

HUGO FEITOSA JURCA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOAGLOMERADOS MAGNÉTICOS SOBRE SUPERFÍCIES
AUTO-ESTRUTURADAS DE ALUMINA ANODIZADA**

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

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

CURITIBA
2005

Aos meus pais, irmãos, Juliana e familiares.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca pela orientação e paciência nestes anos de trabalho.
- Ao técnico M. Sc. José Luiz Guimarães e Profa. Dra. Maria Aparecida Biason Gomes pelo apoio e principalmente pelas valiosas 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 Superfícies e Interfaces (LSI) pelo empenho na obtenção das medidas por XPS.
- Aos Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira e W. A. Ortiz e a todos os companheiros do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar pelas medidas de magnetização SQUID.
- Aos companheiros do Laboratório de Nanoestrutura para Sensores (LANSEN) pelo apoio moral e científico.

Sumário

Resumo.....	5
Abstract.....	6
Capítulo 1 - Introdução.....	7
Capítulo 2 - Fabricação e Caracterização.....	11
2.1 - Célula Eletroquímica.....	11
2.1.1 - Princípios de Eletroquímica.....	11
2.2 - Oxidação Anódica do Alumínio.....	15
2.3 - Difração de Raios-X.....	18
2.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons.....	19
2.5 - Microscopia de Força Atômica.....	24
2.5.1 - Mapeamento Magnético.....	27
2.6 - Magnetometria.....	29
2.6.1 - Magnetômetro de Força Gradiente Alternante.....	29
2.6.2 - Magnetômetro SQUID.....	30
Capítulo 3 - Resultados e Discussões.....	32
3.1 - Anodização.....	32
3.2 - Eletrodeposição.....	38
3.3 - Difração de Raios-X.....	43
3.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons.....	47
3.5 - AFM e MFM.....	54
3.6 - Magnetização.....	57
Capítulo 4 - Conclusões.....	66
Apêndice A - Carapaças Silíceas de Algas Diatomáceas.....	69
Apêndice B - Trabalhos Realizados.....	73
Apêndice C - Artigos Submetidos.....	74
Bibliografia.....	77

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo a eletrodeposição de arranjos de nanoaglomerados magnéticos sobre superfícies de alumina com padrões auto-organizados quase-hexagonais de nanocavidades e sua caracterização morfológica, estrutural, eletrônica e magnética. Inicialmente, uma camada de alumina é obtida através da anodização de substratos de alumínio usando uma solução de ácido oxálico. A seguir, a camada de alumina porosa formada é removida utilizando para isso uma solução de ácido fosfórico e ácido crômico. Diferentes processos de nucleação e crescimento dos eletrodepósitos de Co, Ni e Fe foram analisados através das curvas de ciclovoltagem e cronoamperometria. A análise químico-estrutural da alumina e dos depósitos revelaram as respectivas estruturas cristalinas, e através de medidas de difração de raios-X (XRD), e os respectivos óxidos superficiais através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostraram que a superfície da alumina, após o desbaste, apresenta padrões quase-hexagonais auto-organizados de nanocavidades semielipsoidais, com diâmetro médio de 50 nm e espaçamento intercavidades de 90 nm, em áreas com dimensões micrométricas, bem como os depósitos dentro delas. Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado, perpendicular e paralelo ao plano da superfície da amostra, foram feitas em um magnetômetro de força gradiente alternante (AGFM) e em um magnetômetro com o dispositivo de interferência quântica supercondutora (SQUID), bem como medidas de magnetização em função da temperatura, entre 5 e 300 K. A evidência de monodomínio magnético dos nanoaglomerados superficiais foi mostrada por microscopia de força magnética (MFM). Os procedimentos eletroquímicos desenvolvidos e os resultados experimentais obtidos são promissores para aplicações em nanotecnologia. Estes resultados estão muito próximos aos descritos na literatura, sendo uma contribuição específica deste trabalho a correlação das propriedades físico-químico e morfológica com o mapeamento magnético dos nanoaglomerados.

Abstract

The aim of this work is the electrodeposition of magnetic nanocluster arrays onto patterned alumina surfaces with self-assembled quasi-hexagonal nanocavities together with their morphological, structural, electronic and magnetic characterization. The patterned alumina layer is obtained by anodization of aluminum substrates in oxalic acid solutions. The porous anodic alumina layer is removed by chemical etching with phosphoric and chromic acids. Different processes of nucleation and growth of Co, Ni and Fe deposits were analyzed with cyclic voltammetric and amperometric experiments. Chemical and structural analyses of the alumina layer and deposits revealed their respectively crystalline structure by x-ray diffraction (XRD), and their superficial atomic composition by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Images obtained with atomic force microscopy (AFM) show the alumina surface, after chemical etching, with quasi-hexagonal self-structured nanocavity patterns, with mean diameter of 50 nm and inter-cavity distance of 90nm, in areas of micrometric size. Magnetization versus applied magnetic field parallel and perpendicular to the sample plane was measured using an alternating-gradient force magnetometer (AGFM) and a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. Also the temperature dependence of the magnetization were obtained between 5 and 300 K. The evidence of magnetic monodomains in the periodic arrays was shown by magnetic force microscopy (MFM). The electrochemical procedures developed and the experimental results obtained are promising for applications in nanotechnology. The results are very close to the ones described in the literature, and the contribution of this work is a correlation of the physicochemical properties with the magnetic mapping of periodic arrays.

Capítulo 1 - Introdução

Nas últimas décadas, os avanços tecnológicos na fabricação e na caracterização de nanoestruturas magnéticas levaram à descoberta de novos fenômenos, como a magnetoresistência gigante (GMR) [1] e a magnetoresistência túnel (TMR) [2, 3], que propiciaram enormes avanços na indústria de gravação magnética digital e desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na manipulação de correntes eletrônicas polarizadas em spin [4, 5]. Vários desenvolvimentos científicos alcançados nas áreas de pesquisa, denominadas atualmente por spintrônica (tradução livre do acronismo de língua inglesa *spin + electronics = spintronics*) e nanomagnetismo, já estão incorporados à indústria da informática e vêm expandindo-se no mercado mundial e revolucionando a nossa própria história.

Para dar uma idéia desses avanços, costuma-se lembrar que em 1956 a IBM desenvolveu o primeiro disco rígido magnético, com uma capacidade total de 5Mbits e uma densidade de gravação de 2kbits/in². Com a corrida para computadores mais potentes e com uma densidade de informação magnética maior, este número de bits por polegada quadrada cresceu mais de 20 milhões de vezes, e essa tendência continua a crescer a cada ano [6].

Com a tecnologia GMR, nascida no final da década de 80 [1], foi possível construir cabeçotes de leitura/gravação mais sensíveis e rápidos (melhor performance sinal/ruído), o que permitiu aumentar a densidade superficial de bits em mídia magnética em cerca de uma ordem de grandeza (1 para 10 gigabits/in²). A expectativa atual é que o desenvolvimento da tecnologia GMR na geometria CPP (*Current-Perpendicular-to-Plane*), onde serão usados bits de memória magnética com a magnetização perpendicular ao plano da mídia, permitirá surgir comercialmente em 2006 discos rígidos de 360 gigabits que superarão os atuais discos rígidos duais de 80 gigabits [6].

Usualmente, os bits são gravados nos discos rígidos de forma aos campos magnéticos paralelos à superfície alinharem lado-a-lado pólos magnéticos iguais ou opostos, de forma a ter um gradiente de campo magnético perpendicular à superfície do disco rígido [7, 8]. Isto é feito em uma superfície de um filme magnético contínuo, tendo como limitador da área de um bit a outro, os contornos dos grãos do filme.

Para uma mídia constituída de nano-ilhas de Co esta densidade de informação poderia atingir, segundo previsões teóricas, até 6000 Gbit/in² [9]. Porém há uma

limitação da estabilidade térmica dos domínios magnéticos, estimada como sendo a energia de anisotropia magnética (energia necessária para se manter uma orientação de domínio magnético) KV menor que a energia térmica do material da ordem de kT , onde K é a densidade de energia de anisotropia magnética efetiva de uma partícula (bit) de volume V , k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Materiais magnéticos começam a apresentar comportamento peculiar quando reduzidos a volumes de dimensões submicrométricas, ou nanométricas. Uma delas é o efeito de fechamento de domínios magnéticos, onde o campo magnético se arranja no material com uma configuração de pequenos domínios superficiais no plano do corpo de prova, minimizando a sua energia magnética. Outra característica é reduzir o volume das paredes de domínio do tipo Bloch, que separam orientação de magnetização oposta. Esta parede tem espessura variada de um material magnético para outro, sendo de 40 nm para o Fe, 14 nm para o Co e 82 nm para o Ni [8]. A Figura - 1 mostra a configuração da orientação de magnetização para um corpo de prova com baixas dimensões. No estado de monodomínio, a partícula se caracteriza por estar em um estado bloqueado ($KV > kT$), enquanto que no caso superparamagnético este está em um estado de instabilidade magnética ($KV < kT$). M. Hehn et al. [10] mostraram que uma estrutura de domínios complexa composta por estrias e setores circulares pode ocorrer para domínios magnéticos de tamanho submicrométrico com e sem campo magnético aplicado em diferentes direções.

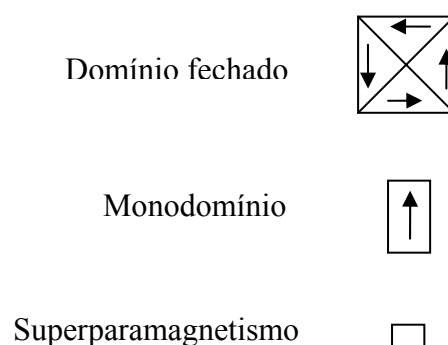


Figura 1 - Efeito do tamanho da partícula sobre a estrutura magnética. No estado superparamagnético, a partícula monodomínio possui uma magnetização que tende a flutuar continuamente no tempo.

A fabricação de nanoestruturas magnéticas visando que cada uma possa armazenar um bit resultou no desenvolvimento de técnicas de produção de

nanopartículas, como litografia [10, 11, 12, 13] que tem alta precisão na definição dos tamanhos, formatos e espaçamentos. Porém esta técnica é complexa, cara e inviável para recobrir grandes áreas.

Uma maneira mais barata e menos complexa de se obter nanoestruturas magnéticas é utilizando a eletrodeposição de materiais ferromagnéticos sobre superfícies nanoestruturadas. Exemplos bem sucedidos são os metais de transição ferromagnéticos e suas ligas crescidas sobre superfícies de silício com terraços atômicos pre-estruturados [14] e superfícies de ouro [15]. Há ainda métodos usando um duplo padrão de materiais poliméricos [16, 17]. Um substrato nanoestruturado bastante interessante é a alumina porosa, que é largamente usada para fazer nanofios [18, 19] e também nanoaglomerados [20, 21, 22, 23].

Alumina anódica porosa pode ser produzida por processo eletroquímico usando uma solução aquosa, de ácido fosfórico, como sulfúrico, ou ainda oxálico. Com o alumínio no pólo positivo da célula, aplica-se uma diferença de potencial que depende do ácido usado e do diâmetro do poro desejado [24]. Após produzida a camada de alumina anódica porosa, pode-se ainda removê-la quimicamente para obter superfícies formadas por padrões auto-estruturados de nanocavidades [25], como na Figura 2.

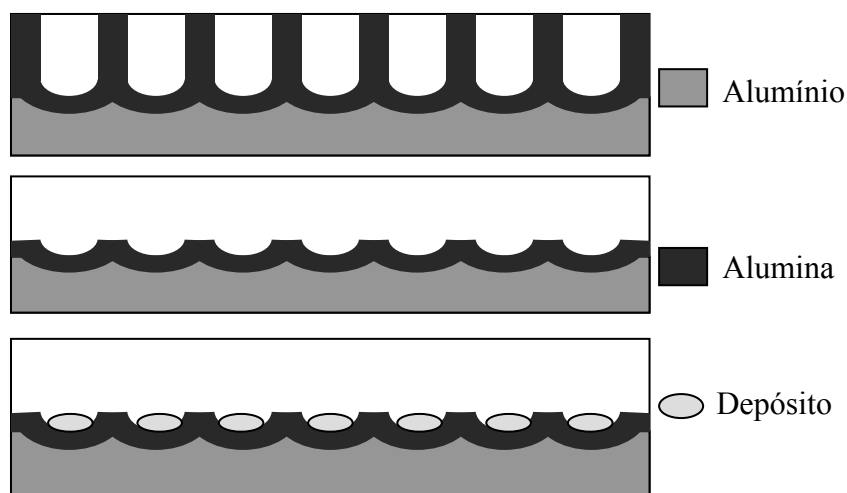


Figura 2 - Esquema representativo da produção de nanoaglomerados sobre uma superfície auto-estruturada obtida a partir de uma camada de alumina anódica porosa.

Substratos elaborados a partir da alumina anódica porosa [26, 27, 28, 29, 30] permitem construir arranjos espaciais de nanoaglomerados magnéticos de ultra-alta

densidade superficial (~ 1 Terabit/in²) [19], comparável apenas aos processos de litografia usando blocos de co-polímeros [31].

Neste trabalho, descrevemos a fabricação de uma superfície de alumina auto-estruturada na escala nanométrica por processo de anodização e ataque químico. A eletrodeposição de nanoaglomerados magnéticos de Fe, Ni e Co sobre essa superfície de alumina, e uma completa caracterização da morfologia, estrutura cristalina e eletrônica, bem como do comportamento magnético do arranjo espacial dos nanoaglomerados magnéticos; sendo este último, a novidade deste trabalho em relação à literatura, junto com a comprovação da presença de monodomínios magnéticos. Uma ênfase maior é dada ao estudo dos nanoaglomerados de Co, uma vez que a eletrodeposição de nanoaglomerados de Fe e Ni revelou-se mais complexa envolvendo a formação espontânea de hidróxidos e óxidos desses metais conjuntamente com a fase metálica, e ainda pelo fato de o Co ter uma anisotropia magnetocristalina muito forte ao longo do eixo c do hexágono.

Este trabalho está organizado em 4 capítulos, sendo o primeiro a introdução, o segundo uma introdução sobre as técnicas utilizadas neste trabalho, o terceiro os resultados e discussões e o quarto as conclusões. E ainda mais dois apêndices: um com o trabalho com carapaças silíceas de algas diatomáceas nanoestruturadas com depósito de cobalto, e outro com trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados.

Diversas buscas bibliográficas na base de dados ISI Web of Science disponibilizado pelo portal da CAPES permitiram o acesso a inúmeros artigos científicos sobre o estado-da-arte da preparação de superfícies de alumina auto-estruturadas e fabricação de nanoaglomerados magnéticos. Mencionamos uma boa parcela dessa bibliografia nessa introdução.

Capítulo 2 – Fabricação e Caracterização

2.1 – Célula Eletroquímica

As chamadas células eletroquímicas são unidades onde se converte energia química em energia elétrica e vice-versa. Isto é possível devido a matéria ser composta por partículas eletricamente carregadas. Basicamente existem dois tipos de células eletroquímicas: a célula galvânica (ou pilha), na qual se produz eletricidade como resultado de uma reação química que nela se passa, e a célula eletrolítica na qual uma reação não espontânea é promovida por uma fonte externa de corrente [32]. A célula que utilizamos nesse trabalho é a célula eletrolítica.

2.1.1 – Princípios de Eletroquímica

Em uma célula eletroquímica ocorre simultaneamente uma oxidação e uma redução. A oxidação é a remoção de elétrons de uma espécie e a redução é a adição de elétrons a outra espécie. Esta transferência de elétrons pode ser acompanhada por outros eventos, tais como, a transferência de átomos ou de íons [32, 33].

A Figura 3 mostra um exemplo de uma célula galvânica, e uma célula eletrolítica. Na célula galvânica tem-se uma oxidação do Zn no ânodo e uma redução do Cu no catodo, reação esta que gera espontaneamente uma diferença de potencial (d.d.p.) de 1.1 V. Na célula eletrolítica a oxidação ocorre com o H, fornecido pelo H_2SO_4 no ânodo, e a redução com o Cu no catodo, necessitando esta reação de uma d.d.p. de aproximadamente 1 V para se realizar. Nessa figura as reações são efetivadas em meio aquoso.

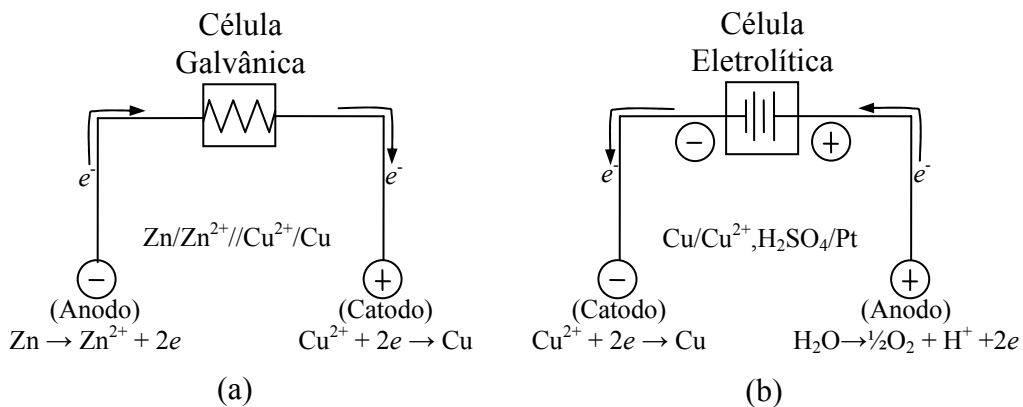


Figura 3- Exemplos de células; (a) Galvânica e (b) Eletrolítica.

A investigação do comportamento eletroquímico do sistema consiste em controlar um parâmetro da célula eletroquímica e observar o comportamento das outras variáveis (usualmente a corrente, o potencial, ou a concentração de íons na solução). Geralmente a reação de interesse se passa somente em um eletrodo, chamado de eletrodo de trabalho, no qual na maioria das vezes ocorre a redução. O outro eletrodo é chamado de eletrodo de referência, constituído de um filamento de prata imerso em uma solução saturada de KCl, envolta por um vidro poroso (Figura 4). A função do eletrodo de referência é fornecer um potencial estável e conhecido, no caso do Ag/AgCl saturado é 222 mV (a 298K), além de completar o circuito durante a reação.

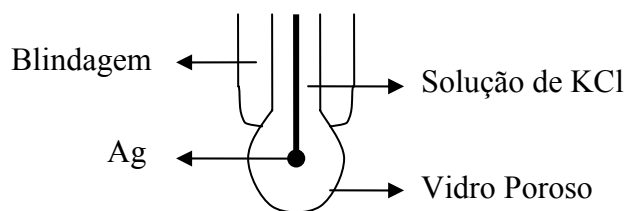


Figura 4 - Ilustração do eletrodo de referência Ag/AgCl, constituído de um filamento de prata imerso em uma solução saturada de KCl, envolta por um vidro poroso.

Via de regra, em casos de processos eletroquímicos em que o fator iR (corrente gerada i no sistema multiplicado pela resistência total do meio R) seja maior que 1-2 mV, é necessária a adição de um terceiro eletrodo chamado de eletrodo auxiliar, ou contra eletrodo, de platina. Com esta configuração, dita célula de três eletrodos

estacionários convencional, a d.d.p. de redução do íon é aplicada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, com uma grande impedância para que não passe corrente entre eles. A corrente do sistema passa entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e, geralmente, a redução ocorre no eletrodo de trabalho enquanto que a oxidação no contra eletrodo. Um esquema elétrico simplificado de uma célula eletrolítica é mostrado na Figura 5.

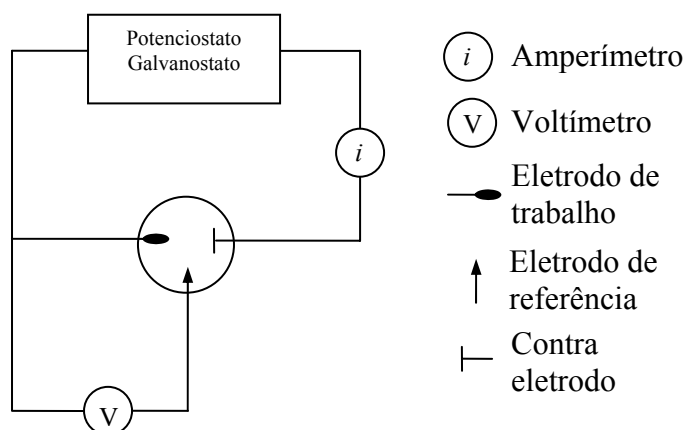


Figura 5 - Esquema simplificado de uma célula de três eletrodos.

Para ocorrer o processo de eletrólise é necessário usar uma solução aquosa iônica obtida pela dissolução de sais metálicos (exceto para íons alcalinos, alcalinos terrosos e alumínio) com um certo grau de solubilidade e solvatação, devido ao caráter polar da água. Nesse trabalho são usadas soluções aquosas com concentração diluída (1 mM) de sulfatos salinos de ferro, níquel e cobalto.

Durante a eletrólise ocorre a descarga de íons no catodo e no ânodo, sendo a massa m das substâncias resultantes dessas descargas obtidas pela Lei de Faraday:

$$m = Q E / F \quad (\text{Eq. 1})$$

onde Q ($= i.t$, sendo i a corrente elétrica e t o tempo) é a carga que atravessa a solução, E o equivalente grama da substancia e $F = 96.500 \text{ C}$ a constante de Faraday.

Na deposição eletroquímica de um metal sobre um eletrodo sólido (eletrocristalização) a partir de uma solução eletrolítica, há a formação de uma nova fase sólida ou a fase sólida já depositada vem a crescer ou desaparecer (dissolução).

O transporte de íons metálicos na solução ocorre por condução (migração, se a corrente e a diferença de potencial forem constantes) induzida pelo campo elétrico, por difusão devido a diferença de potencial químico e por convecção devido a gradientes de concentração. No caso de uma célula com eletrodos estacionários, não há transporte de massa produzido pela ação de forças externas (convecção forçada), exceto a tênue ação da força gravitacional.

Quando um eletrodo é imerso em um eletrólito, como um sal de metal em água, surge um potencial (em relação a outro eletrodo, por exemplo, um eletrodo de referência) que é denominado potencial de meia célula ou potencial normal de eletrodo E° , o qual depende da temperatura, pressão externa e, principalmente, da concentração da solução onde se encontra o metal. Isto ocorre devido ao fenômeno de ionização espontânea do eletrodo no meio eletrolítico através de um equilíbrio dinâmico entre os átomos próximos à superfície do metal, íons e elétrons presentes na solução: formação da dupla camada eletrizada.

Há ao menos dois tipos de controle sobre os eletrodos da célula eletroquímica: potenciostática (onde o potencial é mantido constante sendo fornecida a corrente que for necessária para tal) e galvanostático (onde a densidade de corrente é constante sendo fornecido o potencial necessário para tal). Em qualquer tipo de controle dos eletrodos intervêm: a resistência do gerador, a resistência dos condutores metálicos, da solução iônica e da polarização dos eletrodos.

