos da rede cristalina. A ramificação dos fônons ópticos existe em todos os cristais que possuem mais que um átomo por célula unitária primitiva. Em tais cristais, a distorção elástica caracteriza-se pela ativação de dois tipos de modos vibracionais. No tipo acústico (como LA e TA), todos os átomos na célula unitária movem-se essencialmente em fase, resultando em uma deformação da rede, normalmente denominada como deformação homogênea. No tipo óptico (como LO e TO), os átomos movem-se dentro da célula unitária em oposição de fase, deixando a célula inalterada em intervalos de tempo de observação macroscópicos, o que contribui para realçar a característica discreta do sistema atômico⁵³.

Todos os experimentos Raman mostrados nesse trabalho foram realizados junto ao Laboratório Institucional de Espectroscopia Raman, instalado no Departamento de Química da UFPR. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente numa configuração de retroespalhamento, usando um sistema micro-Raman. As condições

experimentais permitiram uma resolução de 4 cm^{-1} . O laser utilizado foi de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, ou seja, $E = 2,41 \text{ eV}$) focalizado em uma região de $10 \text{ }\mu\text{m}$. A densidade de potência foi mantida abaixo de 10^5 W/cm^2 para evitar feitos de aquecimento da amostra e substrato.

3.4.6 Medidas de magnetometria

Neste trabalho, utilizamos um magnetômetro SQUID da Quantum Design modelo MPMS-5S, instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos SP. As medidas foram realizadas usando comprimentos de excursão das amostras de 3 ou 5 cm e rampas de aquecimento e resfriamento de 2 K/min. As temperaturas variaram entre 5 K e 300 K sob campos magnéticos de até 40 kOe. Nos diversos experimentos realizados, o campo magnético foi aplicado no plano dos filmes.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para filmes depositados de CeO_2 e CeO_2 dopado com Co e as discussões fundamentadas na literatura.

4.1 Deposição Eletroquímica

As ciclovoltametrias (CVs) foram obtidas a partir de soluções aquosas, conforme descrito na seção 3.2.

A taxa de varredura de todas as CVs foi de 20 mV/s. Todas as CVs mostradas na Figura 4.1.1 são caracterizadas por um “laço de nucleação”, em que o início da redução ocorre aproximadamente em -450 mV (valores relativos ao eletrodo de referência de Ag-AgCl serão usados daqui para frente). Comparando-se essas CVs verifica-se que: (1) para as soluções contendo CoSO_4 , o disparo da corrente catódica na varredura, em direção ao potencial de reversão, ocorre para potenciais catódicos mais negativos se comparados com a solução contendo apenas CeCl_3 ; (2) a adição de sulfato de Co tende inicialmente a reduzir a evolução de hidrogênio, (3) o pico de nucleação do Ce (CeO_2 conforme análises posteriores) ocorre em torno de ~ 1000 mV, (4) a incorporação de Co desloca o pico de nucleação para ~ 1300 mV, (5) em nenhuma das CVs é observado pico significativo de corrente anódica na varredura anódica (em direção ao potencial nulo), indicando que o filme depositado sobre silício durante a varredura não é removido.

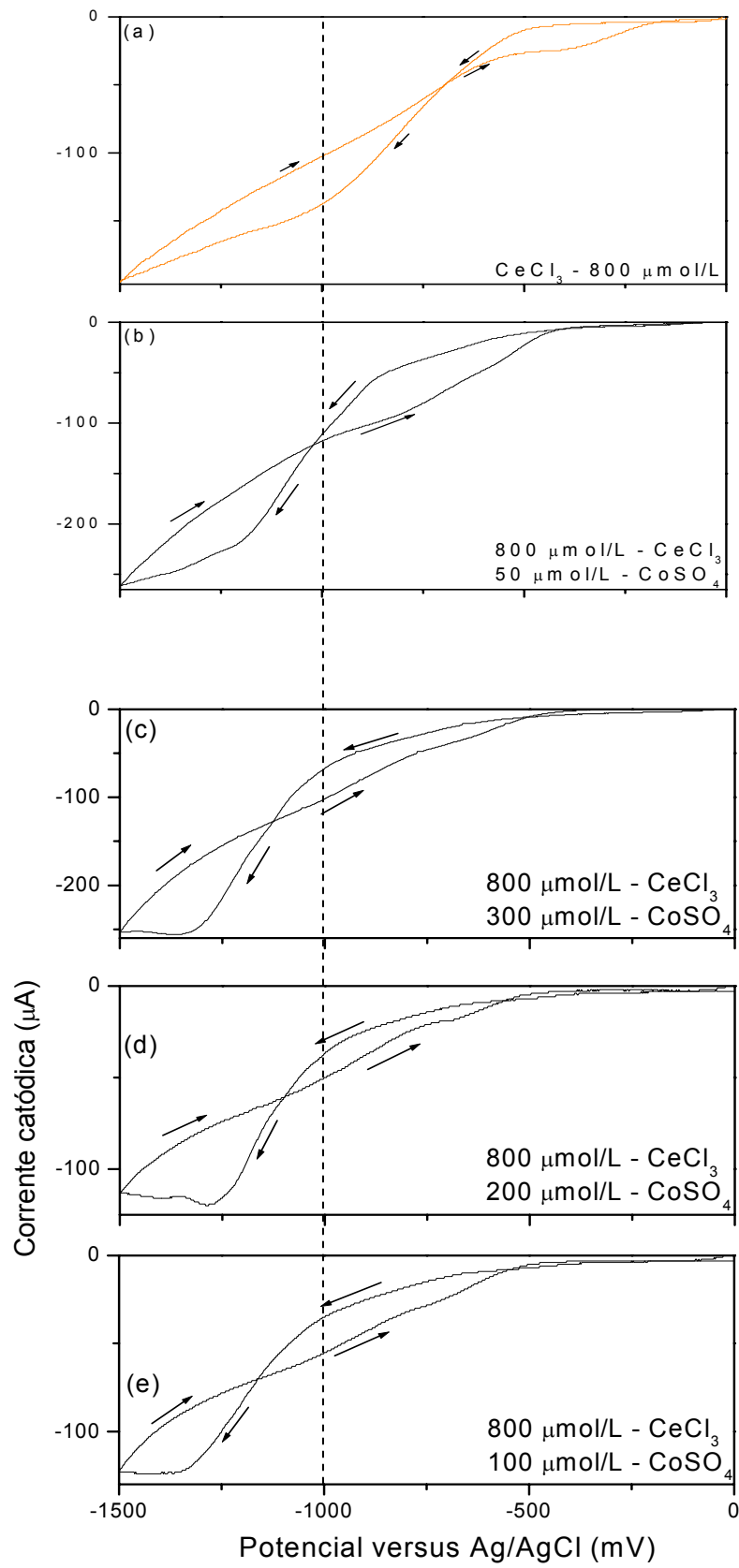


Figura 4.1.1 – Ciclovoltagens para soluções aquosas contendo apenas $800 \mu\text{mol/L}$ de CeCl_3 e $800 \mu\text{mol/L}$ de CeCl_3 com diferentes concentrações de CoSO_4 .

A Figura 4.1.2 mostra os gráficos de cronoamperometria (CA) obtidos a partir de soluções aquosas contendo apenas 800 $\mu\text{mol/L}$ CeCl_3 (a) e soluções contendo 800 $\mu\text{mol/L}$ CeCl_3 e várias concentrações de CoSO_4 . (b)-(d). Após o transiente capacitivo com máximo de corrente em torno de $t \sim 10$ s inicialmente na Figura 4.1.2 (a), um regime de nucleação característico para todos os demais depósitos pode ser observado nas Figuras 4.1.2 (b)-(d). Um patamar de corrente estacionária associado ao estabelecimento de um regime difusional é observado apenas a partir de $t \sim 60$ s. A relação sinal/ruído nos transientes de corrente está associada à evolução de bolhas de hidrogênio na superfície do eletrodo. O valor da resistência de contato estabelecida através da liga Ga-Al empregada entre o substrato de Si e a placa de aço utilizada como suporte é um fator importante sobre o regime de nucleação. Independentemente do cuidado na confecção dos contatos elétricos, foram observadas flutuações no valor da densidade de corrente estacionária. Estas flutuações foram correlacionadas aos valores das resistências de contato e sua variação ao longo da superfície do substrato de silício. Observamos que quando a CA era iniciada após a realização de uma CV (ou seja, já havendo um depósito sobre o Si) há uma inibição do transiente de corrente e uma atenuação do pico de corrente associado à nucleação com uma mais rápida passagem para o regime difusional.

