

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT

TESE DE DOUTORADO

***ESTÁGIOS INICIAIS DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO E NÍQUEL
ACOMPANHADOS POR EC-STM E EC-AGFM***

CARMEM ROSANE ISSE GOMES

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. João Edgar Schmidt e co-orientação da Profa. Dra. Denise S. Azambuja, apresentada em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

Junho de 2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT

Trabalho desenvolvido sob orientação de:

Prof. Dr. João E. Schmidt, UFRGS, Instituto de Física, orientador

Profa. Dra. Denise S. Azambuja, UFRGS, Instituto de Química, co-orientadora.

Colaboração:

Dr. Philippe Allongue, UPMC, LPLE – CNRS, Directeur de Recherche

BANCA EXAMINADORA

Profa Dra Jane Zoppas Ferreira, UFRGS, Escola de Engenharia

Profa. Dra. Deyse E. O. S. Carpenter, FURB, Depto de Engenharia Química.

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, UFRGS, Instituto de Física.

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine, UFRGS, Instituto de Física.

Prof. Dr. Lívio Amaral, UFRGS, Instituto de Física examinador-suplente.

Porto Alegre

Junho de 2003

***A minha mãe, Juliana, com amor, pela dedicação e, em especial,
pelo apoio e coragem nos momentos difíceis.***

***Ao meu pai, Vespucio (in memoriam), com amor, pelo carinho e
incentivo para realização do doutorado.***

***Ao Henrique, com amor, pelo apoio e compreensão durante a
realização deste trabalho.***

“....many high barriers exist in this world – barriers between nations, races and creeds. Unfortunately, some barriers are thick and strong. But I hope, with determination, we will find a way to tunnel through these barriers easily and freely, to bring the world together...”.

(Esaki, 1973)

AGRADECIMENTOS

Às professoras, Dra. Iduvirges Lourdes Müller e Dra. Denise S. Azambuja, que me aceitaram como aluna na proposta inicial de tese. À Profa. Dra. Denise S. Azambuja pela ajuda na finalização da tese.

À Profa. Dra. Virginia Costa e Dr. Philippe Allongue, pelo incentivo na realização desta tese e pela amizade. Em especial, pela gentil acolhida em Paris e ajuda na mudança para o apartamento.

Ao Dr. Philippe Allongue pela orientação, ensino das habilidades e fundamentos da técnica de microscopia de varredura por tunelamento (STM e EC-STM), disponibilidade dos equipamentos e materiais de seu laboratório (Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie), em especial do STM-“maison”, possibilidade do curso de eletroquímica e eletroanalítica em Alicante/Espanha e discussão dos resultados da tese.

Ao Prof. Dr. João Schmidt pela orientação e disponibilidade da execução do trabalho no laboratório de magnetismo, com uso de equipamentos e materiais.

Ao Dr. Laurent Cagnon, pelos ensinamentos sobre microscopia de varredura por tunelamento e sobre experimentos de eletroquímica no EC-STM.

Ao Dr. André Gündel e Ângelo Morrone, pelo ensino de operação do magnetômetro de força de gradiente de campo alternado (EC-AGFM) e discussão de resultados.

Ao Dr. François Ozanam e Dr. Jean-Noël Chazalviel (École Polytechnique/ Palaiseau), pela utilização da evaporadora do Laboratoire de Physique de la Matière Condensée para obtenção das amostras de Au/mica.

Ao pessoal do laboratório LPLE/Paris: Dr. Robert Cortês, Dra. Catherine Henry de Villeneuve, Dra. Marie Claude Bernard, Dr. Fouad Maroun e colegas: Laurent Cagnon, André Gündel, Guillaume Chèrouvrier, Max Munford, Qiao-yu Sun, Pau Gorostiza e Ismael Perez, pela amizade.

Aos professores do laboratório de magnetismo – LAM/UFRGS: João Schmidt, Julian Geshev, Luiz Gustavo Pereira, Luiz Carlos Nagamine.

Aos colegas do laboratório de magnetismo: Ângelo Morrone, André Gündel, Elizabeth Geler, Paulete Trentin, Maurício Cougo, Rodrigo Palmieri, Janaína Borges, Janaína Schulte, Tiago Walescko, pela amizade. Aos demais bolsistas do LAM pelo convívio durante a execução do trabalho.

Aos professores que participaram da banca examinadora do exame de qualificação: Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, Profa. Dra. Deyse E. O. S. Carpenter,; Prof. Dr. Luiz Carlos C. M. Nagamine, pelas discussões pertinentes e sugestões.

Aos amigos: Giovanna Machado e Daniel Barreto, Ana Paula Pimentel Costa, Cláudia Longo, Karen Paz Bastos, Núbia Martins de Oliveira, Jucelânia Tramontina, Edilson Vargas, Janaína Borges, pela amizade sincera.

Às colegas na PUC: Dra. Berenice A. Dedavid e as técnicas: Mariele Kaipers Stocker e Miriam Souza dos Santos pelo apoio e bom ambiente de trabalho.

Aos familiares: minha mãe Juliana, minha irmã Eva e família e meu irmão Paulo e família, pelo amor, carinho e apoio.

Ao meu namorado, Henrique e família. Ao Henrique, em especial, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e por fazer-se presente mesmo quando estive longe.

Aos entes queridos, meu pai Vespucio e meu tio Alípio, que partiram durante a realização deste trabalho e que, além da saudade, deixaram boas lembranças.

À Capes pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1	Introdução	1
1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Objetivo	2
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Magnetização em filmes finos	4
2.2	Deposição física X eletrodeposição	6
2.3	Filmes finos de cobalto	10
2.4	Filmes finos de níquel	19
3	Experimental - materiais e métodos	28
3.1	Amostra Au / mica	28
3.1.1	Aspectos estruturais	29
3.2	Métodos eletroquímicos	31
3.2.1	Voltametria cíclica	31
3.2.1.1	Comportamento eletroquímico do eletrodo Au/mica	33
3.2.2	Dissolução do filme por voltametria de re-dissolução anódica "stripping")	34
3.3	Espectrometria por espalhamento Rutherford (RBS)	35
3.4	Introdução à microscopia por sonda local (SPM)	40
3.4.1	Microscopia de varredura por tunelamento (STM)	42
3.4.2	Princípio de funcionamento	44
3.4.3	Modos de operação	49
3.4.4	Preparação de pontas	50
3.4.5	Célula eletroquímica	53
3.4.6	Dificuldades na obtenção de imagens com STM eletroquímico	55
3.5	Magnetometria de força de gradiente de campo alternado (AGFM)	59
3.5.1	Princípio de funcionamento	59
3.5.2	Preparação da haste	61
3.5.3	Medida <i>in-situ</i> - EC-AGFM	63
3.5.4	Célula eletroquímica	69
3.5.5	Dificuldades encontradas EC-AGFM	70
4	Resultados e discussão	73
4.1	Sistema cobalto	73
4.1.1	Eletrodeposição - ponto de vista eletroquímico	73
4.1.2	Efeito de aditivos	75
4.1.3	Determinação da espessura dos filmes: "stripping" e RBS	78
4.1.4	Estrutura dos depósitos obtidos por STM <i>in-situ</i>	80
4.1.5	Determinação da altura da barreira de tunelamento (ϕ_T)	88
4.1.6	Avaliação das propriedades magnéticas	91
4.1.6.1	Espessura equivalente "T"	95

4.2	Sistema níquel.....	102
4.2.1	Eletrodeposição - ponto de vista eletroquímico.....	102
4.2.2	Efeito de aditivos	103
4.2.3	Determinação da espessura dos filmes: “stripping” e RBS	105
4.2.4	Estrutura dos depósitos obtidos por STM <i>in-situ</i>	107
4.2.5	Avaliação das propriedades magnéticas	109
4.2.5.1	Espessura equivalente "T"	113
5	Conclusão	118
6	Referências bibliográficas	121

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Ilustração esquemática das etapas envolvidas na eletrodeposição. $Mz+$ são os ions metálicos e $A-$ os ânions. $M(z - \lambda)+$ é uma reação intermediária (parcialmente reduzido) e M^0 é o metal adsorvido após completa redução. Extraído da ref.[28].....08*
- Figura 2.2 Imagem STM ($730 \times 730 \text{ \AA}^2$) da superfície de Au(111) reconstruída (a) Ref. [43]; (b) Ilustração esquemática da nucleação de ilhas de Co nos vértices da reconstrução tipo “espinha-de-peixe”(“herringbone”), extraído da ref. [49]..... 11*
- Figura 2.3 Imagens AFM ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) de filme de Co de 1,5 nm em função do sobrepotencial aplicado: (a) $\eta= 0,18V$; (b) $\eta= 0,68V$. Extraído da ref. [51].....13*
- Figura 2.4 Imagens STM in-situ da eletrodeposição de Co sobre Au(111). (a) crescimento em solução de cloreto (Cl) a $-1,3V_{MSE}$ ($1000 \times 900 \text{ \AA}^2$); (b) deposição em solução de tiocianato (SCN) a $-1,3V_{MSE}$ ($1070 \times 955 \text{ \AA}^2$). As setas indicam o sentido da varredura. Ref. [28]..... 17*
- Figura 2.5 Correlação da nucleação de ilhas de Ni com a reconstrução do Au(111): (a) ilhas em formato poligonal em 0,14ML; (b) desenho esquemático dos sítios de nucleação na reconstrução tipo espinha-de-peixe. Ref.[73].....20*
- Figura 3.1 Imagem AFM ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) do substrato de Au/mica após “flame annealing”.Ref. [90].....29*
- Figura 3.2 Imagem STM ($800 \times 600\text{\AA}^2$) da superfície reconstruída de Au(111)/mica em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2M.....30*
- Figura 3.3 (a) variação do potencial em função do tempo e (b) curva $i \times V$ característica.[91].....31*
- Figura 3.4 Voltamograma característico do substrato Au/mica em solução de H_2SO_4 0,1M, velocidade de 50mV/s. [90].....33*
- Figura 3.5 Trajetórias e energias de partículas espalhadas na superfície ou em uma profundidade “x” perpendicularmente abaixo da superfície. [93].....36*
- Figura 3.6 Retroespalhamento Rutherford a partir de um sólido formado de elementos de massas A e B. Ref [93].....37*
- Figura 3.7 Esquema representativo de diferentes microscopias por sonda local. Ref [94].....41*
- Figura 3.8 Esquema simplificado da interação entre ponta e superfície e estabelecimento da corrente de tunelamento.....45*
- Figura 3.9 Representações em função de onda (a) e em energia (b) da passagem dos elétrons na barreira. Ref. [102].....45*

<i>Figura 3.10</i>	<i>Representação do princípio da varredura da ponta sobre uma amostra esquematizada por um degrau. Ref. [103].....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.11</i>	<i>Esquema ilustrativo da preparação de pontas STM por dissolução anódica de um fio de tungstênio (W) em solução de NaOH 2M.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.12</i>	<i>Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada em experimentos STM in-situ.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.13</i>	<i>Imagens STM: (a) (900 X 800Å²) de filme de cobalto durante o processo de dissolução; (b) (810 X 700Å²) durante crescimento de filme de Fe sobre Au/mica.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3.14</i>	<i>Imagem STM (820 x 740Å²) da superfície de Au/mica em solução de cobalto.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.15</i>	<i>Imagem STM (825 x 735Å²) de filme de cobalto eletrodepositado sobre Au/mica.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.16</i>	<i>Configuração da magnetização e gradiente de campo alternado. (a) gradiente paralelo à amostra e (b) gradiente perpendicular `a amostra. Ref.[106].....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.17</i>	<i>Desenho esquemático da haste utilizada para fixação da amostra no AGFM.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.18</i>	<i>Desenho de haste utilizada para medidas magnéticas no EC-AGFM.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.19</i>	<i>Tela de trabalho correspondente ao programa Varfreq4_1.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.20</i>	<i>Tela de trabalho correspondente ao programa Voltamograma2_3.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.21</i>	<i>Tela de trabalho correspondente ao programa Voltamograma_3d.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.22</i>	<i>Tela de trabalho correspondente ao programa Agm4_2.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.23</i>	<i>Curva de magnetização obtida para o substrato Au/mica (linha reta) e para depósito de níquel em solução NiSO₄ 2mM (-1,3V_{MSE} por 50s):(a) sem correção; (b) curva do depósito, descontada curva do substrato de ouro.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.24</i>	<i>Ilustração do arranjo experimental para experimentos no AGFM in-situ.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.25</i>	<i>Posição do menisco na interface amostra/solução.(a) menisco invertido, (b) posição correta.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.1</i>	<i>Curva i x V do substrato Au/mica na solução de CoSO₄ 1mM, sem aditivo; v = 50 mV/s.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.2</i>	<i>Fórmula estrutural dos aditivos:(a) sacarina e (b) tiouréia.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.3</i>	<i>Curva i x V de Au/mica na solução de CoSO₄ 1mM + sacarina 0,1mM; v = 50 mV/s.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.4</i>	<i>Curva i x V de Au/mica na solução de CoSO₄ 1mM + tiouréia 0,1mM; v = 50 mV/s.....</i>	<i>77</i>

Figura 4.5 Exemplo de espectro RBS obtido para filme de cobalto. Deposição a $-1,3V_{MSE}$ por 20s.....	78
Figura 4.6 Espessura do filme x tempo de deposição, determinado por "stripping" e RBS para o filme de cobalto.....	80
Figura 4.7 Sequência de imagens STM ($1000 \times 1000\text{Å}^2$) da deposição do filme de cobalto sobre Au/mica em potencial: (a) $-0,85V_{MSE}$; (b) $-1,3V_{MSE}$ (5 segundos); (c) (d) $-1,08V_{MSE}$	82
Figura 4.8 Imagem da periodicidade do padrão de Moiré na bicamada de cobalto. Imagem: ($470 \times 600 \text{Å}^2$).....	83
Figura 4.9 Imagem STM ($85 \times 102\text{Å}^2$) com resolução atômica da bicamada de cobalto sobre Au/mica.....	83
Figura 4.10 Imagem STM de filme de cobalto formado a $-1,3V_{MSE}$ (a) ($1120 \times 1000\text{Å}^2$) (6s); (b) ($800 \times 800\text{Å}^2$) (11s); (c) ($800 \times 910\text{Å}^2$) (20s).....	85
Figura 4.11 Sequência de imagens STM ($1000 \times 1000\text{Å}^2$) da dissolução do filme de cobalto sobre Au/mica em potencial: (a) $-1,10V_{MSE}$; (b) (c) (d) $-0,85V_{MSE}$	87
Figura 4.12 Variação $\log i_T$ versus Δs para o substrato de Au e bicamada de Co.....	89
Figura 4.13 Curva Mxt obtida para deposição de filme de cobalto a $-1,3V_{MSE}$ por 100s e posterior dissolução a velocidade de 50mV/s. (oo) configuração perpendicular; (●●) configuração paralela.....	91
Figura 4.14 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.....	93
Figura 4.15 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.....	94
Figura 4.16 Relação $R = Ms/t$ para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.....	96
Figura 4.17 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.....	97
Figura 4.18 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.....	97
Figura 4.19 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela....	98
Figura 4.20 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.....	99
Figura 4.21 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração paralela..	100
Figura 4.22 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de CoSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração perpendicular.....	100

- Figura 4.23 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica obtidos em solução de CoSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração perpendicular..... 101
- Figura 4.24 Curva $i \times V$ do substrato Au/mica na solução de NiSO_4 1mM, sem aditivo; $v = 50 \text{ mV/s}$ 102
- Figura 4.25 Curva $i \times V$ de Au/mica na solução de NiSO_4 (a)2mM e (b)4mM; $v = 50 \text{ mV/s}$ 103
- Figura 4.26 Curva $i \times V$ de Au/mica na solução de NiSO_4 1mM + sacarina 0,1mM; $v = 50 \text{ mV/s}$ 104
- Figura 4.27 Curva $i \times V$ de Au/mica na solução de NiSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM; $v = 50 \text{ mV/s}$ 104
- Figura 4.28 Espessura do filme \times tempo de deposição, determinado por "stripping" e RBS para o filme de níquel..... 107
- Figura 4.29 Imagens STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) do filme de níquel formado em (b) $-1,1V_{MSE}$ final da imagem com 1 min de deposição; (c) final da imagem com 3 min de deposição..... 108
- Figura 4.30 Imagens STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) do filme de níquel formado em (b) $-1,2V_{MSE}$ final da imagem com 1 min de deposição; (c) final da imagem com 3 min de deposição..... 108
- Figura 4.31 Curva Mxt obtida para deposição de filme de níquel a $-1,4V_{MSE}$ por 100s e posterior dissolução a velocidade de 50mV/s. (oo) configuração perpendicular; (●●) configuração paralela..... 110
- Figura 4.32 Curvas de histerese para diferentes espessuras de níquel depositado sobre Au/mica a $-1,4V_{MSE}$. Configuração paralela..... 112
- Figura 4.33 Gráfico comparativo entre a relação T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de NiSO_4 1mM. Configuração paralela. (a) $-1,15V_{MSE}$; (b) $-1,25V_{MSE}$; (c) $-1,40V_{MSE}$ 114
- Figura 4.34 Gráfico comparativo entre a relação T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de NiSO_4 2mM. Configuração paralela. (a) $-1,15V_{MSE}$; (b) $-1,20V_{MSE}$; (c) $-1,30V_{MSE}$ 115
- Figura 4.35 Gráfico comparativo entre a relação T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de NiSO_4 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela..... 116
- Figura 4.36 Gráfico $M_s \times$ tempo para depósitos de níquel obtidos em solução de NiSO_4 1mM + tiouréia 0,05mM a $-1,1V_{MSE}$. Configuração paralela..... 116
- Figura 4.37 Gráfico comparativo entre a relação T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de NiSO_4 1mM + tiouréia 0,01mM a $-1,1V_{MSE}$. Configuração paralela..... 117

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1</i>	<i>Energia livre superficial e calor de sublimação dos elementos: Au, Ni, Co e Fe. Ref. [60].....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 4.1</i>	<i>Dados obtidos por RBS para o filme de cobalto depositado a $-1,3V_{MSE}$.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 4.2</i>	<i>Dados obtidos por RBS para o filme de níquel depositado a $-1,4V_{MSE}$.....</i>	<i>106</i>

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

EC-STM: electrochemical scanning tunneling microscopy / microscopia de varredura por tunelamento em meio eletroquímico

EC-AGFM: electrochemical alternating gradient field magnetometer / magnetômetro de força de gradiente de campo alternado em meio eletroquímico

STM: scanning tunneling microscopy / microscopia de varredura por tunelamento

AGFM: alternating gradient field magnetometer / magnetômetro de gradiente de campo alternado

MBE: molecular beam epitaxy / epitaxia por feixe molecular

UPD: underpotential deposition / deposição em potencial mais positivo que o potencial de Nernst para o par M^+/M^0

UHV: ultra high vacuum / ultra alto vácuo

GMR: giant magnetoresistance / magnetoresistência gigante

bcc: body centered cubic / estrutura cúbica de corpo centrado

fcc: face centered cubic / estrutura cúbica de face centrada

hcp: hexagonal compact packed / estrutura hexagonal compacta

ML: monolayer / monocamada

AFM: atomic force microscopy / microscopia de força atômica

PMA: perpendicular magnetic anisotropy / anisotropia magnética perpendicular

EXAFS: extended X-ray absorption fine structure / espectroscopia de absorção de raios - X

EQCM: electrochemical quartz crystal microbalance / microbalança eletroquímica à cristal de quartzo

RBS: Rutherford backscattering spectrometry / espectrometria de retroespalhamento Rutherford

SPM: scanning probe microscopy / microscopia de varredura por sonda local

MSE: mercury sulfate electrode / eletrodo de sulfato de mercúrio

RESUMO

Neste trabalho foram eletrodepositados filmes ultrafinos de cobalto e níquel sobre substrato de Au/mica. Os estágios iniciais da deposição foram acompanhados *in-situ* pelo uso das técnicas de EC-STM (microscopia de varredura por tunelamento – modo eletroquímico) e EC-AGFM (magnetometria de força de gradiente de campo alternado – modo eletroquímico), que se constitui em uma nova técnica para avaliação de propriedades magnéticas de filmes ultrafinos eletrodepositados.