Os mecanismos de eletrodeposição envolvendo a transferência de carga entre os íons (solvatados e/ou complexados no meio) e o eletrodo de trabalho são, em geral, complexos envolvendo a eletrocristalização inicial em sítios preferenciais na superfície do eletrodo conforme a configuração local das linhas de densidade de corrente. De forma que se o sobrepotencial durante a reação de eletrodo que promove a eletrocristalização for baixo e a dimensão dos núcleos formados for muito pequena, eles tornam-se instáveis como resultado da alta energia de superfície e decompõem-se espontaneamente. Somente a partir de um certo valor de sobrepotencial e tamanho crítico (função da presença de sítios interfaciais preferenciais com excesso de energia de superfície) os núcleos formados começam a crescer. Essencialmente, a transição irreversível de um íon M^{+z} para um estado metálico ocorre por processos individuais de natureza aleatória/estocástica. Havendo um grande número de núcleos, então a dependência de seu número no tempo pode ser considerada uma função contínua e o transiente de densidade de corrente j no tempo t permite um diagnóstico do processo de

nucleação e crescimento. A nucleação é dita instantânea quando o número de núcleos formados no início do processo não muda com o tempo. Ela pode ocorrer, por exemplo, quando os núcleos ocupam todos os sítios ativos do eletrodo no início da eletrólise. Nesse caso, a densidade de corrente no tempo $j(t) \sim t^n$ ($n = 1$ ou 2 conforme os núcleos sejam bi- (2D) ou tridimensionais (3D), respectivamente) irá crescer enquanto os núcleos aumentam sem superporem-se [34]. Usualmente, o que ocorre é uma nucleação progressiva com uma taxa constante. Neste outro caso, a densidade de corrente no tempo $j(t) \sim t^m$ ($m = 2$ ou 3 conforme os núcleos sejam 2D ou 3D, respectivamente). O efeito de superposição dos núcleos individuais depende bastante do modelo adotado, mas após a superposição, a taxa de crescimento da superfície começa gradualmente a decrescer. A teoria estatística de Kolmogorov-Avrami [34] sugere que no caso da nucleação 3D instantânea tem-se: $j(t) \sim t \exp[-(t/T_i)^2]$, enquanto no caso da nucleação 3D progressiva tem-se: $j(t) \sim t^2 \exp[-(t/T_p)^3]$, sendo T_i e T_p os tempos característicos dos processos de nucleação os quais são fortemente dependentes da temperatura, sobrepotencial, e concentração da solução.

Neste trabalho busca-se induzir/privilegiar, dentre os modos de crescimento padrão, (camada-por-camada, núcleos/ilhas tridimensionais e misto núcleo/ilha-camada) núcleos tridimensionais de forma a conseguir nanoaglomerados atômicos dispersos sobre uma superfície de alumina. Isto foi conseguido através do uso de um contraeletrodo plano de platina e um eletrodo de trabalho consistindo de superfícies de alumina auto-estruturada com um perfil suave na escala nanométrica (tanto lateral, como em profundidade) de cavidades onde é privilegiada nucleação inicial dos íons metálicos.

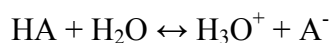
2.2 Oxidação Anódica do Alumínio

O fenômeno da anodização é complexo, pois inúmeros fatores (reações de superfície, difusão, transporte de elétrons e íons, temperatura, etc) intervêm simultaneamente.

Visando uma melhor compreensão da abordagem do processo de anodização do alumínio considera-se inicialmente a oxidação térmica deste. A oxidação térmica de espessuras finas de alumínio ocorre espontaneamente em nossa atmosfera. Após a adsorção do oxigênio, a oxidação a temperatura ambiente do alumínio forma uma camada contínua com cerca de 0,7 nm em uma fração de tempo inferior ao segundo

[35]. Uma vez formada essa camada contínua de óxido, a oxidação prossegue somente pelo transporte de massa (oxigênio e metal) através da camada. Nessa fase, os fenômenos de difusão e transporte iônico dominam e um campo elétrico se estabelece para equilibrar (esse equilíbrio é drasticamente alterado pelo efeito de um campo elétrico no processo de anodização, como veremos mais adiante) os potenciais químicos do metal Al e da fina camada de óxido formado. Essa diferença de potencial no Al é da ordem de alguns Volts e o campo elétrico formado é da ordem de 10^7 V/cm. Define-se uma camada de óxido espessa quando a oxidação passa a ocorrer somente controlada pela difusão. Ou seja, quando se pode desprezar o campo elétrico assumindo-o suficientemente fraco para que a corrente iônica fique proporcional a ele e não ocorram zonas carregadas no óxido: eletroneutralidade. Assim, na condição de eletroneutralidade uma corrente eletrônica anula os efeitos do campo elétrico e pode-se considerar atuando apenas a difusão de massa, descrita por um coeficiente de difusão efetivo que leve em conta a mobilidade dos íons e dos elétrons. Numa dada temperatura, a oxidação tende a deixar de ocorrer, pois o potencial diminui e o fluxo iônico também. Aumentando a temperatura, a difusão acaba por promover a restauração de um campo elétrico e uma situação similar àquela descrita para camadas finas acontece promovendo o crescimento da camada de óxido: oxidação térmica. À temperatura ambiente uma camada de óxido de alumínio de 5,5 nm forma-se ao ar e o Al possui uma resistência da ordem de alguns $k\Omega\mu\text{m}^2$ [36].

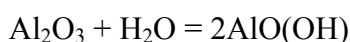
Na oxidação anódica (anodização), o metal é anodicamente oxidado com íons que reagem com os componentes da solução eletrolítica e produz um composto insolúvel que se torna um filme superficial no eletrodo. Aqui, promove-se a anodização da superfície de uma folha de Al imergindo-a como um eletrodo em uma célula eletroquímica contendo uma solução aquosa ácida. Um forte campo elétrico pode ser estabelecido entre o eletrodo de Al e um contraeletrodo pela aplicação de um potencial elétrico entre eles (tipicamente algumas dezenas de Volts). Além da diferença de potencial (e, conseqüentemente, campo elétrico) externamente imposta sobre a camada de óxido de Al formada, a difusão de íons através dessa camada fica enormemente afetada pelo equilíbrio dinâmico de dissociação no eletrólito:



sendo HA um ácido utilizado. Em particular, usa-se uma solução aquosa a 0.3 mol/L de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$). Sob estas condições, a difusão e transporte iônico promovem o crescimento de uma camada oxidada porosa: alumina anódica porosa.

A formação de poros na superfície do alumínio depende muito do eletrólito usado e da diferença de potencial aplicada durante a anodização. Em solução de ácido oxálico 0,3 mol/L usualmente é aplicada uma diferença de potencial de 40 V. Para a formação do filme de poros de alumina, a temperatura do eletrólito é de grande importância para o tipo de padrão de poros que se forma na superfície do alumínio. Para baixas temperaturas ($0 - 5^\circ$) o filme de poros formado é compacto, nanoestruturado, uniforme e duro, e a anodização é chamada de anodização dura. Para altas temperaturas ($60 - 75^\circ$) o filme de poros é mole, nanoestruturado, porém não uniforme, a anodização é chamado de anodização mole. Neste trabalho só foi feita a anodização dura.

Processos químicos na superfície da alumina, exposta a nossa atmosfera, levam a formação de uma alumina hidratada,



do tipo gel. Esta alumina hidratada se forma nas paredes dos poros, diminuindo o diâmetro destes e impedindo a condução de qualquer substância para dentro dos poros. Na Figura 6 está representada uma camada de alumina porosa com a presença da alumina hidratada.

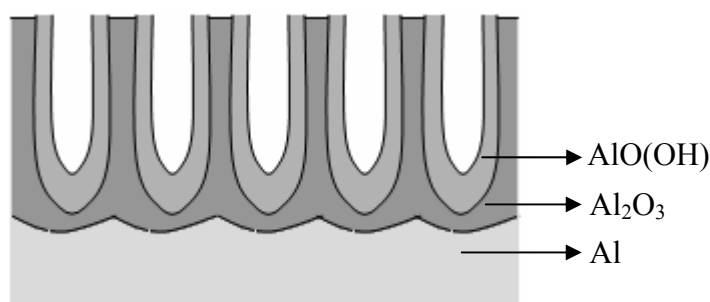


Figura 6 - Esquema representativo dos poros de alumina com uma fina camada de alumina hidratada, sobre o alumínio.

Após a anodização dura o filme de alumina pode ser removido, através de um desbaste químico. Este desbaste ocorre uniformemente afinando as paredes dos poros, e diminuindo a barreira de alumina entre a atmosfera e o alumínio na parte interna dos poros. A superfície da alumina então fica com padrões quase-hexagonais auto-

organizados de nanocavidades semielipsoidais em áreas com dimensões micrométricas [25]. Podendo neles depositar metais de transição como Co, Fe e Ni, através da técnica de eletroquímica, devido à concentração de linha de campo nos poros e a diminuta barreira de alumina dentro destes [22]. Como foi o principal objetivo deste trabalho.

2.3 – Difração de Raios-X

A técnica de difração de Raios-x é amplamente usada para examinar a estrutura cristalina de um material que tenha um arranjo periódico de átomos. Esta técnica consiste em incidir um feixe de Raios-X, com comprimento de onda da ordem de Ångstrons, na amostra e analisar a radiação refletida pelos planos cristalinos com a variação do ângulo de incidência do feixe de Raios-x [37].

Num tubo de Raios-X, a radiação é gerada pela colisão dos elétrons num alvo metálico, esta colisão arranca elétrons das camadas mais internas do átomo, gerando um decaimento de elétrons de camadas próximas emitindo então o Raio-X. Um alvo de cobalto, por exemplo, bombardeado por elétrons com energia de 40 keV, possui uma linha forte de emissão $\text{CoK}\alpha$ com comprimento de onda de 1.7902 Å. A radiação que incide em um cristal penetra na sua rede atômica até profundidades da ordem do comprimento de extinção formando um campo de ondas. Um feixe que é parcialmente refletido pelos planos atômicos origina uma reflexão, de acordo com a lei de Bragg. Se dois planos atômicos sucessivos paralelos, separados por uma distância d , refletem a mesma radiação, como mostra a Figura 7, haverá uma diferença de caminho de $2d\text{sen}\theta$, sendo θ o ângulo formado entre a radiação e o plano atômico; e se esta diferença de caminho for um múltiplo do comprimento de onda λ , tem-se uma interferência construtiva. Obtém-se desta forma a lei de Bragg [37], dada por $2 d \text{sen}\theta = n\lambda$, que indica que o comprimento de onda do feixe incidente deve ser da ordem do espaçamento entre planos atômicos. Através dos valores obtidos para d , pode-se descobrir, por exemplo, de qual material é composta a amostra e qual a sua estrutura cristalina.

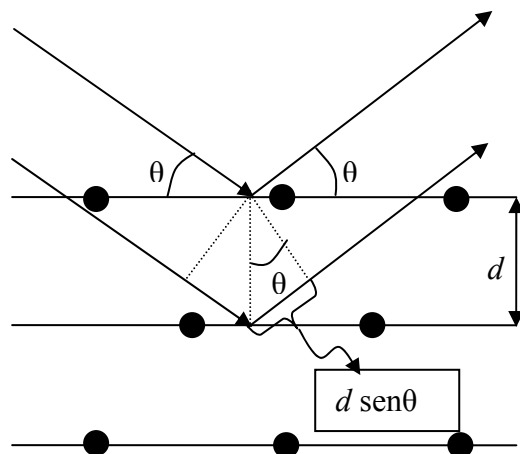


Figura 7 - Representação esquemática da difração de raios-x em planos cristalinos.

2.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons

O princípio básico da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) consiste em incidir fótons de raios-x com uma energia $h\nu$ na superfície da amostra, de modo que eles transfiram sua energia para os elétrons próximos a superfície. Esses elétrons com energias de ligação características são excitados e alguns são ejetados da superfície do sólido com uma energia cinética igual a $(h\nu - E)$ (Figura 8 (a)). Uma fração desses fotoelétrons é coletada através de um sistema de lentes eletrostáticas, e filtros de energia que os levam a um espectrômetro de energia, onde se encontra um detector. Todo esse aparato instrumental precisa ficar num ambiente de ultra-alto vácuo para que os fotoelétrons preservem suas energias e tenham um livre caminho médio suficientemente longo para alcançar o detector.

A técnica de XPS é caracterizada como uma técnica de análise superficial devido ao livre caminho médio (da ordem alguns Ångstrons) dos elétrons que saem do material. Este livre caminho médio representa a profundidade de escape do elétron em relação à superfície da amostra. Na Figura 9 é mostrado o gráfico do livre caminho médio versus a energia cinética dos elétrons, e neste, pode-se ver a sua forte dependência em relação a energia cinética.

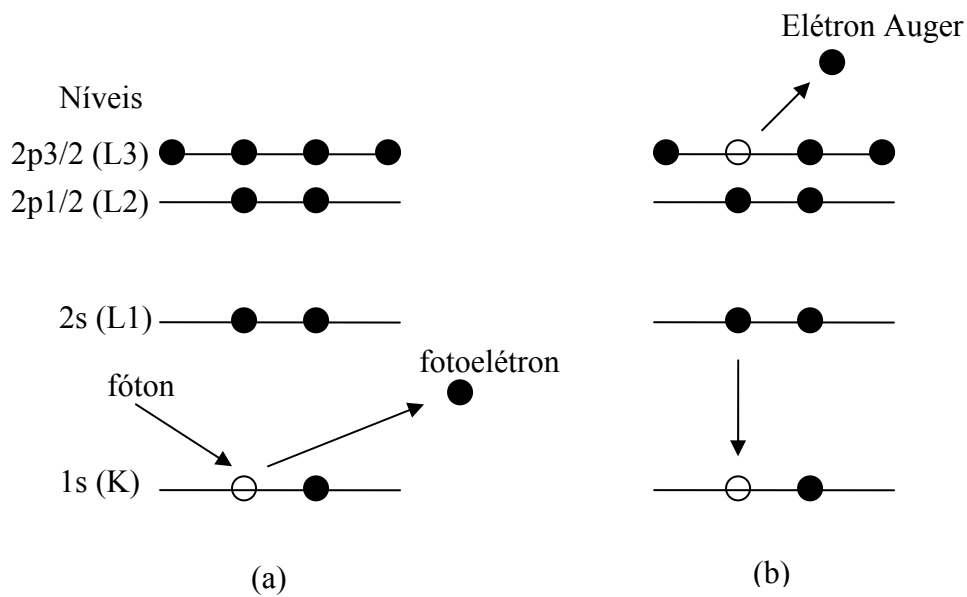


Figura 8 - Esquema representativo do (a) processo de emissão do XPS, e (b) mecanismo de decaimento devido ao "buraco" no caroço do átomo durante a fotoemissão.

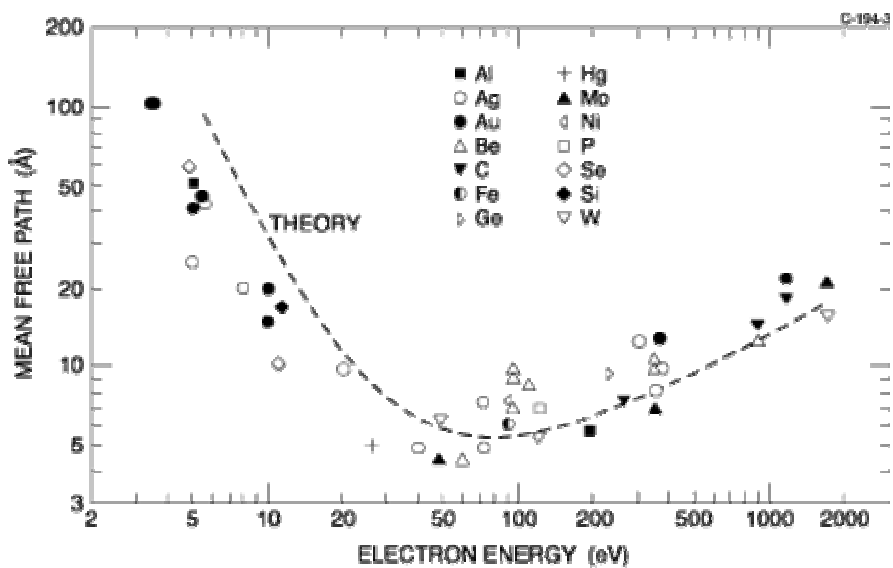


Figura 9 - Gráfico do livre caminho médio versus a energia cinética dos elétrons [www.ifa.au.dk].

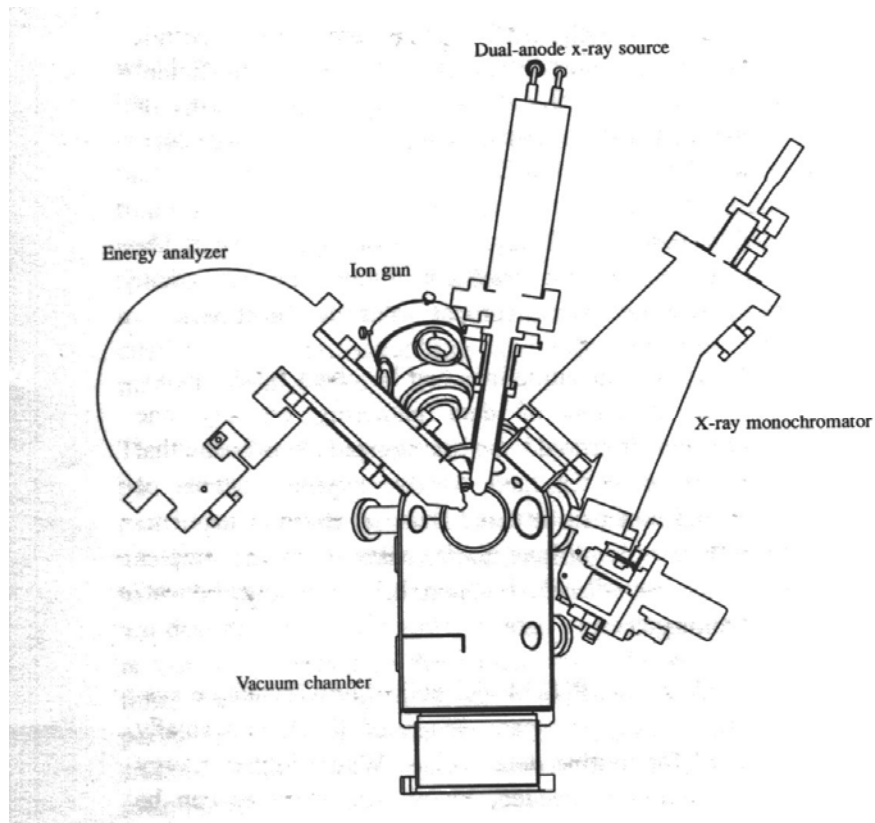


Figura 10 - Esquema ilustrativo do XPS, PHI model 5600 MultiTechnique system [38].

Usualmente, há disponível uma fonte dual de fótons de raios-x (Mg e Al) para promover o processo de fotoemissão, sendo uma utilizada de cada vez. As linhas principais de emissão desses materiais são a Mg K_{α} com energia de 1253,6 eV e a Al K_{α} com energia de 1486,6 eV. Estas energias são suficientes para excitar e ejetar uma boa parte dos elétrons das camadas eletrônicas dos átomos da Tabela Periódica. No detector (channeltron), os fotoelétrons que chegam são contados e identificados conforme a sua energia cinética, sendo então formado o espectro característico do XPS, dado pela intensidade do sinal detectado (taxa de fotoelétrons que incidem no detector) versus a energia cinética (convertida em energia de ligação e dada em eV), mostrado na Figura 11.

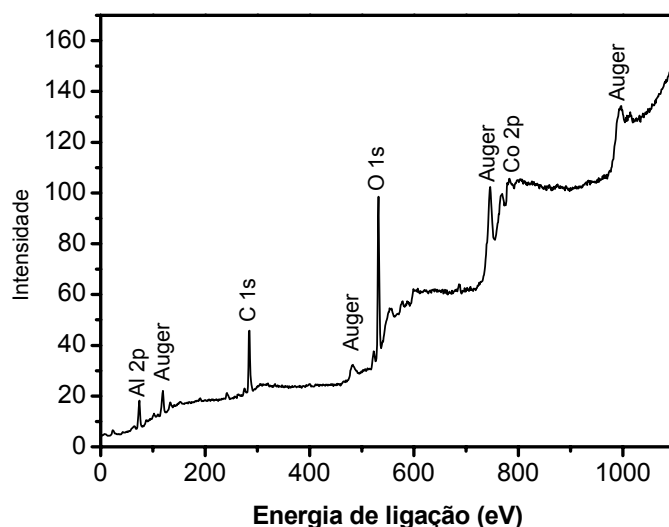


Figura 11 - Espectro característico do XPS, para uma amostra de alumina com cobalto.

Juntamente com o processo de emissão de fotoelétrons, ocorrem outros fenômenos devido à ionização do átomo (fotoionização). Um destes fenômenos, representado na Figura 8 (b), ocorre quando o fotoelétron é emitido de um nível interno do átomo, deixando um estado eletrônico vazio (buraco). Eventualmente, pode ocorrer o preenchimento deste buraco, por um elétron de uma camada superior, juntamente com a emissão de um elétron. Os elétrons emitidos através deste mecanismo são chamados de elétrons Auger, cujas linhas de emissão podem ser vistas no espectro mostrado na Figura 11.

A energia referente ao fotoelétron emitido de um estado de energia ligado, que deixou seu estado eletrônico sem alterar a configuração antes da fotoionização, é E_b , muitas vezes chamada de energia de Koopman (ou energia de ligação). Desta forma, a energia cinética (E_c) do elétron fotoemitido pela amostra é igual a

$$E_c = h\nu - E_b, \quad (\text{Eq. 2})$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido, expressão esta mais conhecida como teorema de Koopman [39]. A função trabalho do espectrômetro pode contribuir com a adição de alguns eV no valor da energia de ligação do elemento analisado.

Considerando uma configuração de átomo livre, o buraco formado na banda de valência pelo fotoelétron emitido faz com que os outros elétrons se arranjam de tal forma a se adaptarem a nova configuração. A diferença na energia devido a esta configuração é representada por uma alteração de relaxação intra-atômica E_a , que adicionando ao teorema de Koopman, temos

$$E_c = h\nu - E_b + E_a. \quad (\text{Eq. 3})$$

Como resultado desta ionização é gerado um estado de energia abaixo do estado fundamental. Promovendo assim uma linha de emissão menos energética, chamada de “shake-up”, porém de intensidade menor que a linha de emissão da energia de banda analisada. Esta linha de emissão é geralmente de poucos eV abaixo da linha de emissão principal.

Existe ainda a possibilidade de se formar “*plasmons*” na superfície da amostra durante o processo de fotoemissão, devido à existência dos estados excitados da matéria, formando então linhas de emissão satélites, alguns eV mais energéticas que a linha de emissão principal.

Linhas de baixas intensidades ocorrem em regiões de energia de banda pequena do espectro (0-15eV), referente à banda de valência, ocupado por elétrons de baixa energia de ligação. Nesta região do espectro há níveis de energia (ou linhas de emissão) muito próximos que nos dão a estrutura de banda.

Um espectro XPS característico que varre desde a energia mínima até a energia máxima dos fotoelétrons, permite fazer uma análise quantitativa da composição atômica superficial da amostra, através da área integrada dos níveis de energia relacionados a cada elemento. Um software comercial da própria fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do próprio espectrômetro é usado para realizar essas análises composicionais. A identificação dos níveis de energia de todos elementos químicos aqui tratados foram retirados do *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [39].