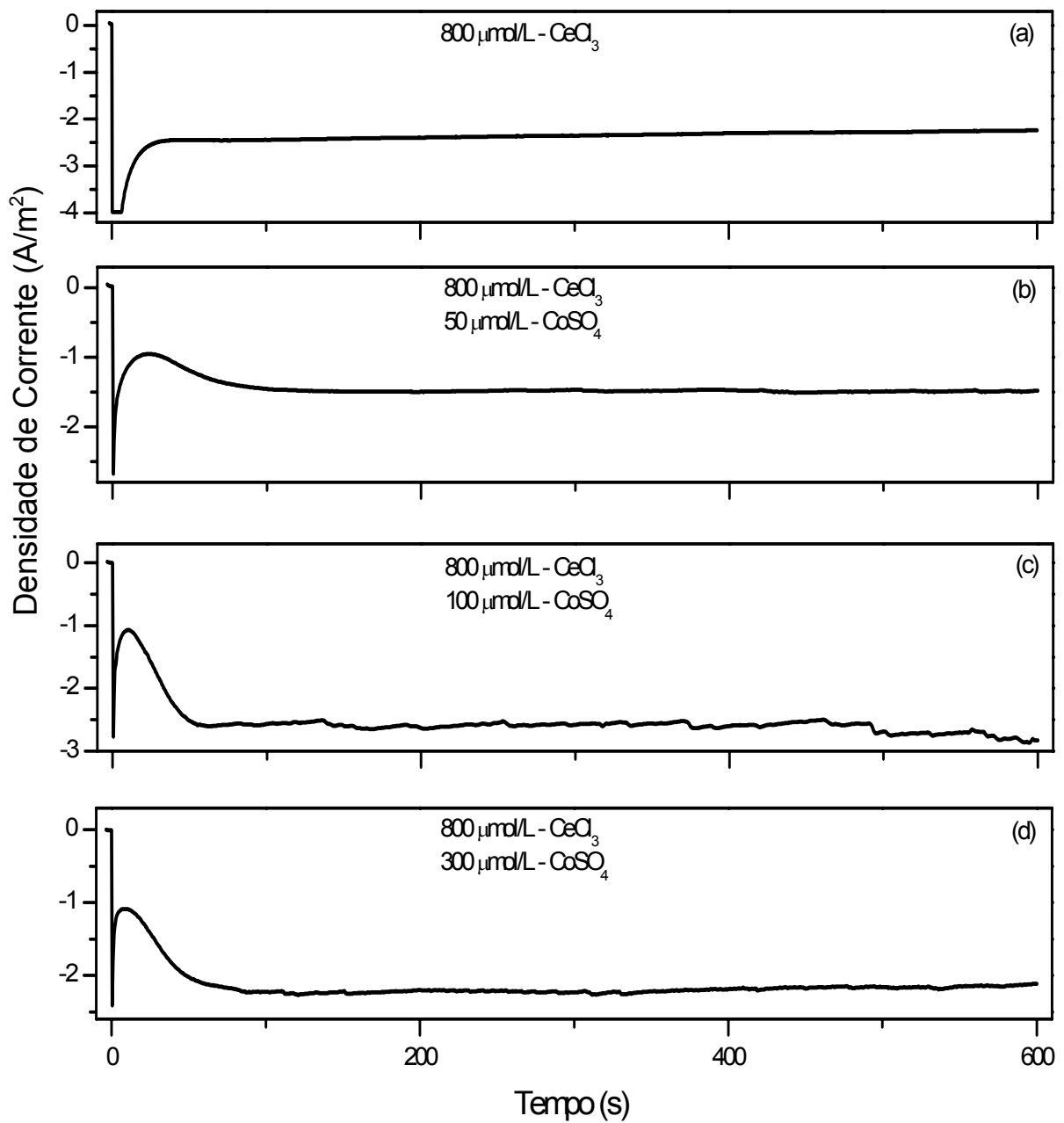


Figura 4.1.2 – Transientes de corrente associados à deposição potencioestática com potencial de -1000 mV para soluções contendo 800 μmol/L de CeCl₃ e várias concentrações de CoSO₄.

Os transientes de corrente mostrados na Figuras 4.1.3 (a) e (b) ilustram uma razoável reprodutibilidade no processo de deposição, uma vez que se observa que a evolução dos transientes de corrente com soluções eletrolíticas similares possui características bastante semelhantes. Verificamos, variações nas

densidades de corrente as quais podemos associar ao contato entre o Si e o suporte metálico, bem como a pequenas variações de temperatura uma vez que os experimentos foram realizados a temperatura ambiente do laboratório. Foi explorado o efeito da temperatura da solução sobre a deposição e nenhuma alteração significativa nos depósitos foi observada entre 20 e 50 °C. As curvas CA aqui apresentadas foram todas obtidas à temperatura ambiente do laboratório.

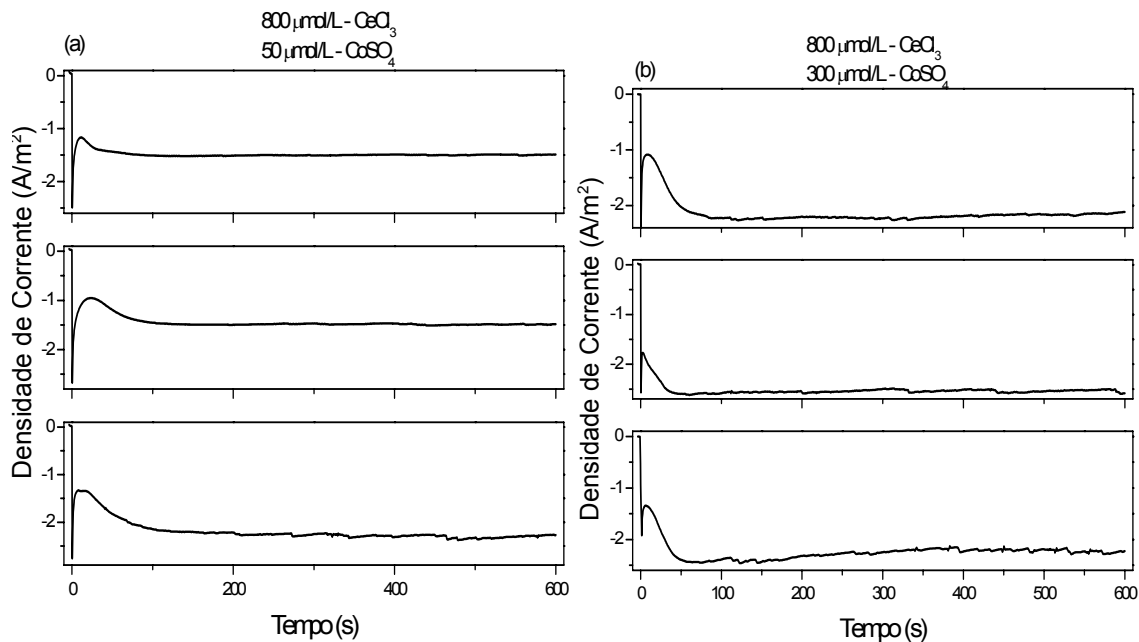


Figura 4.1.3 -- Transientes de corrente para deposição potenciostática com potencial de -1000 mV para soluções contendo: (a) $800 \mu\text{mol/l}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $50 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b) $800 \mu\text{mol/l}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $300 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O parâmetro livre ao longo dos dois painéis é a resistência de contato com o substrato de silício, estando a temperatura das soluções nessas deposições restritas ao intervalo 20 e 27 °C.

Uma estimativa da espessura efetiva das amostras foi feita usando as curvas de corrente versus tempo, assumindo-se um coeficiente de rendimento igual a um e considerando-se um recobrimento uniforme de toda a superfície do substrato. Ainda admitiu-se nos cálculos que toda a carga depositada foi devida a redução do Ce^{4+} para Ce^0 e Co^{2+} para Co^0 . As espessuras médias efetivas estimadas são mostradas na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Valores estimados das espessuras médias efetivas das amostras para diferentes concentrações de Co na solução.

Concentração dos sais na solução	Espessura estimada (nm)
800 $\mu\text{mol/L}$ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 $\mu\text{mol/L}$ CoSO_4	243,0
800 $\mu\text{mol/L}$ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 200 $\mu\text{mol/L}$ CoSO_4	174,2
800 $\mu\text{mol/L}$ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 800 $\mu\text{mol/L}$ CoSO_4	169,6

Na Tabela 4.1.1 verifica-se uma variação na espessura média efetiva das amostras. Estas variações podem refletir variações nas resistências de contato entre o substrato de Si e o suporte metálico. Esta espessura média efetiva não leva em consideração o caráter granular dos depósitos.

4.2 Análise composicional e morfologia

Nesta seção apresentamos os resultados e a discussão da análise composicional e morfológica obtida através das técnicas de XPS e de SEM com EDS. Utilizamos as duas técnicas para analisar a composição da amostra, sendo que técnica por XPS avalia a amostra superficialmente, enquanto que a técnica EDS sonda o volume da amostra bem abaixo da superfície.

Apresentamos a seguir as análises XPS realizadas em uma série de depósitos com diferentes concentrações de cobalto. Nas análises de XPS a escala de energia de ligação foi calibrada usando como referência o fotopico do Si $2p_{3/2}$ do substrato de Si (99,3 eV) para corrigir eventuais mudanças em energia devido a efeito de carregamento elétrico da amostra. A Figura 4.2.1 (a) e (b) mostra um conjunto de espectros de fotoemissão nas regiões dos níveis de caroço do Ce 3d e do Co 2p, respectivamente, para três amostras com diferentes conteúdos de Co.

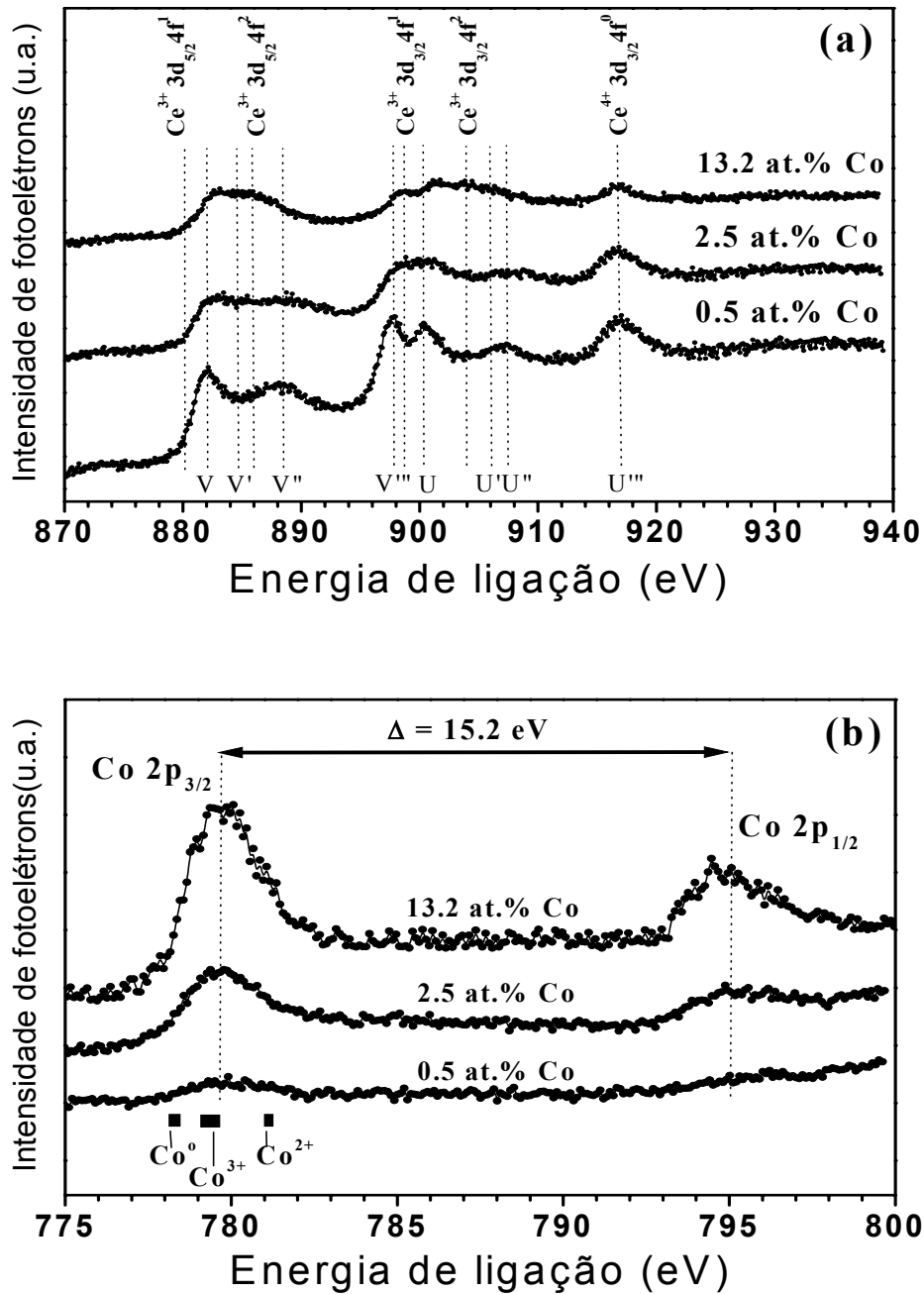


Figura 4.2.1 – Espectro XPS da região da energia de ligação dos fotoelétrons do Ce 3d (a) e do Co 2p (b) para amostras com diferentes conteúdos de cobalto, conforme indicado sobre os espectros. Diversas componentes espectrais características da fotoemissão do Ce 3d e do Co 2p metálicos são mostradas. O desdobramento spin-órbita $Co2p_{3/2}-Co2p_{1/2}$ para o cobalto metálico está indicado.