Como resultado, foi obtido o comportamento eletroquímico do eletrodo de Au/mica em meios contendo cobalto ou níquel, acrescidos ou não, dos aditivos: sacarina e tiouréia e a caracterização magnética dos filmes formados.

Os dados obtidos por EC-STM revelaram a estrutura dos filmes de cobalto e níquel em baixa espessura (algumas monocamadas). A deposição de cobalto inicia com uma bicamada e o crescimento continua quase camada por camada. Para o caso do níquel o modo de crescimento está associado ao potencial aplicado: filmes crescidos em $-1,1V_{MSE}$ apresentaram nucleação instantânea, enquanto para $-1,2V_{MSE}$ foi observada nucleação progressiva.

Pela análise dos dados obtidos por EC-AGFM, foi possível relacionar a estrutura dos filmes as suas propriedades magnéticas. Foi encontrada anisotropia magnética perpendicular somente para os filmes de cobalto em torno de 1,3ML de espessura. O efeito dos aditivos sacarina e tiouréia nas medidas magnéticas também foi estudado.

ABSTRACT

In this work, cobalt and nickel ultrathin films were electrodeposited onto Au/mica substrate. The deposition initial stages were observed by means of EC-STM (Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy) and EC-AGFM (Electrochemical Alternating Gradient Field Magnetometer).

The electrochemical behavior of the Au/mica electrode in media containing cobalt and nickel, with or without additives (saccharin and thiourea), and the magnetic characterization of the films were obtained.

The EC-STM results showed the cobalt and nickel structure in a reduced thickness scale (few monolayers). The cobalt deposition starts with a cobalt bilayer and the subsequent growth is almost layer by layer. For nickel films the nucleation mode is associated with the applied potential: the films grown at $-1,1V_{MSE}$ presented instantaneous nucleation, while at $-1,2V_{MSE}$ the progressive nucleation was observed.

The EC-AGFM results permitted to relate the films structure with their magnetic properties. The perpendicular magnetic anisotropy was found to cobalt films with thickness around 1,3ML. The additives effect, saccharin and thiourea on the magnetic measurements was investigated too.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este trabalho está inserido em um acordo Capes/Cofecub (Brasil/França) e teve seu início na implementação de nova linha de pesquisa no Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAM-IF-UFRGS). Esta nova ênfase é aplicada ao estudo do comportamento magnético de filmes finos metálicos eletrodepositados.

Esta tese surgiu de interação estabelecida, há alguns anos, através de trabalhos em conjunto entre os laboratórios:

- Laboratório de Magnetismo (LAM-IF-UFRGS), representado na orientação do Prof. Dr. João E. Schmidt e Laboratório de Eletroquímica (IQ-UFRGS), representado na co-orientação da Profa. Dra. Denise S. Azambuja, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (LPLE) do CNRS conveniado à Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), representado na orientação do Directeur de Recherche Dr. Philippe Allongue;

A tese foi desenvolvida na modalidade de doutorado no país com estágio no exterior. O estágio foi realizado no Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (LPLE/CNRS/Université Paris VI), pelo período de dezoito meses (outubro/1999 à março/2001), com financiamento da Capes.

O pesquisador, Dr. Philippe Allongue, do LPLE (França), possibilitou o aprendizado da técnica de microscopia de varredura de tunelamento em meio eletroquímico (EC-STM) a partir do uso de microscópio de tunelamento por ele desenvolvido. Em seu laboratório foram adquiridas habilidades em eletroquímica aplicada aos experimentos e fundamentação teórica na área de

eletroquímica, tanto por sua orientação direta como pelo aprendizado junto a seu aluno de doutorado, na época, Laurent Cagnon.

O Prof. Dr. João E. Schmidt, coordenador do LAM e o físico Ângelo Morrone, técnico do LAM desenvolveram em conjunto o magnetômetro de gradiente de campo alternado utilizado para medidas em solução eletrolítica (EC-AGFM).

A proposta de desenvolver a eletrodeposição aliada às medidas magnéticas *in-situ* abre novas perspectivas na área de materiais nanoestruturados. O estudo de filmes finos com interesse da avaliação das propriedades magnéticas é, geralmente, feito com uso de técnicas de ultra alto vácuo para obtenção dos filmes, abrangendo a escala micrométrica.

Embora um considerável progresso tenha sido feito para entender a nucleação e crescimento na interface sólido-líquido, muito pouco é conhecido sobre como parâmetros de crescimento e estruturais influenciam as propriedades magnéticas dos filmes depositados. Esta dificuldade está associada ao fato de que a maioria das técnicas experimentais empregadas fornecem indicações indiretas da real situação estrutural e magnética. São utilizadas medidas macroscópicas para avaliar efeitos que estão relacionados, na realidade, com a física da vizinhança de aglomerados atômicos, portanto nanoscópicos.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi proceder, inicialmente, à eletrodeposição de filmes finos envolvendo metais do grupo do ferro (Co, Ni) a fim de estudar o comportamento eletroquímico dos diferentes sistemas.

Em uma segunda etapa, foi realizado o acompanhamento do processo de eletrodeposição, *in-situ*, por microscopia de varredura de tunelamento para observar as estruturas formadas a partir da variação de parâmetros eletroquímicos (composição da solução, potencial aplicado, tempo de formação do depósito, efeito de aditivos).

Finalmente, tratou-se de reproduzir as condições utilizadas para formação dos depósitos por via eletroquímica e realizar as medidas magnéticas, *in-situ*, por magnetometria de gradiente de campo alternado. Desta forma, a partir dos dados obtidos, correlacionar as propriedades magnéticas às estruturas dos filmes eletrodepositados.

Este projeto tem seu caráter inovador pela obtenção de filmes ultrafinos de cobalto e níquel por eletrodeposição em escala nanométrica, com a formação dos filmes acompanhada *in-situ* para avaliação das características estruturais (STM – LPLE/UPMC - Paris) e magnéticas (AGFM – LAM/UFRGS - Porto Alegre).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MAGNETIZAÇÃO EM FILMES FINOS

Vários trabalhos têm se dedicado ao estudo da anisotropia magnética em filmes ultrafinos ferromagnéticos. Além da anisotropia magnetocristalina de interface introduzida por L. Néel [1], tensão induzida pela anisotropia magnetoelástica [2] ou polarização spin da camada da interface no substrato não magnético [3], foi proposto explicar os comportamentos observados da anisotropia que estão relacionados à espessura do filme ferromagnético para diferentes substratos metálicos não magnéticos.

O crescimento e a caracterização de filmes magnéticos finos sobre substratos não magnéticos são de considerável interesse devido à relevância da morfologia de interface para fenômenos tais como anisotropia magnética de superfície [4,5], magnetoresistência gigante [6-8] e acoplamento de troca em intercadas [9-11]-efeitos que potencialmente formam a base dos dispositivos "magnetoelétrônicos" desenvolvidos atualmente.

As propriedades físicas de estruturas na escala nanométrica e partículas têm atraído interesse em vista de estudos de reatividade química, catálise e particularmente, magnetismo e super paramagnetismo em dimensões laterais reduzidas [12].

As propriedades magnéticas dos filmes finos de Co/Au e sanduíches Au/Co/Au, por exemplo, têm sido extensivamente estudadas por razões tecnológicas e fundamentais [13-17]. O papel da anisotropia cristalina em estabilizar a magnetização fora do plano para 1,5 a 6 monocadas de Co sobre Au(111) tem sido bastante enfatizada [13] e informação considerável sobre as propriedades magnéticas tem sido obtida a partir de estudos magneto-ópticos detalhados [16].

A orientação da magnetização para um filme fino ferromagnético é determinada pela competição entre a anisotropia de forma, anisotropia magnetocristalina, anisotropia magnética da superfície, anisotropia magnetoelástica e rugosidade da superfície [18].

O comportamento de um material ferromagnético é governado pela ação simultânea de diferentes tipos de energia magnética e o potencial termodinâmico, F , do cristal ferromagnético em campo externo magnético é expresso como segue [19-21]:

$$F = F_{\text{exch}} + F_{\text{H}} + F_{\text{dem}} + F_{\text{anis}} + F_{\sigma} \quad [22]$$

A energia de troca (F_{exch}) favorece a orientação paralela de spins em um cristal ferromagnético. É também responsável pela interação de curto intervalo de cristalitos adjacentes.

A energia Zeeman (F_{H}) tem um mínimo quando o vetor magnetização da amostra está orientado ao longo do campo externo aplicado.

A energia de desmagnetização (F_{dem}) favorece a disposição da magnetização da amostra ao longo do seu eixo mais longo. Para filmes finos é energeticamente favorável que o vetor magnetização esteja no plano do filme. Sua orientação perpendicular ao filme aumenta sua energia de desmagnetização.

A energia de anisotropia magnetocristalina (F_{anis}) é a diferença no gasto de energia para magnetização ao longo do eixo duro e ao longo do eixo fácil.

A energia magnetoelástica (F_{σ}) é responsável pela interação de longo alcance dos cristalitos no material ferromagnético. Ela reflete a sensibilidade do material ferromagnético à tensão externa e interna e depende do valor da magnetostricção. Por exemplo, a magnetostricção é significativa no caso do Ni e ligas Fe-Co. Para um material policristalino em particular não é sempre fácil estimar a forma de diferentes energias magnéticas no balanço total.

2.2 DEPOSIÇÃO FÍSICA X ELETRODEPOSIÇÃO

A estrutura de filmes finos, em pequenas espessuras de monocamadas, é fortemente influenciada pela maneira pela qual o crescimento é nucleado. Os primeiros trabalhos relatam depósitos a partir da fase vapor, enquanto trabalhos mais recentes enfocam a deposição eletroquímica.

A formação dos filmes magnéticos feita a partir da deposição física por vapor depende de equipamentos de alto custo, operando sob ultra alto vácuo. Comparado a estas técnicas, a deposição eletroquímica tem custo menor, é versátil e permite um intervalo amplo de parâmetros a serem ajustados para aplicações em magnetoresistência gigante [23,24] e em agulhas magnéticas nanoestruturadas e multicamadas [25,26].

Uma das técnicas mais utilizadas para deposição de filmes finos por vapor é MBE (molecular beam epitaxy). Durante o MBE os átomos do metal são depositados uniformemente sobre a superfície do substrato, levando ao crescimento de uma fase gás diluída bidimensional de átomos adsorvidos. Uma vez que uma cobertura crítica é atingida, que depende da mobilidade dos átomos adsorvidos que pode ser extremamente baixa ($<10^{-4}$ ML), ilhas de monocamadas de metal são formadas por nucleação homogênea e subsequente crescimento lateral sobre terraços planos do substrato, com a densidade de ilhas e forma das ilhas dependendo da mobilidade dos átomos adsorvidos sobre os terraços planos e ao longo dos cantos das ilhas.

Comparando-se MBE e eletrodeposição, a maior diferença é que o crescimento por MBE ocorre na maioria dos casos sob condições longe do equilíbrio, com respeito a equilíbrio de adsorção - dessorção e com respeito à formação de estruturas superficiais bi e tridimensionais, enquanto durante a eletrodeposição o sistema está geralmente próximo ao equilíbrio. Diferenças no comportamento de nucleação e crescimento são em particular causadas pelas diferentes mobilidades dos átomos adsorvidos e pelas diferentes interações efetivas entre espécies metálicas adsorvidas, as quais são fortemente atrativas

na interface metal/vácuo (coesão metálica), enquanto podem variar grandemente em um ambiente eletroquímico, afetado pelo potencial do substrato e por espécies iônicas coadsorvidas. As espécies coadsorvidas são importantes não apenas para a formação de fase bidimensional (2D) mas também para estrutura resultante do depósito.

Por exemplo, filmes metálicos podem ser depositados em UPD (underpotential deposition) devido à presença de ânions em solução. O regime de deposição UPD consiste na formação do filme metálico, a partir da redução do íon metálico (M^{z+}) em um potencial mais positivo do que o potencial padrão (E_0) esperado para ocorrer a deposição.

Consideremos que $E^0 [M^{z+}/M]$ é o potencial de Nernst da reação: $M^{z+} + ze \rightarrow M$. Os ânions na solução podem promover a deposição de átomos adsorvidos do metal, abaixo do valor E_0 e a este processo chamamos deposição em UPD induzida por ânions. Além disto, adsorbatos também têm um papel para a estabilização de filmes metálicos [27].

A eletrodeposição envolve o transporte de espécies iônicas à superfície e uma subsequente reação de transferência de carga. Este processo de descarga pode também ocorrer diretamente sobre a superfície do substrato, levando a átomos adsorvidos parcialmente descarregados que também podem migrar sobre a superfície e sofrer processos de nucleação e crescimento similar àqueles descritos para crescimento MBE, ou em sítios específicos do substrato, o crescimento de um filme do depósito (deposição direta). Como resultado, na eletrodeposição, o sobrepotencial (η) surge como um novo parâmetro importante no processo. O sobrepotencial (η) é definido como a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio (η aplicado = E aplicado - E equilíbrio). Ele substitui, a um certo grau, a taxa de átomos metálicos aproximando-se da superfície (fluxo), o qual é um dos parâmetros de controle durante o crescimento MBE. Além disto, a presença de ânions e coadsorbatos no solvente, assim como a diferente carga superficial, pode influenciar fortemente o termo termodinâmico e a cinética do processo de crescimento. A figura 2.1 ilustra os sucessivos processos envolvidos na eletrodeposição.

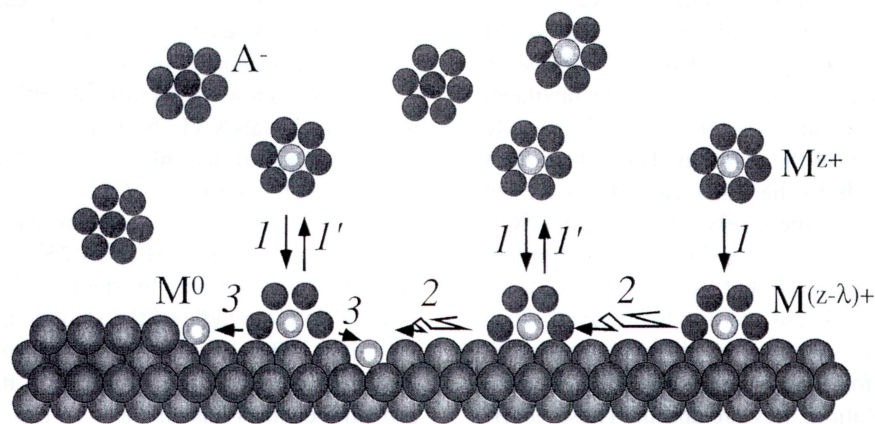


Figura 2.1 Ilustração esquemática das etapas envolvidas na eletrodeposição. M^{z+} são os íons metálicos e A^- os ânions. $M^{(z-\lambda)+}$ é uma reação intermediária (parcialmente reduzido) e M^0 é o metal adsorvido após completa redução. Extraído da ref.[28]

Ao contrário do crescimento em UHV, os íons que chegam à superfície são cátions contendo um campo de moléculas do solvente (campo de solvatação) ou de outro tipo de íons (campo de complexação). A eletrodeposição implica na perda do campo adjacente e a captura de um ou vários elétrons do substrato (etapa 1). Isto é obtido pelo aumento do nível de Fermi dos elétrons no substrato, tal que o potencial do substrato E_s seja menor que o potencial padrão do par em estudo ($E^0_{[M^{z+}/M]}$). É geralmente aceito, que a transferência de carga é apenas parcial nesta etapa de deposição e que é completada pela incorporação do átomo adsorvido da estrutura cristalina superficial (etapa 3). Em pequenas taxas de deposição, a nucleação da camada metálica é governada por defeitos (degraus, deslocamentos superficiais, etc) como no crescimento MBE. Isto implica também em difusão superficial de espécies intermediárias (etapa 2) ou troca múltipla com a solução quando as espécies que chegam posicionam-se muito longe de um sítio favorável (etapa 1'). Para taxas de deposição altas, a nucleação começa homogênea porque a densidade de núcleos estáveis aumenta.