A análise individual de cada nível de energia, possibilita estudar a(s) vizinhança(s) química(s) a que se encontra ligado o elemento, seja através do deslocamento em energia da centróide do espectro (deslocamento químico), seja pela decomposição do espectro (sobrepostos) referente a cada nível de energia a que esteja ligado o fotoelétron.

2.5- Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica (AFM - “*Atomic Force Microscope*”) foi desenvolvido em 1986 por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber [40]. Primeiramente, o AFM foi construído usando um sistema de aquisição de dados sobre o relevo de uma superfície, através da variação de corrente túnel entre a ponta de STM e a superfície de uma haste de ouro (cantilever), exatamente no lado oposto da base de uma ponta de diamante (cujas extremidades possuíam dimensão nanométrica), que, por sua vez, entrava em contato com a amostra, como mostra a Figura 12. Nesse modo de operação, tinha-se a microscopia de força atômica (AFM).

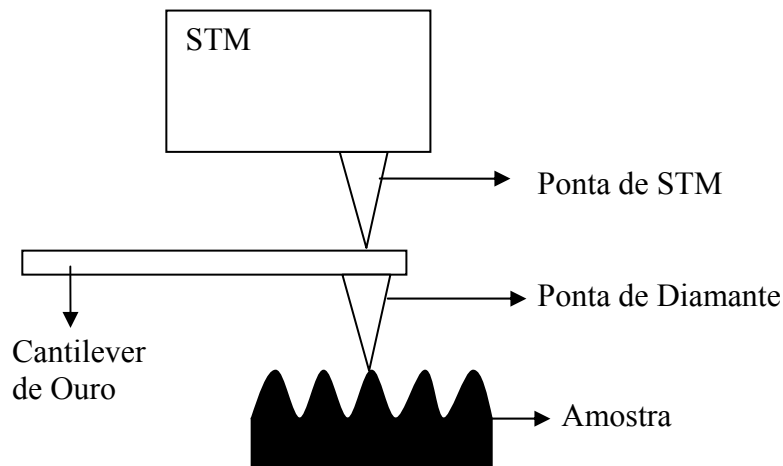


Figura 12 - Esquema representativo do primeiro AFM construído por Binnig et al. [40].

Aprimoramentos na construção do AFM chegaram a um sistema mais simples, como o mostrado na Figura 13. Nele as deflexões mecânicas de uma haste (cantilever) onde está fixada uma ponta (geralmente no formato de uma pirâmide de base quadrada de Si_3N_4 , cuja terminação tem dimensões atômicas) são monitoradas por um feixe de laser refletido por uma camada metalizada de ouro em sua parte traseira. A imagem é adquirida monitorando o sinal do laser sobre uma tela CCD plana. Um sistema do tipo tripé piezoelétrico permite o posicionamento, aproximação e distanciamento da ponta em relação à superfície da amostra. Conforme o relevo e a constituição da superfície da amostra, há uma interação da ponta com a superfície suficiente para defletir o cantilever (na direção z, perpendicular ao plano da amostra) em função da posição lateral (direções x e y no plano da amostra). O software da própria fabricante do AFM (Shimadzu

modelo SPM-9500J8) gera a partir da correlação da varredura no plano xy com a altura relativa z uma imagem do relevo da superfície na tela de um computador.

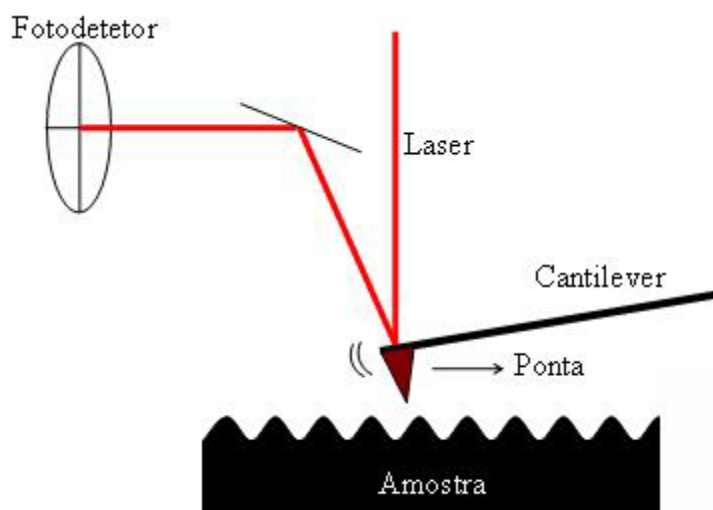


Figura 13 - Figura esquemática do funcionamento do microscópio de força atômica no modo contato.

O imageamento por AFM da superfície de uma amostra pode ser feito através da varredura da sua superfície em modo contato, onde a ponta é na prática mantida permanentemente em contato com a superfície da amostra. Além do modo contato, o imageamento por AFM pode também ser feito através de varredura da superfície da amostra em modo dinâmico (tapping mode). No modo dinâmico o sistema haste-ponta vibra em uma frequência muito próxima à frequência de ressonância mecânica, tateando a superfície. A interação ponta-amostra altera a amplitude do movimento vibracional na direção z durante a varredura no plano xy. Essa mudança de amplitude correlacionada ao posicionamento no plano xy é então usada para produzir uma imagem do relevo da superfície na tela de um computador.

Valores típicos da constante de mola do cantilever variam entre 0,1 mN/m a 100 N/m, ao passo que deflexões da ordem de 0.1 Å são medidos pelo fotodetector. As forças envolvidas na interação entre a ponta e a superfície da amostra ficam entre 10^{-11} a 10^{-6} N [41], dependendo o tipo de interação ponta-amostra (Figura 14). A título de comparação, lembramos que as forças de interação de uma ligação covalente são da ordem de 10^{-9} N sendo a separação entre átomos cerca de alguns Ångstrons.

Discutimos a seguir três modos de varredura distintos e a interação ponta-amostra em cada um deles. Na Figura 14 mostra-se uma curva de potencial de Lenard-

Jones normalmente usada para descrever a interação ponta-amostra em função da separação efetiva entre os átomos da ponta e os átomos constituintes da superfície da amostra. No modo contato, a ponta interage com a amostra de forma repulsiva, normalmente descrita pelo potencial de Lenard-Jones. No modo dinâmico o cantilever vibra próximo à frequência de ressonância, e mapeia a superfície tateando, interagindo de forma atrativa. Finalmente, mencionaremos o modo não-contato, onde o cantilever vibra da mesma forma que no modo dinâmico, mas com a diferença de a ponta estar afastada da amostra por uma distância maior do que 10 nm, suficiente para que forças do tipo van der Waals sejam desprezíveis para promover uma alteração na fase da vibração do cantilever. Nestas grandes separações ponta-amostra, somente forças de interação de origem magnética podem tornar-se efetivas. Para que isto ocorra é necessário que tanto a ponta possua uma camada de revestimento magnético, como a amostra possua regiões magnetizáveis e que, tanto a ponta como a amostra estejam parcialmente magnetizadas; ou seja, em estado de magnetização remanente. Quando uma força de natureza magnética é usada para mapear a superfície de uma amostra, dizemos estar usando Microscopia de Força Magnética (MFM).

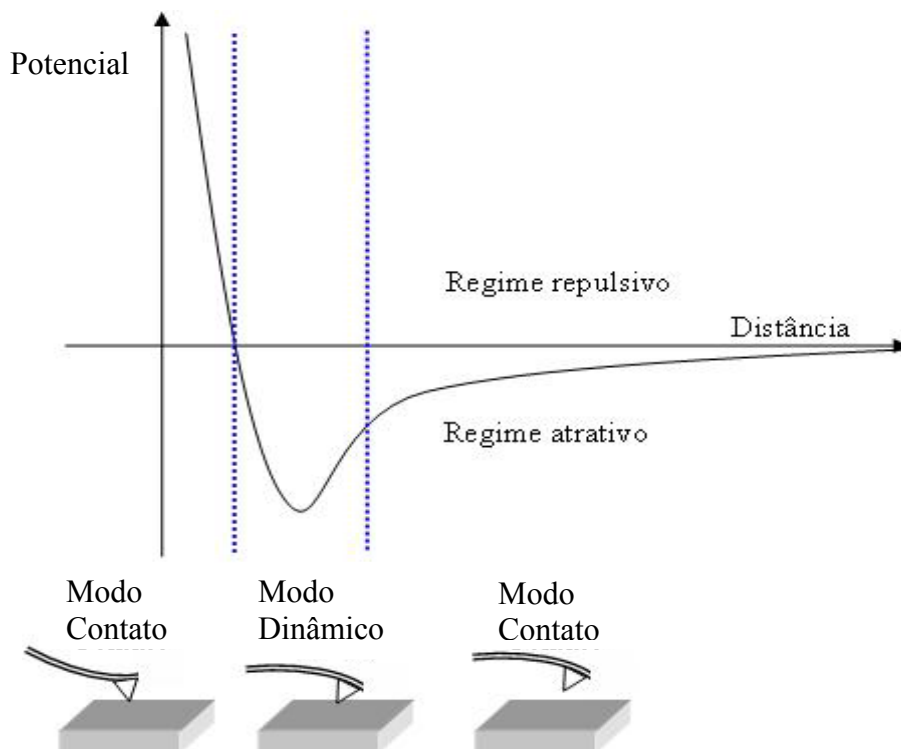


Figura 14 - Curva de potencial de Lenard Jones da interação interatômica. São indicadas as respectivas regiões de interação ponta-amostra nos modos: Contato, Dinâmico e Não-contato.

2.5.1 Mapeamento Magnético

O mapeamento magnético da amostra é feito no modo dinâmico através da geração de uma imagem onde o contraste é proporcional à variação da fase em torno da frequência de vibração da ponta. A interação entre campo magnético da amostra e magnetização da ponta, provoca uma adição ou uma diminuição na fase de oscilação desta, devido a atração repulsiva ou atrativa entre polos. Esta variação na fase gera uma imagem, chamada de contraste de fase, que mostra, através da variação de tonalidade de cor, os diferentes pólos existentes na superfície da amostra. A força magnética de interação é dada por:

$$\mathbf{F} = \mu_0 \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}) = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{H}$$

onde $\mu_0 = 1,26 \times 10^{-6}$ H/m é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{m} é o momento de dipolo magnético da ponta e \mathbf{H} é o campo magnético da amostra atuante sobre a ponta [42]. Em geral, o campo magnético que interage com a ponta é somente na direção z (perpendicular ao plano da amostra), pois é esta a direção de oscilação da ponta e a direção de magnetização mais utilizada. Usualmente, a ponta vibra acima da superfície da amostra a uma distância de 10 nm até 100 nm.

A Figura 15 mostra o relevo topográfico da superfície de um disco rígido (HD, do inglês “*Hard Disk*”), obtido com a ponta de MFM. A mesma região, no módulo de fase, mas com a ponta ainda em contato com a superfície, é mostrada na Figura 16. Depois de obtida a imagem MFM com a ponta em contato com a superfície do HD, a ponta foi levantada a uma altura de 50 nm sobre a mesma região. Com esta distância apenas o campo magnético local perpendicular à superfície do HD é capaz de interagir com a ponta, provocando alterações na fase da frequência de vibração. Na imagem MFM, mostrada na Figura 17, é possível ver nitidamente as trilhas compostas por unidades individuais de memória magnética sobre o disco rígido.

Ao lado destas imagens de AFM e MFM é mostrada uma escala de tonalidade de cor, e acima dela os valores máximos da altura (z) no caso do AFM, e em V no caso do MFM (devido à defasagem do piezoelétrico). A variação na tonalidade de cor mostra a topografia da amostra com relação a z (mais claro, mais alto) e ao campo magnético superficial (claro ou escuro, atrativo ou repulsivo). Ao lado desta escala de cor é mostrado um gráfico referente à distribuição de tonalidade de cor existente na imagem.

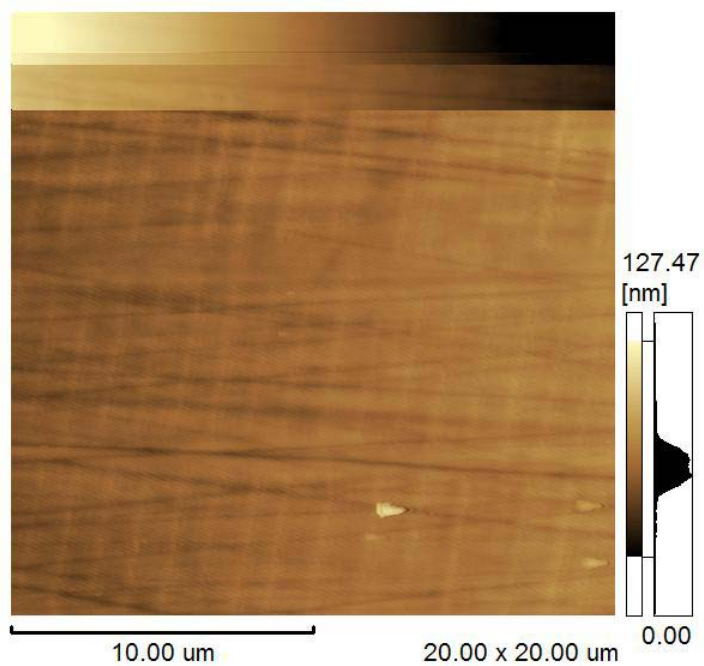


Figura 15 - Imagem AFM em modo contato da superfície de um HD obtida com a ponta de MFM.

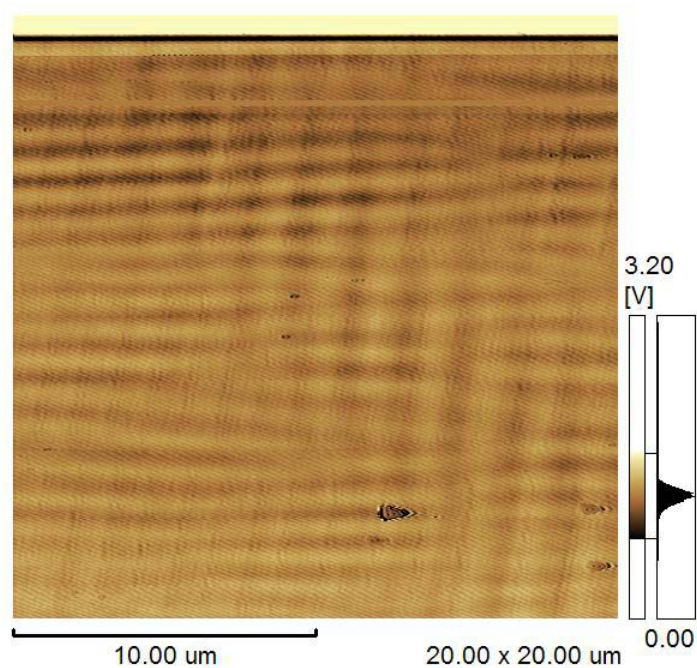


Figura 16 - Imagem MFM em modo dinâmico por contraste de fase da superfície de um HD obtida com a ponta de MFM próxima à superfície.

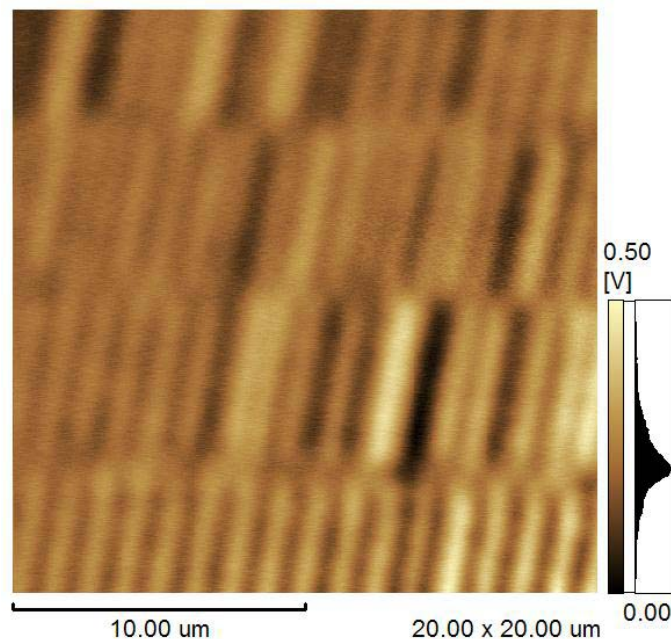


Figura 17 - Imagem MFM em modo dinâmico por contraste de fase da superfície de um HD, obtida com a ponta MFM a uma distância de 50 nm da superfície.

2.6 - Magnetometria

2.6.1 - Magnetometria de Força Gradiente Alternante

O magnetômetro de força gradiente alternante (AGFM, do inglês “*Alternating Gradient Force Magnetometer*”) consiste em uma haste com a amostra em uma das suas extremidades, submetida a um campo magnético DC e também a um campo AC, como mostra a Figura 18. O gradiente de campo é aplicado transversalmente à haste disposta ao longo do eixo z. O gradiente de campo AC aplicado a uma amostra com um momento magnético constante provoca uma força diretamente proporcional ao produto desse momento magnético pelo gradiente de campo, induzindo uma deflexão na haste em sincronismo com a frequência do gradiente de campo magnético AC aplicado [43]. A condição ideal de medida é obtida variando-se a frequência do campo magnético gradiente AC até atingir-se a máxima amplitude de vibração da haste: a frequência de ressonância do sistema amostra-haste.

Originalmente, a amplitude de vibração da haste, de ouro, era medida através de um microscópio ótico usando o efeito estroboscópico [44]. Dez anos mais tarde, esta forma de medida foi aprimorada, adicionando-se um piezoelétrico na extremidade

oposta da haste, sendo a d.d.p. gerada pelo piezoelétrico medida por um amplificador síncrono (lock-in). Este aparato ajudou a aumentar a sensibilidade da medida de magnetização em 100 vezes [45].

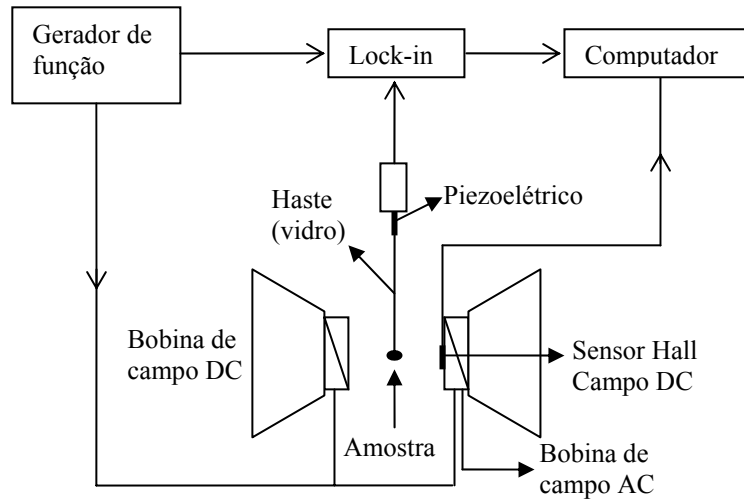


Figura 18 - Esquema simplificado de um Magnetômetro de Força Gradiente Alternada.

Medidas de magnetização versus campo magnético DC aplicado são feitas em condições de ressonância com o campo AC da amostra. Como no magnetômetro que temos no LANSEN o piezoelétrico é feito de cabeçote de leitura de discos de vinil, a faixa de frequência para um bom funcionamento do magnetômetro é de 50 à 3000Hz, levando em consideração que a haste tem um comprimento de 10 cm.

2.6.2 – Magnetômetro SQUID

O funcionamento do magnetômetro SQUID (do inglês “*Superconductor Quantum Interference Device*”) é baseado no conceito de junções Josephson e na quantização do fluxo magnético de um circuito fechado. Uma junção Josephson consiste em um anel supercondutor com uma pequena junção feita de material normal (não-supercondutor) através do qual fluem supercorrentes. Abaixo de uma corrente, temperatura e campos magnéticos críticos específicos, é mantida uma coerência na função de onda associada aos pares de Cooper ao longo do todo o anel.

Uma corrente constante é mantida e a sua variação está associada à captura ou fuga de quanta de fluxo magnético da própria amostra. O sistema de medida e aplicação de campo é composto por diferentes componentes:

- um ímã supercondutor para gerar altos campos magnéticos,
- uma bobina detectora supercondutora (gradiômetro)
- um dispositivo de interferência quântica supercondutor conectado à bobina detectora,
- uma blindagem magnética no dispositivo.

A amostra ao aproximar-se do anel supercondutor provoca uma variação na corrente, devida à captura ou fuga de linhas de campo magnético (quantum de fluxo magnético). Conseqüentemente, a tensão do anel varia, que por sua vez está relacionada com o momento magnético induzido pela amostra. A partir dessa variação obtém-se o gráfico característico do momento magnético versus campo magnético aplicado (H). A magnetização (M) é obtida somente mediante o conhecimento do volume ou massa de amostra. O anel é mantido à temperatura de hélio líquido, 4.2 K, e a amostra podendo variar sua temperatura de 1.9 K até 400 K. Este magnetômetro tem a precisão de até 10^{-9} emu, sendo considerado o de melhor resolução da atualidade.

Capítulo 3 - Resultados e Discussões

Neste trabalho foram utilizadas folhas alumínio laminado comercial com 1mm de espessura (92 % de pureza, segundo análise por dispersão de energia de elétrons por absorção de raios-X, restando apenas uma contaminação superficial de silício após anodização, segundo análise de XPS Figura 42). Cada chapa de alumínio foi polida manualmente com alumina 1/4 μ m e cortada em pedaços de 9cm². Após esta etapa os pedaços foram submetidos a um tratamento térmico em vácuo de 10⁻⁵ Torr. Este tratamento consistiu em uma rampa de aquecimento de 100°C/min estabilizando em 300°C \pm 2°C durante 3 horas, com uma seqüência decrescente de 20°C/min até a temperatura ambiente. Este tratamento térmico foi feito com o intuito de aumentar o tamanho de cada grão do alumínio, para obter maiores regiões com padrões de nanocavidades, sabendo que entre os contornos de grão há uma descontinuidade destes padrões [46].

3.1 – Anodização

A anodização foi feita em uma célula eletrolítica consistindo de uma solução aquosa de 0.3 mol/L de ácido oxálico (C₂H₂O₄) na qual são imersos dois eletrodos: o de platina no pólo negativo e o substrato de alumínio no positivo. Entre os eletrodos foi aplicada uma d.d.p. de 40 V à temperatura de 5° C durante 6 horas. A solução de anodização possui um pH de 1,0.

O ácido oxálico tem a propriedade de não deixar que o alumínio hidrate (reaja com OH⁻), o que acontece naturalmente com a alumina e o alumínio. A reação que se passa no Al durante a anodização ocorre da seguinte forma: o alumínio se oxida gerando 3 elétrons, $Al^0 \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$, e reage com o oxigênio da água formando $Al_2O_3 + 6H_2$. A partir desta reação é formada uma camada de alumina anódica com um padrão auto-estruturado quase-hexagonal de poros na superfície do eletrodo de alumínio [24]. Vários fatores influenciam a formação dessa camada anodizada, tais como o pH da solução e a temperatura (quanto menor a temperatura maior a periodicidade dos poros [46]).