Os espectros XPS foram coletados imediatamente após ligar a fonte para evitar algum artefato induzido pelos raios X, associado com a geração de

vacâncias de oxigênio, como registrado na literatura para amostras expostas por longos períodos^{54,55,56}. Características encontradas no espectro do CeO₂ completamente oxidado e cristalino, de acordo com Engelhard *et al*^{50,57} são indicadas na região do Ce 3d. Para um baixo conteúdo de Co uma estrutura eletrônica característica de CeO₂ nanocristalino reduzido com componentes espectrais distintas das características do Ce⁴⁺, isto é, picos U''' e a distância de desdobramento V e U de 18.3 eV são claramente observados^{57,58}. Estas componentes espectrais características permanecem com o aumento do conteúdo de Co. No entanto, há aumento sistemático das componentes espectrais U' e V', que indica o surgimento da presença de Ce³⁺. Isto corrobora a existência de uma alta concentração de vacâncias de oxigênio em céria nanocristalina⁵⁹. Outra indicação da comparação entre os espectros mostrados na Figura 4.2.1(a) é que o aumento do conteúdo de Co favorece significativamente a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. A análise comparativa dos espectros mostrados na Figura 4.2.1(b) para a região do Co 2p revela uma predominância da componente do Co³⁺ para qualquer conteúdo de Co no filme. No entanto, é possível também identificar as componentes espectrais mais fracas que correspondem ao Co⁰ (claramente, para a amostra com 31,4 at.% Co, onde o Co poderia estar segregado) e componentes associadas ao Co²⁺. Um desdobramento spin órbita similar e igual a $\Delta \sim 15$ eV (característico do Co metálico) é encontrado nos três espectros exibidos. Não há evidências de picos satélites *shake-up* por volta de 6 eV da componente Co 2p_{3/2} para 780 eV, os quais poderiam indicar a presença do CoO⁶⁰ e de nanocompósitos CoO_x/CeO₂ (x = 0,010 a 0,075) com intercalação de CoO_x em meio aos grão cristalinos de CeO₂, conforme relatado na literatura⁶¹. Concluímos, portanto, que nossa via eletroquímica conduz às amostras com características espectrais distintas daquelas registradas por sinterização de mistura de óxidos^{54,61,62}.

Conforme já mencionado, a morfologia e a composição química das amostras depositadas foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) com recurso de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS). Nas amostras analisadas variou-se apenas a concentração de Co,

mantendo-se a concentração de Ce constante. A Figura 4.2.2 mostra um espectro de EDS para uma amostra obtida a partir de solução contendo 800 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 300 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

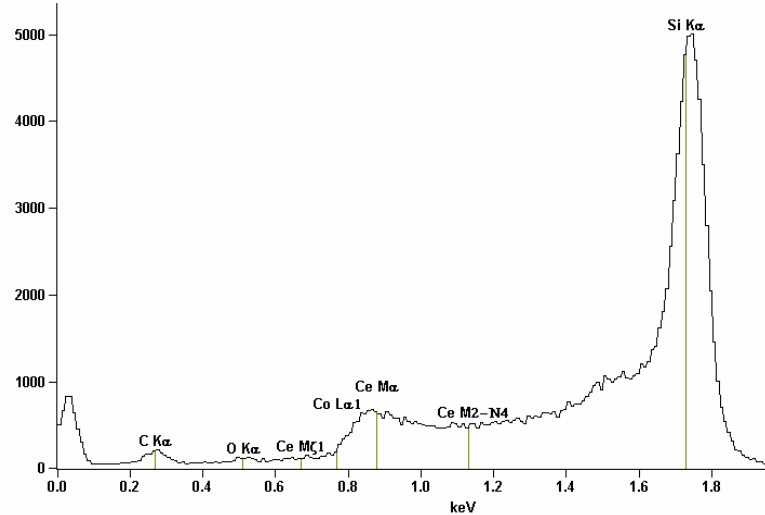


Figura 4.2.2- Região de baixa energia do espectro EDS de um depósito obtido a partir de solução contendo 800 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 300 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na Figura 4.2.3 é mostrado análise de outra amostra crescida a partir de uma solução com 800 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

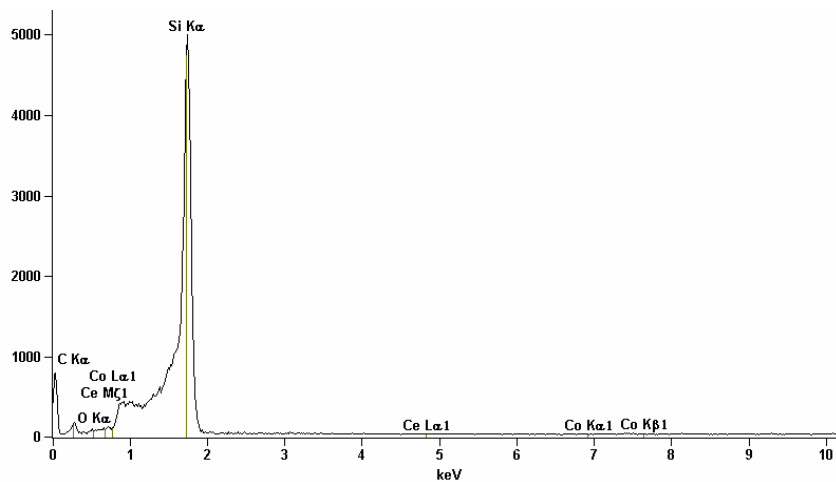


Figura 4.2.3- Espectro EDS de uma amostra depositada a partir de solução contendo 800 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 50 $\mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

As Tabelas 4.2.1 e 4.2.2 mostram a composição desses depósitos em percentual de peso atômico de O, Ce e Co. Além das contribuições de carbono adsorvido superficial e silício proveniente do substrato, nenhuma outra contaminação foi observada dentro do limite de sensibilidade do detetor EDS. Os percentuais em peso atômico apresentados nas tabelas foram obtidos normalizando-se em 100 % a soma dos percentuais atômicos apenas do três elementos O, Ce e Co. A quantidade O exibido contém a contribuição do óxido superficial SiO_2 eventualmente formado em regiões onde a superfície do substrato de silício estiver exposta dentro da área analisada.

Tabela 4.2.1 – Análise composicional em termos do percentual em peso atômico obtido a partir do espectro EDS mostrado na Figura 4.2.2.

Elemento químico	Peso atômico %
O	95,3
Co	0,2
Ce	4,49

Tabela 4.2.2 - Análise composicional em termos do percentual em peso atômico obtido a partir do espectro EDS mostradona Figura 4.2.3.

Elemento químico	Peso atômico %
O	92,32
Co	0,35
Ce	7,33

A morfologia dos filmes de CeO_2 exibe uma grande área uniformemente coberta pelo depósito sendo mostrado na Figura 4.2.4(a) através de uma imagem SEM. A razão atômica Co/Ce analisada por EDS e XPS do conjunto das amostras é mostrado na Figura 4.2.4 (b).

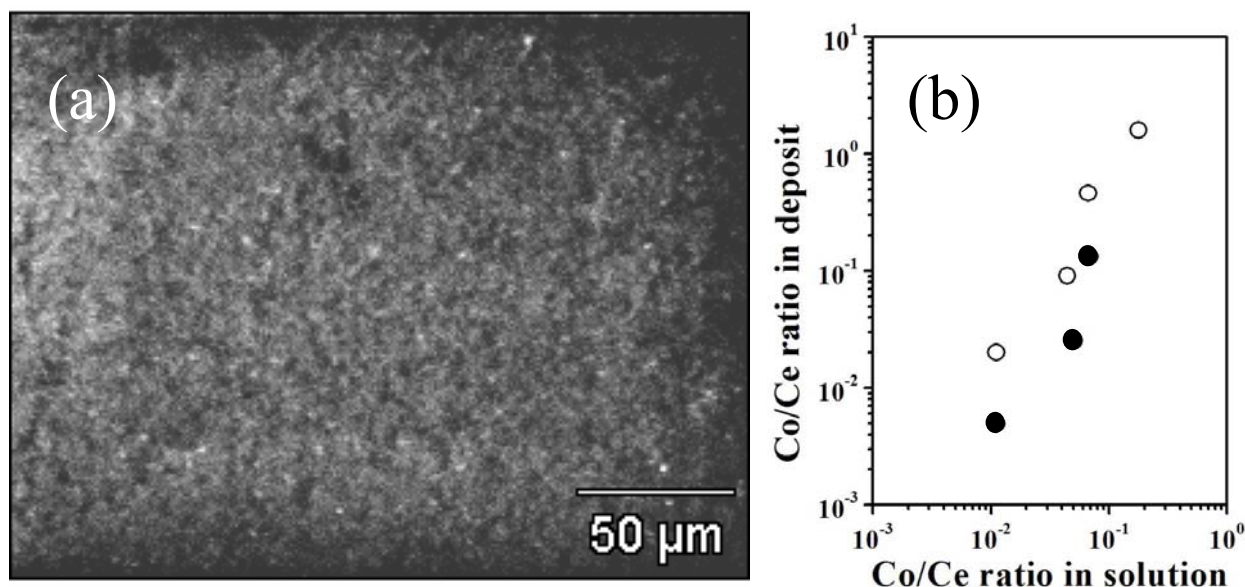


Figura 4.2.4 – (a) Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um filme de CeO_2 com 13,2 at.% de Co electrodepositado sobre substrato de Si (100). (b) Razão atômica Co/Ce na solução eletrolítica em função da razão atômica Co/Ce conforme analisada por EDS (círculos abertos) e XPS (círculos sólidos).