A eletrodeposição apresenta a vantagem de um controle à temperatura ambiente dos modos de nucleação e crescimento por ajuste fino do potencial e escolha da química da solução [29,30].

Uma característica única das técnicas eletroquímicas é a habilidade para dissolver camadas previamente depositadas. A espessura do filme depositado pode ser ajustada *in-situ* pela dissolução sem prejudicar o restante do filme.

É necessário observar que a eletrodeposição é um processo de co-adsorção. A superfície do substrato e/ou próprio depósito pode ser recoberto por componentes da solução, tais como ânions. Isto faz a complexidade e a riqueza da técnica. Há, de fato, muitas oportunidades para modificar e/ou adaptar a força de interações entre os átomos adsorvidos ao metal e o substrato por alterações na química da solução [31].

Na deposição por via eletroquímica muitos fatores influenciam o tipo de depósito obtido no cátodo: densidade de corrente, concentração do íon metálico, agitação, temperatura, pH, outros cátions e ânions, complexação, inibidores, substrato, etc.

Filmes depositados eletroquimicamente tem atraído interesse tecnológico recentemente devido à magnetoresistência gigante (GMR) [32-33]. Multicamadas à base de Co (CoPd, CoPt, CoCr) geralmente preparados por técnicas de “sputtering” ou evaporação, são discutidos como materiais para armazenagem magneto-óptica de alta densidade e gravação perpendicular [34-36]. A deposição eletroquímica destes filmes é interessante tecnologicamente por ser um processo rápido, de baixo custo para cobrir grandes áreas e aplicável à produção em massa.

Contudo, as propriedades de camadas magnéticas eletrodepositadas têm sido estudadas apenas em poucos sistemas e em intervalos de espessura acima do intervalo micrométrico (μm), onde o filme cresce monocristalino. Sua caracterização tem sido feita geralmente *ex-situ*. As propriedades magnéticas em particular de filmes ultrafinos eletrodepositados no intervalo de monocamada ainda não tem sido bem investigado. Além disto, a pesquisa

fundamental é feita principalmente com monocristais, enquanto problemas práticos são tratados com depósitos policristalinos.

A formação espontânea de nanoestruturas por crescimento epitaxial de filmes em monocamadas tem alcançado interesse considerável [37-45]. Um exemplo é a deposição de metais sobre Au(111) reconstruído, onde variedades regulares de ilhas de metal adsorvido podem ser formadas por nucleação preferencial em sítios de deslocamentos uniformemente espaçados da superfície de ouro. Como revelado por estudos STM *in-situ* em UHV, Ni [39-42], Co [43-44] e Fe [40, 45] exibem este comportamento de nucleação, enquanto para outros metais esta nucleação preferencial não é observada.

2.3 FILMES FINOS DE COBALTO

O magnetismo é sensível à estrutura cristalina. Devido à reconstrução da superfície ou tensão epitaxial, a estrutura do filme pode favorecer energeticamente uma estrutura pseudomórfica. Sob este aspecto, o cobalto que possui fases metaestável bcc [46], fcc [47] e estável hcp em diferentes condições de preparação, fornece um excelente sistema modelo para estudos de magnetismo relacionado à estrutura.

O crescimento de Co sobre superfície de Au(111) constitui um sistema de particular interesse, além de seu papel no estudo da magnetização perpendicular em filmes finos, também como candidato promissor para tecnologia de armazenamento de dados magneto-ópticos.

Genter et al [48] investigou o crescimento heteroepitaxial de Co sobre substrato de Au/mica. O cobalto foi depositado a uma taxa de 0,08 ML/min a partir de um evaporador. Até o recobrimento de 1ML, o cobalto forma ilhas de formato poligonal de cerca de 5 nm de diâmetro, geralmente distribuídas sobre os terraços de Au. A nucleação das ilhas de Co ocorre nos deslocamentos em vértices da reconstrução do Au(111).

Na figura abaixo é mostrado, em (a), o padrão de reconstrução da superfície de Au(111), caracterizada pela disposição de linhas em “zig-zag” que separam regiões fcc e hcp (ver mais detalhes desta superfície em 3.1.1). Em (b), um esboço de como ocorre a nucleação de ilhas de cobalto sobre a superfície reconstruída do Au(111).

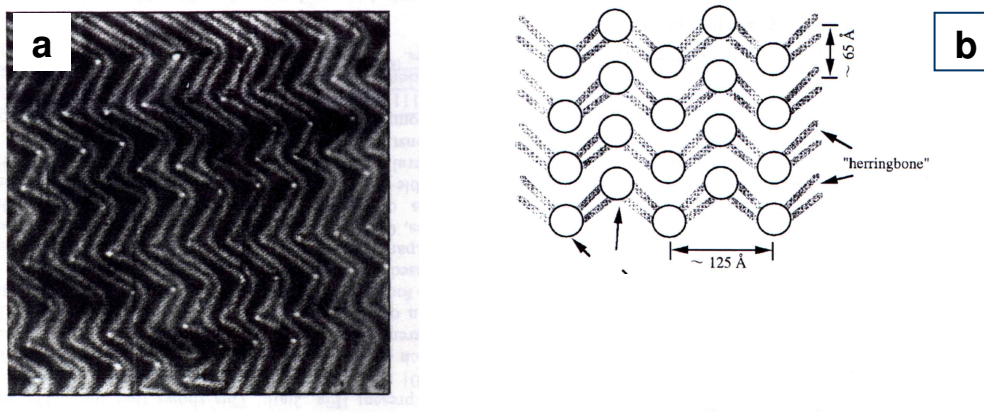


Figura 2.2 Imagem STM ($730 \times 730 \text{ \AA}^2$) da superfície de Au(111) reconstruída (a) Ref. [43]; (b) Ilustração esquemática da nucleação de ilhas de Co nos vértices da reconstrução tipo “espinha-de-peixe”(“herringbone”), extraído da ref. [49].

Estudos espectroscópicos magneto-ópticos foram realizados sobre a cobertura de camada monoatômica de átomos de Co depositados sobre Au(111) reconstruído. O cobalto foi depositado a temperatura ambiente. O estudo de magnetização mostrou que o filme é superparamagnético até 1ML de Co e muda para ferromagnético acima de 1ML à temperatura ambiente.

Quando o cobalto foi evaporado a temperatura ambiente sobre a superfície reconstruída do ouro, pontos de Co em bicamada nuclearam nos vértices da reconstrução e formaram um conjunto regular de pontos de Co, como relatado previamente por Voigtländer et al [43]. O diâmetro e altura do Co para 0,2ML de recobrimento foram medidos como 34 \AA e 2ML (4 \AA) de hcp-Co(0001), respectivamente.

Quando filmes de fcc-Co(110) e hcp-Co(1-100) de 200 \AA de espessura foram crescidos sobre MgO(110) e bcc-Cr(211)/MgO(110), respectivamente, a magnetização destas amostras foi encontrada no plano [27].

Desde a observação de uma anisotropia de magnetização perpendicular em sanduíches Au/Co/Au(111) por Chappert et al [14], um eixo fácil de magnetização perpendicular ao filme foi encontrado por vários autores. Os filmes apresentam ciclo de histerese quadrado, magnetoresistência gigante e efeitos magneto-ópticos. Todos estes estudos verificaram que o eixo de magnetização torna-se perpendicular ao plano do filme para camadas mais finas que 7 monocamadas (ML).

Bubendorff et al [50] mostrou a eletrodeposição alcançada com sucesso de um filme de Co/Au (111) com a magnetização perpendicular ao plano do filme. Esta configuração é de interesse considerável para aplicações tecnológicas (em particular para estocar dados magneto-ópticos) e foi estabilizada anteriormente apenas sobre filmes epitaxiais ultrafinos crescidos em UHV. É mostrado como a anisotropia magnética (a tendência da magnetização alinhar-se ao longo de uma dada direção) de filmes ultrafinos de cobalto eletrodepositados sobre Au(111) pode ser ajustada continuamente do plano para fora do plano por controle cuidadoso do sobrepotencial (η).

Para filmes eletrodepositados as propriedades magnéticas são uma função do sobrepotencial de crescimento. Dependendo do sobrepotencial aplicado durante a eletrodeposição de filmes ultrafinos de cobalto, a magnetização no plano ou fora do plano podem ser estabilizadas. O regime de altas taxas de sobrepotencial de deposição permite, em particular, obter filmes de cobalto eletrodepositados sobre Au(111) que apresentam magnetização perpendicular (no intervalo de espessura de 2 a 8 camadas atômicas) exatamente como aqueles crescidos em ultra alto vácuo; enquanto que, taxas de deposição mais baixas, favorecem a magnetização no plano em qualquer espessura. A topografia do filme depende do sobrepotencial, conforme mostrado por AFM (Atomic Force Microscopy) [51] e mostrado na figura 2.3. Pode ser observado nestas imagens que: filmes contínuos são obtidos em baixo sobrepotencial (2.3a) ao passo que alto sobrepotencial leva à formação de ilhas (2.3b).

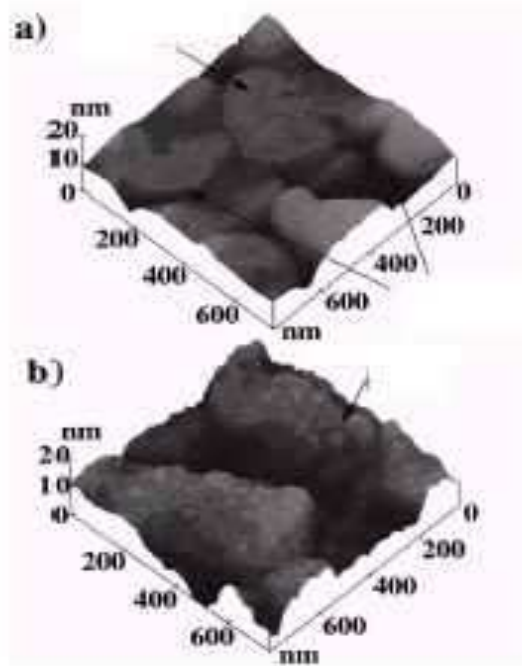


Figura 2.3 Imagens AFM ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) de filme de Co de 1,5 nm em função do sobrepotencial aplicado: (a) $\eta = 0,18\text{V}$; (b) $\eta = 0,68\text{V}$. Extraído da ref. [51]

Os filmes de cobalto crescem epitaxialmente sobre Au(111) e possuem estrutura hcp com o eixo c perpendicular ao plano. Os padrões de qualidade do filme formado são comparáveis àqueles obtidos por MBE.

A magnetização perpendicular de uma determinada espessura depende da competição entre a anisotropia de forma e de interface.

Há pouca informação estrutural sobre Co/Au(111). Em baixo recobrimento o cobalto nucleia formando ilhas poligonais cuja localização e espaçamento são determinados pela geometria da reconstrução do Au(111). As ilhas são camadas de altura biatômica e crescem lateralmente com o aumento do recobrimento. Para filmes mais espessos que 10ML, as medidas por difração de raios X indicam que a camada de cobalto tem uma estrutura hexagonal (hcp).

Para cobalto depositado à temperatura ambiente, uma variedade regular de ilhas de Co nucleia nos contornos de domínios da reconstrução, isto é, nas posições de canto. De modo mais preciso, as ilhas de Co nucleiam em

contornos de domínio onde duas rugas unem-se com um deslocamento adicional presente.

No estudo por STM, normalmente, é feita a calibração da superfície a partir da altura dos degraus de Au(111) de 2,35Å. A partir deste referencial é possível determinar a altura do filme de cobalto que é crescido sobre o substrato. Assim foi feito por Voigtländer et al [43] que realizou o crescimento de 2ML de cobalto (0001) (4Å). Não foi detectada relaxação substancial com respeito aos valores da estrutura cristalina interna e as ilhas de Co cresceram como bicamada. O crescimento da dupla camada foi atribuído ao grande desacordo de parâmetro de rede cristalina entre Au e Co de 14%. Conforme o recobrimento de Co aumenta, o tamanho das ilhas aumenta. Em torno de 0,8ML algumas ilhas começam a coalescer. A corrugação no topo das ilhas (<1Å) é maior que sobre o substrato de ouro e pode ser devido a deslocamentos aliviando a tensão na camada de cobalto.

Há duas modificações cristalográficas para o cobalto: α Co (hcp) e β Co (fcc). β Co é termodinamicamente estável em temperaturas acima de 417°C, mas pode-se encontrar ambas as fases em revestimentos de cobalto eletrodepositados. Estas duas fases são muito diferentes com respeito a suas propriedades ferromagnéticas. α Co tem apenas um eixo de magnetização fácil [0001] (eixo c), ao passo que β Co tem quatro eixos fáceis: [111]. Além disso, a energia de anisotropia magnetocristalina é muito menor para β Co do que para α Co, mas é ainda alta em comparação àquela do Ni [52].

A magnetização de saturação dos filmes depende linearmente da espessura de cobalto acima de 2ML [53]. A diminuição da magnetização abaixo de 1,5ML nos experimentos é atribuída à diminuição da temperatura de Curie com a diminuição na espessura do filme e a perda de percolação das ilhas de cobalto em revestimentos abaixo de 1ML. Este comportamento magnético é o mesmo observado em filmes Co/Cu(001) crescidos por MBE [54-56]. Foi possível concluir [53] pela extrapolação da magnetização a zero para 0 ML, que cada monocamada de cobalto contribui para a magnetização total do filme. Isto mostra claramente que não há camadas “magneticamente mortas” nos filmes de Co eletrodepositados. A queda da magnetização a 1,5 ML e o ciclo de

histerese magnética quadrado são compatíveis com o modo de crescimento camada por camada nos estágios iniciais da deposição como é conhecido a partir dos filmes de cobalto depositados por MBE.

Embora um considerável progresso tenha sido feito para entender a nucleação e crescimento na interface sólido-líquido, principalmente com base em experimentos de STM *in-situ* [57, 58], muito pouco é conhecido sobre como parâmetros de crescimento e estruturais influenciam as propriedades magnéticas de filmes eletrodepositados.

Bubendorff et al [50] apresentou como principal resultado que a magnetização perpendicular pode ser induzida em supersaturação (altas taxas de deposição de cobalto) devido provavelmente à formação massiva de pequenas ilhas hcp, para a qual tanto estrutura cristalina como anisotropia de forma contribuem para magnetização perpendicular. Valores de anisotropia calculados pelo ajuste linear de dados de alta supersaturação são comparáveis àqueles obtidos em filmes crescidos por MBE.

Em relação ao efeito da presença de cloretos em solução [59], foi observado que uma alta concentração de cloreto na solução favorece a nucleação, promovendo núcleos planos e depósitos em forma de estrela. É proposto que as espécies responsáveis por este comportamento sejam complexos cloro-cobalto que adsorvem sobre os cristalitos, retardando o crescimento em algumas direções.

Foi mostrado que sobre ouro (111) a nucleação ocorre por um mecanismo de troca entre um átomo de ouro e um átomo de cobalto [60]. É mostrado que agregados (“clusters”) de cobalto crescem preferencialmente sobre os sítios fcc. Este comportamento ainda não foi explicado e poderia resultar de considerações cinéticas ou de equilíbrio.

Em materiais eletrodepositados há uma orientação preferida dos cristalitos ou texturas. Geralmente, estas texturas são axiais (fibra) o que significa, que havendo um plano cristalográfico particular paralelo ao plano do filme, há anisotropia no último [61]. Para o revestimento de cobalto quando o eixo de textura é <0001> ocorrem condições para anisotropia magnética

perpendicular (PMA), porque neste caso o eixo de textura coincide com o eixo fácil.

Em relação ao efeito de diferentes ânions em solução foram usados STM e AGFM de forma combinada para caracterizar a estrutura e o comportamento magnético de camadas eletrodepositadas de Co/Au(111) a partir de soluções de sulfato de cobalto (CoSO_4), com ânions Cl^- e SCN^- adicionados em quantidade de traços (alguns ppm). Este estudo foi feito em nosso grupo de pesquisa, por L. Cagnon [28] e os resultados podem ser observados nas imagens apresentadas na figura 2.4.

Em 2.4(a) é mostrada imagem STM in situ da superfície de Au reconstruído (parte inferior da imagem) e o instante em que o sobrepotencial é aplicado e inicia-se a deposição de cobalto, a partir da solução contendo cloreto. A fronteira entre a superfície de ouro e o depósito de cobalto pode ser nitidamente observada. E, no período de aquisição desta imagem, resulta na formação de uma bicamada de cobalto (2), que apresenta o padrão de Moiré bem definido e ilhas da terceira camada (3). Uma vez que o padrão de Moiré é resultado da diferença do parâmetro de rede entre o cobalto e o substrato de ouro, a presença deste padrão com aspecto definido significa que não há tensões internas significativas na camada depositada.