A densidade de corrente da anodização foi acompanhada em função do tempo para um diagnóstico da evolução dos poros. Este acompanhamento é mostrado na Figura 19 que apresenta inicialmente uma queda exponencial da corrente, significando a formação da primeira camada de óxido de alumínio. Em seguida, há um crescimento

causado pela corrente de íons formada pela reação. É neste momento que começam a formar-se os poros [24]. Depois desse crescimento tem-se uma queda suave da corrente, ficando esta estável durante todo o restante do tempo de anodização.

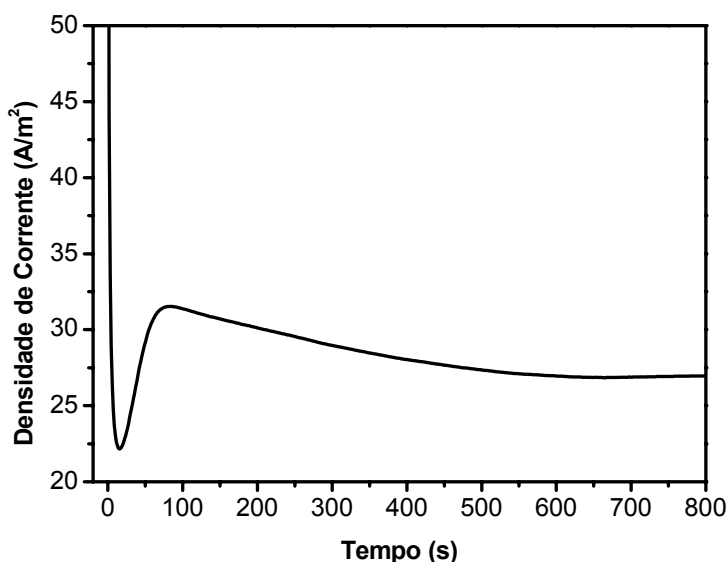


Figura 19 - Densidade de corrente versus o tempo de anodização.

A camada de alumina anódica porosa formada na superfície do alumínio foi posteriormente removida por um desbaste químico através de imersão em uma solução de ácido fosfórico 6% e ácido crômico 1,8% diluídos em água, a uma temperatura de 60°C durante 10 horas. Desta maneira, cavidades quasi-periódicas de diâmetro e profundidade de algumas dezenas de nanômetros foram formadas na superfície do alumínio [25].

A caracterização da camada de alumina anódica por difração de raios-x, exibida na Figura 20, revela algumas reflexões de Bragg do alumínio com a evidência da estrutura amorfizada da alumina porosa. Esta estrutura amorfizada já era esperada pelo fato do filme ser formado por uma camada espessa de alumina [24]. Já a mesma amostra após a etapa de desbaste químico não mostra amorfização em sua estrutura, o que significa que o desbaste foi efetivo, como mostra a Figura 21. As reflexões de Bragg observadas são agora relacionadas a uma camada fina de alumina anódica resultante do ataque químico. Essa camada apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta,

com uma textura onde os planos (201) e (205) jazem preferencialmente no plano das lâminas de alumínio.

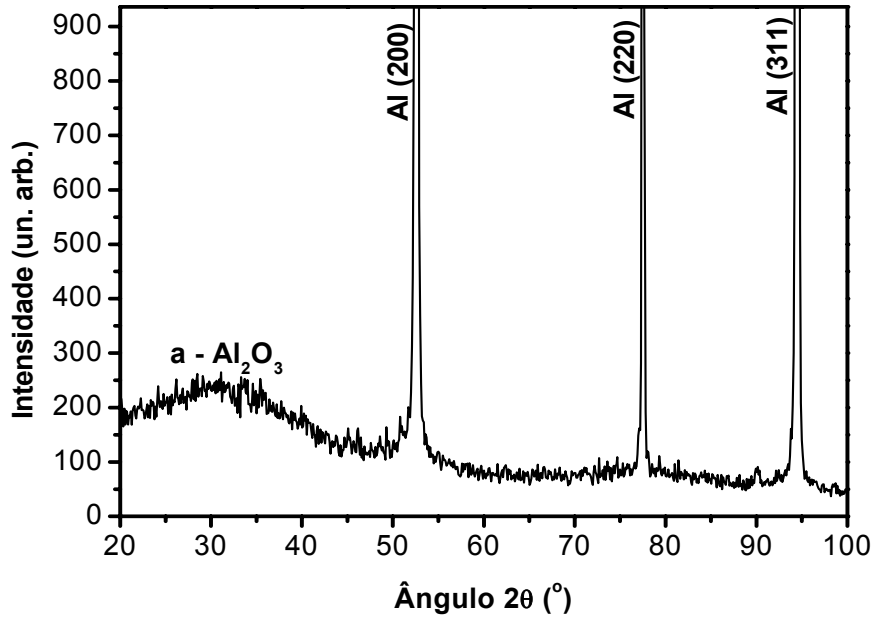


Figura 20 - Padrão de difração de raios-x do alumínio com alumina anodizada amorfa (a - Al₂O₃) na sua superfície.

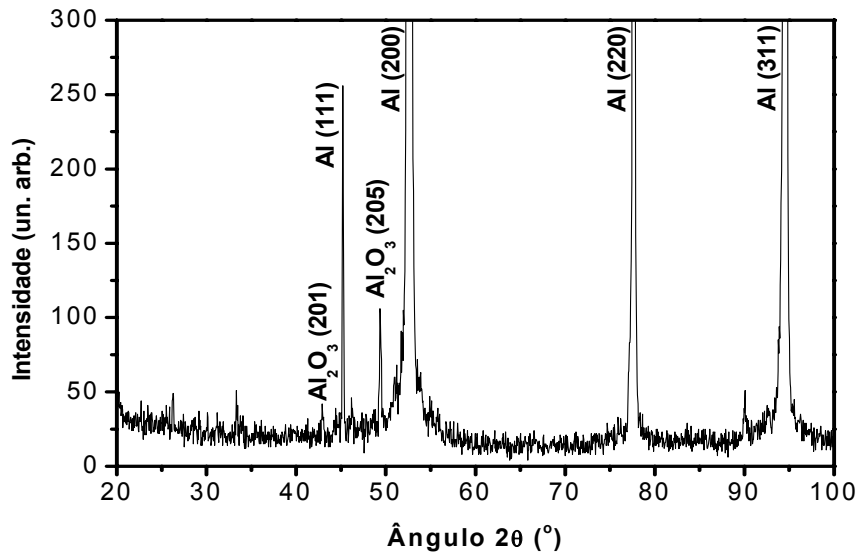


Figura 21 - Difratoograma de raios-x do alumínio após a remoção da camada de alumina anodizada porosa amorfizada.

Através das análises de XPS das amostras de alumínio antes do desbaste químico da alumina anódica porosa, Figura 22 (a), observa-se somente a presença de uma linha de emissão no espectro XPS do Al 2p, referente à alumina, centrada na energia de ligação de 74,3 eV. Esta energia de ligação se refere exatamente ao valor esperado para o alumínio ligado ao oxigênio. A Figura 22 (b) mostra o espectro XPS do O 1s ligado ao alumínio, o qual também apresenta apenas uma linha de emissão, centrada na energia de ligação de 531.6 eV [39].

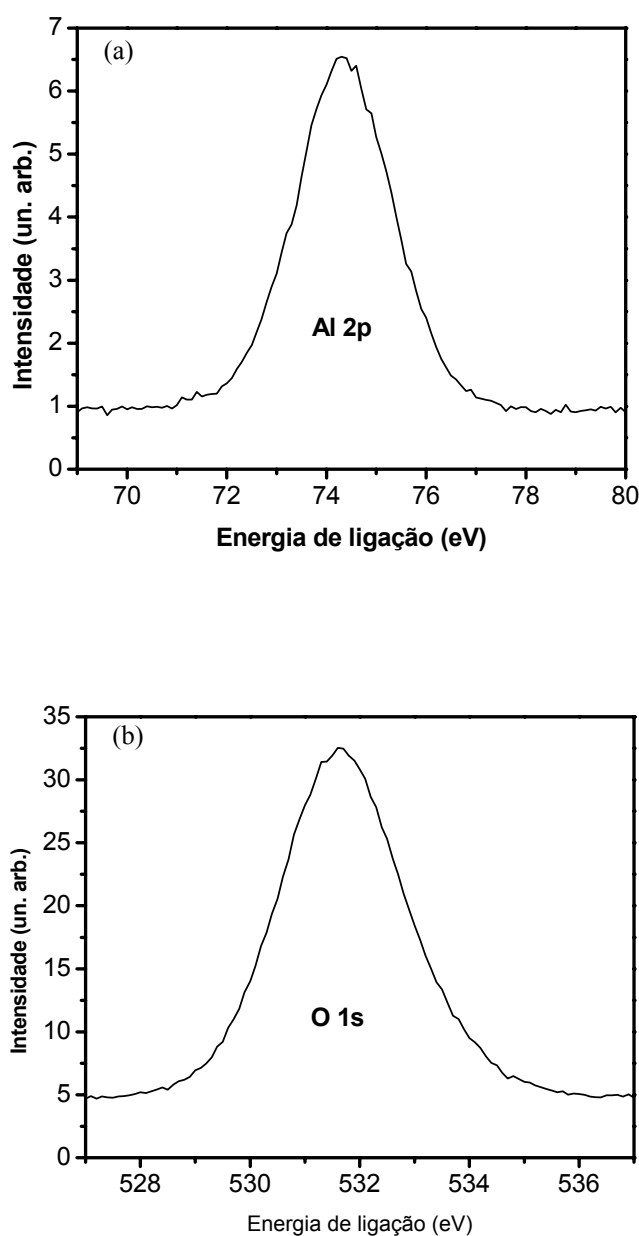


Figura 22 - Espectro XPS do (a) Al 2p e do (b) O 1s.

O espectro XPS do Al 2p, depois da etapa de remoção da alumina anódica porosa, na Figura 23, apresenta nitidamente uma estrutura passível de decomposição em duas gaussianas, uma referente ao Al metálico, centrada em 71.6 eV [47], e outra ao alumínio ligado ao oxigênio, centrada em 74,3 eV. A componente com menor energia de ligação refere-se ao Al metálico, enquanto que a outra se refere ao Al^{+3} , estado de maior energia de ligação dos elétrons 2p do alumínio por haver uma mudança no potencial eletrostático, devido ao compartilhamento de elétrons com o oxigênio.

Este espectro XPS mostra ainda que a espessura da alumina restante na superfície do alumínio é fina, ou seja, da ordem de alguns Angstroms. Para permitir a ejeção dos fotoelétrons (2p do Al) a espessura dessa camada de alumina não deve ser superior a cerca de duas vezes o livre caminho médio do fotoelétron emitido ($\sim 10\text{\AA}$) ou seja 2 nm, conforme Figura 9. Desta forma pode-se concluir que a camada de alumina dentro das nanocavidades é muito fina em relação às bordas destas (região intercavidades), que é feita somente de alumina, como mostra a Figura 24. Esta camada de alumina interna às nanocavidades é suficientemente fina para que se tenha uma pequena barreira de material isolante, permitindo uma transferência de carga preferencialmente dentro das cavidades da alumina, onde devem se concentrar as linhas de densidade de corrente.

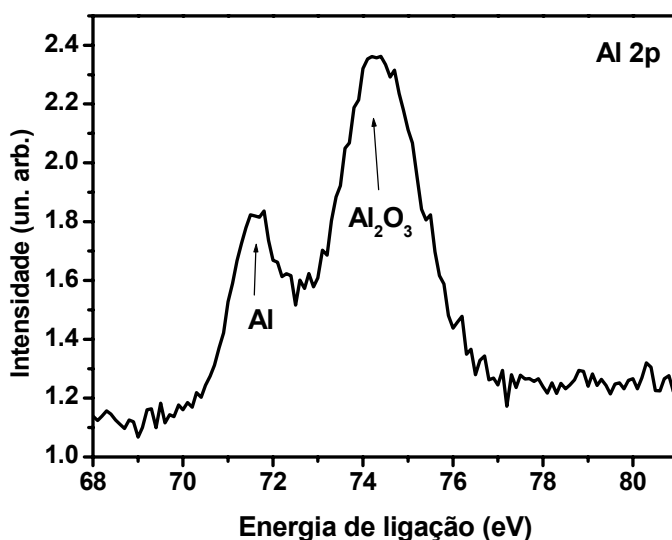


Figura 23 - Espectro XPS do Al 2p do alumínio após o desbaste químico da camada de alumina anódica porosa.

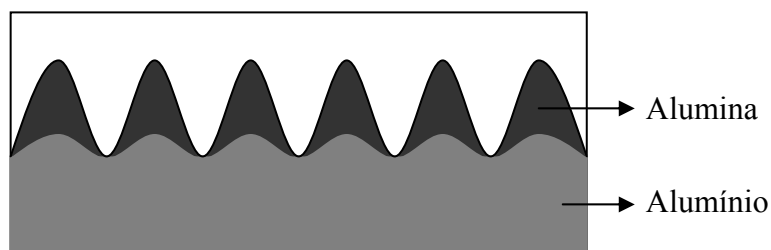


Figura 24 - Esquema representativo das nanocavidades de alumina sobre o alumínio.

A solução química de remoção do óxido de alumínio ataca a alumina anódica porosa, eliminando-a quase que totalmente através da diminuição da espessura das paredes de cada poro. Imagens de AFM no modo dinâmico com a ponta de MFM, foram feitas da superfície do Al imediatamente após o desbaste, Figura 25. Nesta imagem observa-se um arranjo quasi-periódico em uma região de 500x500nm, com uma média de profundidade da cavidade de 80 nm (separação pico-a-vale), diâmetro de 50 nm e o espaçamento entre cavidades de 90 nm.

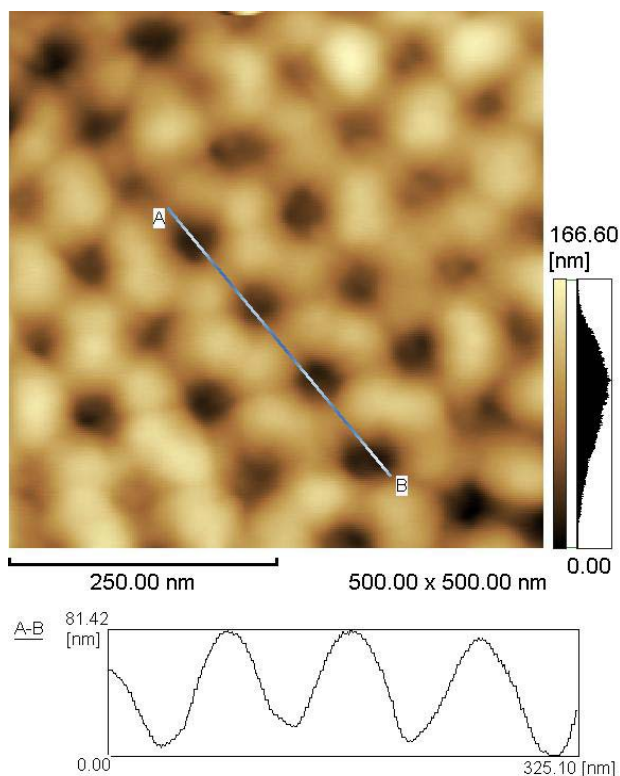


Figura 25 - Imagem AFM do arranjo autoestruturado de cavidades quasi-periódicas na superfície de alumina, com um gráfico do perfil da amostra (linha A - B).

3.2 – Eletrodeposição

Após a obtenção de superfícies de Al com padrões quase-hexagonais auto-estruturados de poros, passou-se à etapa de eletrodeposição de ferro, níquel e cobalto sobre essas superfícies usando eletroquímica. Nessa etapa, buscou-se preencher essas cavidades na superfície da alumina com nanoaglomerados de material magnético. As amostras de Al revestido de alumina foram então cortadas com uma área de aproximadamente 1 cm^2 para serem usadas como substratos.

Com uma célula eletrolítica de três eletrodos estacionários: o contraeletrodo de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgCl, e o eletrodo de trabalho, onde fica o substrato de alumínio já com o padrão de nanocavidades, inicialmente foram feitas ciclovoltagens em diferentes concentrações de sulfato de cobalto (CoSO_4) de 1, 5, 10, e 20 mmol/L diluídos em água. Uma ciclovoltagem consiste em variar linearmente o potencial de depósito e analisar o comportamento da corrente obtida.

Na Figura 26 é mostrada uma ciclovoltagem representativa do cobalto sobre a alumina, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s , começando em 0 V , em uma solução de 10 mmol/L de CoSO_4 . Quando o potencial está abaixo do potencial de redução do íon Co, a corrente se mantém praticamente nula, aumentando rapidamente a partir de $-1,0 \text{ V}$ quando se inicia a formação de uma onda de redução dos íons Co. No potencial de redução, indicado na Figura 26, tem-se um pico de corrente associado à onda de redução de íons Co sobre a alumina, seguida por uma segunda onda de redução em torno de $-1,6 \text{ V}$. Finalmente, tem-se um regime quase linear da corrente versus o potencial, associado à dissociação da água com a evolução de hidrogênio. Varrendo o potencial na direção anódica, a corrente diminui progressivamente até cerca de $-1,0 \text{ V}$, quando se observa uma terceira onda de redução em torno de $-0,75 \text{ V}$. A estrutura complexa da onda de redução associada a deposição de Co (conforme mostrado adiante) para potenciais entre $-1,0$ e $-1,7 \text{ V}$ está provavelmente associada à formação de uma camada de transferência de carga composta por íons de Co (complexados e/ou solvatados) na solução e à ativação de diferentes sítios de nucleação na superfície de alumina. Além da nucleação originada durante a varredura de potencial na direção catódica, a onda de redução observada na varredura na direção anódica em torno do potencial $-0,75 \text{ V}$ deve-se à forte dissociação da água que gera um enorme aumento na concentração de radicais OH^\cdot na solução. No final da ciclovoltagem há uma região de

potencial com corrente positiva (oxidativa) que indica tanto a oxidação quanto a dissolução do depósito da superfície da alumina.

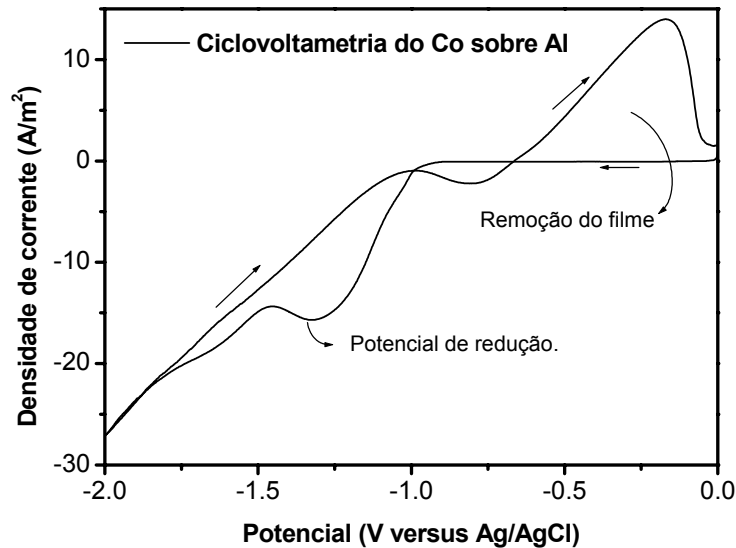


Figura 26 - Ciclovoltametria característica da solução de 10mmol/L de cobalto sobre a superfície de alumina. Em particular, são indicadas as regiões de potencial onde se observa a redução do íon Co e a região de remoção do depósito.

Para cada concentração de solução de sulfato de cobalto foi feita uma ciclovoltametria, conforme mostrado na Figura 27. Todas as ciclovoltametrias apresentaram comportamento similar ao descrito anteriormente. Como esperado, somente o potencial de depósito variou para cada concentração da solução. Esta variação está representada na Figura 28, onde pode-se observar um decrescimento exponencial do potencial de redução associado à corrente máxima da onda de redução com aumento da concentração de Co. O critério para se obter cada ponto da Figura 28, através da Figura 27, foi o de derivar a ciclovoltametria em relação a densidade de corrente, e pegar potencial onde esta derivada seja igual a zero.

Este decrescimento dependente da concentração da solução segue coerentemente a equação de Tafel [32]:

$$\eta = a + b \log(i), \quad (\text{Eq. 4})$$

onde η é o sobrepotencial de redução, i a corrente de íons e a e b constantes de proporcionalidade que dependem da temperatura, número de sítios ativos de nucleação, constante de Faraday e constante de Boltzmann.

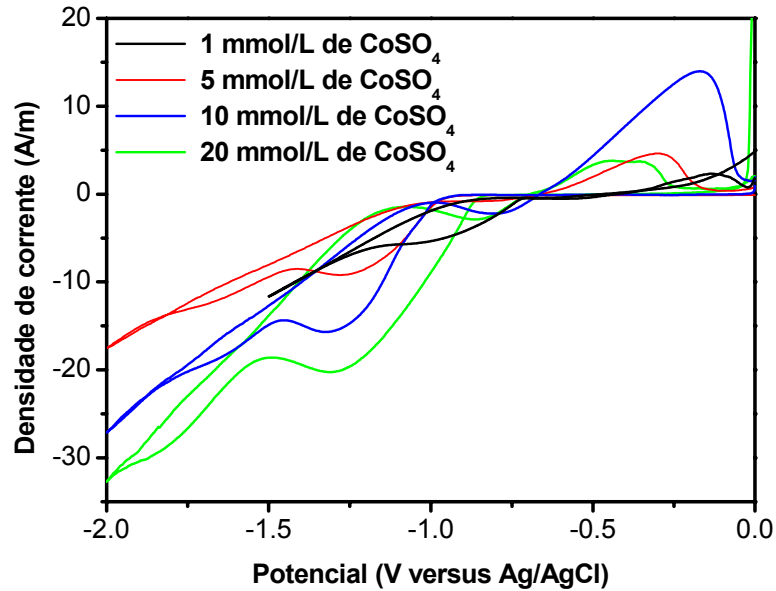


Figura 27 - Ciclovoltametrias de soluções de Co sobre superfícies de alumina com diferentes concentrações: 1, 5, 10 e 20 mmol/L.

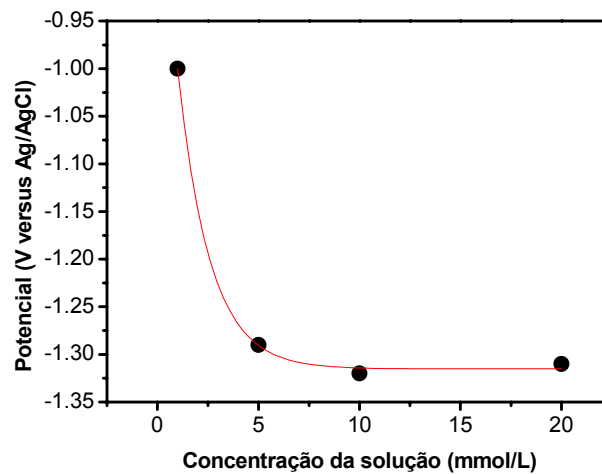


Figura 28 - Potencial de depósito versus concentração da solução, mostrando um decréscimo exponencial do potencial de corrente de redução máxima com o aumento da concentração de Co.

Usando o potencial de pico de redução para cada concentração de Co, fez-se um depósito de 10 segundos de cobalto sobre alumina. A Figura 29 mostra a densidade de corrente em função do tempo de um depósito de cobalto. Neste gráfico pode-se observar que nos primeiros segundos de depósitos a corrente tem um suave aumento, indicando assim uma mudança de regime de nucleação ao se variar a concentração de Co.