Pela análise de EDS e XPS verifica-se que a razão Co/Ce efetivamente depositado segue um comportamento proporcional à razão Co/Ce presente na solução em uma escala log-log, indicando assim empiricamente uma lei de potência na incorporação de cobalto relativa ao cério nos depósitos, i.e., $[(\text{Co}/\text{Ce})_{\text{depósito}}] \sim [(\text{Co}/\text{Ce})_{\text{solução}}]^n$ onde $n \sim 0,88$ pode ser estimado.

4.3 Análise estrutural

Nesta seção apresentamos os resultados e a discussão da análise estrutural obtida através das técnicas de XRD e TEM.

As amostras produzidas potenciostaticamente em -1000 mV com várias concentrações molares tanto de Co quanto Ce foram analisadas por difração de raios X usando a geometria convencional Bragg-Brentano com varredura θ - 2θ usando radiação Co K_{α} ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$).

Na Figura 4.3.1 (a) e (b) são mostrados os difratogramas obtidos usando radiação Co K_{α} ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) de dois depósitos crescidos a partir de soluções contendo: (a) concentração molar de 4 mmol/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,8 mmol/L de

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e (b) concentração molar de $800 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $400 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 4.3.1 (a) e (b) observa-se além da reflexão de Bragg do Si (400) e a componente dessa mesma reflexão associada à radiação Co K_β , um pico de reflexão de Bragg associada ao $\text{CeO}_2(200)$ no sistema cúbico estrutura de fluorita (ICDS database no. 28785). Portanto, a incorporação do cobalto na solução tende a induzir um caráter cristalino aos depósitos. No entanto, um cuidadoso alinhamento dessas amostras no difratômetro foi necessário. Via de regra, os diversos difratogramas dessas mesmas amostras tomados sob diferentes orientações relativas da amostra em relação ao feixe de raios-x incidente resultaram em difratogramas onde apenas as reflexões do substrato de Si são observadas. Salienta-se ainda a baixa intensidade difratante das amostras normalizadas em contagens por segundo (cps).

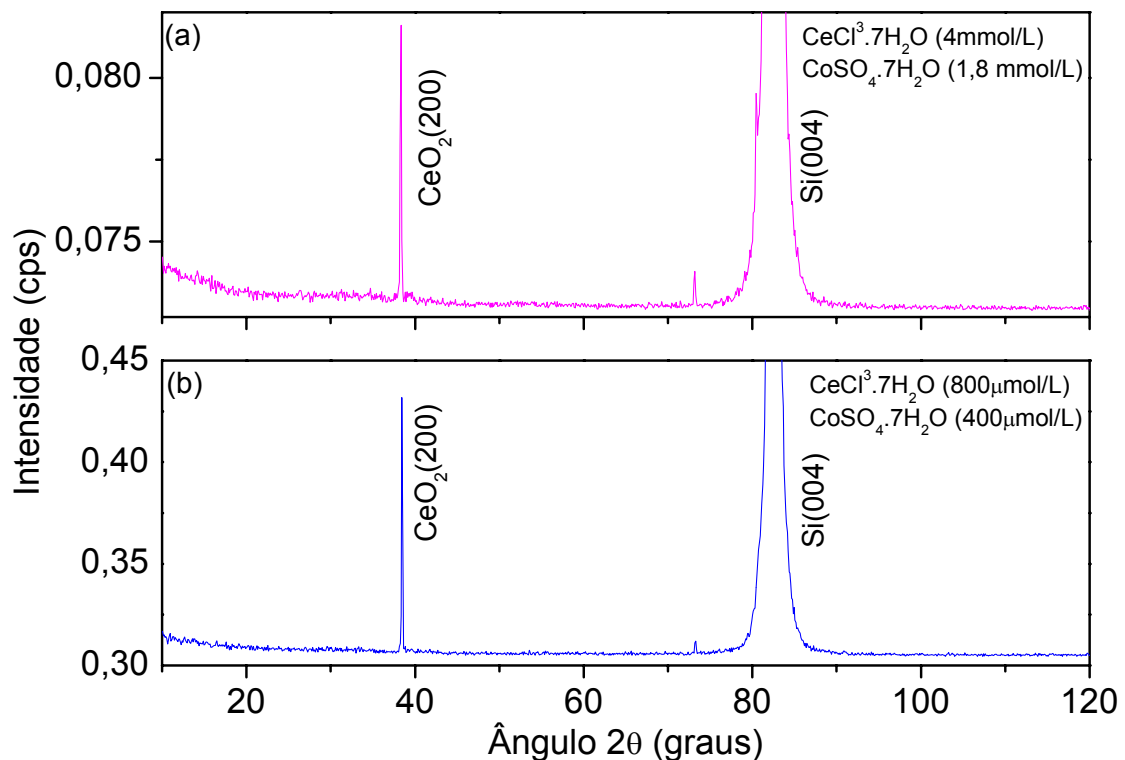


Figura 4.3.1 – (a) Difratograma de raios-x de um depósito crescido a partir de uma solução contendo: (a) 4 mmol/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $1,8 \text{ mmol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (b) $800 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $400 \mu\text{mol/L}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 4.3.2 mostra a difração de elétrons em área selecionada de um filme fino de ouro utilizado como padrão para calibrar as medidas de difração das amostras eletrodepositadas.

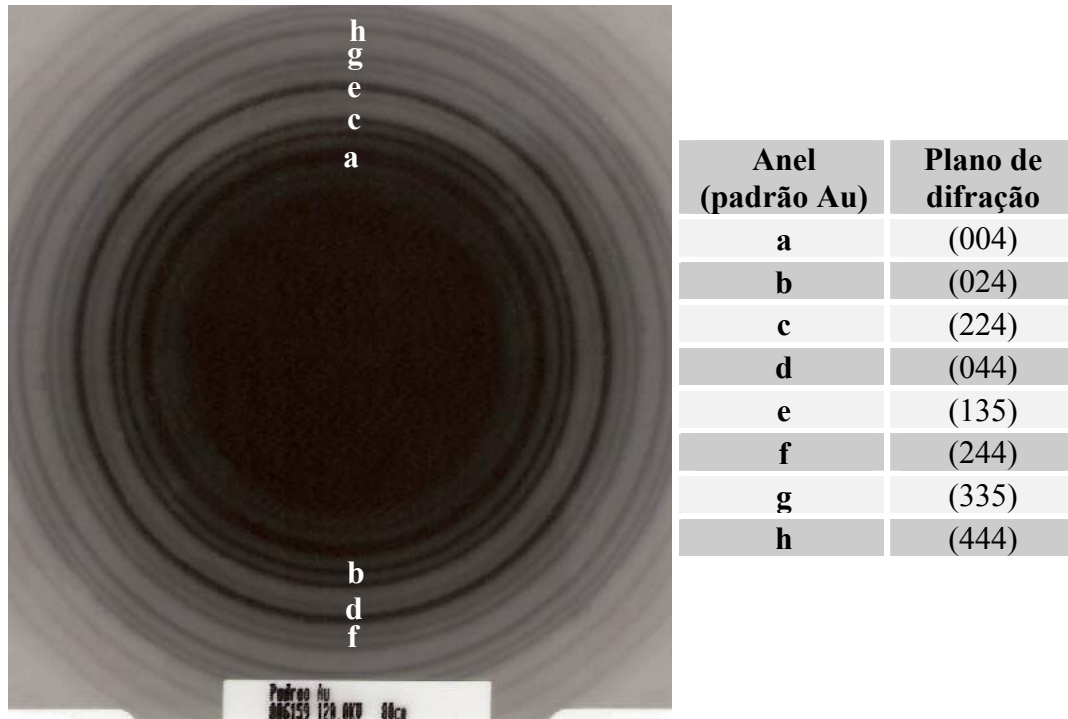


Figura 4.3.2 - Padrão de SAED, que revela os anéis de difração correspondentes as reflexões de Bragg mais intensas associadas aos espaçamentos interplanares do filme de Au.

Figura 4.3.3 mostra uma imagem de campo claro do TEM de um depósito de CeO_2 contendo 13,2 at. % de Co removido do substrato e auto-sustentado cuidadosamente sobre uma grade de análise de microscopia. A estrutura nanocristalina é revelada pelo padrão de difração de elétrons em área selecionada (Selected area electron diffraction - SAED), como mostra a Figura 4.3.4 indicando a presença de CeO_2 .

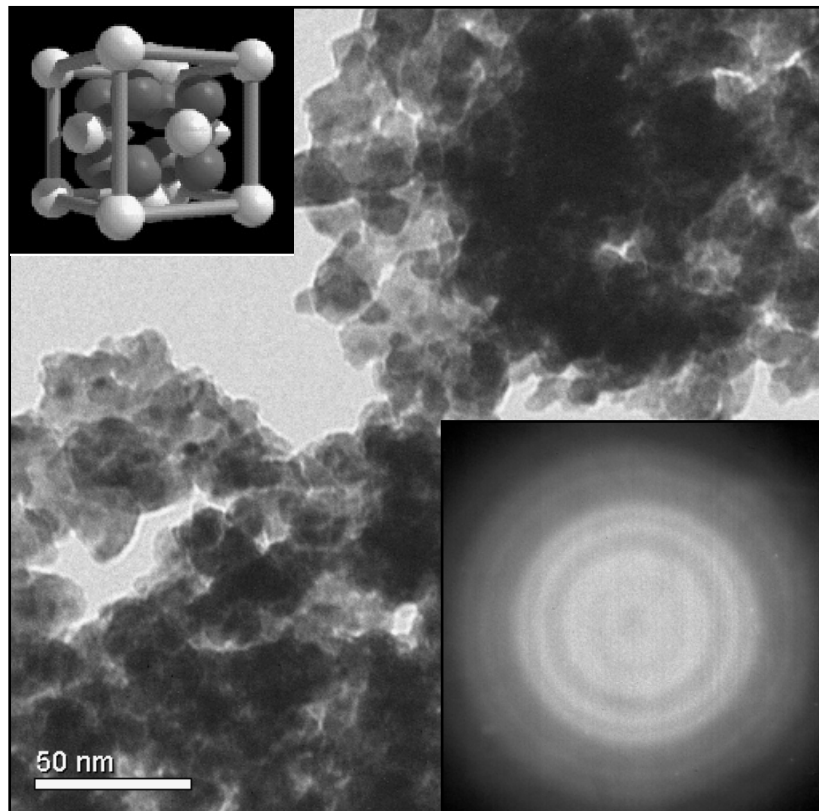
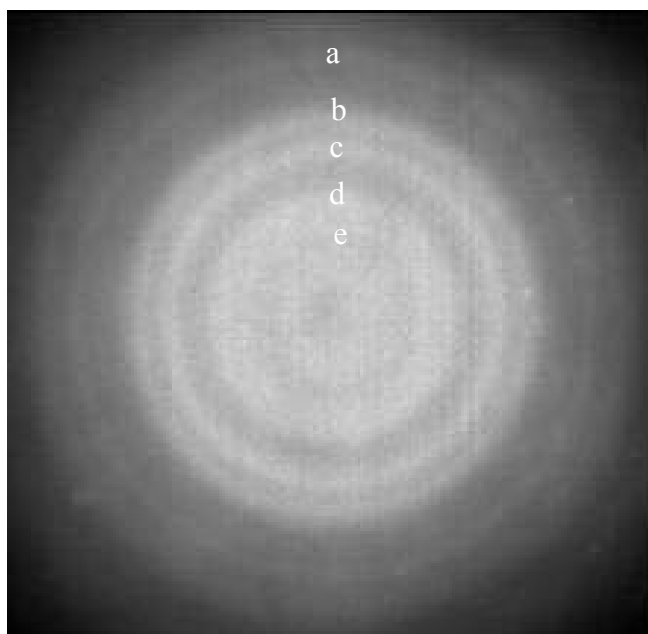