Em 2.4(b), na solução de tiocianato (SCN^-), observações preliminares mostram que agregados nanométricos acumulam no topo de uma monocamada de Co UPD, que é observada em detrimento da reconstrução da superfície de Au (parte inferior da imagem). Quando o sobrepotencial é aplicado para deposição do filme de Co, observa-se a formação de camadas subsequentes sem o padrão de Moiré definido.

Ambas estruturas: solução/Co/Au(111) exibem anisotropia magnética perpendicular (PMA) para uma espessura de Co $t < t^*$. Temos, a partir dos resultados que, $t^* \sim 2\text{ML}$ na solução de Cl^- e $t^* \sim 4\text{-}5\text{ML}$ na solução SCN^- .

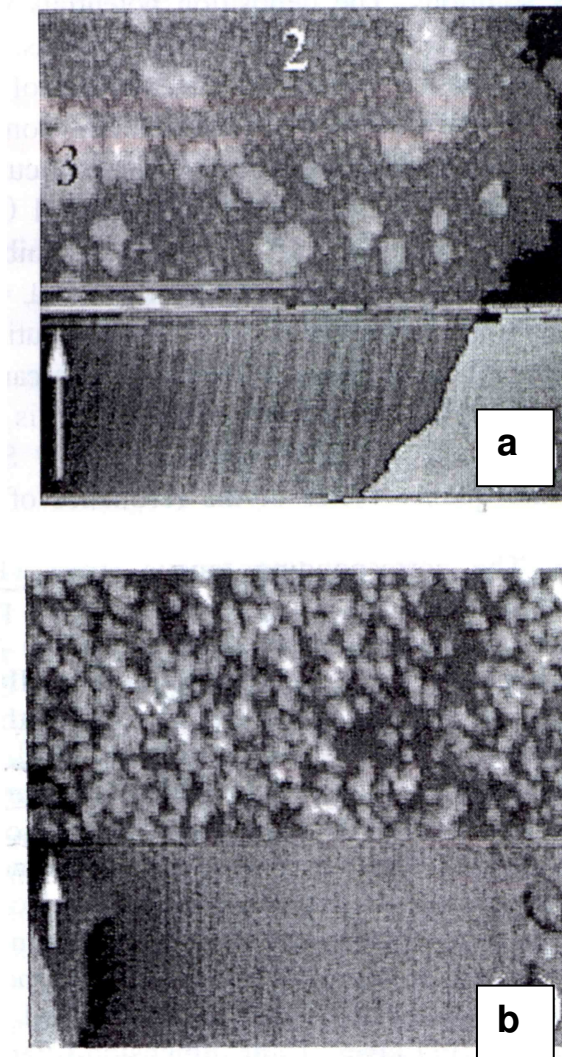


Figura 2.4 *Imagens STM in-situ da eletrodeposição de Co sobre Au(111). (a) crescimento em solução de cloreto (Cl) a $-1,3V_{MSE}$ ($1000 \times 900 \text{ \AA}^2$); (b) deposição em solução de tiocianato (SCN) a $-1,3V_{MSE}$ ($1070 \times 955 \text{ \AA}^2$). As setas indicam o sentido da varredura. Ref. [28]*

A PMA é observada com estruturas sanduíche M/F/M selecionadas com M um metal não-ferromagnético e F, uma camada de metal ferromagnético de alguns planos atômicos [62]. Esta propriedade única é de considerável interesse para o armazenamento de dados por alta-densidade. No caso de Co/Au(111), a magnetização fora do plano tem sido relatada com UHV e crescimento por “sputtering” [2, 4, 13, 15, 17, 48] ou sanduíches e multicamadas eletrodepositados [50, 51]. Um estudo recente[51] mostrou que

camadas Cu/Co/Au(111), eletrodepositados a partir de solução sulfato+cloreto, exibem PMA aumentada, devido a efeitos magnetoelásticos na interface Co/Au.

Com respeito ao crescimento de cobalto por MBE, a diferença é que ilhas nanométricas são biatômicas em UHV [43, 63]. Por eletrodeposição, a primeira camada de cobalto é sempre biatômica (3,4 Å de altura), enquanto as ilhas em cima desta são monoatômicas. Observa-se o padrão de Moiré sobre a camada biatômica cuja dimensão característica (28 ± 1 Å) [64] significa que ela está tensionada por 4%. Os 3 primeiros planos atômicos mostram uma tensão média de 2,5%. Estudos por EXAFS indicam que as camadas Co são hcp (0001) [64-67].

Em relação ao efeito do substrato, os estágios iniciais da deposição de cobalto sobre eletrodos Au(111) e Au(100) foram investigados por voltametria cíclica e STM. Dependendo da orientação cristalográfica do substrato e dos parâmetros eletroquímicos, foi observado tanto crescimento bi como tri-dimensional.

Em meio eletroquímico, a amostra recém preparada de ouro é colocada polarizada em contato com a solução de modo que a superfície de ouro mostra a reconstrução induzida pelo potencial, porque a reconstrução é perdida pelo depósito de cobalto, mas restaurada após dessorção oxidativa. A deposição de cobalto começa com desprendimento de hidrogênio ocorrendo no depósito de cobalto recém formado.

Experimentos STM revelam que o crescimento de cobalto começa exclusivamente nas imperfeições da superfície tais como cantos de degrau [43] ou nos vértices da reconstrução do Au(111) [43, 68]. Ilhas de cobalto com uma altura de 0,4 nm que correspondem a uma bicamada [43, 48, 69-70] aparecem nos sítios de nucleação.

Sob condições reais de eletrocristalização o íon hidrogênio é reduzido no cátodo de modo competitivo com o cobalto. Além disto, há outras substâncias e produtos das reações do eletrodo na solução. Uma vez incorporado na estrutura cristalina do metal, todas espécies deformam-no e, então, varia a energia de ligação entre os átomos.

No estudo do crescimento epitaxial de cobalto sobre substrato de cobre, por exemplo, Wright [71] atribui a estabilidade da fase fcc em solução de baixo pH ao hidrogênio, cuja incorporação ao depósito previne deslocamentos e torna a transformação de fase improvável. Nakahara e Mahajan [72] também levaram em conta a incorporação de hidrogênio ao depósito e acreditam que a fase fcc possa ser um hidreto metaestável de cobalto.

2.4 FILMES FINOS DE NÍQUEL

Foi relatado por Chambliss et al [73] que imagens obtidas de Ni depositado sobre Au(111) por STM à temperatura ambiente revelaram nucleação ordenada de ilhas. As ilhas de níquel crescem com espaçamento de 73Å ao longo da direção [1-21] em fileiras dos deslocamentos superficiais induzidos pela reconstrução do Au (111). As variedades de ilhas são explicadas por um modelo no qual átomos de níquel difundem sobre a superfície e agregam-se nestes deslocamentos.

As imagens mostram claramente que as ilhas de níquel são encontradas em sítios particulares na reconstrução do Au(111) [59], na qual há alternância entre duas direções equivalentes de contração uniaxial em domínios de 140 Å. Quando a superfície limpa é exposta aos átomos de níquel, ilhas se formam predominantemente nos vértices da reconstrução onde as zonas de transposição mudam de direção por 120° (figura 2.5 (b)). Os vértices da reconstrução, e portanto as ilhas de níquel, encontram-se nos contornos entre os domínios uniaxiais. A direção dos vértices da reconstrução e seu aparecimento alternam-se de um contorno de domínio para o próximo. Em um contorno as regiões hcp são muito estreitas; no seguinte, as regiões hcp e fcc são aparentemente iguais. A preferência para certos sítios para ilhas sugere uma distorção local da estrutura eletrônica ou atômica que tende a capturar átomos de níquel que estão difundindo sobre a superfície. Um átomo fixado a um sítio seria então um núcleo para agregação de uma ilha maior.

São mostrados na figura que segue, em (a) ilhas que cresceram em formato poligonal para espessura de 0,14 ML de níquel. Em (b), um esboço dos

sítios preferenciais para nucleação do níquel a partir da superfície reconstruída de Au(111).

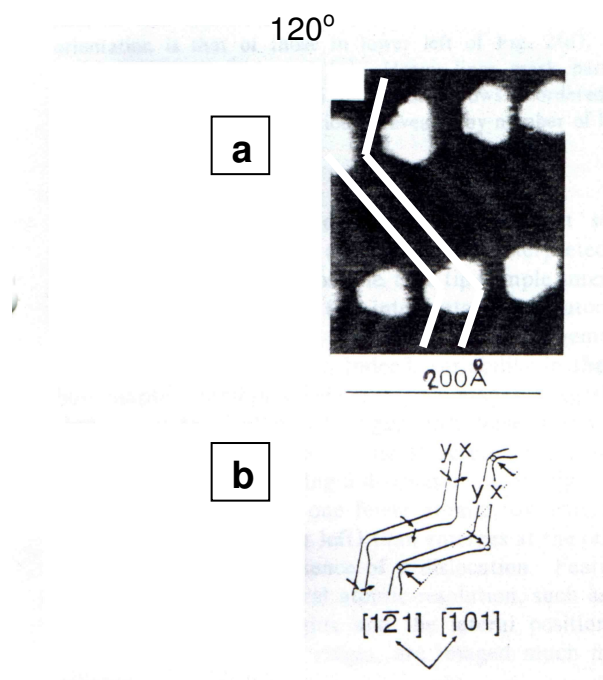


Figura 2.5 Correlação da nucleação de ilhas de Ni com a reconstrução do Au(111): (a) ilhas em formato poligonal em 0,14ML; (b) desenho esquemático dos sítios de nucleação na reconstrução tipo espinha-de-peixe. Ref. [73]

Em outro estudo por evaporação [41] foi feita observação de uma variedade de pequenas ilhas de metal ordenadas de modo bi-dimensional. Uma verificação dos depósitos de níquel em monocamadas sobre Au (111) à temperatura ambiente com STM revela surpreendentemente uma variedade regular de ilhas de níquel. Esta nucleação regular é causada pela reconstrução do Au(111) [74], que induz deslocamentos periódicos da estrutura cristalina da superfície. As estatísticas do tamanho de ilha e número de ilhas sugerem que átomos individuais difundindo sobre a superfície podem ligar-se nestes deslocamentos com uma baixa probabilidade de adesão e agir como núcleo para agregação posterior. Foi usado STM em UHV como descrito em [75]. O níquel foi evaporado a uma taxa de 0,04-0,4 ML/min. A altura aparente das ilhas ($1,90 \pm 0,05$ Å) medida para um intervalo de polarizações, é consistente com uma camada única de níquel pseudomórfica com Au(111) e é suficientemente diferente da altura do degrau de ouro (2,35 Å) de modo que degraus de ouro e depósitos de níquel são prontamente distinguidos.

Uma questão importante é a uniformidade do tamanho das ilhas. O modelo mais simples para formação de ilhas é de que os átomos de níquel difundem sobre a superfície e agregam com igual probabilidade em cada vértices da reconstrução do Au(111).

Uma pequena quantidade de ilhas (~1%) que são observadas fora de qualquer deslocamento superfície - estrutura cristalina, podem ter se originado como agregados ("clusters") que cresceram bastante o suficiente para serem imóveis antes de atingirem um vértice da reconstrução. Outra causa da heterogeneidade de ilhas é a variabilidade na estrutura dos vértices da reconstrução e espaçamento, associado principalmente com a presença de degraus atômicos.

A partir de imagens STM foi observado que o processo ocorre em duas etapas para a nucleação preferencial de ilhas de Ni em certos pontos na célula unitária reconstruída de Au(111): primeiro a troca de lugar dos átomos adsorvidos de níquel com os átomos da superfície de ouro, seguido pela nucleação de ilhas de níquel no topo de átomos substitucionais de níquel.

Meyer et al [60] mostra resultados por STM para baixos recobrimentos de Ni sobre Au(111), que demonstram que a formação preferencial de ilhas para este sistema é de fato causada por um processo em duas etapas. Na primeira etapa o Ni sofre troca de lugar com átomos da superfície de ouro e em uma segunda etapa os átomos de Ni substitucionais agem como sítios de nucleação para difusão de átomos adsorvidos de Ni [76-77]. Estes resultados sugerem que o comportamento de nucleação para diferentes metais depositados sobre Au(111) não depende de como ele é efetivamente atraído para estes sítios específicos, mas também se ele irá sofrer troca de lugar mais facilmente e subsequente agir como um sítio de nucleação. É argumentado que para estes sistemas a energia livre superficial e o calor de sublimação dos vários metais depositados se comparado aqueles do substrato de Au dá uma boa indicação se irá ocorrer nucleação preferencial pela troca de lugar.

Com este modelo torna-se aparente que os vértices da reconstrução não reduzem necessariamente a difusão de Ni, mas por outro lado que a

substituição ocorre mais facilmente nestes sítios. A razão para isto é que a superfície de ouro é altamente tensionada nesta região e, portanto, alguns átomos de ouro tem sua coordenação reduzida [78-79], os átomos da superfície de ouro não estão fortemente ligados nestas regiões.

As energias superficiais livres [80] e os calores de sublimação [60] são apresentados na tabela 2.1 para os metais considerados. Os três elementos para os quais tem sido observado uma formação preferencial de ilhas nos vértices da reconstrução do Au(111) tem todos i) uma maior energia livre superficial que o ouro e ii) calor de sublimação maior que o ouro.

Tabela 2.1 Energia livre superficial e calor de sublimação dos elementos: Au, Ni, Co e Fe. Ref. [60]

Elemento	Energia livre superficial (eV)	Calor de sublimação (eV)
Au	0,72	3,79
Ni	0,90	4,45
Co	0,94	4,40
Fe	0,96	4,32

Como já discutido na literatura, a troca de lugar de átomos pode agir como sítios de nucleação preferencial ou centros repulsivos [76, 81]. Os três metais (Ni, Co e Fe) que desenvolvem ilhas nos vértices da reconstrução tem maior calor de sublimação comparado com o substrato o que sugere que a ligação metal adsorvido-metal adsorvido é mais forte que a ligação metal adsorvido-ouro.

Ni sobre Au(111) reconstruído observado por STM in situ [82]. revela uma nova morfologia de crescimento na forma de monocamada de ilhas altamente anisotrópica durante a eletrodeposição de coberturas de monocamadas de níquel. Para explicar a orientação bem definida e a forma das agulhas de Ni, um modelo é sugerido onde a interação com a estrutura

cristalina do substrato induz a uma anisotropia estrutural pronunciada no depósito de níquel.

Os átomos na camada superficial do substrato de ouro reconstruído (111) estão contraídos uniaxialmente por 4,5% ao longo da direção [1-10] [83] e a anisotropia superficial é conseqüentemente muito pequena (~3% de diferença no espaçamento entre os átomos vizinhos mais próximos). Um crescimento fortemente anisotrópico de um adsorbato metálico simples, portanto, não seria esperado. Para explicar este fenômeno é sugerido um modelo onde o crescimento em agulha é causado por uma anisotropia estrutural no depósito de níquel, chamada contração uniaxial pela estrutura cristalina do substrato de ouro reconstruído.

Há duas explicações para o crescimento da camada de níquel sobre ouro: a primeira, a superfície do ouro está reconstruída e os átomos de níquel crescidos como agulha tem o mesmo espaçamento que os átomos de ouro superficiais, ou seja, a reconstrução do ouro é mantida. Na segunda, a reconstrução do ouro é perdida pelo depósito de níquel mas os átomos de níquel mantêm um espaçamento de estrutura cristalina, o qual imita a camada de ouro reconstruída. O último modelo parece ser o menos provável em vista do bom alinhamento da modulação máxima sobre o ouro e a agulha de níquel assim como o espaçamento consideravelmente menor de níquel observado em ilhas compactas.

O crescimento de agulhas de Ni sobre Au(111) parece estar restrito ao ambiente eletroquímico. Estudos por STM de Ni depositado por vapor sobre superfícies de Au(111) em UHV mostram apenas ilhas compactas de Ni, de estrutura aparentemente pseudomórfica [41]. Esta diferença pode ser causada pelo potencial negativo de deposição para a eletrodeposição de Ni, o qual está bem abaixo do potencial de adsorção de hidrogênio sobre Ni, de modo que a camada de Ni é coberta por uma camada adsorvida de hidrogênio (H) e pela correspondente carga negativa de superfície. O adsorbato de H pode enfraquecer a ligação do Ni com o substrato de Au, o que é uma tendência geral e bem conhecida para adsorção de H [84]. Adsorção de H pode, portanto, diminuir a tendência dos átomos de Ni ocuparem os sítios de vacância

energeticamente preferenciais em um arranjo pseudomórfico. Além disto, adsorção de hidrogênio nos cantos poderia aumentar a estabilidade dos degraus de agulhas.

Möller et al [85] apresenta observações in-situ da eletrodeposição de Ni sobre eletrodos de Au(111) que demonstram que dependendo do sobrepotencial $\eta = E - E_M^{O/Z+/M}$ (é o potencial de Nernst correspondente) diferentes comportamentos para nucleação ocorrem: a) troca de lugar com átomos de Au nos sítios de deslocamento da superfície de Au reconstruída, b) crescimento de ilhas de Ni sobre Ni substitucional e c) nucleação de ilhas de Ni nos cantos dos degraus. Isto permite controlar seletivamente o crescimento via potencial e, em particular, criar nanoestruturas compostas de ilhas de Ni regularmente espaçadas. Em particular, a) e b) levam a uma nucleação seletiva em sítios regularmente arranjados sobre a superfície de ouro em regime de fraco potencial, permitindo a formação de nanoestruturas similares aquelas obtidas em UHV.

A substituição de átomos de Au pelo Ni nos sítios dos vértices da reconstrução tem importantes consequências para o comportamento da nucleação.