A partir das curvas de densidade de corrente versus o tempo de depósito, Figura 29, foi calculada a quantidade de Co, em carga e massa, que foi depositada, considerando eficiência de depósito de 100%. Este cálculo se faz da seguinte forma: primeiramente, integra-se o gráfico da corrente versus tempo, obtendo o valor da carga depositada; em seguida, assume-se que a carga depositada é proporcional ao valor da massa do íon, dividida pela sua valência, assim como a constante de Faraday (96484,6 C). Calcula-se assim a massa depositada, conforme a Eq. 1. Desta forma foi construído o gráfico mostrado na Figura 30, assumindo um volume elipsoidal individual de cada poro igual a $52 \times 10^3 \text{ nm}^3$, com base no perfil da Figura 25, e o Co tendo uma estrutura cristalina hexagonal.

Na Figura 30 é mostrada a quantidade de carga e massa que foi depositada, variando de 0,2 a 1200 monocamadas atômicas. Também foi indicado onde teríamos uma monocamada atômica considerando o substrato perfeitamente liso, de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Desta forma foi calculada também a quantidade de carga necessária para preencher somente as cavidades apresentadas na Figura 25, considerando uma profundidade de 40 nm e o volume do poro calculado como um semi-elipsóide, resultando em $\approx 3 \text{ nC}$. Como neste trabalho o objetivo é somente preencher os poros, foram usadas somente soluções de 1 mmol/L com tempo de depósito de um minuto; o mesmo utilizado para o ferro e o níquel.

Na Figura 31 é mostrada a densidade de corrente em função do tempo de depósito para soluções contendo 1 mmol/L Fe e 1 mmol/L Ni. Pode-se observar que o ferro, assim como o cobalto, também é depositado na alumina seguindo um regime que se assemelha à nucleação progressiva. O níquel apresenta um forte efeito capacitivo (pico de corrente) inicial, seguido de um regime de corrente estacionária, que pouco se assemelha a uma nucleação progressiva.

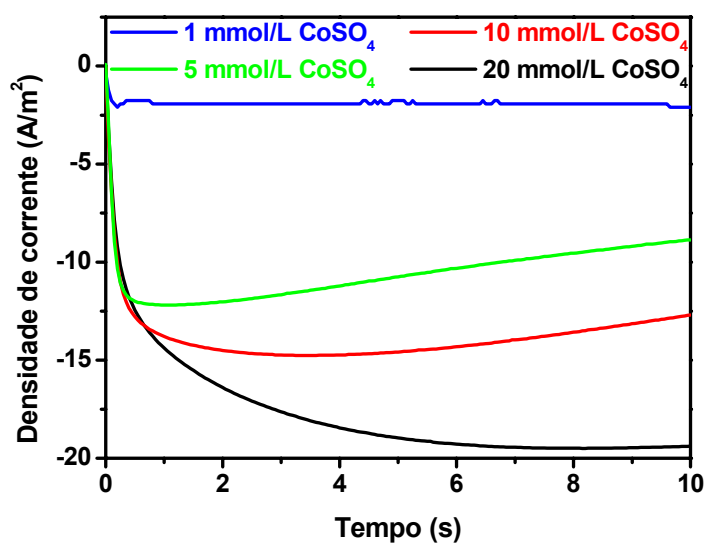


Figura 29 - Densidade de corrente em função do tempo de depósito para diferentes concentrações de Co.

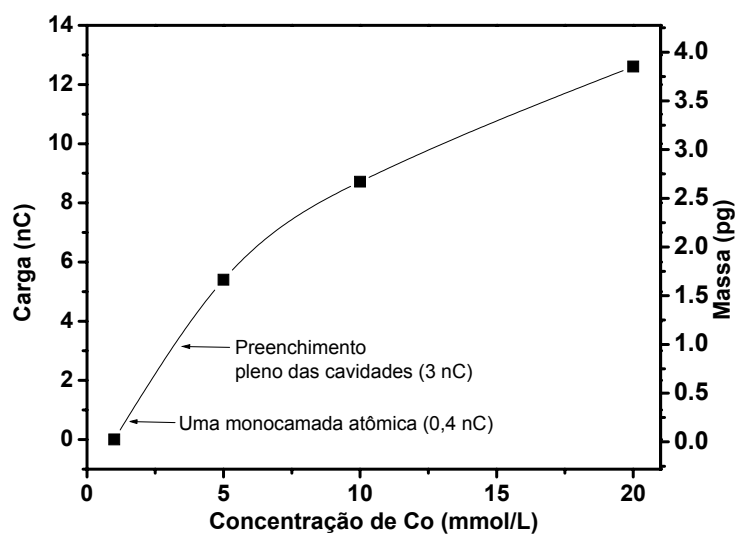


Figura 30 - Carga depositada medida e massa depositada estimada após dez segundos de aplicação de um potencial de redução sobre soluções com diferentes concentrações de Co. São indicadas a carga e a massa correspondente a uma monocamada atômica homogênea de Co ($\approx 0,4$ nC) de 1 cm^2 e para o preenchimento pleno das cavidades presentes na superfície de alumina (≈ 3 nC), conforme imagem AFM mostrada na Figura 27.

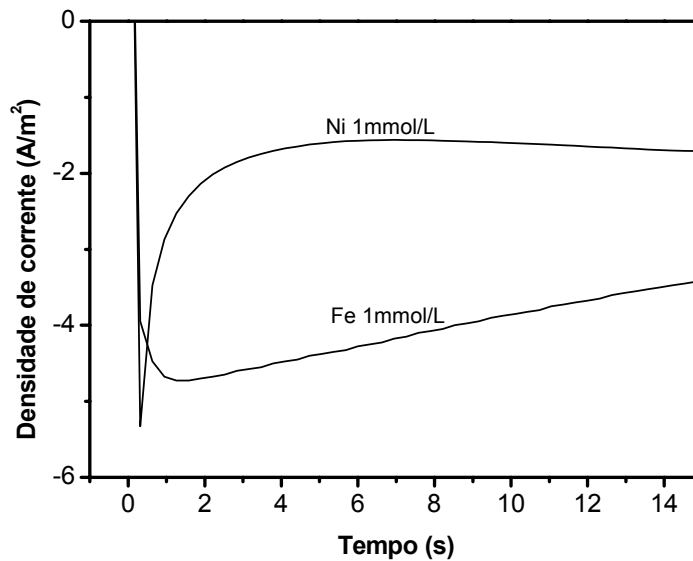


Figura 31 - Densidade de corrente versus tempo de deposição para soluções com níquel e ferro.

3.3 – Difração de Raios-X

Resultados da difração de raios-x revelaram que o depósito de cobalto possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp). Na Figura 32 são observadas as reflexões de Bragg referentes aos planos cristalinos (0001) e (01 $\bar{1}$ 0) da estrutura hcp, além das reflexões do Al e também da camada de alumina Al₂O₃ policristalina com estrutura cristalina hexagonal. A intensa difração associada ao plano (0001) indica que o Co possui o eixo c, perpendicular à base de sua célula unitária hexagonal, paralelo à direção normal da superfície da amostra. Esta orientação do depósito tem um grande interesse, pois a anisotropia magnética do Co, para esta estrutura, leva a magnetização a ficar espontaneamente orientada ao longo da direção do eixo c [48]. Ou seja, é autamente provável que a magnetização do Co depositado esteja perpendicular ao plano da amostra.

Usando os difratogramas de raios-x das amostras com depósitos obtidos a partir de soluções com diferentes concentrações de cobalto, integrou-se as áreas A referentes às reflexões (0001) e (01 $\bar{1}$ 0), e calculou-se a razão dessas áreas A(0001)/A(01 $\bar{1}$ 0) para estimar a proporção de cobalto hexagonal que está com o eixo c perpendicular à superfície. Desta forma, foi construída a Figura 33, que mostra esta razão em

porcentagem versus concentração de Co na solução. Neste gráfico é visto claramente que depósitos feitos em solução com concentração de aproximadamente 10 mmol/L de Co têm a máxima fração do depósito com orientação preferencial ao longo da direção [0001].

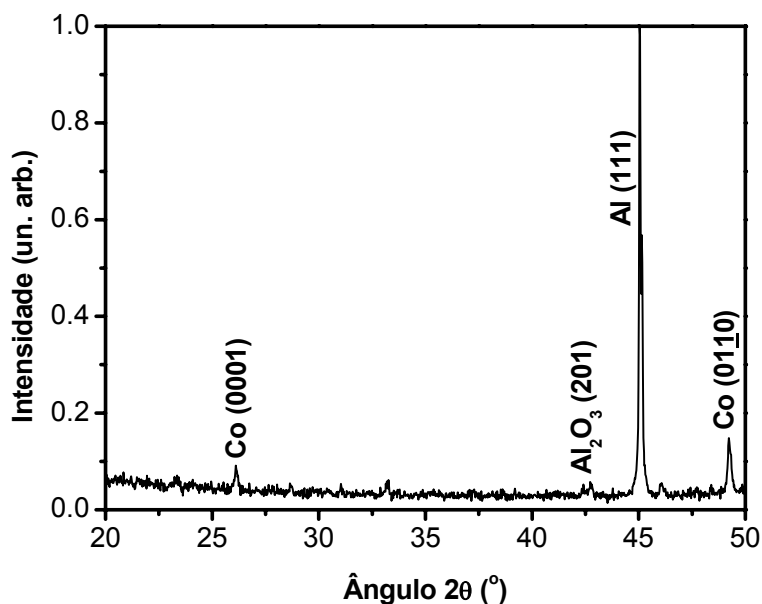


Figura 32 - Difratoograma de raios-x de uma amostra de alumina porosa com depósito de cobalto.

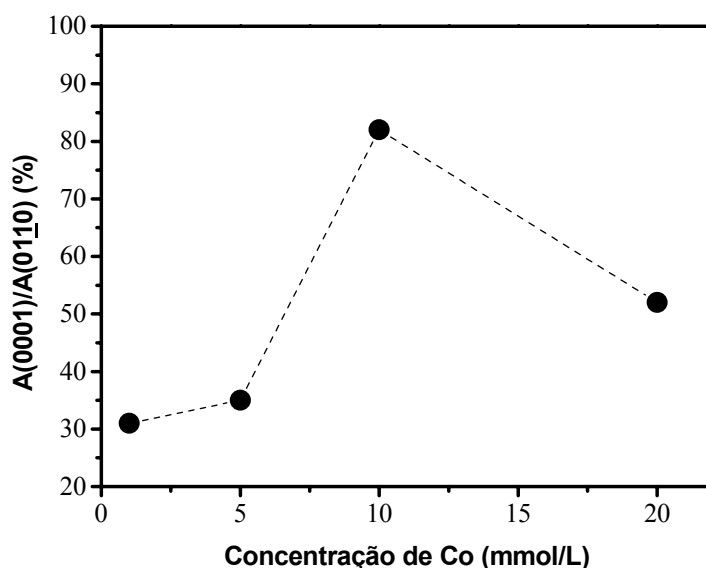


Figura 33 - Razão da área integrada das reflexões de raios-x correspondentes aos planos (0001) e (01-10) em função da concentração de Co. A linha tracejada serve apenas como guia para os olhos.

O difratograma do ferro, mostrado na Figura 34, revela a reflexão de Bragg para o alumínio, alumina e uma reflexão do ferro α , com estrutura cristalina cúbica de base centrada (bcc). Devido à coincidência dos planos mais densos do ferro α (011) e (002) com os planos de difração do alumínio (002) e (022), somente é possível observar a reflexão do plano (112) do ferro α .

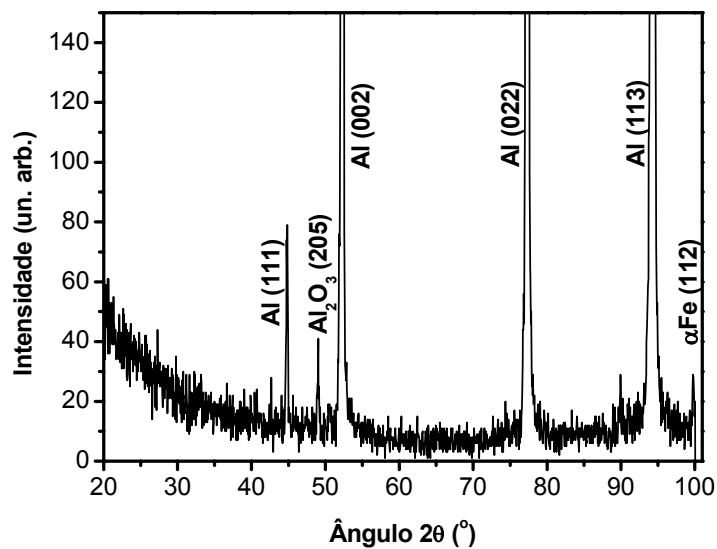


Figura 34 - Difratograma de raios-x de uma amostra de alumina porosa com depósito de ferro.

A Figura 35 mostra as reflexões de Bragg para uma amostra de alumina com depósito de níquel. Nesta figura pode-se observar as reflexões dos planos (111) e (022), os quais são os planos de maior densidade do níquel com estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc).

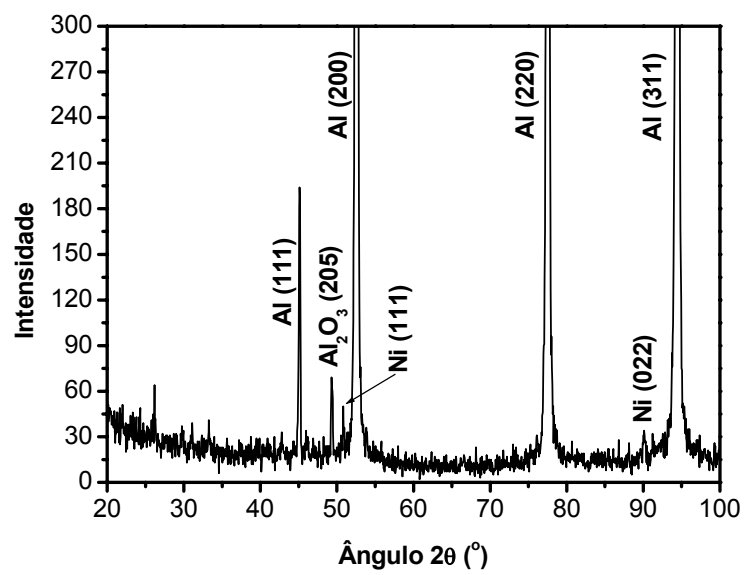


Figura 35 - Difratoograma de raios-x de uma amostra de alumina porosa com depósito de níquel.

3.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons

A análise XPS dos depósitos de Co, mostrada na Figura 36, revela os elementos químicos presentes na superfície da amostra. A Figura 37 exibe um espectro XPS do Co $2p_{3/2-1/2}$ de um depósito exposto por poucos minutos à atmosfera. Nesse espectro observa-se a presença de cobalto oxidado e uma linha de emissão satélite do óxido de cobalto, com poucos eV a mais da linha de emissão principal. Um efeito que pode estar contribuindo para o alargamento da linha de emissão principal do Co é o fenômeno da metalicidade, devido à redução de dimensionalidade dos nanoaglomerados [49]. Para saber se este óxido é apenas superficial foi feito um desbaste de 20 minutos com feixe de íons de argônio (3 keV, 5 μ A). O espectro XPS do Co $2p_{3/2-1/2}$ após o desbaste por feixe de argônio está mostrado na Figura 38. Nesse gráfico encontrou-se a proporção de 58% do Co metálico (centrado em 778,3 eV) e 42% do Co_3O_4 (centrado em 781,4 eV), sendo o desdobramento spin-órbita Δ entre os subníveis Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ de 15,02 eV. Para uma comparação, fornecemos a informação que no cobalto metálico a energia de ligação dos elétrons do nível de energia Co $2p_{3/2}$ é igual a 778,3 eV e $\Delta = 14,97$ eV.

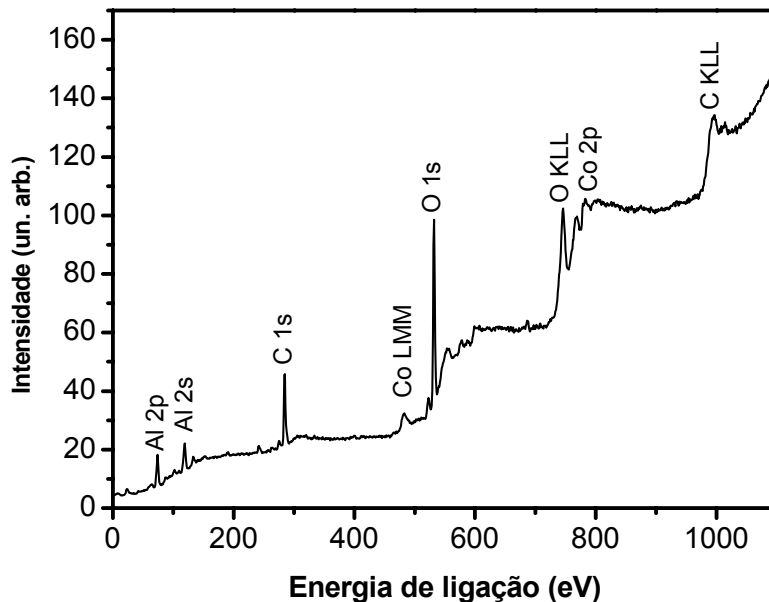


Figura 36 - Espectro XPS da superfície de alumina com depósito de Co.

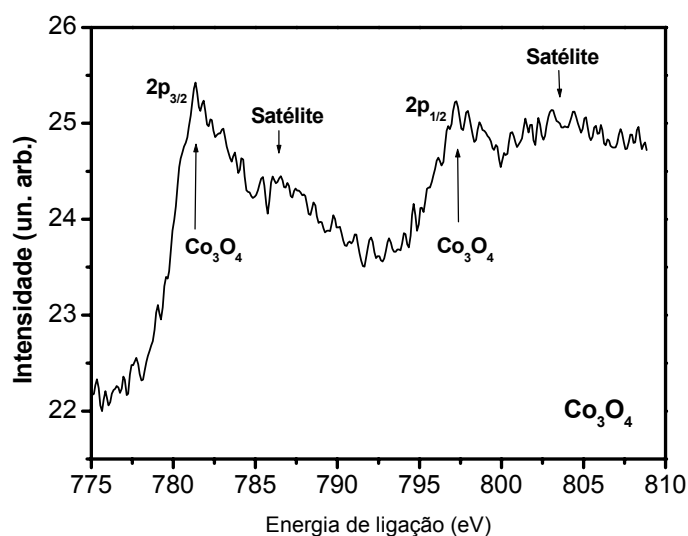


Figura 37 - Espectro XPS do Co 2p de um depósito como depositado antes de uma limpeza por desbaste com feixe de íons de argônio.

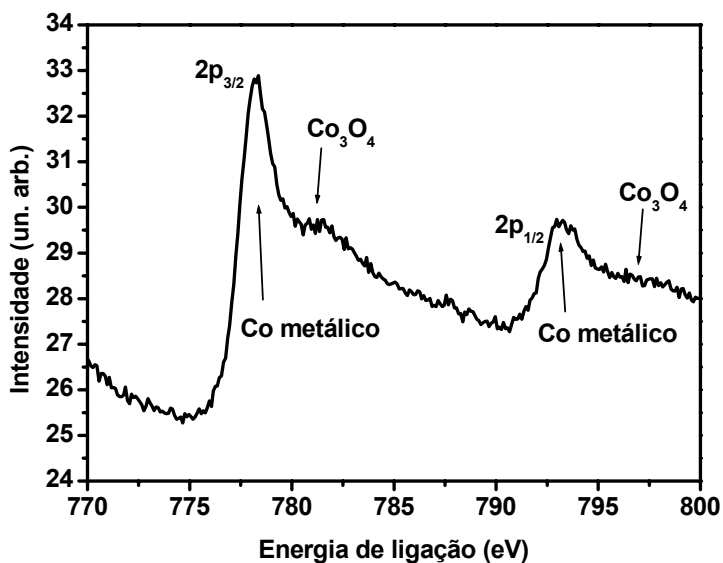


Figura 38 - Espectro XPS do Co 2p após o desbaste por feixe de íons de argônio.

Esta mesma seqüência de análises experimentais foram feitas para o depósito de níquel. Na Figura 39 é mostrado o espectro XPS do Ni 2p onde a presença do níquel é identificada, juntamente com a alumina, na superfície do alumínio. Diferentemente do Co e do Fe, o espectro XPS do Ni 2p na forma metálica apresenta linhas de emissão

principal juntamente com uma linha de emissão satélite característica [38], associada ao efeito de blindagem no processo de desexcitação dos átomos ionizados. O óxido de níquel é da forma NiO, o qual também é mostrado um detalhe antes do desbaste na Figura 40. Já o espectro XPS do Ni 2p após o desbaste de 20 minutos mostra que boa parte do óxido é superficial, de acordo com a Figura 41. Diferentemente do Co, a porcentagem da componente associada ao Ni oxidado após o desbaste é de apenas 20,9%, mostrando que o depósito do níquel é, na sua maior parte, metálico.

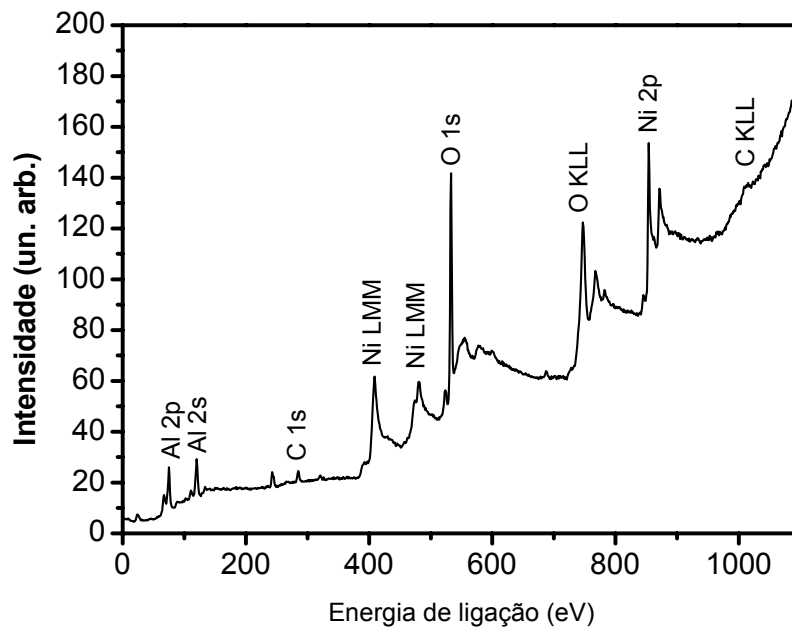


Figura 39 - Espectro XPS da superfície de alumina com depósito de níquel.