Figura 4.3.3 – Imagem TEM em campo claro de um depósito de CeO_2 com 13,2 at.% Co. O detalhe superior esquerdo mostra uma célula unitária de CeO_2 com esferas em cinza claro e cinza escuro representando átomos de Ce e O, respectivamente. O detalhe inferior direito mostra o correspondente padrão de SAED, que revela apenas anéis de difração mais intensos de CeO_2 nanocristalino.

O tamanho médio do CeO_2 nanocristalino é ~ 14 nm (de 24,3 a 5,7 nm). Anéis de difração largos e difusos indicam que os depósitos incluem uma fração significativa de fase amorfa.



Anel (CeO ₂)	Plano de difração
a	(222)
b	(113)
c	(022)
d	(002)
e	(111)

Figura 4.3.4 - padrão de SAED, que revela apenas anéis de difração mais intensos de CeO₂ nanocristalino.

No entanto, os espaçamentos interplanares determinados através da largura dos diâmetros de cada anel são claramente associados com as reflexões de Bragg mais fortes do CeO₂. A partir da determinação do espaçamento interplanar podemos identificar a seqüência de (raios de anéis de difração) os planos (111), (002), (022), (113), e (222), com estrutura tipo fluorita cúbica (ICDS database no. 28785), sem evidências de contribuições dos compostos Ce₂O₃, Ce(OH)₄ ou CoO e mesmo do cobalto metálico. Resultados SAED similares foram obtidos para diferentes amostras.

4.4 Efeito da incorporação do Co

Nesta seção apresentamos os resultados e a discussão do efeito da incorporação do Co na matriz de CeO₂ obtidas através das técnicas de XPS e espectroscopia Raman.

Na Seção 4.2 apresentamos os resultados obtidos por XPS. Verificamos que além da introdução de vacâncias de O, é possível inferir de nossos resultados que o sítio mais favorável para ocupação de átomo dopante de Co³⁺ na matrix de CeO₂ é o sítio de Ce³⁺, o qual tende a ser criado junto a duas vacâncias de oxigênio⁶³. Ou seja, a incorporação de cobalto tende a alterar significativamente

a transição de redução $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ reversível associado aos mecanismos de formação de vacâncias de oxigênio e migração de íons de oxigênio.

Experimentos de espectroscopia Raman foram realizados com a finalidade de verificar o efeito da incorporação de Co nos filmes. Estes experimentos foram feitos em temperatura ambiente na configuração de retroespalhamento usando um sistema micro-Raman. Como fonte de excitação foi usado um laser de Ar^+ com linha de 514,5 nm (2,41 eV), focalizado em um ponto de 10 μm , sendo a resolução espectral de 4 cm^{-1} . A densidade de potência foi mantida abaixo de 10^5 W/cm^2 para evitar efeitos de aquecimento da amostra e substrato. O espectro Raman do CeO_2 exibe seis ramos de fônons ópticos, com somente três frequências na zona central⁶⁴. A Figura 4.4.1 mostra espectros Raman de filmes de CeO_2 e CeO_2 dopados com diferentes concentrações de Co.

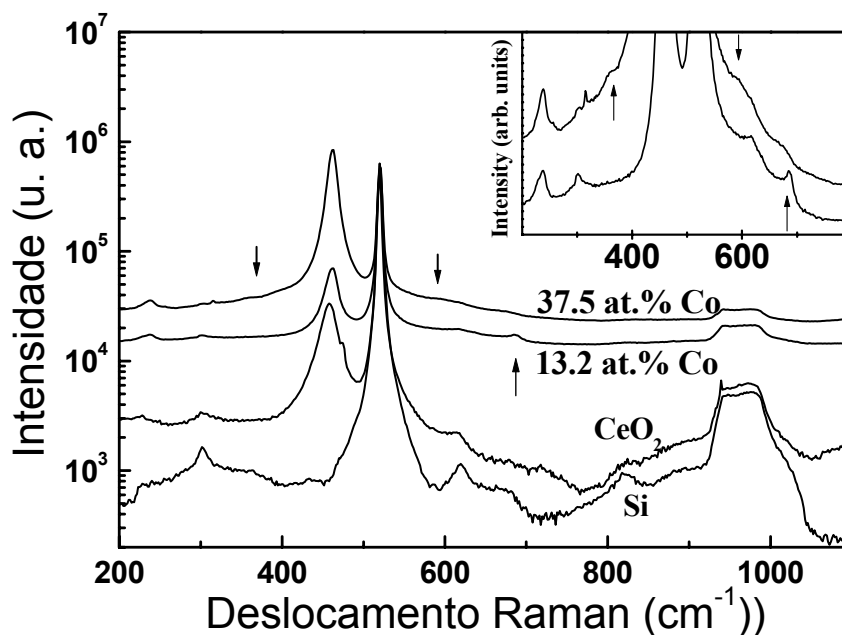


Figura 4.4.1 – Espectro Raman de amostras de CeO_2 dopados com duas diferentes concentrações de Co. O detalhe mostra o espectro Raman com uma escala de intensidade mais conveniente para observar os modos longitudinais (LO) Si e do CeO_2 posicionados em 520 e 462 cm^{-1} , respectivamente. Nas amostras dopadas com Co as setas indicam características que não encontram equivalência no espectro Raman de CeO_2 puro ou no substrato de Si.

O espectro do substrato de Si foi inserido na figura apenas como padrão de comparação. Para melhorar a visualização os espectros foram deslocados

verticalmente. No espectro Raman do substrato de Si, observa-se inúmeros picos em torno do modo óptico longitudinal principal (Longitudinal Optical - LO) observado em 520 cm^{-1} . Todos esses picos são devidos ao espalhamento Raman de segunda ordem⁶⁵. O CeO_2 tem somente um modo Raman ativo permitido com simetria F_{2g} localizado ao redor de 462 cm^{-1} , que juntamente com o modo do fônon LO do Si em 520 cm^{-1} do substrato é a característica mais pronunciada no espectro da amostra de CeO_2 . Este modo representa um modo simétrico conhecido como “modo de respiração ou expansão-e-contração” dos átomos de O ao redor de cada Ce. Devido a esta simetria esse modo é quase independente da massa do cátion. Em estudos anteriores⁶⁶ um deslocamento de somente 1 cm^{-1} foi observado após substituição do cátion por um átomo com massa 65% maior para Ce. Assim, os espectros Raman indicam que o Co não tende a entrar na rede do CeO_2 substitucionalmente ao Ce, pois o pico principal de 462 cm^{-1} praticamente não sofre deslocamento para as amostras apresentadas aqui, independentemente da concentração de Co. A largura a meia altura do pico em 462 cm^{-1} para os espectros mostrados e sua pequena assimetria, por volta de 1 a 2 cm^{-1} para amostras dopadas com Co, podem ser atribuídas à perda de simetria translacional do cristal causada pelo Co ou pelos defeitos na rede do CeO_2 . Observa-se também uma assimetria na linha Raman da amostra de CeO_2 puro. As setas no espectro indicam características que não encontram equivalência no espectro Raman de CeO_2 puro ou Si. O detalhe mostra o espectro Raman para amostras dopadas com Co com uma escala de intensidade mais adequada para observar esses modos. Ambos os modos LO-Si e LO- CeO_2 , para 520 cm^{-1} e 462 cm^{-1} respectivamente, extrapolam a janela visualizada. Os picos ao redor de 302 e 610 cm^{-1} são devidos ao substrato de Si e eles são atribuídos a processos de segunda ordem⁶⁵ $2TA(X)$ e a uma combinação de fônons ópticos e acústicos na direção Σ , respectivamente. Ao lado desses dois picos é possível ainda observar outras duas componentes características ao redor de 237 e 684 cm^{-1} . Essas duas componentes são atribuídas a processos de segunda ordem $2TA(L)$ e $2LO_R(X)$ do CeO_2 ⁶⁴. Para amostras com alta concentração de Co observa-se um modo ao redor de 380 cm^{-1} e outro ao redor de 580 cm^{-1} . O primeiro modo espectral pode

ser atribuído a um processo de segunda ordem de $2TA(X)$. O aparecimento de muitos processos de espalhamento Raman de segunda ordem nesse espectro é uma consequência direta da inclusão de Co ou outros defeitos dentro da rede e, conseqüentemente, uma perda de simetria translacional. Isto conduz para a invalidação da regra de seleção do vetor de onda $k = 0$ para espalhamento Raman e fônons de todas as partes da zona de Brillouin. O segundo modo, ao redor de 580 cm^{-1} , pode ser atribuído aos defeitos, introduzidos dentro da rede sempre que Ce^{4+} é substituído por Ce^{3+} ^{65,66,67}.

4.5 Resposta magnética

Todas as medidas magnéticas foram realizadas usando um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da Quantum Design modelo MPMS-5S com o campo magnético aplicado paralelamente à superfície das amostras. Igualmente, depósitos feitos a partir de soluções contendo apenas CeCl_3 foram também analisados com campo magnético aplicado paralelamente à superfície da amostra. Foram realizadas medidas do momento magnético usando os protocolos *zero-field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC). O procedimento ZFC consiste em resfriar a amostra na ausência de campo magnético. Em seguida, aplica-se um campo magnético e mede-se o momento magnético aumentando a temperatura com uma taxa constante, que neste caso foi mantida igual a 2 K/min. No procedimento FC, a amostra é resfriada na presença de um campo magnético enquanto são realizadas as medidas do momento magnético.