A sequência observada de processos de nucleação diferente em sobrepotenciais maiores (troca de Ni, nucleação de ilhas adsorvidas nos vértices da reconstrução, nucleação de ilhas adsorvidas nos cantos dos degraus) podem ser entendidas em uma forma simples. Primeiro, a diferença no potencial para deposição de ilhas adsorvidas no alto da superfície e por deposição via troca de lugar é considerada. A deposição por troca de lugar só é possível se Ni substitucional é termodinamicamente estável e se a barreira cinética para o processo de troca é suficientemente baixa à temperatura ambiente. Aparentemente, uma ou ambas destas condições são preenchidas apenas nos sítios de deslocamento dentro da camada de Au. A baixa barreira cinética pode qualitativamente ser explicada pela coordenação específica dos átomos de ouro no centro dos vértices da reconstrução [78], que favorece a troca nestes sítios. Do mesmo modo, por causa da energia livre superficial maior do Ni do que do Au, a incorporação de Ni dentro da camada superficial

de Au irá reduzir a energia livre total do sistema com respeito àquela do Ni no topo. Além disto, a troca de Au com átomos de Ni menores pode ajudar a reduzir a tensão inerente nestes sítios de deslocamento. Conseqüentemente, o potencial de equilíbrio para deposição via troca de lugar deveria ser mais positiva que aquela da deposição no topo.

Os diferentes sobrepotenciais requeridos para a nucleação de ilhas adsorvidas de Ni em diferentes sítios (no topo de Ni substitucional ou em cantos dos degraus de Au) pode ser racionalizado pela teoria cinética da nucleação. Segundo a qual um certo sobrepotencial é requerido para atingir a supersaturação. Considerando as interações mais fortes Ni-Ni se comparado às interações Ni-Au, é esperado que a nucleação preferencial ocorra no topo de Ni substitucional do que sobre terraços de Au puro, visto que os átomos adsorvidos de níquel tem um maior tempo de vida sobre estes sítios por causa da estabilização adicional (nucleação heterogênea).

Um mecanismo de nucleação foi proposto para Ni/Au(111) em estudo recente em UHV [60], onde os autores concluíram a partir de observações em baixo recobrimento que a nucleação de ilhas de Ni adsorvidas nos sítios dos vértices da reconstrução ocorre antes e é causada pela troca de Ni naqueles sítios. Em outro estudo UHV [86] foi observado que na ausência de sítios como vértice da reconstrução, sobre um largo terraço com apenas um domínio de reconstrução, a nucleação ocorre exclusivamente em cantos de degraus, confirmando que a nucleação no meio de terraços planos é menos provável de ocorrer.

Foi mostrado que a eletrodeposição de Ni sobre Au(111) ocorre em 3 diferentes etapas de nucleação, que requer diferentes sobrepotenciais e portanto pode ser controlada pelo potencial de deposição.

No caso de deposição de Ni sobre Au(111) [82, 85] um banho Watts modificado (mistura de NiSO₄ e HCl) foi usado e as imagens mostraram que a eletrodeposição de Ni ocorre em duas etapas nesta solução. A baixo sobrepotencial a nucleação das ilhas é governada pela troca de lugar com átomos de ouro pelos átomos de Ni nos vértices da reconstrução ($22 \times \sqrt{3}$) da

superfície de Au(111), apenas em UHV [87]. O crescimento de agulhas bi-dimensionais foi observado.

Estudos prévios de UHV-STM mostraram que a reconstrução tipo espinha-de-peixe influencia fortemente a nucleação e crescimento de ilhas de monocamada de Ni depositadas por MBE sobre a superfície Au(111), levando a uma variedade periódica de ilhas de monocamada de Ni, com nucleação de ilhas de Ni exclusivamente ocorrendo nos sítios vértices da reconstrução. Enquanto inicialmente este comportamento de nucleação foi atribuído a uma barreira de difusão modificada nestes sítios [41, 74], um estudo posterior de UHV-STM de alta resolução levou a uma explicação diferente [60]. De acordo com este estudo a nucleação preferencial nos vértices da reconstrução é induzida por troca preferencial de átomos adsorvidos de Ni com átomos de Au superficiais e estes átomos de Ni substitucionais em volta agem como sítios para a nucleação de ilhas de Ni adsorvidas.

Ambos, em UHV como no ambiente eletroquímico, a nucleação da ilha como camada adsorvida de Ni ocorre por substituição inicial de átomos da superfície de Au e subsequente nucleação da camada de ilhas de Ni adsorvida no topo de átomos de Ni substitucionais e em ambos casos, a troca ocorre exclusivamente em vértices da reconstrução tipo espinha-de-peixe.

A eletrodeposição de níquel sobre filmes de ouro orientados (111) foi estudada em eletrólitos com diferentes concentrações de Ni^{2+} e/ou valores de pH usando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQMC). Em todas as soluções, os experimentos por salto de potencial revelaram dois regimes com taxas de deposição diferentes, as quais podem ser assinaladas como a deposição da primeira camada de Ni sobre o substrato de ouro e o crescimento de camadas de Ni subsequentes, respectivamente. A deposição da monocamada é 10-20 vezes mais rápida que o crescimento em multicamada de Ni, indicando que a reação de transferência de carga é aumentada sobre a superfície de Au se comparada àquela sobre Ni já depositado.

Os poucos estudos por EQMC disponíveis sobre a deposição de níquel dizem respeito principalmente à eficiência de corrente e ao efeito da variação

do substrato [76] ou sobrepotencial [88, 89]. A partir destes relatos sabe-se que um aumento no sobrepotencial também aumenta a eficiência de corrente.

A deposição de Ni sobre Au(111) foi investigada recentemente por in-situ STM [83], focalizando os aspectos estruturais e morfológicos. Os principais resultados deste estudo são: em um eletrólito de Watts modificado ($10^{-3}\text{M NiSO}_4 + 10^{-2}\text{M H}_3\text{BO}_3 + 10^{-4}\text{M HCl}$) a formação de um núcleo de Ni começa com a troca de lugar de Ni com átomos de Au nos vértices da reconstrução espinha-de-peixe, em potenciais abaixo do potencial de Nernst $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$. Para sobrepotenciais 80mV e 100mV, as ilhas de Ni nucleiam no topo destes átomos de Ni substitucionais nos degraus do substrato de Au, respectivamente, seguido por um crescimento quase perfeito bidimensional de uma monocamada de Ni com uma estrutura atômica próxima ao Ni(111). O crescimento das camadas subsequentes de Ni também ocorrem pelo mecanismo camada por camada, mas as taxas parecem ser significativamente menores que aquelas da primeira camada. Experimentos STM de Bubendorff et al [65] encontraram uma deposição de Ni UPD promovida por ânion em eletrólito contendo sulfamato, formando uma camada ordenada antes de começar a deposição de Ni.

A partir das considerações anteriores para os filmes finos de cobalto e níquel, pode-se evidenciar os resultados obtidos quando os depósitos eram formados em UHV ou por eletrodeposição. Estes dados, geralmente, referidos a escala micrométrica.

O ineditismo do trabalho desenvolvido nesta tese refere-se à caracterização das propriedades estruturais e magnéticas *in-situ* e em escala nanométrica, o que permitirá um maior conhecimento dos estágios iniciais da eletrodeposição de filmes ultrafinos de cobalto e níquel sobre substrato de Au/mica.

3 EXPERIMENTAL - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRA AU / MICA

A amostra utilizada neste trabalho consistiu em substratos de ouro (Au) depositado por evaporação sobre mica recém clivada. Antes da evaporação, a mica foi aquecida à temperatura de 300°C por 30 minutos, o que permitiu a obtenção de textura (111) para o ouro depositado, permanecendo a estrutura policristalina. A espessura do filme de ouro ficava em torno de 80-100 nm.

Os parâmetros para evaporação foram controlados em: pressão em torno de 10^{-5} mbar e taxa de evaporação entre 3-4 Å/s, estas condições garantem a formação da camada de ouro com terraços em torno de 100-200 nm, que vem a ser o requisito para uma deposição efetiva do filme metálico.

A preparação das amostras, anterior a cada experimento, era feita por lavagem com água bidestilada e tratamento à chama, ou recozimento (“flame annealing”) a fim de limpar o material bem como mantê-lo sob a forma texturizada (111). O recozimento permite que se elimine a contaminação orgânica (passa-se de uma superfície hidrofóbica para uma hidrofílica) e, por ativação dos mecanismos de difusão superficial, que seja obtida uma superfície próxima à ideal, ou seja, constituída de terraços e degraus atômicos. Esta etapa é de grande importância, pois a partir deste tratamento da amostra é que fica assegurada a boa qualidade da superfície para os experimentos posteriores.

Após a preparação, as amostras eram recozidas à chama e observadas no microscópio de força atômica (AFM), a fim de controlar a qualidade das mesmas antes de conduzir os experimentos no microscópio de varredura por tunelamento (STM). Na figura 3.1 é mostrado o aspecto superficial característico de tais substratos.

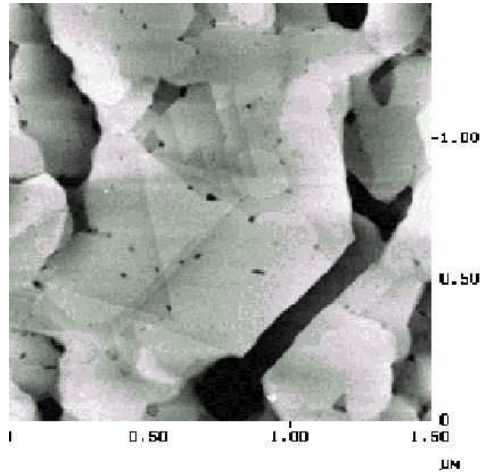


Figura 3.1 Imagem AFM ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) do substrato de Au/mica após “flame annealing”.Ref.[90]

Verificada a boa qualidade das amostras por AFM, estas eram usadas, então, em experimentos de voltametria cíclica ou observações *in-situ* por STM ou AGFM.

3.1.1 Aspectos estruturais

A superfície ideal de Au(111) é a única superfície de metal fcc a ser reconstruída à temperatura ambiente [77]. A reconstrução $22 \times \sqrt{3}$ do ouro é facilmente reconhecida em imagens STM pela presença de falhas de empilhamento, que são linhas de mais alta corrugação sobre a superfície. Tais linhas separam regiões de empilhamento regular fcc de regiões menores de empilhamento - hcp. Cabe observar que empilhamento fcc e hcp referem-se às três camadas de topo, de modo que somente átomos superficiais são deslocados comparados à estrutura interna.

A reconstrução da superfície de ouro pode ser observada por AFM ao ar, uma vez que ela se mantém estável à temperatura ambiente após realizado o recozimento à chama. Entretanto, a fim de observá-la por STM na presença de solução é necessário a aplicação de determinado potencial - potencial de

reconstrução - para evitar os efeitos de adsorção. Os íons adsorvidos na superfície provocam a perda da reconstrução.

Neste trabalho as amostras de ouro foram imersas na solução de cobalto ou níquel polarizadas em $-0,85V_{MSE}$, a fim de manter a reconstrução da superfície do ouro, a qual foi observada (STM *in-situ*) inalterada seguindo-se este procedimento.

Na figura 3.2 é mostrada uma imagem STM da reconstrução da superfície de Au (111) obtida em solução de NaOH 2M. Nesta solução é mais fácil obter este tipo de imagem, porque é possível melhorar a qualidade da ponta de tungstênio. Esta melhora é feita aplicando-se potencial positivo na ponta, a fim de que a solução de NaOH cause a dissolução desta com conseqüente redução de seu diâmetro e, assim, detalhes mais finos da superfície podem ser visualizados. As regiões escuras na figura 3.2 correspondem às regiões fcc e as mais claras às regiões hcp.

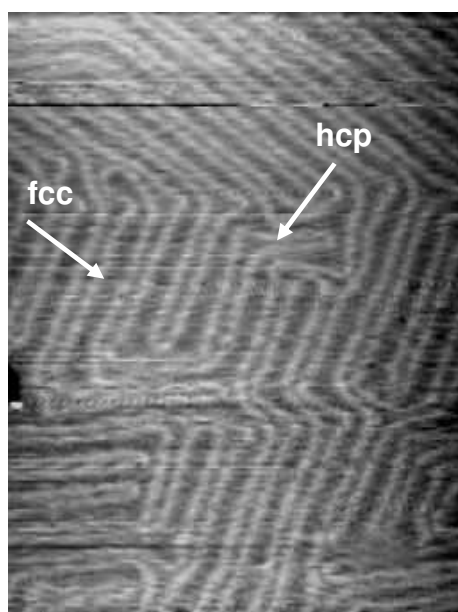


Figura 3.2 Imagem STM ($800 \times 600\text{\AA}^2$) da superfície reconstruída de Au(111)/mica em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2M.

3.2 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

3.2.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica consiste em aplicar uma diferença de potencial ao eletrodo na forma de um sinal triangular periódico, variando linearmente com o tempo entre os valores E_i e E_f , dependendo da velocidade de varredura (v) segundo a relação $E = E_i \pm v \cdot t$. Na voltametria o potencial de eletrodo varia conforme uma função em rampa de potencial e acompanha-se a variação de corrente. Um voltamograma típico da resposta é mostrado na figura abaixo:

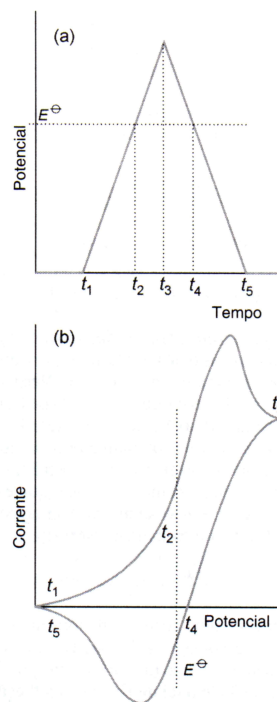


Figura 3.3 (a) variação do potencial em função do tempo e (b) curva $i \times V$ característica. [91]

No processo reversível, quando a reação de redução no eletrodo é invertida, o voltamograma cíclico é quase simétrico em relação ao potencial padrão do par em estudo (como na figura 3.3b).

Para os experimentos de eletroquímica utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho Au/mica, contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de sulfato de mercúrio, saturado em sulfato de potássio (MSE). O eletrodo de trabalho foi previamente recozido na chama (flame annealing).

Foram utilizadas soluções preparadas a partir de reagentes de grau p.a. e água deionizada e bidestilada. As soluções utilizadas foram:

Solução base: K_2SO_4 10^{-2}M + H_2SO_4 10^{-3}M + KCl 10^{-4}M

Solução de cobalto: solução base + CoSO_4 10^{-3}M

Solução de níquel: solução base + NiSO_4 10^{-3}M .

Solução de cobalto com aditivos : solução base + CoSO_4 10^{-3}M + sacarina 10^{-4}M ou tiouréia 10^{-4}M .

Solução de níquel com aditivos : solução base + NiSO_4 10^{-3}M + sacarina 10^{-4}M ou tiouréia 10^{-4}M .

A caracterização eletroquímica foi feita pelo levantamento das curvas $i \times V$ para o substrato Au/mica nas diferentes soluções e, a partir destas curvas foram selecionados os potenciais para redução dos íons metálicos de cobalto e níquel.

O potenciostato empregado para os ensaios eletroquímicos foi EG&G – PAR 362. Para os experimentos STM foi utilizado um bi-potenciostato (“*home-made*”), pois para o tunelamento de elétrons é necessário aplicar um potencial ao eletrodo de trabalho (Au/mica) e um potencial diferente à ponta STM (tungstênio).

3.2.1.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo Au/mica

A amostra Au/mica, embora policristalina, exibe comportamento eletroquímico semelhante ao ouro monocristalino na presença de ácido sulfúrico.

Com a varredura de potencial aplicada a um substrato Au/mica em solução de H_2SO_4 0,1M no intervalo de -0,5V a 0,5V_{MSE}, é obtida a curva $i \times V$ apresentada na figura abaixo. Este voltamograma assemelha-se àquele obtido para um monocristal de Au(111) [90]

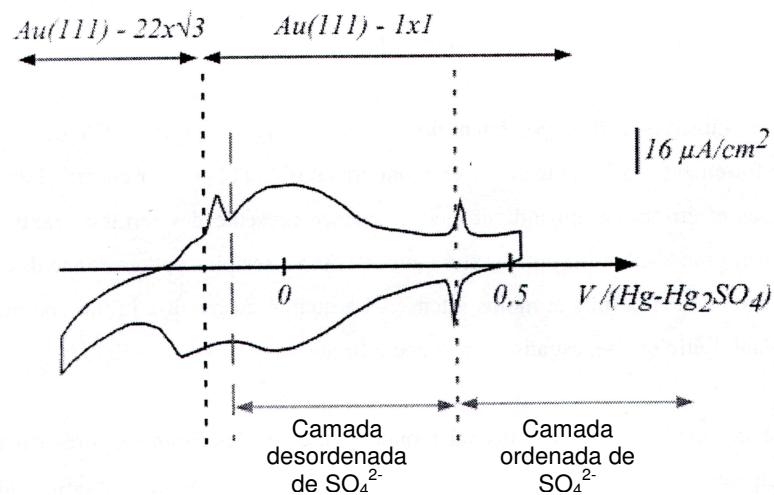


Figura 3. 4 Voltamograma característico do substrato Au/mica em solução de H_2SO_4 0,1M, velocidade de 50mV/s. [90]

Pode-se observar a presença de picos centrados em torno de -0,17V e 0,03V e na região de -0,1V e 0,07V. Os picos mais positivos (0,03 e 0,07V) estão associados à dessorção /adsorção de íons sulfato. Os picos à -0,17V e -0,1V correspondem respectivamente à reconstrução e à transição da superfície reconstruída ($22\sqrt{3}$) e superfície ideal (1x1). A superfície está reconstruída para os potenciais inferiores à -0,17V. Observa-se, ainda, em torno de 0,3/0,35V a transição ordem / desordem da camada adsorvida de íons sulfato. Estes primeiros elementos provam a orientação (111) da superfície dos filmes.