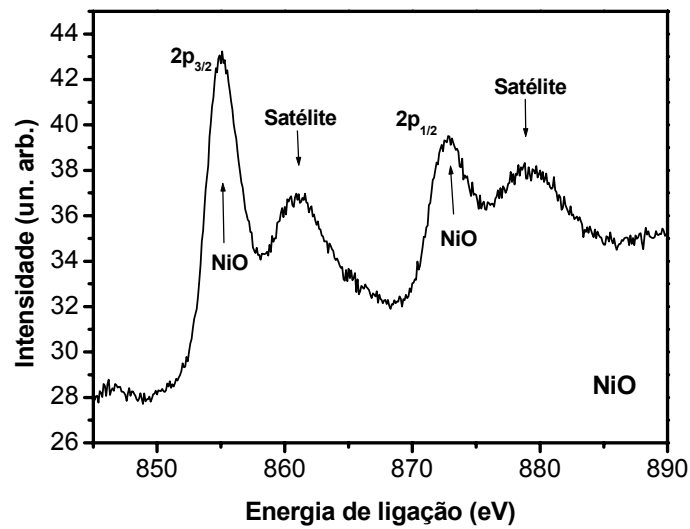


Figura 40 - Espectro XPS do Ni 2p de um depósito sem qualquer procedimento de limpeza por desbaste com o feixe de íons de argônio.

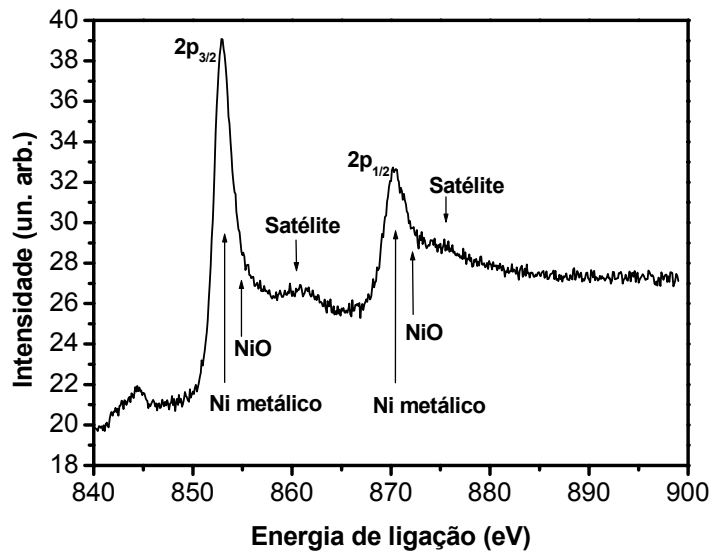


Figura 41 - Espectro XPS do Ni 2p após 20 minutos de desbaste com feixe de íons de argônio.

Análises de XPS feitas para amostras com depósito de ferro mostram a presença do ferro na superfície da alumina, conforme exibido na Figura 42. O espectro XPS da linha de emissão Fe 2p sugere a formação de oxi-hidróxido de ferro (FeOOH), como

mostrado na Figura 43. Após um desbaste de 20 minutos com feixe de íons de argônio evidenciou-se, pela decomposição do espectro, que o ferro hidratado é superficial, pois a proporção da componente do oxi-hidróxido de ferro diminuiu, como mostra a Figura 44. Mas também neste espectro XPS é mostrado que surge uma grande quantidade de três tipos de óxido de ferro, o FeO, Fe₂O₃ e o Fe₃O₄. Estas componentes de óxido se confundem no espectro, pois a resolução máxima do XPS que temos acesso é de 0,8 eV, o que não permite separar as linhas de emissão dos fotoelétrons dessas três componentes. No entanto, observa-se claramente a presença da linha de emissão satélite dos óxidos de Fe cerca de 5 eV (energia de ligação 715 eV e 729 eV) acima das linhas de emissão principais destes. Conclui-se então que na superfície do depósito de ferro, existem três camadas distintas: a primeira formada por FeOOH, a segunda por uma mistura de FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, e a última pelo ferro metálico.

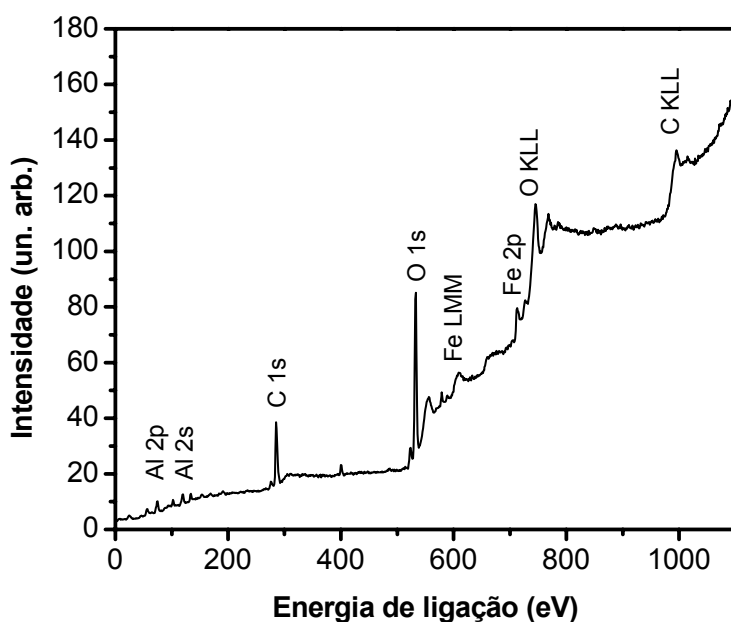


Figura 42 - Espectro XPS da superfície de alumina com depósito de ferro.

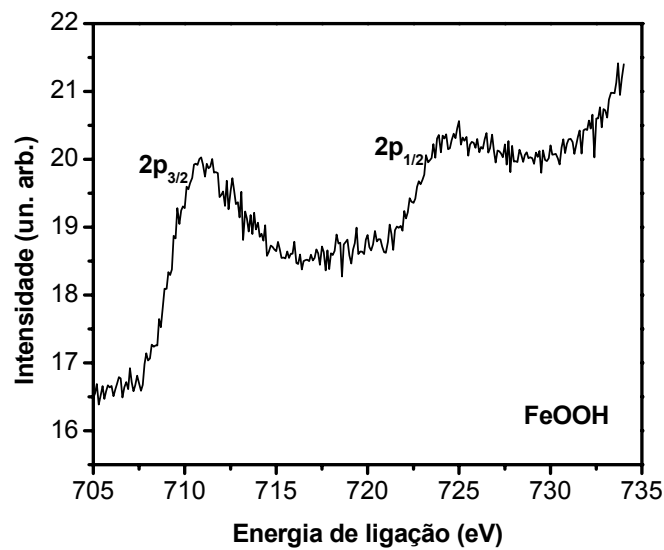


Figura 43 - Espectro XPS do Fe 2p depositado sobre uma superfície de alumina. Um composto superficial de Fe hidratado possui uma contribuição predominante.

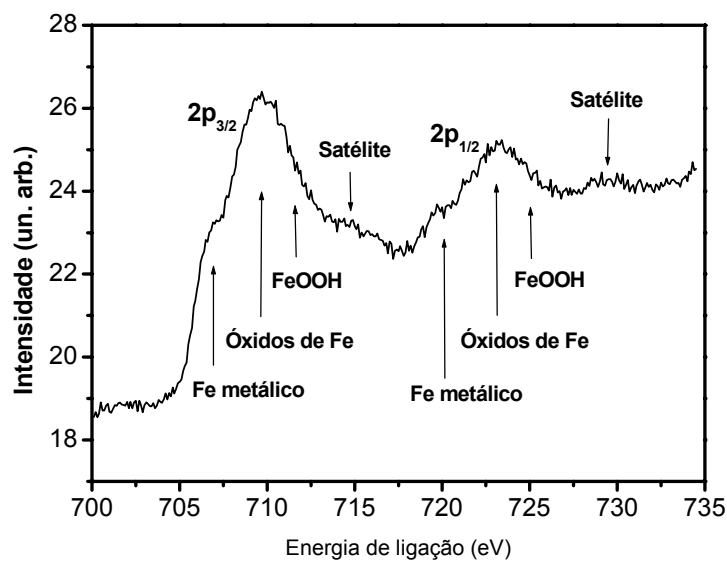


Figura 44 - Espectro XPS do Fe 2p após um desbaste com feixe de íons de argônio. A componente associada ao hidróxido de ferro diminui, predominando no espectro as componentes dos óxidos de ferro juntamente com a do Fe metálico.

Estas análises XPS indicam que os depósitos de Co, Fe e Ni possuem uma componente metálica sempre acompanhada por uma fase de óxido (óxido hidratado no caso específico do Fe) superficial. Ou seja, o material metálico depositado é recoberto

por uma camada oxidada como ilustrado esquematicamente na Figura 45. Este esquema é idealizado para o depósito que ocorre somente nos poros. Neste esquema, o níquel é o metal que menos apresenta óxido superficial, seguido do cobalto que tem um pouco mais de óxido, de acordo com as análises de XPS. Já o ferro apresenta uma camada de hidróxido de ferro, além da camada formada pelos óxidos de ferro, recobrindo o ferro metálico. Este esquema foi construído com base no perfil revelado pela microscopia de força atômica representada na Figura 25.

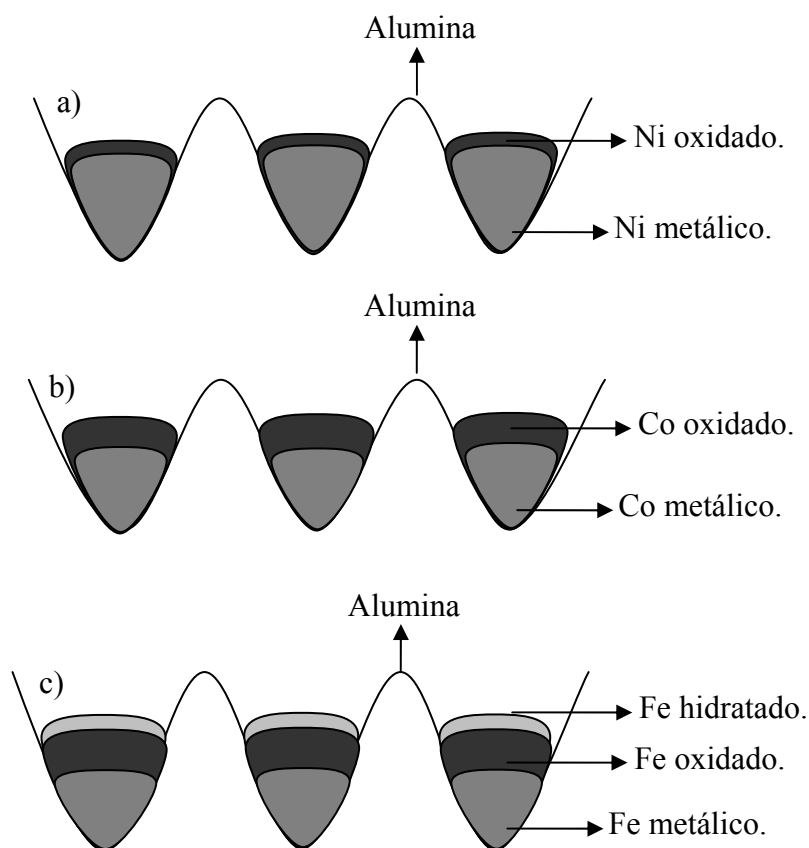


Figura 45 - Esquema ilustrativo da estrutura dos depósitos de: a) Níquel, b) Cobalto e c) Ferro.

3.5 – AFM e MFM.

Imagens de AFM das amostras com 1 minuto de depósito de Co em solução de 1 mmol/L foram feitas usando ponta magnética, no modo dinâmico. Antes de fazer imagens de MFM, tanto a amostra quanto a ponta foram magnetizadas colocando-as em contato com a superfície de um ímã permanente, cujo campo magnético foi previamente medido e possui um valor de 1,2 kOe. A ponta e a amostra foram colocadas na superfície do ímã e logo após cuidadosamente retiradas, elevando-as perpendicularmente à superfície do ímã até uma altura de aproximadamente 30 cm. Este processo de magnetização foi feito ao longo do eixo da ponta e da normal à superfície da amostra de tal forma que a extremidade da ponta tenha o pólo norte, e a amostra tenha o mesmo pólo na superfície, de forma a ocorrer uma interação repulsiva entre eles. Antes de fazer um MFM da amostra é necessário fazer uma imagem topográfica, primeiramente para saber como é esta região a ser mapeada magneticamente, e também pelo fato de o AFM Shimadzu SPM-9500J8 não disponibilizar a possibilidade de se fazer uma imagem magnética sem primeiro a ponta encostar e fazer uma imagem topográfica da amostra.

Ao contrário do previsto, a deposição de aglomerados de Co não é uniforme em toda a superfície do alumínio, como mostra a imagem da Figura 46. Nela é mostrada uma região da amostra com depósito onde não foi observado presença de cobalto. Já a Figura 47 apresenta depósito de cobalto transbordando das cavidades, e algumas parcialmente preenchidas. Nestas cavidades parcialmente preenchidas, foi feito um imageamento mais detalhado, como apresentado na Figura 48, que mostra nanoaglomerados de cobalto exatamente dentro das cavidades, como desejado. Nesta mesma região foi feita uma imagem magnética, com uma distância ponta-amostra fixa em 20 nm, conforme mostrado na Figura 49.

A imagem de MFM revela a presença de um momento magnético exatamente sobre as nanopartículas de Co, dentro dos poros. Nesta mesma imagem, observa-se também um gradiente de campo magnético, das extremidades para o centro de algumas partículas de maior tamanho. Este gradiente de campo apenas sobre as nanopartículas maiores sugere a coexistência de estados mono e polidomínios magnéticos. De fato, estas partículas têm um diâmetro médio de 40 nm, portanto, muito próximo do valor de um diâmetro crítico de formação de partículas monodomínio para Co monocristalino, que é de aproximadamente 34 nm [11].

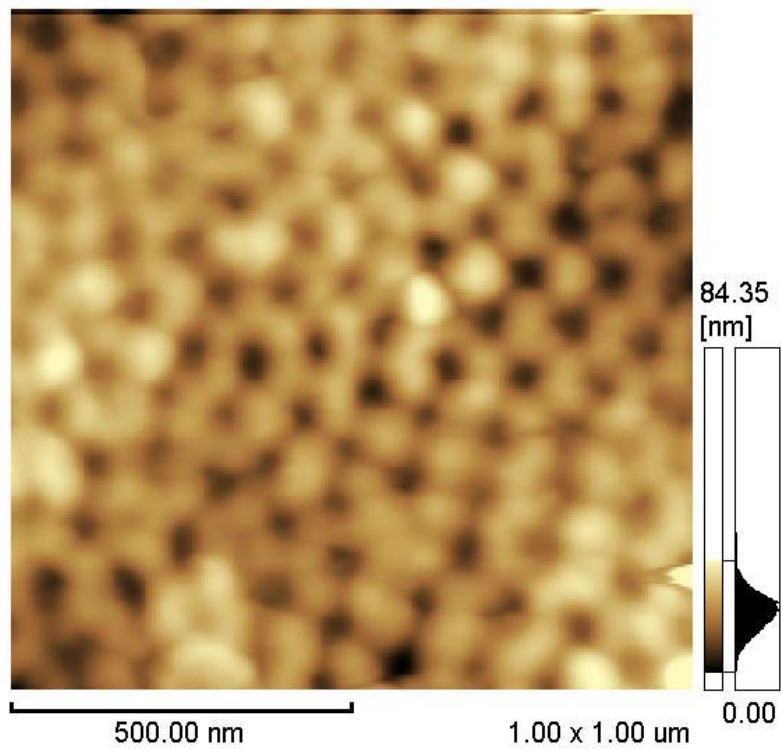


Figura 46 – Imagem AFM da superfície da alumina sem a presença do depósito de cobalto.

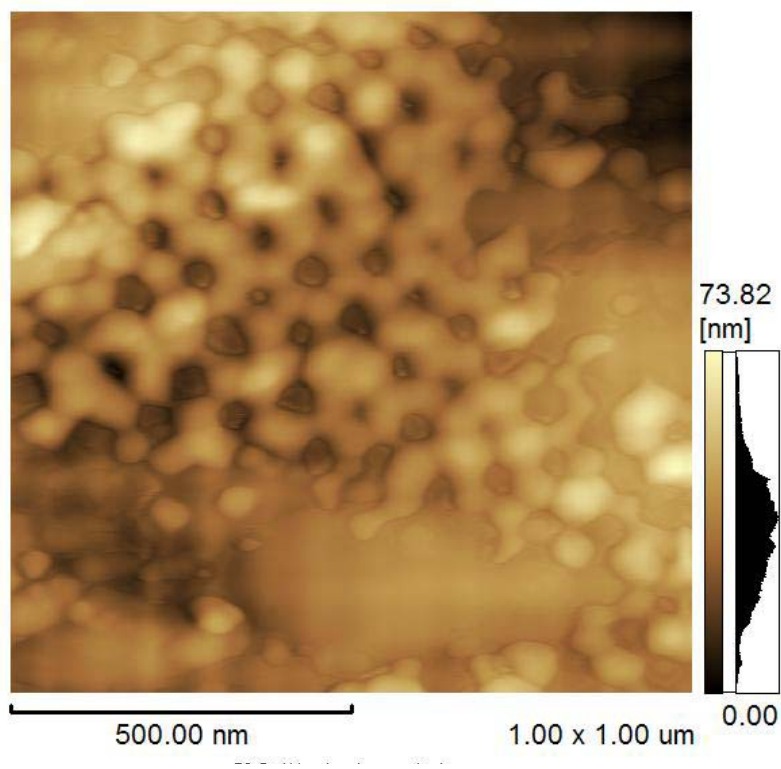


Figura 47 – Imagem AFM de uma região selecionada da superfície de alumina com excesso de cobalto.

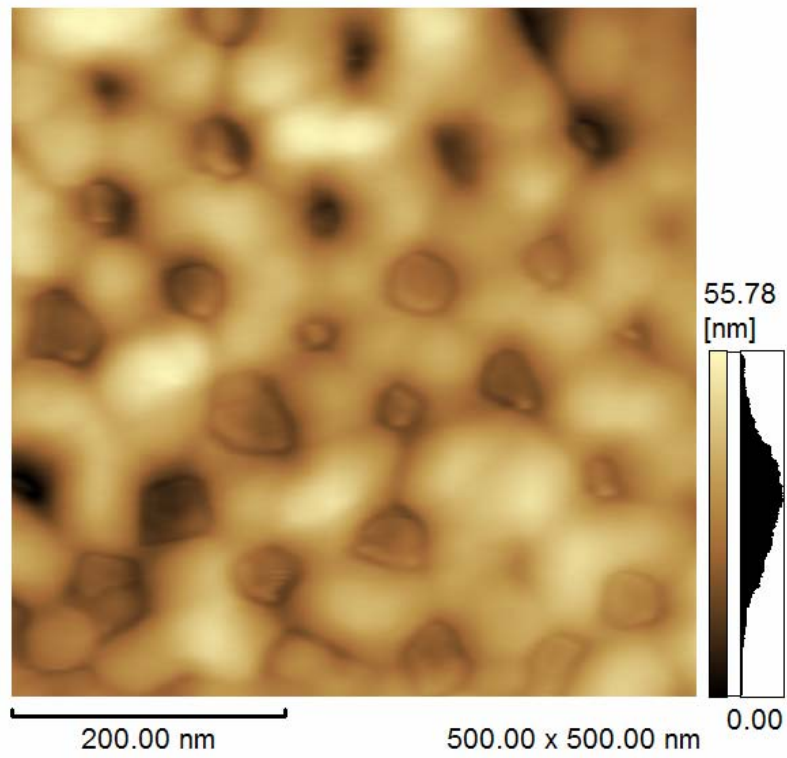


Figura 48 – Imagem AFM (obtida com a ponta MFM) de uma região com depósito de Co sobre a superfície de alumina.

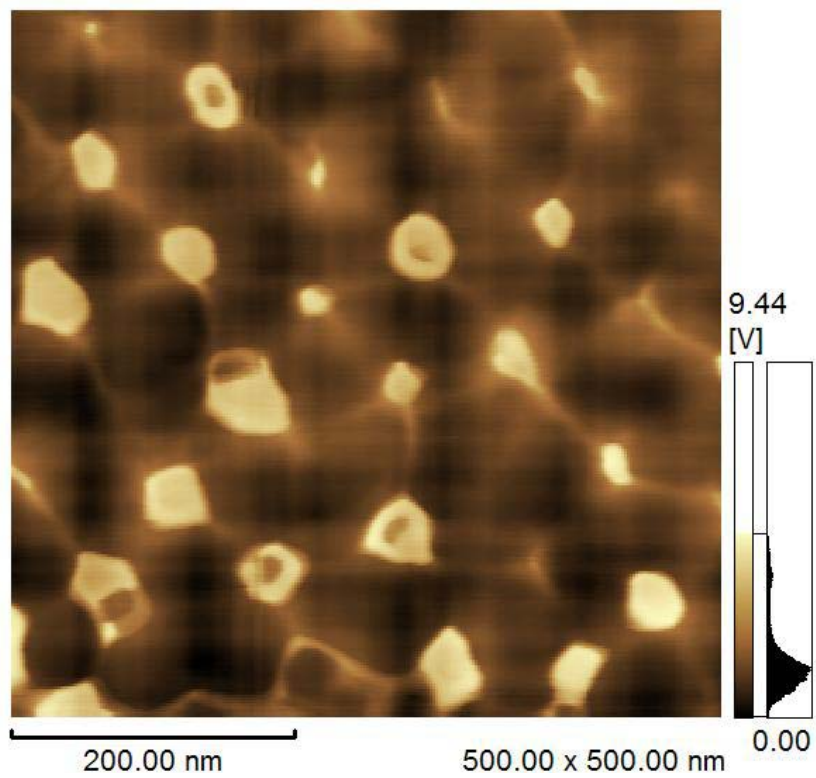


Figura 49 – Imagem MFM de nanoaglomerados de Co sobre a superfície de alumina.

3.6 – Magnetização.

Medidas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente, de amostras com área de $\sim 1 \text{ cm}^2$ recobertas por depósitos de 2 minutos, sob um potencial catódico de -1 V em solução de 1 mmol/L de Co foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN), usando um AGFM. Estas medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelo ao plano da amostra. Na Figura 50 são mostradas curvas proporcionais à magnetização M das amostras em função do campo magnético H aplicado, as curvas $M(H)$, e não apresentam evidência de saturação para o campo magnético máximo de 4 kOe disponível em nosso magnetômetro. Estas curvas $M(H)$ exibem um comportamento linear e apresentam a evidência de anisotropia magnética perpendicular à superfície da amostra, uma vez que a inclinação da curva de magnetização com o campo aplicado perpendicular ao plano da amostra é maior do que aquela obtida com o campo aplicado no plano da amostra. Esta manifestação de anisotropia magnética indica que o depósito do cobalto de estrutura cristalina hexagonal apresenta o seu eixo c , de fácil magnetização sob a aplicação de um campo magnético, estar predominantemente alinhado perpendicular à superfície da amostra, como mostrado anteriormente pela técnica de difração de raios-x. A magnetização do cobalto ao longo do eixo c provocada por um campo magnético aplicado requer menos energia do que a necessária para a magnetização com campos aplicados ao longo dos eixos basais da rede hexagonal, devido ao efeito de uma forte anisotropia magnetocristalina.