Na Figura 4.7.1(a) e (b) são mostrados, respectivamente, o ciclo de histerese e a dependência da temperatura do momento magnético nas curvas FC e ZFC para amostra contendo 13,2 at.% Co, sendo o campo aplicado de 1 kOe. A observação de ciclos de histerese em 10 e 300 K com significativa remanência e moderados valores de campos coercivos (conforme detalhe exibido na mesma figura) é uma clara indicação do estado ferromagnético com campos de saturação da ordem de 2,5 kOe. A ausência de um máximo na ZFC é uma indicação da ausência de uma temperatura de bloqueio que poderia estar associada à formação de nanopartículas de Co no estado superparamagnético. A bifurcação das curvas

FC e ZFC em função da temperatura indica a manifestação de uma irreversibilidade magnética para campos magnéticos inferiores a 1 kOe. Há ao menos duas explicações plausíveis para esta irreversibilidade magnética. A primeira delas é que o valor de campo magnético aplicado é pequeno se comparado com o campo de saturação. Adicionalmente, há uma desmagnetização incompleta (apagamento da memória magnética) da amostra em 350 K. Isso se deve a existência de uma temperatura crítica superior à máxima temperatura de operação do SQUID.

Na Figura 4.7.1 (a) e (b) são mostrados, respectivamente, o ciclo de histerese e a dependência da temperatura do momento magnético nas curvas FC para um campo magnético de 5 kOe para uma amostra contendo 2,7 at. % de Co. Apesar de uma baixa relação sinal/ruído, um comportamento ferromagnético é também observado mesmo a temperatura ambiente. Salienta-se a alta estabilidade térmica da curva de magnetização FC para essa com baixa concentração de Co.

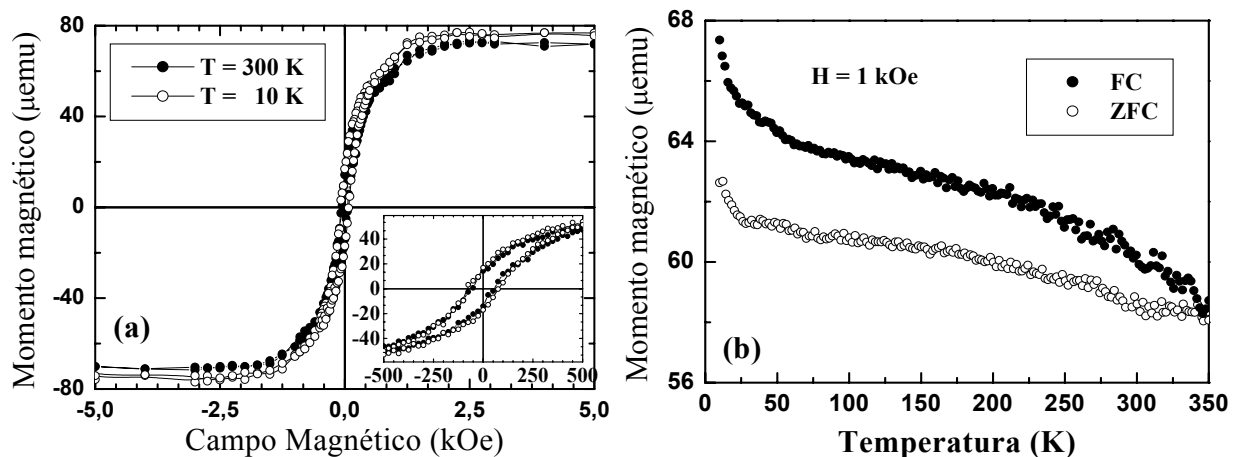


Figura 4.7.1- (a) Ciclo de histerese de um depósito de CeO₂ contendo 13,2 at.% de Co. O detalhe mostra a parte interna do ciclo de histerese. (b) Curvas FC e ZFC indicando um estado ferromagnético com temperatura crítica superior a 350 K.

Na Figura 4.7.2 (a) observamos que o momento magnético diminui com o aumento da temperatura, o que é esperado devido ao efeito de agitação térmica. Podemos afirmar que depósitos com diferentes conteúdos de cobalto confirmam um comportamento ferromagnético característico com remanência, campos coercivos e campos de saturação a temperatura ambiente.

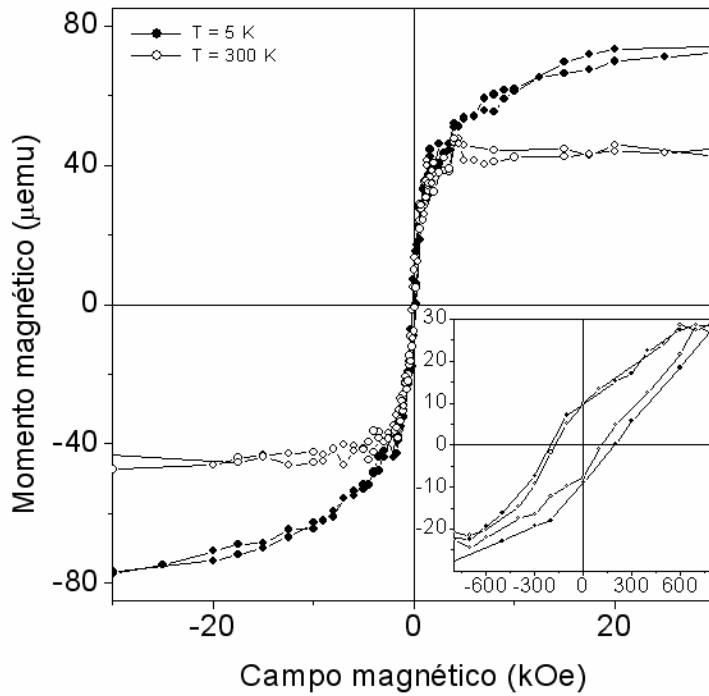


Figura 4.7.2 – Ciclo de histerese de um depósito de CeO_2 contendo 2,7 at.% de Co. O detalhe mostra a parte interna do ciclo de histerese.

Medidas magnéticas foram também realizadas em depósitos de CeO_2 sem adição de Co. Na Figura 4.7.3 é mostrado o ciclo de histerese de um filme de CeO_2 . Claramente, observa-se que mesmo sem cobalto esse filme exibe um comportamento ferromagnético quando submetido a um forte campo magnético aplicados paralelamente à superfície das amostras. A Figura 4.7.3 mostra que a magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura, o que é esperado devido à agitação térmica dos momentos magnéticos no interior da amostra. Essa amostra exibe valores de remanência e campo de saturação comparáveis aos valores observados na amostra contendo baixo teor de Co (2,7 at.% Co). Portanto, é possível afirmar que ambas as amostras exibem características ferromagnéticas à temperatura ambiente.

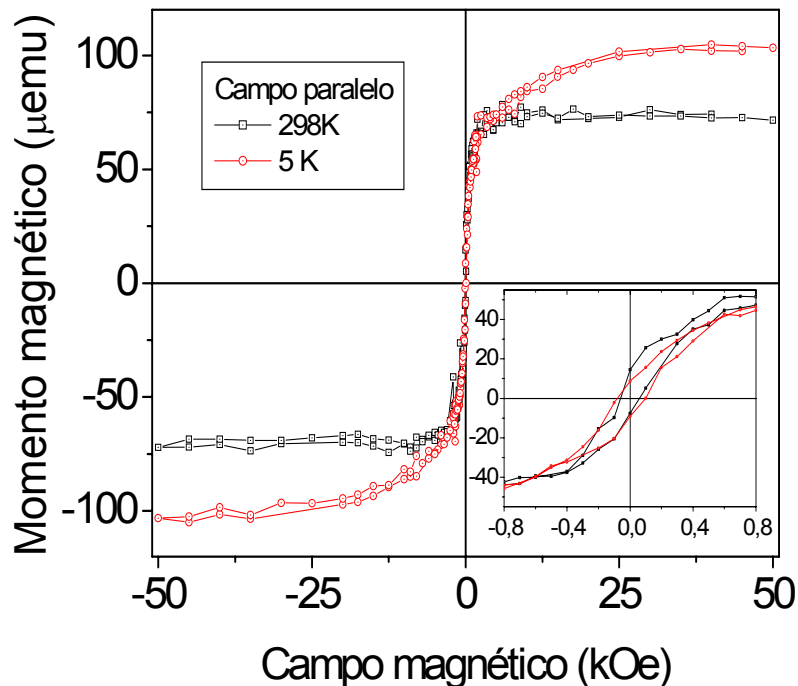


Figura 4.7.3 - (a) Ciclos de histerese medidos para o filme de CeO_2 (sem dopagem de cobalto) à temperatura de 298 K e 5 K. O detalhe mostra a parte interna do ciclo de histerese.

Curvas do momento magnético usando os protocolos ZFC e FC foram também obtidas para essa amostra, conforme é exibido na Figura 4.7.4. A irreversibilidade magnética (bifurcação das curvas entre FC e ZFC) observada nas Figuras 4.7.4 (a) e (b) é significativamente reduzida aumentando-se o campo magnético de resfriamento aplicado mesmo mediante uma incompleta desmagnetização da amostra em 350 K. A irreversibilidade das curvas ZFC e FC é muito pequena com o campo de 5 kOe pois a magnetização da amostra está praticamente saturada. Observa-se ainda que a aplicação de um forte campo magnético induz o aparecimento de um forte decréscimo da magnetização no intervalo entre 5 e 50 K. Uma possível explicação para este comportamento é um ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas sob presença do campo de 5 kOe. A presença de Ce_2O_3 nas amostras pode estar associada a este comportamento, pois a literatura indica que a fase Ce_2O_3 é antiferromagnética com temperatura Néel $T_N \sim 9 \text{ K}^{16}$. Uma possível explicação para a presença do Ce_2O_3 nas amostras de CeO_2 é a sua formação na fronteira dos grãos nanocristalinos, onde é mais plausível a formação de $\text{CeO}_{2-\delta}$ não-estequiométrico devido à maior concentração de defeitos e, conseqüentemente, de vacâncias de

oxigênio. Lembramos que a presença de vacâncias de oxigênio no CeO_2 induz a formação de Ce_2O_3 ⁸. Conforme mostrado na análise XPS na seção 4.2 e 4.4, nossas amostras de CeO_2 possuem uma sub-estequiometria correlacionada à existência de sítios Ce^{3+} . Lembramos ainda que a incorporação de Co nos depósitos tende a alterar a proporção de sítios $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ na amostra, segundo a análise XPS.