3.2.2 Dissolução do filme por voltametria de re-dissolução anódica (“stripping”)

A deposição dos filmes de Co e Ni pode ser controlada pelas curvas características $i \times V$. A deposição e subsequente dissolução destes filmes é um processo reversível, o qual pode ser repetido várias vezes simplesmente pela ciclagem do potencial do substrato.

Após o levantamento dos voltamogramas, foram determinados os potenciais para deposição dos filmes metálicos. O potencial escolhido foi aplicado durante um tempo previamente determinado. Concluído o tempo de deposição, foi feita a dissolução anódica do filme por “stripping”.

A técnica de “stripping” consiste em realizar a varredura de potencial na direção mais positiva que o potencial de deposição até o aparecimento do pico de dissolução anódica do filme. A área sob o pico de dissolução é então integrada a fim de ser obtida a carga (em Coulomb) envolvida na deposição. Após, aplica-se a Lei de Faraday, para fazer uma estimativa da espessura do filme depositado.

Este cálculo foi feito a partir de:

$$e = \frac{Q_a M}{z F \rho}, \text{ onde:}$$

e = espessura (cm)

Q_a = carga anódica (C/cm²)

M = massa molecular do metal

z = número de elétrons

F = Faraday (96 500 C)

ρ = densidade do metal depositado (g/cm³)

3.3 ESPECTROMETRIA POR ESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

A técnica de espectrometria por espalhamento Rutherford [92], é uma técnica de análise superficial largamente utilizada em vários ramos de ciência dos materiais. Esta técnica é particularmente útil na caracterização de regiões próximas à superfície (tipicamente até 1 μ m de profundidade), capaz de fornecer informações a respeito do perfil de concentração por elemento que compõe o material analisado.

Um feixe de íons energéticos é direcionado no sólido sob investigação. Os íons colidem elasticamente com átomos da estrutura cristalina dentro da amostra e são espalhados de volta dentro de um detector adequado que conta o número de partículas espalhadas e mede suas energias. A informação contida nas partículas espalhadas pode ser interpretada para dar dados sobre a composição da amostra, a distribuição dos componentes dentro da amostra e a espessura da amostra.

Em um experimento de RBS, um feixe de alta energia, tipicamente 2MeV 4He^+ , é extraído de um acelerador adequado e passa através de um analisador magnético. O feixe é, então, colimado e direcionado ao alvo. Ions que são retroespalhados em um determinado ângulo em um sólido, são detectados por um detector do estado sólido. O número e a energia das partículas colidindo com o detector são armazenados automaticamente.

O feixe retroespalhado é energia analisada e contada. A resolução de mais alta energia é fornecida por análise magnética, mas o acúmulo de dados é lento visto que apenas uma única energia é medida para uma força específica de campo magnético. Detectores do estado sólido são mais usados comumente visto que eles detectam partículas de todas energias simultaneamente.

A aquisição de dados, armazenamento e visualização é geralmente fornecida por um analisador multicanal. O espectro de RBS desejado é acumulado pela medida da amplitude de cada sinal (causado pela partícula

retroespalhada que colide com o detector) e armazenada em um endereço de canal apropriado que é proporcional à altura do pulso.

Na espectrometria de espalhamento Rutherford trata-se com projéteis que movem-se através de um alvo, perdem energia ao longo de sua trajetória e são espalhados por colisão com um átomo do alvo. A interação entre o projétil e o átomo do alvo pode ser descrita como uma colisão elástica entre duas partículas isoladas. A colisão está esquematizada na figura 3.5.

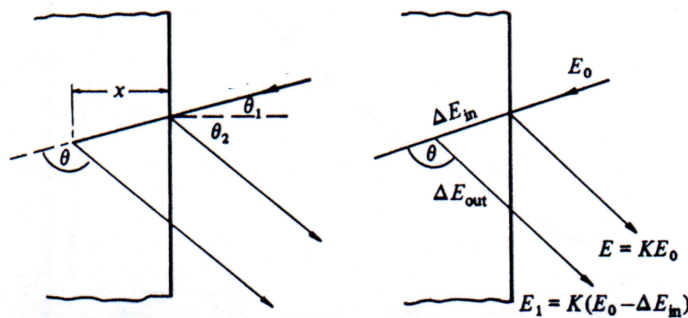


Figura 3.5 Trajetórias e energias de partículas espalhadas na superfície ou em uma profundidade "x" perpendicularmente abaixo da superfície. [93]

A energia, E , do projétil, M_1 , após colisão com o átomo do alvo, M_2 , é relacionada a sua energia, E_0 , antes da colisão por meio de um fator cinemático k , definido por:

$$E = K \times E_0$$

$$K = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right\}^2 \quad [93]$$

O fator cinemático, k , depende das massas, M_1 e M_2 , e o ângulo de espalhamento, θ . No RBS um projétil de massa conhecida, M_1 , e energia conhecida, E_0 , é direcionado ao alvo de massa desconhecida, M_2 . Medindo-se a energia das partículas espalhadas no ângulo θ , a massa desconhecida M_2 pode ser encontrada. Se um alvo contém duas massas que diferem por uma pequena quantidade, ΔM_2 , a diferença, ΔE_1 , na energia, E_1 , do projétil após a colisão é dada por:

$$\Delta E_1 = E_o \left\{ \frac{dK}{dK_2} \right\} \Delta M_2 \quad [93]$$

Um espectro esquemático de RBS é dado na figura 3.6. O feixe de análise de energia E_o , colide com uma amostra contendo dois elementos de massas A e B. As partículas retroespalhadas do alvo de átomos na superfície tem uma energia, E, e após a colisão tem-se E_a ou E_b dependendo do tipo de átomos do alvo do qual eles foram espalhados. A energia após a colisão está relacionada à energia E_o por uma constante k que depende da massa do átomo atacado. Então, $E_a = k_a \times E_o$ e $E_b = k_b \times E_o$. As constantes k_a e k_b podem ser calculadas para uma dada combinação projétil/alvo e para uma dada geometria de espalhamento. Conseqüentemente, os sinais aparecendo na escala de energia da figura 3.6 nas posições E_a e E_b podem ser identificadas como vindas das massas A e B, respectivamente, e a escala de energia é então convertida em escala de massa.

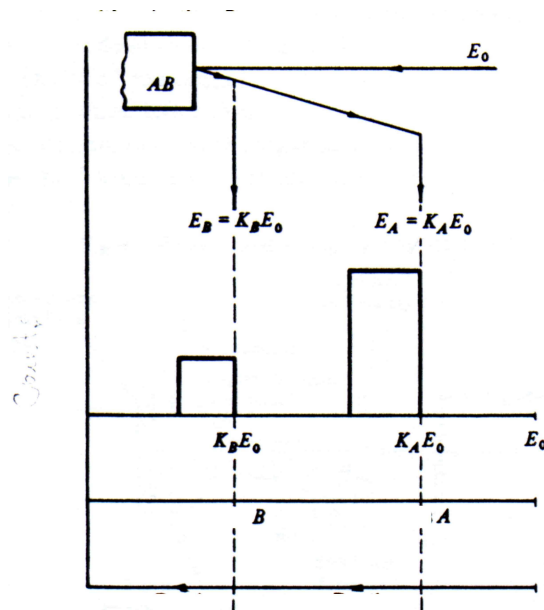


Figura 3.6 Retroespalhamento Rutherford a partir de um sólido formado de elementos de massas A e B. Ref.[93]

Um íon movendo-se através de uma amostra para alcançar a profundidade na qual ele espalha elasticamente, perde energia inelasticamente. Passando de volta através da amostra o íon continua a perder energia inelasticamente. A taxa de perda de energia inelástica é conhecida para várias combinações íon/alvo. Como mostrado na figura 3.6 o espalhamento de átomos A que estão abaixo da superfície darão sinais de energia menor que $k_a \cdot E_0$ para uma extensão que aumenta o mais profundo o espalhamento está abaixo da superfície. A escala de energia da figura, pode, portanto, também ser convertida em uma escala de profundidade. Um espectro de RBS fornece, conseqüentemente, identificação de massa e distribuição de profundidade destas massas.

Portanto, se for detectado a um ângulo dado um íon retrodifundido cuja energia incidente e a massa sejam conhecidas, a medida de E permite identificar M_B . Uma análise em energia dos íons retrodifundidos por um alvo sólido permite, deste modo, determinar os diferentes tipos de átomos que compõem este alvo. A resolução em massa, melhor a grande E, depende da resolução em energia do sistema de análise. Pode-se esperar excelentes resoluções, da ordem de keV, com sistemas de detecção dispersivos, magnéticos ou eletrostáticos. Utiliza-se com mais frequência os sistemas não dispersivos, bem mais leves; a energia é analisada por detectores de semicondutores, com uma resolução na ordem de 10 keV para os íons Hélio.

Apenas uma pequena fração do feixe será espalhado pelos átomos da superfície. Espalhamentos posteriores ocorrem a partir de átomos localizados em posições sucessivamente mais profundas abaixo da superfície. Em cada caso a colisão pode ser tratada como uma colisão binária e a energia imediatamente após tal colisão é relacionada à energia imediatamente antes da colisão via constante cinemática, k.

A resolução em profundidade depende da resolução em energia do sistema de detecção. À profundidade maior, as flutuações de perda de energia e de direção afetam a resolução.

Neste trabalho, as medidas por RBS foram realizadas pela Dra. Marie Claude Bernard no Grupo de Física dos Sólidos (LPLE / Université Paris VII).

O aparelho utilizado foi um acelerador van de Graaff clássico (2 MeV), partículas 4 He^+ . Um feixe de 1 MeV foi utilizado para aumentar o campo de partículas retroespalhadas (165° do feixe incidente). O feixe incidente normal à superfície e o diâmetro do feixe, geralmente, em torno de 0,5 ou 1mm. A resolução dos detectores utilizados é em torno de 15 keV para as partículas alfa. Isto consiste em uma resolução em energia. Para comentar os resultados em termos de resolução por canal é preciso a conversão energia/canal, entretanto, esta varia em função das regulagens eletrônicas (amplificadas e pré-amplificadas). A conversão energia/canal para as medidas foi em torno de 3 a 4 keV/canal.

A sensibilidade do método depende do átomo detectado. Para um átomo bem pesado, como o ouro, sobre um substrato mais leve, pode-se atingir 1/1000 monocamada (uma monocamada (1ML) = 10^{15} át/cm²). Para um átomo mais leve, como o níquel ou cobre, ela é maior do que 1/10 ou 1/100 de monocamada.

A precisão absoluta das medidas de contagem fica, geralmente, em torno de $\pm 3\%$. Contudo, se a contagem é fraca (nem sempre é possível contar por mais tempo para obter uma boa estatística de contagem: fragilidade do substrato, perda de material sobre o feixe, etc) a precisão fica limitada pela razão $1/\sqrt{N}$, onde N é o número de contagens e, então, a precisão absoluta pode ficar em torno de 5 ou 10%.

Os dados fornecidos pela análise por RBS consistiram em um espectro para cada amostra (exemplo na figura 4.5) e uma tabela de resultados (ver tabela 4.1) com o valor da densidade de átomos expressa em át/cm².

3.4 INTRODUÇÃO À MICROSCOPIA POR SONDA LOCAL (SPM)

Os microscópios de observação da superfície por sonda local (ou campo próximo) consistem em um conjunto de técnicas de análise de superfícies e interfaces:

- O surgimento da microscopia de tunelamento (STM, Scanning Tunneling Microscopy) ocorreu em 1982 inventada por G. Binnig e H. Rohrer no laboratório da IBM em Zurich.
- A microscopia de tunelamento em campo próximo óptico (SNOM, Scanning Nearfield Optical Microscopy) na IBM em Zurich em 1984.
- A microscopia de forças ou microscopia de força atômica (AFM, Atomic Force Microscopy) em Stanford em 1986.

Estas três técnicas constituem as três maiores famílias atuais de microscópios por sonda local. Entretanto, existem outras microscopias em campo próximo e novas se desenvolvem constantemente.

A parte principal do microscópio por sonda local é constituído de uma ponta o mais fino possível que interage por uma interação chamada "X" com a superfície de uma amostra a analisar. A interação "X" só existe quando a ponta está próxima da superfície (de 10 a 1000 Å, segundo a natureza de "X") e deve variar rapidamente com a distância "d" entre a ponta e a superfície. A ponta que serve de sonda vem, portanto, coletar a informação na proximidade da superfície. Os microscópios em campo próximo são às vezes chamados de microscopias de sonda (SPM, Scanning Probe Microscopy). A cada microscopia em campo próximo corresponde uma interação "X" bem definida. A utilização de uma ponta e a dependência rápida de "X" com "d" conferem às microscopias em campo próximo seu caráter único de sonda local. O tamanho da sonda e a forma de X(d) condiciona a resolução que varia de 1 nm à 100 nm para cada microscopia em particular.

Além de coletar uma informação em um ponto da amostra, ainda é preciso fazer uma varredura da ponta em um plano (X, Y) acima da superfície a fim de registrar uma imagem. Para tanto, geralmente, é utilizado um tubo piezoelétrico.

Na figura 3.7 é mostrado um comparativo entre diversos tipos de microscopia por sonda local.

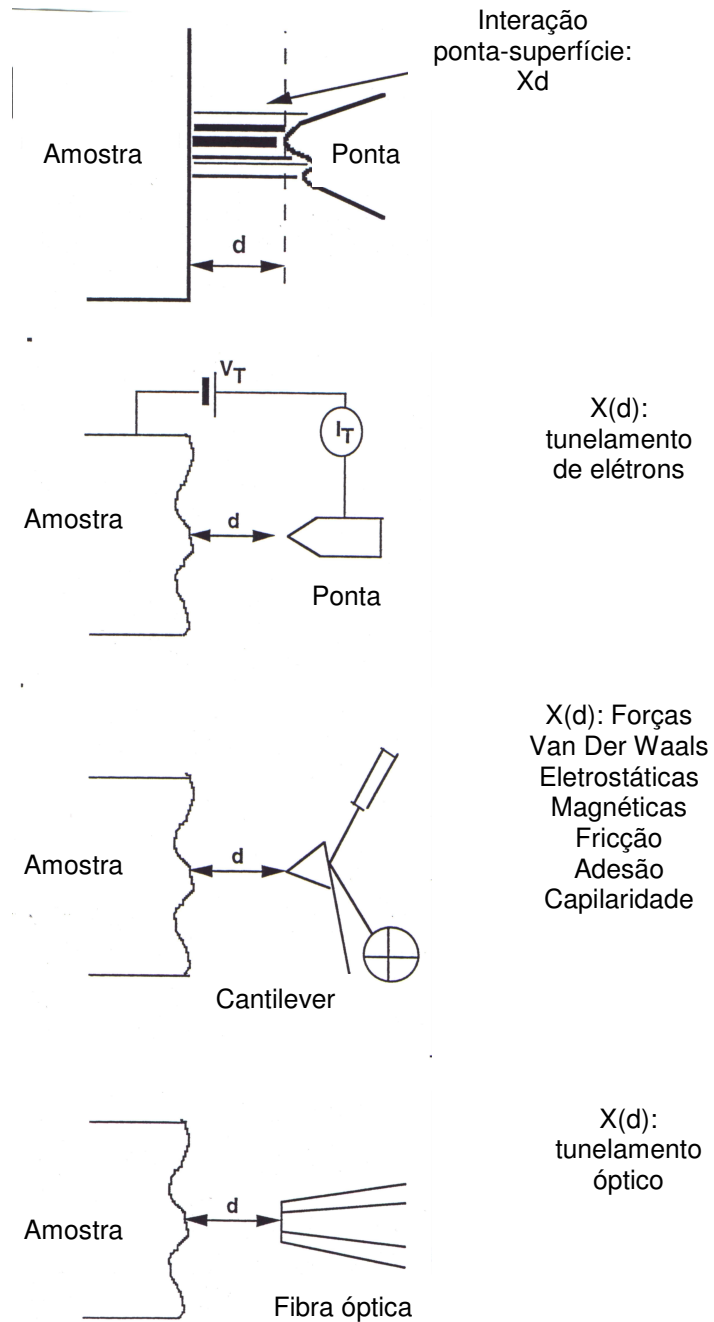


Figura 3.7 Esquema representativo de diferentes microscopias por sonda local. Ref. [94]

Para obter uma configuração de campo próximo, é necessário, por definição, aproximar a ponta e amostra uma da outra. Isto é realizado, inicialmente, por uma aproximação grosseira e depois por uma aproximação mais fina.

Um circuito de regulação intervém, então, com o objetivo de parar a aproximação da ponta em relação a amostra quando uma interação em campo próximo é detectada. Este circuito permite assegurar o deslocamento "Z" da ponta a um valor escolhido X_0 da interação ponta amostra, em cada ponto (X, Y) da varredura da sonda.

A informação Z (X, Y) uma vez adquirida é observada em tempo real em um sistema de visualização de imagem.

No caso da microscopia de tunelamento (STM), em particular, é utilizado para "X" o efeito de tunelamento de elétrons através do vácuo, ar ou líquido uma vez que a ponta está a uma dezena de Å da superfície.

A melhor resolução só pode ser esperada se o conjunto do microscópio é isolado das vibrações exteriores por um sistema antivibração, a menos que o pequeno tamanho ou a grande rigidez do microscópio assegurem esta função.