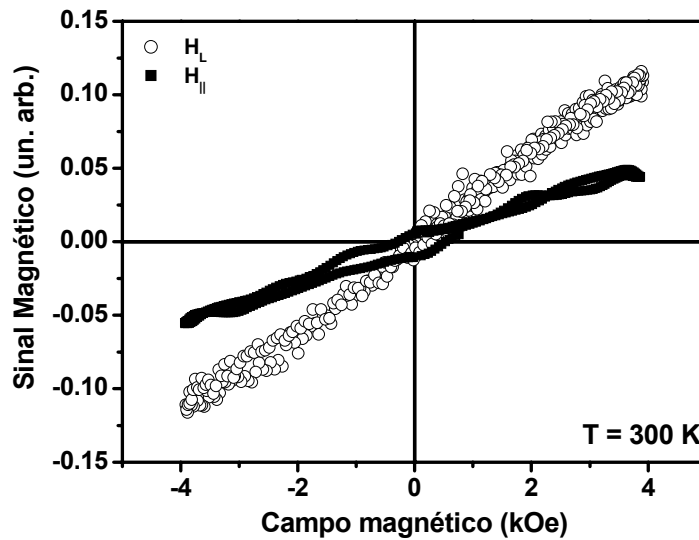


Figura 50 – Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado para um depósito de Co sobre superfície de alumina.

Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado em função da temperatura foram feitas em São Carlos usando um magnetômetro SQUID junto com o Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar. Na Figura 51 mostra-se a curva $M(H)$ medida para amostra de cobalto à temperatura de 5 K. Contrariamente ao resultado obtido por AGFM, nesta figura pode-se observar uma anisotropia magnética paralela a superfície da amostra, para campos magnéticos baixos (< 10 kOe), que mostra ser mais fácil magnetizar a amostra quando o campo é aplicado nesta direção. Observa-se também que uma contribuição diamagnética originada do substrato de alumínio (com a alumina na superfície) predomina sobre a magnetização da amostra para valores de campo magnético superiores a 10 kOe.

Na Figura 52 e na Figura 53 são apresentadas às curvas de magnetização a 5 K de amostras de Fe e Ni também depositadas sobre a superfície de alumina durante 2 min a partir de soluções 1 mmol/L de Fe e de Ni, respectivamente. Comparando as curvas $M(H)$ para campos aplicados paralelo e perpendicular às superfícies das amostras, pode-se concluir que, a magnetização de saturação delas está próxima de um campo magnético aplicado de 30 kOe, seja para o Co, seja para o Fe, ou seja, para o Ni.

Evitou-se fazer uma análise das curvas de magnetização versus campo magnético $M(H)$ através de ajustes de funções seguindo um comportamento de Langevin, pois a contribuição de camadas superficiais de óxido, conforme descritas

pelas análises de XPS, comprometeriam substancialmente as conclusões que pudessem ser obtidas.

Limitamos à análise das medidas feitas com campo magnético aplicado ao longo da direção paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) à superfície dessas amostras, admitindo apenas que a magnetização M da amostra para $H > 30$ kOe pode ser escrita como a soma de três contribuições independentes:

$$M_{\parallel \text{ ou } \perp} = M_{\text{FM}} + M_{\text{PM}} + M_{\text{DM}} = M_0 + (a_{\parallel \text{ ou } \perp} - b) H \quad (\text{Eq. 5})$$

onde M_{FM} é um termo de magnetização de saturação constante, M_0 independente do campo aplicado cuja origem está associada as eventuais regiões da amostra com uma resposta ferromagnética (nanopartículas de Co polidomínios e regiões de material magnético percolados física ou magneticamente), M_{PM} ($= +aH$) é uma magnetização que cresce linearmente com o campo aplicado ($a > 0$) associada a uma resposta (super) paramagnética (proveniente do arranjo de nanopartículas magnéticas verdadeiramente monodomínio e desacopladas magneticamente) e M_{DM} ($= -bH$) é um termo de magnetização que decresce linearmente com o campo aplicado ($b > 0$) associado a uma resposta diamagnética da amostra (contribuição do substrato de alumínio e, eventualmente, da uma contribuição relativa ao(s) óxido(s) dos metais de transição ferromagnéticos que via de regra são ferrimagnéticos, caso de alguns óxidos de Fe, ou mesmo antiferromagnéticos, tais como, o NiO e o Co_3O_4). Admitindo que a contribuição diamagnética predominante do substrato de alumínio seja isotrópica, somente a contribuição (super)paramagnética pode ser responsável pelas diferentes inclinações das curvas $M(H)$ para $H > 30$ kOe. Portanto, a diferença nas inclinações nas curvas $M(H)$ reflete a maior ou menor facilidade de alinhar a magnetização das nanopartículas magnéticas com o campo aplicado paralelo ou perpendicular a superfície das amostras.

No caso dos depósitos de Co, para campos magnéticos maiores do que 30 kOe devemos ter $a_{\parallel} > a_{\perp}$, ou seja, indicando que a magnetização $M_{\text{PM } \parallel} > M_{\text{PM } \perp}$ prefere ficar paralela ao plano da amostra e a contribuição diamagnética predomina na resposta global da amostra. Isso pode ser um indicativo que a camada de Co_3O_4 antiferromagnética, que supomos revestir um “caroço” metálico de Co, pode estar produzindo algo similar a uma “blindagem” de magnetização das nanopartículas.

No caso dos depósitos de Fe, as curvas $M(H)$ para campos aplicados paralelo e perpendicular a superfície são bastante similares e seguem um comportamento do tipo Langevin. Os óxidos de Fe vistos pelas análises de XPS e que em geral possuem um comportamento ferrimagnético, devem ser em parte responsáveis por essa resposta magnética.

No caso dos depósitos de Ni, as curvas $M(H)$ lembram uma resposta ferromagnética, inclusive com uma significativa magnetização remanente, com uma anisotropia magnética praticamente nula entre as magnetizações com campo aplicado paralelo e perpendicular à superfície. Isto claramente sugere que os depósitos são do tipo granular e não filmes de Ni contínuos os quais teriam uma anisotropia magnética no plano da amostra. Em baixa temperatura, uma fração de anisotropia magnética perpendicular é observada somente para o caso de depósitos de ferro.

Dentre as explicações plausíveis para a não confirmação da anisotropia magnética perpendicular ao plano da amostra para depósito de Co, conforme as medidas de AGFM à temperatura ambiente, encontra-se: 1) a oxidação dos depósitos de Co mesmo que tenha sido tomado o cuidado de armazenar as amostras em uma atmosfera saturada de nitrogênio para o traslado, 2) efeitos de deformação/degradação mecânica irreversíveis decorrentes da contração térmica e tensionamento originadas pelas diferentes expansões térmicas nas interfaces Al/Al₂O₃/Co e 3) a formação da camada de alumina hidratada, que pode se formar por toda a superfície da amostra bem como na alumina abaixo dos depósitos.

Convêm ressaltar que o procedimento de recobrir os depósitos com uma camada inerte passivadora normalmente introduz efeitos fortuitos de anisotropia magnética de superfície nos caso de nanoaglomerados onde a fração superfície/volume torna-se extremamente importante.

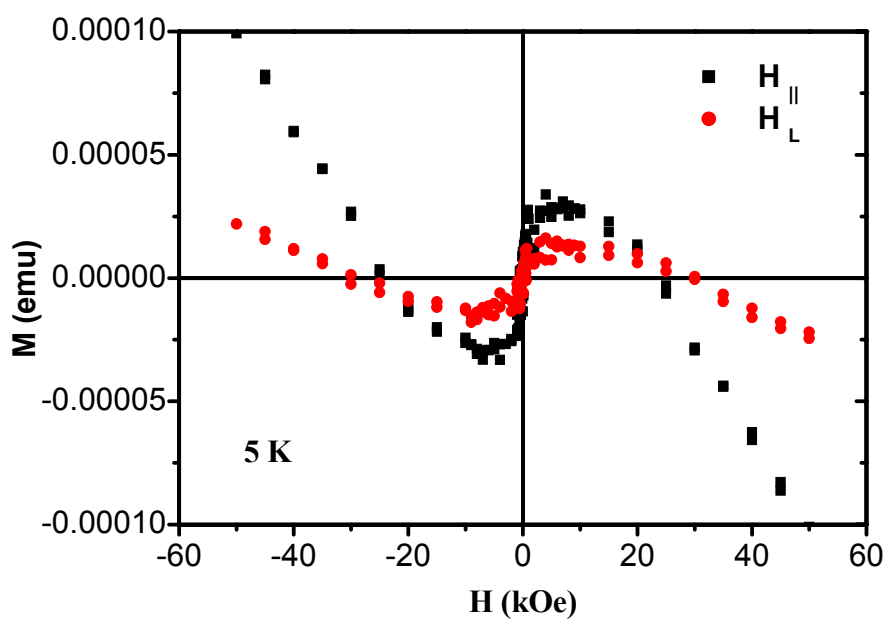


Figura 51 - Magnetização versus campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano de uma amostra de depósito de cobalto sobre a superfície de alumina.

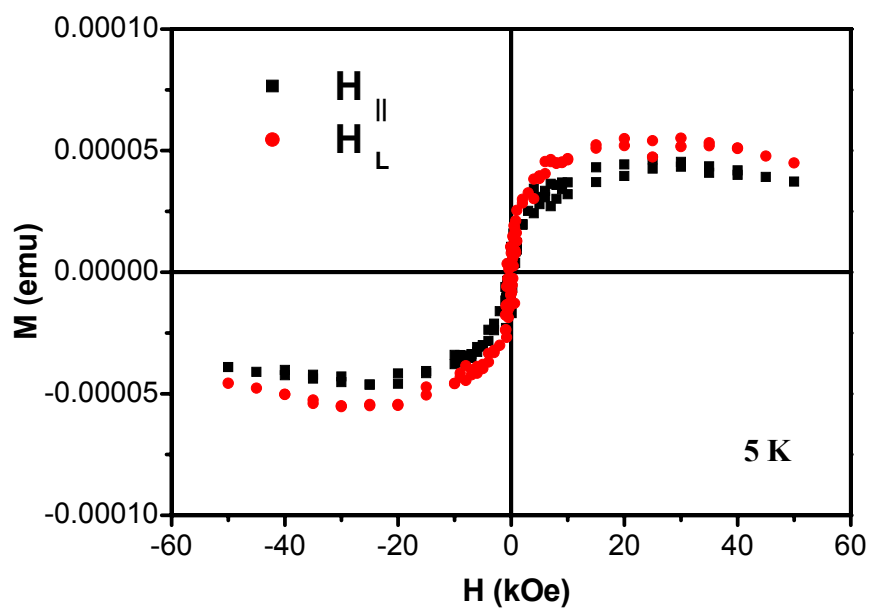


Figura 52 - Magnetização versus campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano de uma amostra de depósito de ferro sobre a superfície de alumina.

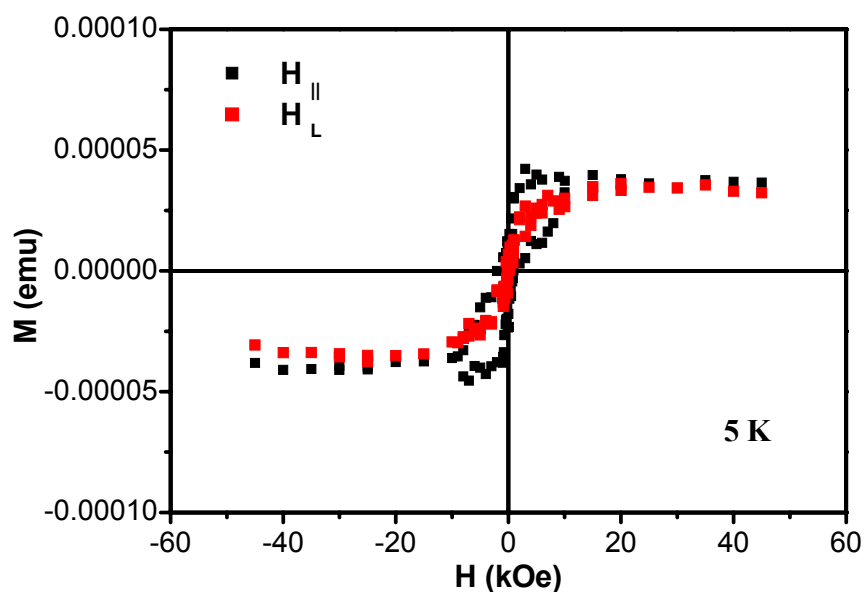


Figura 53 - Magnetização versus campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano de uma amostra de depósito de níquel sobre a superfície de alumina.

Nas mesmas amostras em que foram medidas as curvas $M(H)$ acima, foram feitas as curvas de magnetização usando os protocolos Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC). As curvas de ZFC começam com uma temperatura de 5 K, sem campo magnético aplicado, esquentando a amostra até 300 K, com medidas da magnetização a cada 2 K. As curvas de FC começam em 300 K, com campo magnético de 500 Oe, e esfriando até 5 K.

Todas as curvas de magnetização M_{FC} e M_{ZFC} apresentaram uma forte dependência com a temperatura, tanto para o Co como para o Fe, como para o Ni, como mostra nas Figuras 54, 55 e 56, respectivamente. Para baixas temperaturas (5 - 12 K) as curvas de M_{FC} apresentam um decaimento abrupto da magnetização, evidenciando um comportamento de acoplamento dos momentos magnéticos de nanopartículas. E para temperaturas acima de aproximadamente 60 K, as curvas M_{FC} decrescem quase linearmente com o aumento da temperatura, sugerindo um processo de relaxação magnética de nanopartículas com diferentes tamanhos.

O comportamento das curvas M_{ZFC} sem a manifestação de uma temperatura precisa de bloqueio (seja para a amostra de Co, seja para a de Fe, ou seja, para a de Ni),

sugerem uma larga distribuição de tamanho de partículas magnéticas na superfície da alumina [50].

Uma outra interpretação equivalente à larga distribuição de tamanho das nanopartículas é sugerida pelas análises AFM e MFM. Conforme mostrado na seção 3.5, a deposição de nanopartículas sobre a superfície de alumina pode gerar regiões com uma ocupação regular das nanocavidades, mas também regiões sem a ocupação dos sítios de nanocavidades e ainda outras onde a deposição preenche totalmente as nanocavidades transbordando-as e formando regiões magnéticas percoladas fisicamente (ver Figura 47). Ou seja, a larga faixa de irreversibilidade magnética observada para os depósitos de Fe, Ni e Co podem também, ou ainda estar refletindo flutuações macroscópicas do arranjo de nanopartículas depositadas. A explicação mais provável para a origem dessas flutuações no arranjo de nanopartículas depositadas sobre a superfície de alumina, tanto na escala microscópica como na escala macroscópica, são flutuações na espessura (ver Figura 24) e na estequiometria locais da camada de alumina. Em consequência disso, tanto os sítios de nucleação inicial como as regiões mesoscópicas de nucleação preferenciais podem facilmente ser formados pela redução da condutividade elétrica entre o alumínio e a solução.

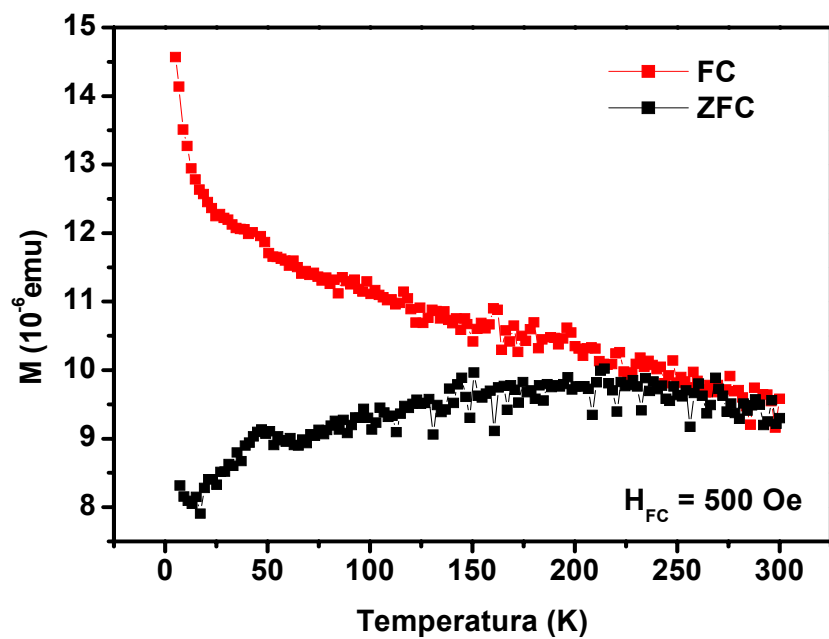


Figura 54 - Curvas de magnetização Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) para um depósito de cobalto.

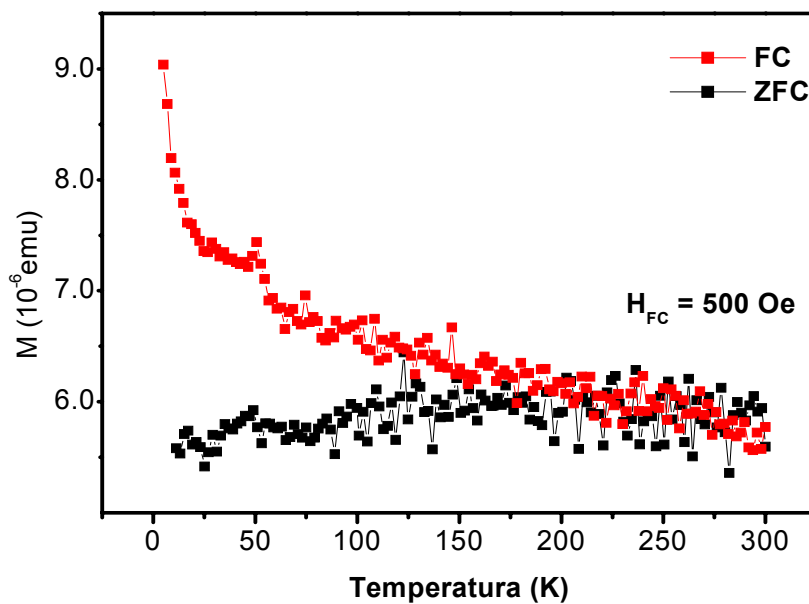


Figura 55 - Curvas de magnetização Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) para um depósito de níquel.

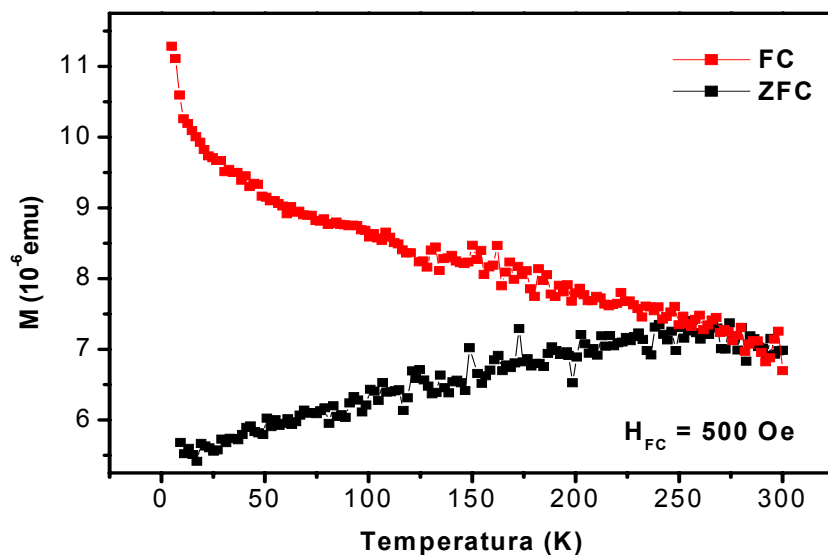


Figura 56 - Curvas de magnetização Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) para um depósito de ferro.

Em suma, o conjunto de medidas magnéticas realizadas no magnetômetro SQUID em função da temperatura sugere que os depósitos de Co, Fe e Ni feitos sobre superfícies de alumina com área de aproximadamente 5 mm x 5 mm possuem um comportamento do tipo superparamagnético, com um grande intervalo térmico com manifestação de irreversibilidade magnética, sugerindo que a distribuição de tamanho das nanopartículas magnéticas são bastante largas. Interferem nessas análises, contudo, não apenas os efeitos de redução de dimensionalidade, uniformidade e periodicidades no arranjo espacial de nanopartículas na escala macroscópica do tamanho de amostra, mas também efeitos de estabilidade química tanto na superfície da alumina quanto nos arranjos de nanopartículas magnéticas.

Capítulo 4 – Conclusões

Neste trabalho foi mostrada a viabilidade de se produzir uma superfície de alumina auto-estruturada com padrão quase-hexagonal de nanocavidades de formato semi-elipsoidal, a partir de uma camada de alumina porosa anódica amorfa sobre folhas de alumínio comercial, com um grau de pureza de 92%, usando soluções aquosas de ácido oxálico. Com uma seqüência de desbaste químico, removeu-se da superfície do alumínio anodizado a parte de alumina amorfa, deixando um padrão auto-estruturado de nanocavidades em uma fina camada de alumina policristalina, com estrutura cristalina hexagonal. As nanocavidades formadas na superfície de alumina têm um diâmetro médio de 50 nm, profundidade média de 80 nm medida de vale-a-pico, e espaçamento intercavidades médio de 90 nm, conforme as análises por Microscopia de Força Atômica.

A alumina nanoestruturada apresenta uma espessura interna às cavidades de aproximadamente 2 nm, estimada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons, com bordas de alumina mais grossas. Esta camada interna de alumina é suficientemente fina de forma a concentrar as linhas de campo nos sítios das nanocavidades, promover o deslocamento galvânico de carga e promover a nucleação e crescimento de depósitos de metais de transição ferromagnéticos diluídos em soluções aquosas sulfatadas em processos de eletrodeposição potencioestática.

As ciclovoltametrias mostraram ser possível obter um caráter irreversível de reação oxidação-redução, indicando a possibilidade de um efetivo depósito na superfície da alumina.

A eletrodeposição de cobalto apresentou diferentes regimes de nucleação para diferentes concentrações de solução, conforme visto nas curvas de densidade de corrente por tempo de deposição. O níquel apresentou um transiente de corrente de deposição, com a presença do efeito capacitivo nos primeiros segundos de depósitos, já o ferro depositado na alumina seguiu um regime que se assemelha a um regime de nucleação progressiva.

Os eletrodepósitos de cobalto e de níquel, analisados por XPS, mostraram a presença de uma fina camada de óxido superficial, com a estequiometria de Co_3O_4 e NiO . Porém estes depósitos, após um desbaste de 20 minutos por feixe de íons de argônio, mostram uma forte linha de emissão devido à presença de ambos na forma

metálica. Análises XPS com desbaste por feixe de íons de argônio, mostraram que o depósito de ferro na alumina apresentou primeiramente uma camada superficial de óxi-hidróxido de ferro, seguida de uma camada de óxidos, com a evidência da presença de ferro metálico apenas no fundo das cavidades.

A técnica de difração de raios-x revelou que a estrutura cristalina do depósito de cobalto é hexagonal compacta. E que para a concentração de sulfato de cobalto de 10 mmol/L, essa estrutura cristalina cresce preferencialmente com o eixo c do hexágono perpendicular a superfície.

Imagens de AFM da alumina com cobalto revelaram que a eletrodeposição não é uniforme em toda a superfície, gerando assim grandes regiões de tamanho micrométrico de aglomerados de Co, fisicamente isolados um dos outros, no interior das nanocavidades da alumina e muitas regiões sem a presença de depósito. Imagens de MFM de regiões com depósitos de cobalto preenchendo somente as cavidades da alumina mostraram um comportamento de monodomínio, mostrando assim a possibilidade de se fazer um arranjo periódico de nanoaglomerados de monodomínios sobre a superfície de alumina.