Podemos então afirmar que amostras de CeO_2 com evidência de presença de vacância de oxigênio (segundo as análises XPS e Raman mostradas nas seções 4.2 e 4.4) possuem um comportamento ferromagnético mesmo a temperatura ambiente. Não havendo evidência de contaminação de Co significativa (inferior a 0,2 at % Co que é o limite de sensibilidade das medidas EDS), comportamento ferromagnético pode ser atribuído à presença de vacâncias de O e defeitos (discordâncias, vacâncias de Ce dentre outras). Tendo em vista o caráter nanocristalino amorfizado destes depósitos a existência destes defeitos é bastante plausível.

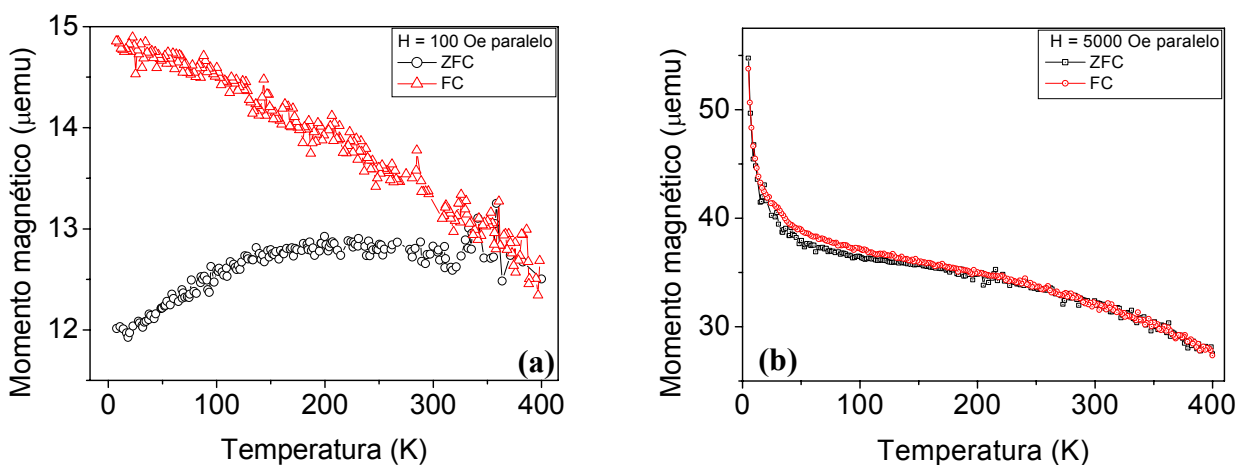


Figura 4.7.4 – Curvas ZFC e FC medidas para a amostra de CeO_2 com campo magnético de (a) 100 Oe e (b) 5000 Oe aplicado paralelo à superfície da amostra.

Atualmente é conhecido o ferromagnetismo de muitos óxidos metálicos (TiO_2 , HfO_2 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3) não dopados com metais ferromagnéticos⁶⁸, incluindo nanopartículas de CeO_2 ⁶⁹. Nossos filmes de CeO_2 (sem adição de cobalto) apresentam-se paramagnéticos a temperatura ambiente quando submetidos a baixos campos magnéticos. Observou-se o comportamento

ferromagnético somente quando as amostras foram submetidas a campos magnéticos superiores a 10 kOe.

O ferromagnetismo dos óxidos não dopados vem sendo associado com existência de vacâncias seja de oxigênio, seja de vacâncias. A descrição do ferromagnetismo feita por Das Pemmaraju e Sanvito⁷⁰ baseia-se na existência de vacâncias de Ce, enquanto Kaminski e Das Sarma⁷¹ baseiam sua interpretação de uma rede percolada de polarons magnéticos, que poderiam ser correlacionados à presença de vacâncias de oxigênio e defeitos.

Os depósitos contendo Co também possuem estrutura nanocristalina amorfizada com evidência experimental (análises XPS e Raman, conforme seção 4.4) de possuírem uma sub-estequiometria ($\text{CeO}_{2-\delta}$) devida a presença de sítios de Ce^{3+} que aumentam com o conteúdo de cobalto incorporado. Estes depósitos possuem um comportamento ferromagnético com uma maior remanência a temperatura ambiente e uma mais lenta diminuição da magnetização FC em função do aumento da temperatura, i.e, apresentam um comportamento térmico da magnetização que sugere uma temperatura crítica muito superior a 350 K.

Nas Tabelas 4.7.1 e 4.7.2 e 4.7.3 a seguir mostramos a seqüência de análise que conduz a uma estimativa do número de átomos de Co nos depósitos e, conseqüentemente, a uma estimativa do momento magnético por átomo de Co nesses depósitos. Diversas aproximações são usadas nesses cálculos: determinação da área dos depósitos, admissão de um recobrimento uniforme das superfícies, desconsideração da carga elétrica associada à evolução de hidrogênio e a admissão de redução apenas de íons Co^{2+} e Ce^{4+} . Com todo o cuidado necessário à análise dessas estimativas, observa-se que amostras contendo percentuais atômicos maiores que 13,2 at.% Co exibem um momento magnético menor que $1 \mu_B$ por átomo de Co. Este valor é inferior ao valor de $1,7 \mu_B$ por átomo de Co em amostras de Co metálico com fase hexagonal estendida (bulk). Isto pode estar indicando que há formação de óxido de Co em depósitos com grande concentração de Co, o que é corroborado pelas análises XPS. Amostras com menor conteúdo de Co, particularmente aquela que contém aproximadamente 5 at.% Co, exhibe momento magnético por átomo de Co

bastante elevado, cerca de $(4,9 \pm 0,9) \mu_B$ em 10 K. Este valor é elevado, mas ainda inferior ao relatado por Tiwari *et al*⁹ para amostras de CeO_2 com concentrações semelhantes de Co.

Tabela 4.7.1 – Dados sobre as áreas das amostras depositadas e medidas no magnetômetro SQUID. A carga total depositada na área total de amostra medida e a razão atômica Co/Ce nas soluções eletrolíticas são apresentadas.

Concentração de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\mu mol/L$)	Área Squid (mm^2)	AreaTotal(mm^2)	Carga Total (mC)	Co/Ce em solução
50	9.98	47.00	63.66	0.047
800	9.30	22.00	29.58	0.747
200	4.58	22.00	23.37	0.187

O número de átomos de Co, $N(Co)$, na amostra foi determinado através da relação abaixo:

$$Q = N(Ce) \times 4e + N(Co) \times 2e = N(Co) [4e/r + 2e]$$

onde $N(Co) = (Q/2e) / [2/r + 1]$ e $N(Co) / N(Ce) = r$, conforme determinado pelas análise de EDS & XPS. Nessas expressões, Q é a carga elétrica total reduzida; $N(Ce)$ é o número de átomos de cério na amostra reduzidos a partir de íons com valência 4+; $N(Co)$ é o número de átomos de cobalto reduzidos na amostra a partir de íons com valência 2+ e, r é a razão atômica Co/Ce determinada por EDS & XPS. Desconsideramos, portanto, a contribuição magnética proveniente do depósito crescido sem a presença de Co na solução eletrolítica.

Tabela 4.7.2 – Dados sobre a razão entre as áreas de amostra depositada e medida no magnetômetro SQUID, a carga total efetiva nas medidas magnéticas, a fração atômica Co/Ce determinada pelas análises XPS/EDS e número de átomos de Co, N(Co), estimados nas amostras em que foram realizadas medidas de magnetização.

Concentração de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{mol/L}$)	Razão Área Squid/Área Total (mm^2)	Carga Efetiva Área Squid Q (mC)	Fração Co/Ce EDS & XPS $r(\text{Co/Ce})$	No. átomos de Co na amostra SQUID N(Co)
50	0.212	13.496	0.05	1.03×10^{15}
800	0.423	12.512	10	3.26×10^{16}
200	0.208	4.861	0.7	3.94×10^{15}

Na tabela 4.7.3 mostramos a magnetização específica em relação à massa de Co presente nas amostras para as temperaturas de 10 e 298 K. O momento atômico em unidades de magnéton de Bohr (μ_B) foi determinado a partir da razão entre o número de átomos de Co na amostra e o momento magnético da amostra nas temperaturas de 10 e 298 K.

Tabela 4.7.3 – Dados sobre a massa estimada de Co, o momento magnético por átomo de Co estimado, a magnetização específica estimada e o valor estimado do momento magnético por átomo de cobalto. Todas as estimativas foram realizadas em 10 K e 298 K.

Concentração de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{mol/L}$)	Massa (Co) (ng)	Momento Magn. (10K) (μemu)	Momento Magn. (298 K) (μemu)	Magn. Específica (10 K) (emu/g)	Magn. Específica (298 K) (emu/g)	Momento Atom. (10 K) (μ_B)	Momento Atom. (298 K) (μ_B)
50	100.83	47.30	43.05	469.11	426.96	4.95	4.51
800	3191.21	31.83	33.34	9.97	10.45	0.06	0.06
200	385.69	70.65	86.31	183.18	223.78	1.12	1.37

Concluimos que amostras com menor conteúdo de cobalto apresentam um maior momento magnético por átomo de cobalto. Enquanto amostras com maior conteúdo de cobalto possuem momento magnético por átomo de Co inferior ao cobalto metálico. Admitindo-se verdadeiras essas estimativas de momento

magnético absoluto, elas indicam que o ferromagnetismo desses depósitos depende fortemente do conteúdo de cobalto incorporado. Contudo, um estudo mais detalhado, por exemplo, sobre uma série de amostras com baixa concentração de cobalto (<13,5 at. % Co) monitorada através de medidas de fluorescência de raios-X e restrição de número de vacâncias de oxigênio mediante recozimentos em vácuo e a atmosfera controlada de oxigênio, faz necessário para uma mais apropriada continuidade desse estudo.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho é demonstrado que é possível crescer por eletrodeposição filmes de CeO_2 puro, bem como, filmes de CeO_2 dopado com Co com várias concentrações de Co. Estes filmes foram depositados sobre substrato de Si (001) a partir de aquosas contendo cloreto de cério e sulfato de cobalto. Os depósitos apresentam grandes áreas de recobrimento uniforme e são bastante aderentes ao substrato de silício.

As análises por XRD e TEM mostram que os filmes de CeO_2 depositados, independentes da concentração de Co, são nanocristalinos com caráter amorfizado segundo as análises SAED realizadas.

A presença de centros de defeitos e vacâncias de oxigênio é corroborada pelas análises de XPS e Raman, mostrados nas Seções 4.2 e 4.4, respectivamente. As análises de Raman e XPS indicam que os átomos de Co são incorporados na matriz de CeO_2 na forma de íons Co^{3+} , com o aumento de sua incorporação nos depósitos estando diretamente correlacionado ao aumento dos sítios de Ce^{3+} que são associados à formação de vacâncias de oxigênio.