3.4.1 Microscopia de varredura por tunelamento (STM)

Durante a execução deste trabalho, as observações por microscopia de varredura por tunelamento (STM) foram realizadas no Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie do CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) conveniado à Université Pierre et Marie Curie - Paris VI em Paris / França. Neste laboratório foram adquiridas e desenvolvidas as habilidades do uso da técnica em meio líquido, para os estudos eletroquímicos sob a supervisão do Directeur de Recherche Dr. Philippe Allongue.

Utilizou-se dois tipos de microscópios. O STM desenvolvido pelo Dr. Philippe Allongue e o STM comercial da Molecular Imaging com controlador Nanoscope III da Digital Instruments.

A microscopia de varredura por tunelamento é uma técnica de análise superficial que possibilita a obtenção de imagens de superfícies de materiais condutores com resolução atômica e em diferentes meios como ao ar, em líquidos e à vácuo.

A microscopia de tunelamento permite analisar superfícies condutoras com resolução atômica. Sua aplicação pode ser feita em ambientes diversos e a temperaturas indo da temperatura do Hélio líquido (4K) até centenas de graus. Numerosos aparelhos comerciais estão disponíveis nos dias de hoje. Os sistemas estudados são também variados: superfícies de metais, semicondutores, supracondutores, reações químicas, moléculas isoladas depositadas em um substrato, monocamadas de moléculas orgânicas ordenadas, cristais líquidos, alcanos, etc.[95].

O tunelamento de elétrons foi observado experimentalmente em junções p-n por Esaki [96] e em junções planares metal-óxido-metal por Giaever [97].

A primeira observação do tunelamento de metal-vácuo-metal foi relatada em 1971 por Young et al [98].

A combinação com sucesso do tunelamento em vácuo com um sistema de piezoelétricos para o STM foi demonstrado pela primeira vez em 1981 por G. Binnig, H. Rohrer e colaboradores no Laboratório de pesquisa da IBM em Zurich [99]. Em 1986, seus inventores foram recompensados pela atribuição do prêmio Nobel de Física. Desde então, a microscopia de varredura por tunelamento tem se desenvolvido como uma técnica de análise poderosa para superfície e interface.

Este tipo de microscopia também é chamada à "sonda local. O STM sonda a densidade de estados eletrônicos na vizinhança do nível de Fermi.

Neste trabalho, a técnica de STM *in-situ* foi utilizada para acompanhamento dos estágios iniciais de nucleação e crescimento de filmes metálicos de cobalto e níquel.

3.4.2 Princípio de funcionamento

Como seu nome indica a microscopia de tunelamento repousa sobre a existência do efeito de tunelamento de elétrons. O tunelamento é um efeito puramente quântico, explicado e observado pela primeira vez em física do estado sólido nas junções metal-isolante-metal em 1928, por Fowler e Nordheim [100]. Ele consiste na probabilidade não nula para um elétron atravessar uma barreira de potencial e esta varia, exponencialmente, com a espessura da barreira.

Como uma das principais consequências da mecânica quântica, uma partícula como um elétron, que pode ser descrita por uma função de onda, tem uma probabilidade finita de entrar em uma região dita proibida pela mecânica clássica. A probabilidade de tunelar é exponencialmente dependente do comprimento da barreira de potencial. Portanto a observação experimental dos eventos de tunelamento é mensurável apenas para barreiras que sejam suficientemente pequenas [101].

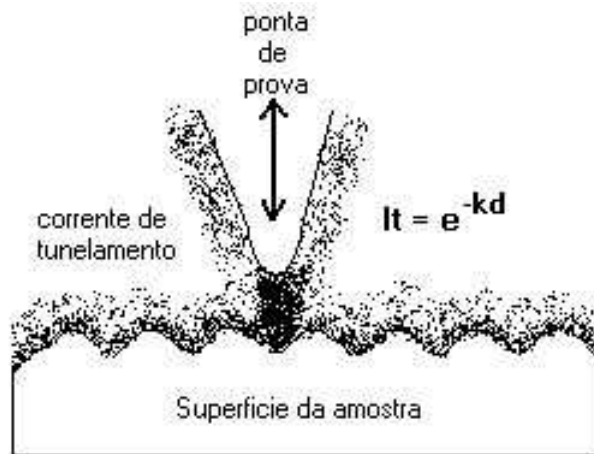


Figura 3.8 Esquema simplificado da interação entre ponta e superfície e estabelecimento da corrente de tunelamento

No caso de uma junção plana metal-vácuo-metal, os elétrons susceptíveis de atravessar a barreira são aqueles de energia mais elevada, seja E_F , o nível de Fermi no limite da baixa temperatura. A altura da barreira $V_0 - E_F$ representa o trabalho de saída do metal ϕ .

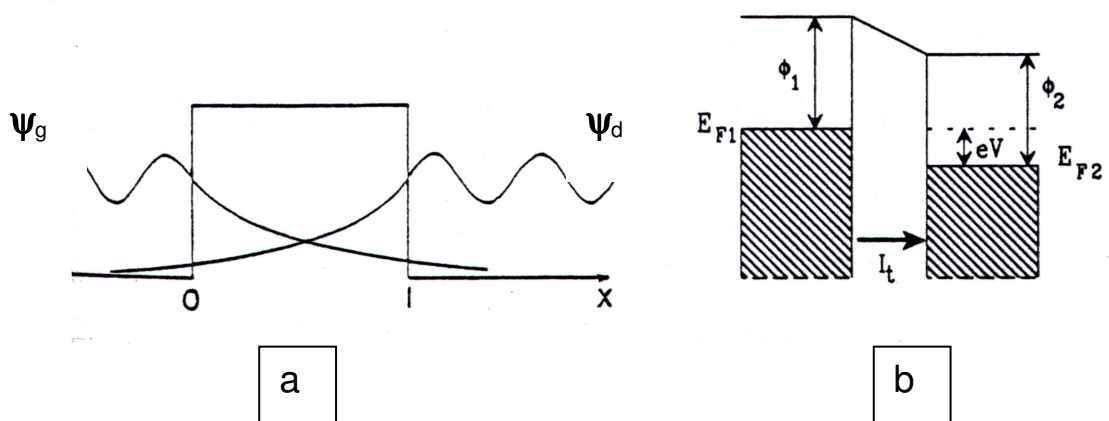


Figura 3.9 Representações em função de onda (a) e em energia (b) da passagem dos elétrons na barreira. Ref. [102]

No limite das pequenas diferenças de potencial aplicado, a corrente I se escreve:

$$I \propto V e^{-\sqrt{\phi d}} \quad \text{com } \phi \text{ em eV e } d \text{ em } \text{Å}.$$

Esta expressão mostra que quando a junção é de largura heterogênea, a corrente será localmente mais importante onde a largura "d" for menor. Daí vem a idéia do microscópio de tunelamento substituir na junção anterior um dos eletrodos por uma ponta.

Em um microscópio de tunelamento, uma ponta condutora se encontra a uma distância "d" de alguns Angstroms de uma superfície a analisar, igualmente condutora. O isolante entre a ponta e a superfície pode ser o vácuo, um líquido ou o ar.

Quando é aplicada uma diferença de potencial "V" entre a ponta e a superfície ($V \ll E_F$), uma corrente "I" pode atravessar, por efeito de tunelamento, entre a ponta e a amostra. A função $I(d)$ da corrente de tunelamento, em função da distância ponta superfície, representa a interação $X(d)$ definida de maneira geral para todas as microscopias de sonda local.

A expressão anterior:

$$I(d) \propto V e^{-\sqrt{\phi}d}$$

Com ϕ em eV e d em Å, mostra que se ϕ é da ordem de 4 eV e que d varia de 1 Å, a corrente varia de um fator 10. A dependência exponencial de "I" com "d" é a chave da resolução atômica em microscopia de tunelamento. Assim, a corrente de tunelamento será localizada na extremidade da ponta em uma distância lateral da dimensão do átomo. Isto define a resolução lateral da microscopia de tunelamento.

Para registrar uma imagem, é preciso fazer uma varredura com a ponta sobre a superfície. Em cada ponto, o circuito de realimentação impõe uma corrente que deve ser igual a um valor I_0 constante. Se a tensão "V" é fixa, significa que a ponta está sujeita a se deslocar a uma distância "d" constante da superfície. O trajeto da ponta é, então, o reflexo da topografia da superfície com uma resolução atômica. A coordenada "z" dá acesso direto ao relevo da superfície. As variações de "z" ao longo de uma imagem são geralmente chamadas de corrugações. A corrugação de uma imagem está, portanto, ligada a seu contraste.

Para realização do experimento com STM a ponta é fixada sobre uma cerâmica piezoelétrica que é uma peça essencial do sistema de realimentação. Duas outras cerâmicas são utilizadas para a varredura lateral da ponta.

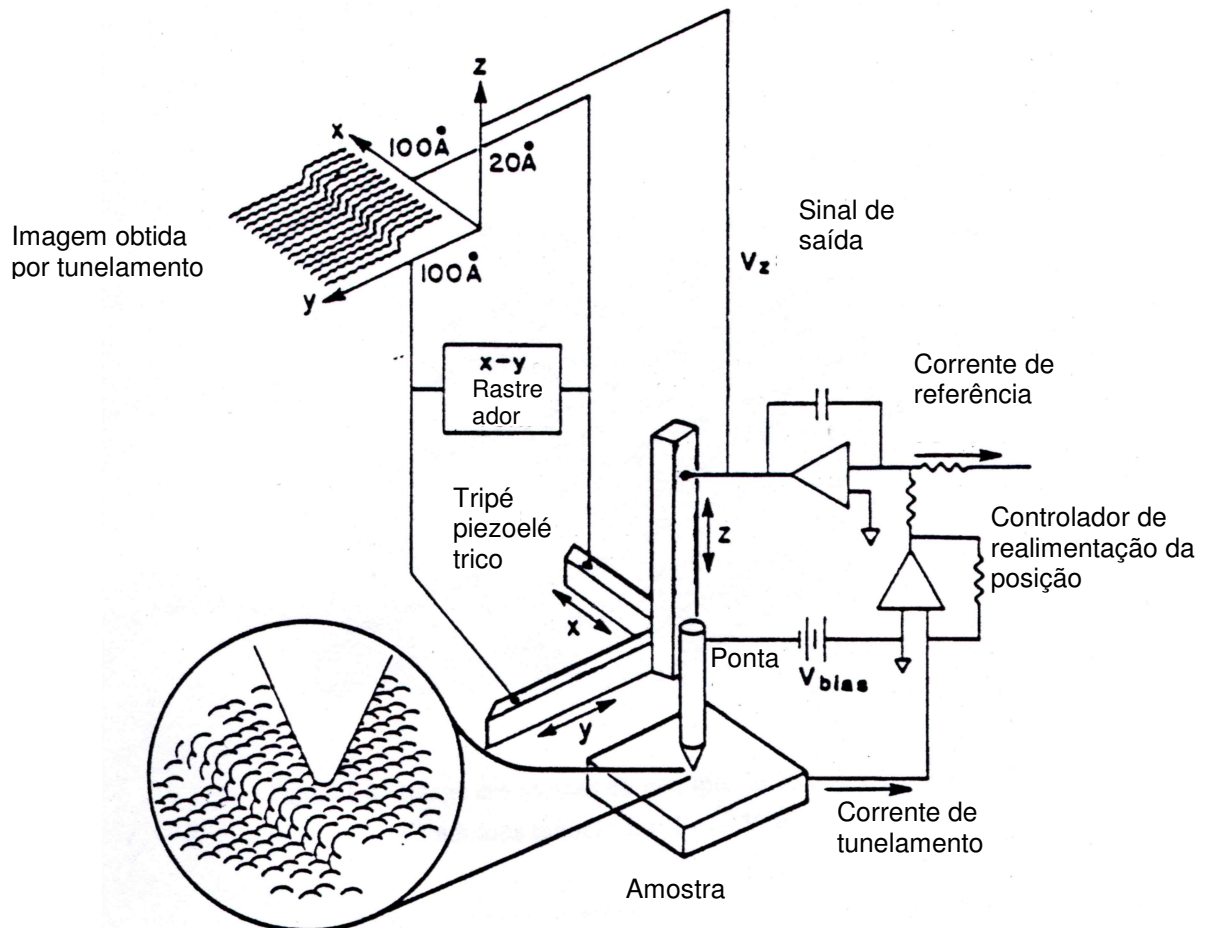


Figura 3.20 Representação do princípio da varredura da ponta sobre uma amostra esquematizada por um degrau. Ref. [103]

A ponta fina de metal é trazida próxima à superfície condutora em estudo (distância de 1-2 nm acima de uma superfície), a qual tem de ser um condutor eletrônico para que elétrons possam tunelar de um lado para outro, o que resulta em uma significativa sobreposição das funções de onda eletrônicas. Sob aplicação de potencial, uma corrente de tunelamento irá fluir entre ponta e superfície, a qual irá depender exponencialmente da distância.

O sistema de guias piezoelétricos x e y controlam o movimento nas duas dimensões do plano: após cada varredura em x a ponta é deslocada por um Δy de forma que sua trajetória siga um padrão de linhas paralelas separadas por frações de nanômetros. A ponta é movida para cima e para baixo em uníssono com a topografia. Um circuito de realimentação mede as variações na corrente de tunelamento e altera proporcionalmente a voltagem aplicada a um terceiro elemento piezoelétrico z, o qual movimenta a ponta verticalmente para estabilizar a corrente e manter a distância entre ponta e superfície constante. A topografia superficial é então reproduzida em imagem pelo movimento da ponta normal à superfície (direção z), o qual é monitorado pela variação de voltagem aplicada ao piezoelétrico z.

Com uma polarização aplicada (tipicamente 1mV a 4V), uma corrente de tunelamento (entre 0,1 nA e 10 nA) pode fluir dos estados eletrônicos ocupados próximo ao nível de Fermi de um eletrodo para os estados não ocupados do outro eletrodo.

Para obter uma excelente resolução da microscopia de tunelamento, a realização técnica de um microscópio exige:

- Um bom sistema antivibração de maneira a assegurar uma estabilidade da ponta em relação à superfície melhor que 0,1 Å. Atualmente, este problema técnico é superado por um sistema de suspensão por molas, ou por um empilhamento de placas separadas por junções em Viton ou outra matéria absorvente de vibrações, ou ainda pela realização de um microscópio em tamanho pequeno e rígido.
- Um sistema de aproximação grosseira para posicionar a ponta e a amostra a alguns Å uma da outra. Os sistemas de aproximação são diversos: aproximação mecânica, piezoelétrica, magnética ou sistemas inerciais segundo a especificidade do microscópio (em particular em função do ambiente).

3.4.3 Modos de operação

O modo mais comum de uso do STM é o modo corrente constante. Neste modo, um sistema de retroalimentação força a ponta via sistema de piezoelétricos para estar sempre em uma distância da superfície da amostra em que a corrente de tunelamento fluindo entre estes dois eletrodos permaneça constante. Pelo registro do potencial que deve ser aplicado ao piezo a fim de manter a corrente de tunelamento constante, isto é, registro da altura da ponta $z(x, y)$ como uma função da posição, uma imagem topográfica pode ser obtida. O modo corrente constante pode ser usado para superfícies que não sejam necessariamente planas na escala atômica, por exemplo, superfícies com degraus. A altura topográfica das características da superfície pode ser obtida diretamente contanto que a sensibilidade do elemento piezoelétrico seja conhecida. Uma desvantagem do modo corrente constante é a resposta finita no tempo do sistema de realimentação que seleciona limites relativamente baixos para a velocidade de varredura.

Para aumentar a velocidade de varredura consideravelmente, outro modo de operação foi introduzido, o modo altura constante [104]. Neste modo, a ponta é rapidamente varrida em altura constante sobre a superfície da amostra enquanto a realimentação é tornada mais lenta ou desligada completamente. As variações rápidas na corrente de tunelamento, que são registradas como uma função do local, contém a informação topográfica. Uma vantagem significativa deste modo é a velocidade mais rápida de varredura que pode ser atingida por causa de limites mais rápidos para a resposta no tempo do circuito de realimentação mas apenas pelas frequências de ressonância do STM. Conseqüentemente, distorções na imagem devido a variações térmicas e histerese do piezoelétrico podem ser reduzidas. Além disto, processos dinâmicos sobre a superfície podem ser melhor estudados usando este modo rápido de aquisição da imagem. Por outro lado, extrair informação topográfica da altura a partir das variações registradas na corrente de tunelamento no modo altura constante é difícil por causa da dependência da distância com a corrente de tunelamento que não seja frequentemente

conhecida exatamente. Outra limitação é que o modo de altura constante só é aplicável a superfícies atômicamente planas, de outro modo a ponta poderia ser danificada por alguma protuberância na superfície enquanto faz a varredura em alta velocidade.

3.4.4 Preparação de pontas

Logo após a invenção do STM [99], o qual foi originalmente desenhado para estudos de superfície em UHV, foi observado que esta técnica deveria também funcionar em solução. Os eletroquímicos começaram a modificar o STM de acordo com suas necessidades [105]. A maior diferença entre um STM operando em UHV e um STM eletroquímico (EC-STM) é que no último caso a ponta inevitavelmente é imersa no eletrólito e, portanto, age como um eletrodo com reações eletroquímicas ocorrendo na interface ponta-eletrólito. A corrente eletroquímica resultante é superposta sobre a corrente de tunelamento e com o circuito de realimentação não sendo capaz de discriminar entre ambos, o STM não será capaz de operar corretamente. Portanto, algumas precauções tem de ser tomadas, as quais minimizam a corrente eletroquímica na ponta em relação à corrente de tunelamento. A mais importante é a redução da superfície da ponta que está em contato com o eletrólito.