As curvas de magnetização versus campo magnético aplicado feitas no AGFM, indicam que os depósitos de Co têm anisotropia magnética perpendicular à superfície da amostra, muito provavelmente induzida por efeito de textura cristalina, conforme revelado pelas medidas de difração de raios-x. Porém para medidas feitas no SQUID, o ferro e o níquel apresentam anisotropia magnética quase desprezível. O comportamento magnético dos eletrodepósitos mostrou no geral uma forte irreversibilidade magnética do processo de magnetização em função da temperatura. Para temperaturas maiores que 60 K, todos os depósitos de Fe, Ni e Co apresentam uma magnetização obtida por resfriamento em campo magnético que decresce quase linear com o aumento de temperatura, sugerindo uma relaxação magnética com fortes flutuações de temperaturas de bloqueio da magnetização no arranjo espacial de nanopartículas magnéticas.

O conteúdo apresentado neste trabalho, referente a preparação das nanocavidades, está muito próximo aos resultados da literatura. Porém os resultados obtidos com AFM e MFM são inéditos na literatura, o que gerou uma publicação em revista indexada. Entretanto, este trabalho de forma alguma esgota a preparação e análise de sistemas consistindo de arranjos espaciais de nanopartículas magnéticas sobre superfícies de alumina auto-estruturada. Em um futuro próximo, pretende-se realizar um estudo usando folhas de alumínio de mais alto grau de pureza e um estudo mais

detalhado do processo de nucleação e crescimento dos depósitos através de análises de transiente de corrente.

Apêndice A - Carapaças de algas silíceas nanoestruturadas

Eletrodeposição de Co em carapaças silíceas de algas diatomáceas naturalmente nanoestruturadas.

Este trabalho vem sendo realizado em uma colaboração entre o LANSEN e o Setor de Ciências Biológicas da UFPR. A idéia básica é demonstrar a viabilidade de utilizar nanoestruturas naturais para a construção de nanoestruturas magnéticas artificiais.

Com este intuito, inúmeras carapaças silíceas de algas diatomáceas foram distribuídas uniformemente em uma lamínula, e metalizada com ouro pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME). Após a metalização feita somente em um lado das carapaças das algas, estas foram distribuídas sobre uma outra lamínula revestida somente com ouro, e o conjunto aquecido até aproximadamente 100°C durante alguns minutos. Com a obtenção das carapaças das algas espalhadas na superfície da lamínula metalizada, passou-se para a etapa de eletrodeposição de cobalto sobre esta superfície e, principalmente, dentro dos poros das carapaças das algas, em uma solução de 2 mmol/L de sulfato de cobalto, com um potencial de -1 V durante 5 minutos.

Na Figura 57 é mostrada uma imagem, feita no microscópio eletrônico de varredura (SEM), de uma carapaça silícea de alga diatomácea, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Ney Mattoso do Departamento de Física da UFPR. Esta imagem mostra um padrão microestruturado de poros de diâmetro médio de aproximadamente 3 μm . Uma imagem mais detalhada, Figura 58, mostra que dentro dos microporos existem outros poros com diâmetro de aproximadamente 200 nm; é interessante lembrar que foram nestes poros submicrométricos que objetivou-se depositar cobalto.

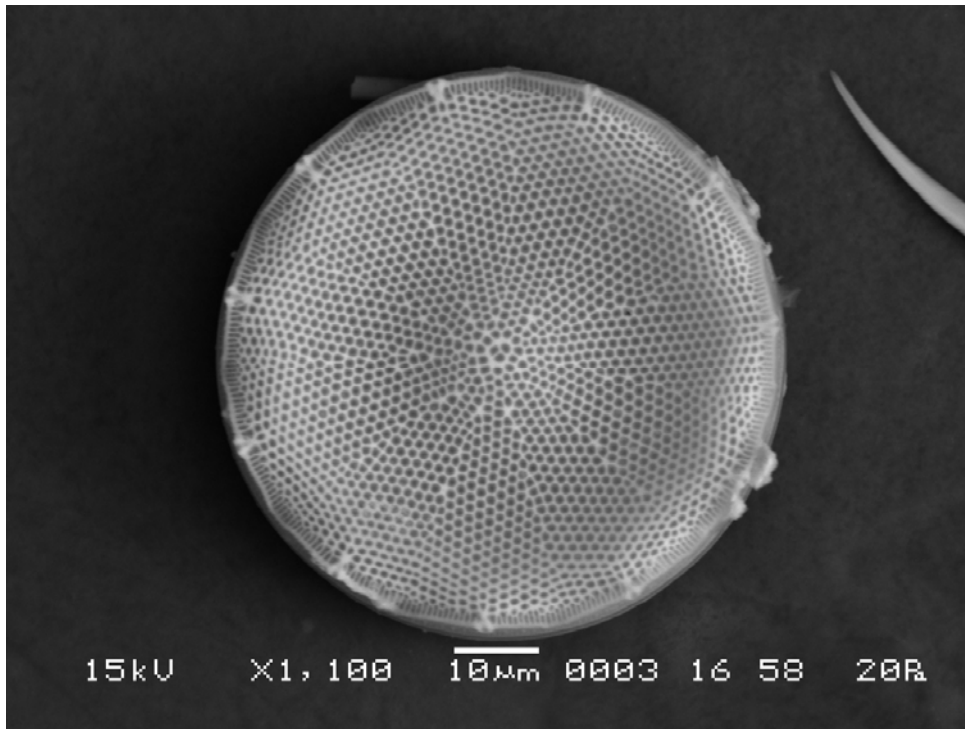


Figura 57 - Imagem feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostrando a carapaça silícea da alga diatomácea, com os poros micrométricos.

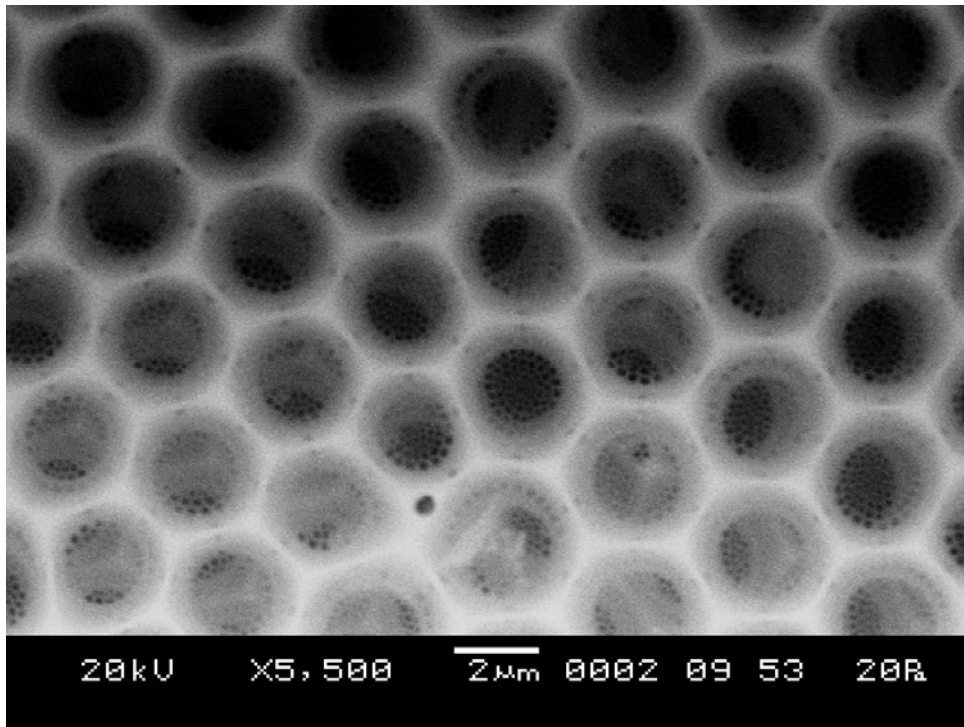


Figura 58 - Imagem feita pelo microscópio eletrônico de varredura (SEM), mostrando o poros nanométricos dentro dos poros micrométricos.

A partir das carapaças silíceas das algas com depósito de cobalto, foram realizadas imagens magnéticas no MFM. Na Figura 59 é mostrada uma imagem magnética de uma região de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ com uma distância de 50 nm acima da superfície da carapaça da alga. Nesta imagem é mostrado o mapeamento magnético, devido possivelmente ao depósito de cobalto de dentro dos microporos de uma carapaça de alga. Uma imagem magnética de dentro dos microporos, mostrada na Figura 60, revela a existência de domínios magnéticos devido provavelmente ao depósito de cobalto localizados dentro dos submicroporos.

Estudos futuros ainda serão feitos para poder fazer uma imagem topográfica seguida de uma imagem magnética visando uma comparação efetiva entre a topografia dos poros e seus momentos magnéticos.

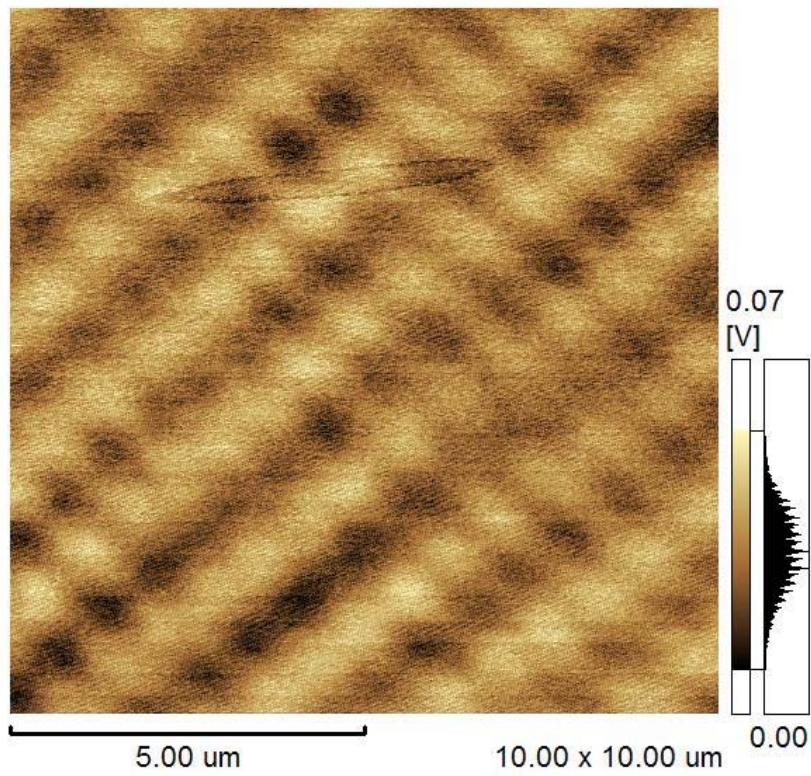


Figura 59 - Imagem magnética provavelmente devido aos eletrodepósitos de Co nos poros micrométricos.

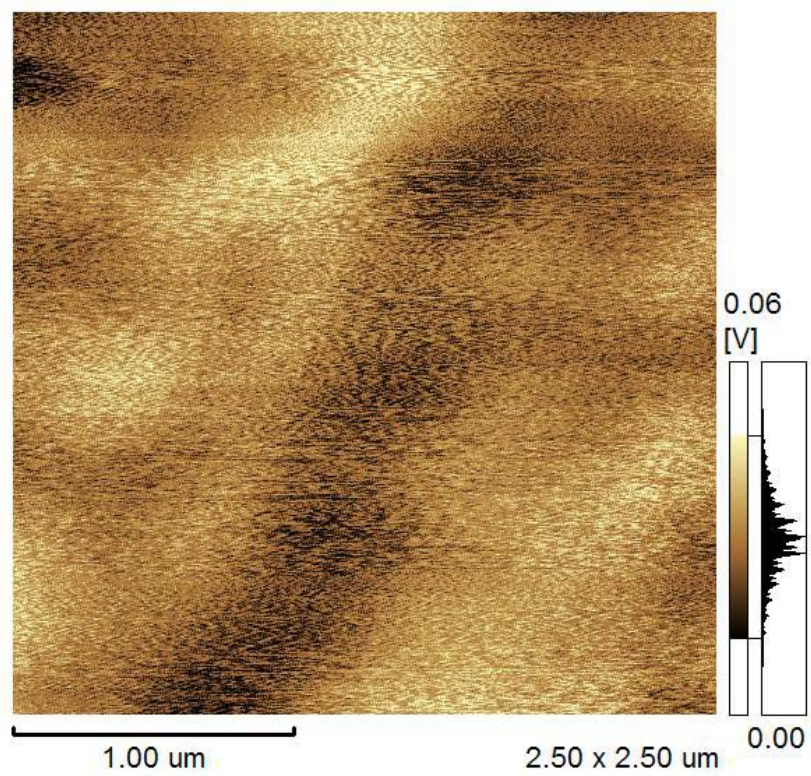


Figura 60 - Imagem magnética devido provavelmente ao cobalto eletrodepositado nos poros nanométricos.

Apêndice B - Trabalhos Realizados

Resumos publicados em encontros e congressos nacionais.

1 - H. F. Jurca, D. H. Mosca, W. Veiga, C. M. Lepiensi, I. Mazzaro, M. Eddrief e V. H. Etgens. **Microestrutura e comportamento nanomecânico de filmes epitaxiais de GaSe sobre Si(111)**. ENFMC, 2003, Caxambu, MG, Brasil.

2 - H. F. Jurca, D. H. Mosca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner. **Propriedades magnéticas de nanoestruturas de Co eletrodepositadas sobre alumina porosa**. XXVII ENFMC, 2004, Poços de Caldas, MG, Brasil.

Resumos publicados em encontros e congressos internacionais.

1 - H. F. Jurca, D. H. Mosca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner e A. J. A. de Oliveira. **Magnetic properties of Co nanoclusters electrodeposited on alumina**. At the Frontiers of Condensed Matter II: Magnetism, Magnetic Materials and their Applications (FCM 2004), 2004, Buenos Aires, Argentina.

2 - H. F. Jurca, D. H. Mosca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner e A. J. A. de Oliveira. **Magnetic properties of Co nanoclusters electrodeposited on alumina**. Internacional Workshop on Spintronics and Nanomagnetism, 2004, Curitiba, Brazil

Apêndice C - Artigos submetidos

Artigos submetidos à publicação em periódicos científicos indexados.

H. F. Jurca, I. Mazzaro, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, M. Eddrief, and V. H. Etgens. **Star-like patterns at the surface morphology of thick epilayers GaSe/Si(111).** Journal Physics D: Applied Physics.

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o Prof. Dr. M. Eddrief e o Prof. Dr. V. H. Etgens do Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris onde foram feitas as amostras. Imagens topográficas foram realizadas no Microscópio de Força Atômica do departamento de física da UFPR, com o intuito de aprimoramento e domínio desta técnica. Em anexo segue a primeira página do artigo como submetido.

H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca e A. J. A. de Oliveira. **Magnetic properties of Co nanocluster array electrodeposited on alumina.** Electrochemical and Solid-State Letters.

O trabalho realizado neste mestrado rendeu esta possível publicação. Em anexo segue a primeira página do artigo como submetido.

Star-like patterns at the surface morphology of thick epilayers GaSe/Si(111)

H. F. Jurca, I. Mazzaro, W. H. Schreiner, D. H. Mosca

Departamento de Física – Universidade Federal do Paraná

81531-990 Curitiba PR, Brazil

M. Eddrief, and V. H. Etgens

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris, CNRS, Paris VI and VII Case

115,

75252 Paris cedex 05 France

Abstract

Lamellar GaSe compound semiconductor have been epitaxially grown on trench-patterned Si(111) substrate by molecular beam epitaxy. An intriguing star-like patterned morphology has been observed by atomic force microscopy on the epilayers. This non-trivial feature has been correlated with the accumulation of the stacking faults of two concurrent kinds of epitaxial domains around self-oriented triangular pits induced by etching on Si(111) surface.

Magnetic properties of Co nanocluster array electrodeposited on alumina

H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca

Departamento de Física – UFPR, 81531-990 Curitiba PR, Brazil

A. J. A. de Oliveira

Departamento de Física – UFSCar, 13565-905 S. Carlos SP, Brazil

Abstract

A quasi-periodic array of Co nanoclusters has been synthesized by electrodeposition of Co from aqueous sulfated solutions on alumina surfaces patterned with self-assembled quasi-hexagonal array of cavities of semi-hemispheric shape. Structural, electronic and magnetic characterizations reveal a network of metallic, physically well separated from each other, and almost magnetically non-interacting Co nanoparticles with mean size approximately equal to critical single-domain radius for Co particles filling a quasi-hexagonal array of shallow cavities with a radius of about 40 nm spaced by ~80nm.

Bibliografia:

- 1 - M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. *Physical Review Letters*, **vol. 61**, n. 21 (1988)
- 2 – J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey. *Physical Review Letters*, **vol. 74**, n 16 p. 3273 (1995)
- 3 - H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohmuna. *Materials Science and Engineering B*, **vol 31**, p. 219 (1995)
- 4 – S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. Buhrman. J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. *Science*, **vol. 294**, p. 1488 (2001)
- 5 - E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov, P. R. LeClair. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **vol. 15**, R109 (2003)
- 6 - www.alamaden.ibm.com
- 7 - A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E. E. Fullerton. *Journal Physics D: Applied Physics*, **vol. 35**, p. R157 (2002)
- 8 - G. A. Prinz. *Science*, **vol. 282**, p. 1660 (1998)
- 9 - J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vincent, I. K. Schuller. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 256**, p. 449 (2003)
- 10 - M. Henh, K. Ounadjela, J-P. Bucher, F. Rousseaux, D. Decanini., B. Bartenlian, C. Chappert. *Science*, **vol. 272**, p. 1782 (1996)
- 11 - A. Fernandez, P. J. Bedrossian, S. L. Baker, S. P. Vernon, D. R. Kania. *IEEE. Transaction on Magnetics*, **vol. 32**, n. 5, p. 4472 (1996)
- 12 - C. Stamm, F. Marty, A. Vaterlaus, V. Weich, S. Egger, U. Maier, U. Ramsperger, H. Fuhrmann D. Pescia. *Science*, **vol. 282**, p. 449 (1998)
- 13 - J. H. Choi, T H. Kim, J. Seo, Y Kuk, M. S. Suh. *Applied Physics Letters*, **vol. 85**, p. 3235 (2004)
- 14 - M. V. Rastei, R. Meckenstock, J. P. Bucher, E. Devaux, T. Ebbesen. *Applied Physics Letters*, **vol. 85**, p. 2050 (2004)
- 15 - P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel, V. Costa. *Surface Science*, **vol. 557**, p. 41 (2004)
- 16 - M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, P. de Groot, A. Zhukov. *Electrochemical Communications*, **vol. 6**, p. 447 (2004)

- 17 - A. A. Zhukov, M. A. Ghanem, A. V. Goncharov, P. N. Bartlett, P. A. J. De Groot. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 272**, p. 1369 (2004)
- 18 - A. Fert, L. Piraux. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 200**, p. 338 (1999)
- 19 - X. Y. Zhang, G. H. Wen, Y. F. Chan, R. K. Zheng, N. Wang. *Applied Physics Letters*, **vol. 83**, p. 3341 (2003)
- 20 - A. Balandin, K. L. Wang, N. Kouklin, S. Bandyopadhyay. *Applied Physics Letters*, **vol. 76**, p. 137 (2000)
- 21 - M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha, R. M. Metzger. *Applied Physics Letters*, **vol. 78**, p. 2964 (2001)
- 22 - L. Menon, M. Zheng, H. Zeng, S. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer. *Journal of Electronic Materials*, **vol. 29**, n. 5, p. 510 (2000)
- 23 - K. Liu, J. Nogues, C. Leighton, H. Masuda, K. Nishio, I. V. Roshchin e Ivan K Schuller. *Applied Physics Letters*, **vol. 81**, p. 4434 (2004)
- 24 - J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding. *Chemical Review*, **vol. 69**, 365 (1968)
- 25 - R. Zhu, Y. T. Pang, Y. S. Feng, G. H. Fu, Y. Li, L. D. Zhang. *Chemical Physics Letters*, **vol. 368**, p. 696 (2003)
- 26 - A. P. Li, F. Müller, U. Gösele. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **vol. 3** (3), p. 131 (2000)
- 27 - L. Ba, W. Sang. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **vol. 33**, p. 2527 (2000)
- 28 - A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele. *Journal of Vacuum, Science and Technology*, **vol. A 17**, p. 1428 (1999)
- 29 - H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono. *Journal of Electrochemical Society*, **vol. 144** no. 5, p. L127 (1997)
- 30 - S. Bandyopadhyay, A. E. Miller, H. C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D-F. Yue, R. E. Ricker, S. Jones, J. A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar. *Nanotechnology*, **vol. 7**, p. 360, (1996)
- 31 - J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso. *Applied Physics Letters*, **vol. 81**, p. 3657 (2002)
- 32 - A. J. Bard, L. R. Faulkner. **Electrochemical Methods**. United States. Editora: Quinn – Woodbine, Inc.
- 33 - P. W. Atkins, **Physical Chemical**. Fifth edition. Walton street, Oxford. Editora: Oxford University Press.

- 34 - J. Koryta, J. Dvorak e L. Kavan. **Principles of Electrochemistry**. John Wiley & Sons (1993) p. 370.
- 35 - A. Arranz e C. Palacio. *Surface Science*, **vol. 355**, p. 203 (1996)
- 36 - T. Miyazaki, N. Tezuka. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 139**, p. L231 (1995)
- 37 - C. Kittel. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Quinta edição. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Editora: Guanabara Dois.
- 38 - J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol e K. D. Bomben. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Editora: Physical Electronics, USA.
- 39 - D. P. Woodruff, T. A. Delchar. **Modern Techniques of Surface Science** – Second Edition. Cambridge, Great Britain. Editora: Cambridge University Press.
- 40 - G. Binnig, C. Quate, C. Gerber. *Physical Review Letters*. **Vol. 56**, n. 9, p. 930 (1986)
- 41 - E. Meyer. *Progress in Surface Science*. **Vol. 41**, p. 3 (1992)
- 42 - U. Hartmann. *Annual Review of Material Science*, **vol. 29**, p. 53 (1999)
- 43 - P. J. Flanders. *Journal of Applied Physics*. **Vol. 63**, (8) p. 3940 (1988)
- 44 - H. Zijlstra. *Review of Scientific Instruments*. **Vol. 41**, p. 1241 (1970)
- 45 - W. Roos, K. A. Hempel, C. Voigt, H. Dederichs e R. Schippan. *Review of Scientific Instruments*. **Vol. 51**, (5) p. 612 (1980)
- 46 - L. Ba, W. S. Li. *Journal Physics D: Applied Physics*, **Vol. 33**, p. 2527 (2000)
- 47 - G. E. McGuire, G. K. Schweitzer e T. A. Carlson. *Inorganic Chemistry*, **Vol. 12**, n. 10 p. 2450 (1973)
- 48 - Chin-wen Chen. **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials**. New York, USA. Editora: Doner Publications, INC.
- 49 - P. A. Dowden. *Surface Science Reports*. **vol. 40**, p. 151 (2000)
- 50 - M. F. Hansen, S. Morup. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 203**, p. 214 (1999)