Quanto ao comportamento magnético, tanto os filmes de CeO_2 puros, quanto os intencionalmente dopados com cobalto com concentrações de 1,3 e 37,5 at. % Co, apresentam-se ferromagnéticos a temperatura ambiente. Este comportamento magnético para temperaturas mesmo acima da temperatura ambiente é notável e inusitado para o CeO_2 e CeO_2 com níveis de dopagem de cobalto abaixo do limiar da percolação física. Medidas químico-estruturais não sugerem a formação incipiente de fases secundárias e nem a segregação do cobalto. As medidas magnéticas não sugerem tão pouco a formação de nanoaglomerados de cobalto, que tenderiam a estabelecer um comportamento superparamagnético. Portanto, o robusto estado ferromagnético esta de algum modo associado com mecanismos de troca intrinsecamente relacionados à

mistura de estados de buraco de caroço e buraco de valência com valência mista de estados singleto (Ce^{4+} , $4f^0$) e estado eletrônico fundamental (Ce^{3+} , $4f^1 - O 2p$), como revelado pela análise de XPS.

A ocorrência de ferromagnetismo em CeO_2 dopado com Co com estado de valência mista ($Ce^{4+} - Ce^{3+}$) está provavelmente associada a dois mecanismos concomitantes de defeitos intrínsecos, capazes de estabelecer a interação de troca: o primeiro vinculado ao Co^{4+} substitucional ao Ce^{3+} , e o segundo à estabilidade energética que é criada redor das vacâncias de oxigênio, possibilitando a formação de estados localizados de alto spin com um robusto estado fundamental ferromagnético para o sistema inteiro^{70,71}.

A conexão entre propriedades magnéticas e estrutura eletrônica, bem como a compatibilidade do material com o silício, torna os filmes de CeO_2 dopados com Co sobre Si muito atrativos para aplicações multifuncionais em spintrônica.

TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Estudo do efeito do tratamento térmico sobre os depósitos;
- ❖ Estudo magnético da matriz CeO₂ nanocristalina
- ❖ Dopagem da matriz de CeO₂ com outros metais, tais como Ni e Fe;
- ❖ Caracterização das superfícies dos depósitos por AFM & MFM;
- ❖ Fabricação de microjunções laterais usando métodos de litografia;
- ❖ Estudo do processo de nucleação dos depósitos.

APÊNDICE
TRABALHOS REALIZADOS

A.1. Resumos publicados em encontros e congressos internacionais

- 1- V. Fernandes, D. H. Mosca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, **Room Temperature Magnetism of Co-Doped CeO₂ films**, Workshop on Semiconductors Spintronics Proceedings, 2005, Brasília, DF, Brasil.

- 2- Vilmar Fernandes, João J. Klein, Wido H. Schreiner, Ney Mattoso, Dante H. Mosca, Edílson Silveira e Adilson J.A. Oliveira, **Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Co-Doped CeO₂ Films**, 5th Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

A.2. Artigo Publicado

V. Fernandes, J. J. Klein, N. Mattoso, D. H. Mosca, E. Silveira, E. Ribeiro, W. H. Schreiner, J. Varalda, and A. J. A. de Oliveira, **Room Temperature Ferromagnetism in Co-Doped CeO₂ films on Si(001)**, Physical Review B, 75, 121304(R) (2007).

Referências Bibliográficas

-
- ¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazela, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1989)
- ² J.-G. Zhu, C. Park, *Materials Today* 9, 36 (2006) e demais artigos de revisão citados nesse mesmo exemplar da *Material Today*, volume 9, número 11, Novembro (2006)
- ³ 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, *Science* 294, 1488 (2001)
- ⁴ T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000)
- ⁵ J. M. Coey, C. M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nature Materials* 4, 174 (2005)
- ⁶ N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601 (2002) e referências citadas.
- ⁷ N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, and V. Brize, *Phys. Rev. B* 73, 132404 (2006) e A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* 74, 161306R (2006)
- ⁸ P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, and S. Kennou, *Phys. Rev. B* 68, 035104 (2003).
- ⁹ A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandram, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, and A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* 88, 142511 (2006)
- ¹⁰ M. C. Bennett, J. van Lierop, E. M. Berkeley, J. F. Mansfield, C. Henderson, M. C. Aronson, D. P. Young, A. Bianchi, Z. Fisk, F. Balakirev and A. Lacerda, *Phys. Rev. B* 69, 132407 (2004)
- ¹¹ S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* 61, 345 (2006)
- ¹² J. M. D. Coey, *Sol. State. Sci.* 7, 660 (2005)] e [C. Das Pammaraju, S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* 94, 217205 (2005)
- ¹³ A. Kaminski, S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* 88, 247202 (2002)
- ¹⁴ Cerium: A guide to its role in chemical technology, Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (1995)
- ¹⁵ Las variadas facetas del Magnetismo incipiente en compuestos de Cerio, J. G. Sereni, *Revista Española de Física*, 13 (1999) 25.
- ¹⁶ N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **64**, 115108 (2001)
- ¹⁷ Tereza S. Martins e Paulo Celso Isolani, *Quim. Nova* 28, 111 (2005)

-
- ¹⁸ A. Q. Wang, T. D. Golden, *J. Electrochem. Soc.* 150, C616 (2003); *ibidem* 150, C621 (2003)
- ¹⁹ T. Hibino *et al*, *Science* 288, 2031 (2000)
- ²⁰ S. Park, *et al*, *Nature (London)* 404, 265 (2000)
- ²¹ M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, *ibidem* 414, 332 (2001)
- ²² B. C. H. Steele and A. Heinzl, *ibidem* 414, 345 (2001)
- ²³ P. L. Chen, and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1793 (1996)
- ²⁴ T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, *J. Euro. Ceram. Soc.* 22, 27 (2002)
- ²⁵ N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Inglaterra. Editora Butterworth-Heinemann Ltd. (1.995).
- ²⁶ M. L. Munford. *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino*, Brasil, 1998. Dissertação (Mestrado em Física) – Dept. Física, Universidade Federal de Santa Catarina.
- ²⁷ E. A. Ticianelli e E. R. González, *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, 2ª Edição, São Paulo, Edusp (2005).
- ²⁸ A. X. Araújo. *Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCo*, Brasil, 2005. Dissertação (Obtenção do título de Mestre em Física) – Dept. Física, Universidade Federal de Santa Catarina.
- ²⁹ A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. United State. Editora John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- ³⁰ K. Robbie. *Glancing Angle Deposition*, Canada, 1998. Thesis (Requirements for the degree of Doctor of Philosophy)- Department of Electrical and Computer Engineering, University of Alberta.
- ³¹ B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- ³² T. M Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5203
- ³³ A. G. Moñhoz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2836
- ³⁴ A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* 576, 19 (2005)
- ³⁵ M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surf. Sci.* 537, 95 (2003)
- ³⁶ R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, *Langmuir* 15, 790 (1999)
- ³⁷ P. Allongue, E. Souteyrand, L. Allemand, *J. Electroanal. Chem.* 362, 89 (1993)
- ³⁸ T. D. Golden and A. Q. Wang. 150, C621 (2003)

-
- ³⁹ A. J. Aldykiewicz, Jr., A. J. Davenport, and H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* **143**, N_o.1 (1996).
- ⁴⁰ M. Balasubramanian, C. A. Melendres, and A. N. Mansour, *Thin Solid Film* **347**, 178 (1999).
- ⁴¹ F. B. Li, R. C. Newman, and G. E. Thompson, *Electrochimica Acta* **42**, 2455 (1997).
- ⁴² F. B. Li and G. E. Thompson, *J. Electroanal. Chem.* **146**, 1809 (1999).
- ⁴³ I. Zitomirsky and A. Petric, *Mat. Lett.*, **40**, 263 (1999)
- ⁴⁴ N. Fujita, Y. Mori, R. Yagi, M. Izaki, and M. Inoue, *IEEE Trans. Magnetics*, **38**, 2619 (2002)
- ⁴⁵ T. Yoshino and H. Masuda, *Solid State Ionics*, **165**, 123 (2003).
- ⁴⁶ T. T. Golden, A. Q. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **150**, C621 (2003).
- ⁴⁷ T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 5203
- ⁴⁸ A. G. Moñhoz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2836
- ⁴⁹ D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern techniques of surface science* (2nd Edition), Cambridge University Press (1994) p. 105
- ⁵⁰ Adele Qi Wang, Prakaipetch Puchaipetch, Robert M. Wallace, and Teresa Diane Golden, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**(3), 2003
- ⁵¹ M. Karlík, *Materials Structure*, **8**, N_o. 1(2001).
- ⁵² R. L. McCreery. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Vol.157, New York. Editora John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- ⁵³ U. Rössler. *Solid Sate Theory*, Berlin, Editora Springer (2004).
- ⁵⁴ L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, and G. Deganello, *Appl. Catal., B* **66**, 217 (2006)
- ⁵⁵ A. E. Hughes, J. D. Gorman, P. J. K. Patterson, and R. Carter, *Surf. Interface Anal.* **24**, 634 (1996).
- ⁵⁶ A. Galtayries, R. Sporcken, J. Riga, G. Blanchard, and R. Caudano, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **87**, 31 (1997).
- ⁵⁷ M. Engelhard, S. Azad, C. H. F. Peden, and S. Thevuthasan, *Surf. Sci. Spectra* **11**, 73 (2004).
- ⁵⁸ A. Q. Wang and T. D. Golden, *J. Electrochem. Soc.* **150**, C616 (2003); **150**, C621 (2003)
- ⁵⁹ L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, and J. Yao, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4931 (2006).

-
- ⁶⁰M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, and C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **17**, 2348 (2005).
- ⁶¹M. M. Natile and A. Glisenti, *Chem. Mater.* **17**, 3403 (2005).
- ⁶²T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 27 (2002).
- ⁶³N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601 (2002).
- ⁶⁴W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride, *Phys. Rev. B* **48**, 178 (1993).
- ⁶⁵P. A. Temple and C. E. Hathaway, *Phys. Rev. B* **7**, 3685 (1973).
- ⁶⁶J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **76**, 2435 (1994).
- ⁶⁷A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B* **50**, 13297 (1994).
- ⁶⁸N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brize, *Phys. Rev. B* **73**, 132404 (2006).
- ⁶⁹A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
- ⁷⁰C. Das Pemmaraju and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217205 (2005).
- ⁷¹A. Kaminski and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247202 (2002).