Em meio eletrolítico, o problema maior é a redução da corrente eletroquímica na extremidade da ponta, que deve ser notadamente menor que a corrente de tunelamento de referência (tipicamente 1nA). Para fazer isto, isola-se a ponta com cera isolante, deixando entretanto na sua extremidade cerca de 10 μm em contato com a solução. Utiliza-se um bi-potenciostato para escolher a polarização da ponta em relação à solução para anular a corrente eletroquímica. Como o bi-potenciostato permite polarizar a amostra independente da ponta, também é possível de fazer imagem de todo o tipo de processo eletroquímico na superfície. Esta configuração é também chamada configuração a 4 eletrodos.

Após o revestimento cuidadoso da ponta, o potencial da ponta é variado para escolher um valor dentro da região de carregamento da dupla camada, onde em princípio não ocorrem reações eletroquímicas e, portanto, onde as correntes faradaicas devem ser zero. Isto requer o uso de um bipotenciostato com o qual os potenciais da amostra e ponta, medidos com relação ao eletrodo de referência, podem ser escolhidos independentemente. Com os potenciais da ponta e amostra fixos, o potencial de tunelamento não é mais um parâmetro ajustável. No processo de fazer a imagem, as correntes empregadas são tipicamente de 1-10 nA. O potencial da amostra é pré determinado pelo problema eletroquímico a ser estudado, a escolha do potencial da ponta é determinado pela exigência de minimizar as correntes faradaicas na ponta.

Neste trabalho a preparação de pontas (W, Pt-Ir e Pt) foi desenvolvida no Laboratoire des Physique des Liquides et Electrochimie – Paris VI. As pontas mais utilizadas foram as de tungstênio. Estas pontas para STM foram preparadas por dissolução anódica de um fio de tungstênio policristalino (diâmetro = 0,25 mm) em uma solução de hidróxido de sódio NaOH 2M e, após, revestidas com cêra Apiezon. A cobertura da superfície da ponta com cêra, visa restringir a área de contato com a solução de trabalho e evitar a presença de corrente eletroquímica, a partir da ponta, nos experimentos in-situ.

Como é mostrado na figura 3.11 o fio de tungstênio (ânodo) passa pelo centro de um anel de platina (cátodo), que é imerso na solução de soda (NaOH). Forma-se, assim, um filme de solução e um menisco ao redor do fio de tungstênio. Aplica-se, então, uma diferença de potencial ($U = 4$ a $5V$), começando-se a dissolução do fio no local onde o menisco é mais espesso.

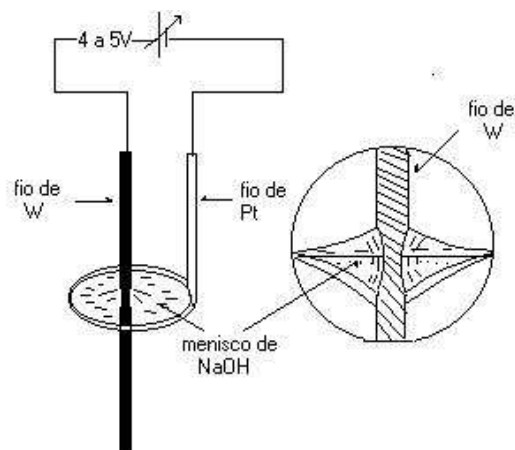


Figura 3.11 Esquema ilustrativo da preparação de pontas STM por dissolução anódica de um fio de tungstênio (W) em solução de NaOH 2M.

O processo de ataque químico do fio é acompanhado utilizando-se uma lupa binocular e, quando observa-se que o diâmetro do fio está reduzido em torno de 1/5 do diâmetro inicial, o fio é levantado em relação ao menisco a fim de obter-se uma ponta de forma cônica, mais estável mecanicamente. Ao final da dissolução a parte inferior do fio se destaca e é recuperada em um recipiente e, esta parte, é que será usada como ponta nos experimentos de STM.

A ponta assim preparada é lavada com água para retirar qualquer resíduo de soda que ainda possa estar em contato com o fio e após a limpeza ela é recoberta com cera Apiezon. Este revestimento é feito à mão, observando-se com o auxílio de uma lupa binocular, aproximando-se a cera ao redor da ponta por meio de aquecimento de uma resistência (fio) enquanto a ponta é fixada em um suporte que gira continuamente ao redor do fio.

A qualidade das pontas assim preparadas será refletida na qualidade das imagens obtidas por STM.

3.4.5 Célula eletroquímica

As células utilizadas no STM em meio líquido são de pequeno tamanho, em geral, o volume ocupado é de alguns microlitros. A célula utilizada neste trabalho era preenchida com o volume de solução em torno de 100 μL . Esta célula é de forma arredondada e compreende duas partes: uma base metálica e uma parte superior, tipo anel, em plástico Kel-F. Sobre a base metálica é colocada a amostra, sendo estabelecido o contato elétrico por papel alumínio colado a esta base. A parte superior é onde são fixados os eletrodos de referência e contra eletrodo. Esta parte tem uma estrutura tipo anel, com centro vazado que serve para a parte da amostra que fica exposta à solução (diâmetro em torno de 0,2 cm^2). A parte superior é fixada à base com uso de parafusos, também feitos de plástico.

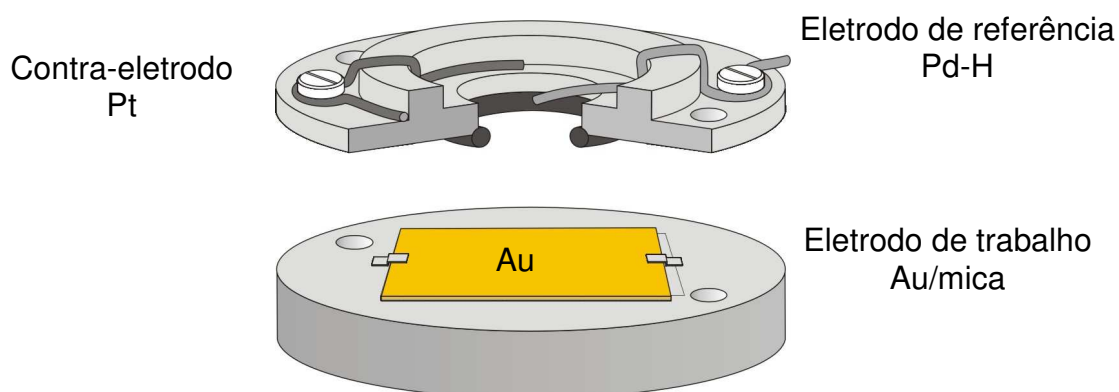


Figura 3.12 Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada em experimentos STM in-situ.

Para os experimentos eletroquímicos, EC-STM, o sistema é constituído por quatro eletrodos: eletrodo de trabalho Au(111), contra eletrodo de Pt, eletrodo de referência de paládio (Pd-H) e a ponta STM, de tungstênio (W).

A parte da célula onde são fixados o eletrodo de referência e contra eletrodo é limpa por imersão em uma solução de H_2O_2 30%(v/v) e H_2SO_4 concentrado (2:1) por 20 minutos. Esta solução elimina as contaminações orgânicas. Em seguida, a célula é lavada com água deionizada e bidestilada. Para remoção de contaminação por metais utiliza-se HCl concentrado.

O eletrodo de referência de paládio (Pd-H) é preparado, separadamente, aplicando-se uma diferença de potencial entre o fio de Pd (cátodo) e um fio de Pt (ânodo) em torno de 4V por 20 minutos imersos em uma solução de H_2SO_4 0,1M. O desprendimento de hidrogênio no fio de paládio na solução de ácido sulfúrico estabelece um potencial ao eletrodo de referência de Pd-H em torno de $-750 \text{ mV}_{\text{MSE}}$, em solução de pH em torno de 4. A estabilidade do potencial da referência Pd-H é suficientemente boa, tendo sido observado um decaimento em torno de 30-40 mV do potencial da referência em experimentos com duração de aproximadamente duas horas. Ao ser montada a célula para o STM, procura-se deixar o eletrodo de referência próximo o suficiente da amostra e da ponta para uma melhor precisão na medida dos potenciais.

Um substrato idêntico e de mesma espessura de Au/mica é utilizado para uma primeira aproximação ponta-amostra, que é feita manualmente. Com o auxílio dos parafusos da base STM aproxima-se ponta e amostra, usando como referência a imagem espelhada da extremidade da ponta sobre a superfície de ouro. A amostra Au(111) é, então, limpa por recozimento à chama. Logo após, deixa-se a amostra esfriar ao ar e a célula eletroquímica é montada, fixando-se os eletrodos: referência (Pd-H), contra eletrodo (Pt) e eletrodo de trabalho (W).

A célula é adaptada ao STM e coloca-se a solução contendo o íon metálico. Imediatamente após o contato da amostra com a solução, polariza-se a amostra a $-0,85\text{V}$ a fim de manter a reconstrução da superfície de Au (111).

Faz-se a aproximação da ponta em relação à amostra e verifica-se se as condições para obtenção de imagem são estáveis: resolução da ponta e ausência de corrente eletroquímica. A partir do momento que se estabeleçam estas condições, pode-se começar o experimento.

A deposição do metal em estudo é realizada somente após ser identificada a alta qualidade do eletrodo de ouro Au(111) por sua reconstrução característica $22 \times \sqrt{3}$ que apresenta linhas superficiais em zigzag.

3.4.6 Dificuldades na obtenção de imagens com STM eletroquímico

Qualidade da ponta STM

Nos experimentos STM foram usadas pontas de tungstênio preparadas no próprio laboratório por dissolução anódica com solução NaOH 2M.

O formato e revestimento da ponta foram controlados por observação com uma lupa. Entretanto, em certos casos, ao ser imersa em solução verifica-se que a resolução da imagem obtida pelo uso da ponta não é suficiente para o experimento STM.

Neste caso há duas possibilidades de procedimento para melhorar a qualidade da ponta:

a) substitui-se a solução de trabalho por solução de NaOH 2M e aplica-se pulsos de potencial positivo à ponta. Deste modo, o tungstênio será dissolvido anodicamente até que se obtenha a imagem da reconstrução do ouro na tela do STM. Após verificada a correção na estrutura da ponta, nova amostra é utilizada para retornar-se ao experimento STM na solução de trabalho.

b) mantém-se a ponta imersa na solução de trabalho e aplica-se pulsos de potencial positivo, a fim de dissolver o tungstênio e afinar a extremidade da ponta. Como no caso anterior, procede-se desta maneira até a resolução da ponta oferecer a imagem da reconstrução do ouro. A desvantagem, neste caso, é quando a solução de trabalho contiver metal que possa formar liga com tungstênio em determinada região de potencial.

Contudo, se após a aplicação de um dos dois procedimentos anteriores ou ambos, a resolução não tiver sido melhorada conclui-se que a ponta foi perdida e substituí-se por outra, iniciando-se novamente o experimento.

Na figura 4.13 são mostrados dois exemplos de imagem obtida com imperfeição da ponta. Em (a) efeito de ponta dupla e (b) perda de resolução durante varredura. A seta indica sentido da varredura.

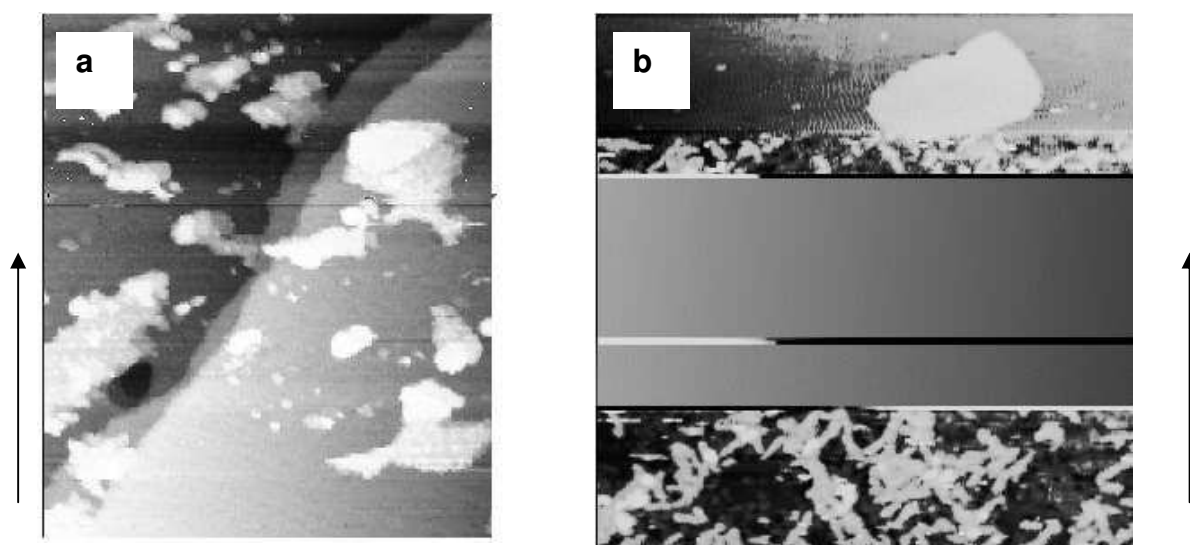


Figura 3.13 Imagens STM: (a) ($900 \times 800 \text{Å}^2$) de filme de cobalto durante o processo de dissolução; (b) ($810 \times 700 \text{Å}^2$) durante crescimento de filme de Fe sobre Au/mica.

Qualidade da superfície

O uso de substrato de Au/mica justifica-se pelas camadas de ouro atômica e planas que são formadas por evaporação sobre a mica. Entretanto, pode ocorrer que a evaporação não seja totalmente eficaz e a superfície apresente algumas falhas ou buracos.

Este tipo de defeito pode causar a instabilidade ou destruição da ponta. Isto faz com que a imagem oscile em boa resolução para regiões planas e ausência de detalhes para regiões defeituosas. Exemplo de imagem obtida neste caso é apresentado na figura abaixo:

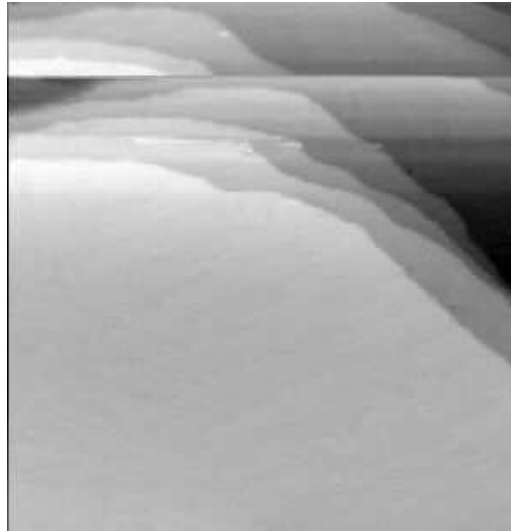


Figura 3.14 Imagem STM ($820 \times 740 \text{Å}^2$) da superfície de Au/mica em solução de cobalto.

Este tipo de problema com a superfície pode ter origem na variação de algum parâmetro durante a deposição do ouro ou, posteriormente, durante o recozimento na chama (flame annealing), que é uma etapa crítica durante a limpeza e preparação do substrato.

A correção, neste caso, é feita alterando-se a região de observação para outra área da amostra e, se isto não for suficiente, desmontando-se o sistema e usando um novo substrato.

Derivação térmica

Devido ao aumento de temperatura, que pode ser originado pela posição da célula no EC-STM, a imagem pode mudar de direção de uma aquisição para seguinte. Este problema pode ser corrigido pelo ajuste dos valores da varredura em “x” ou “y” ou ambos.

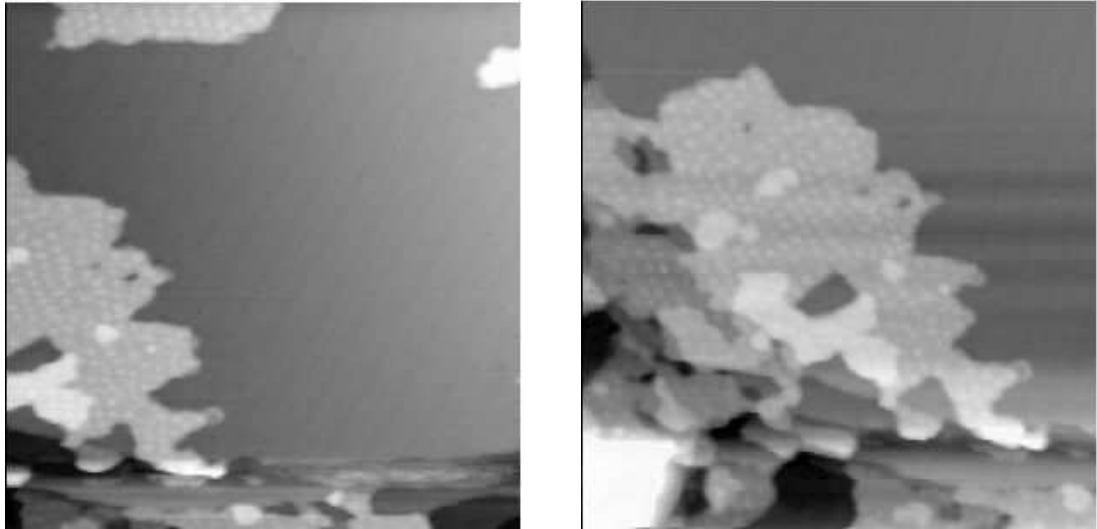


Figura 3.15 Imagem STM ($825 \times 735 \text{Å}^2$) de filme de cobalto eletrodepositado sobre Au/mica.

Fechamento da célula

O fechamento da célula com uso de parafusos pode gerar tensões no filme de ouro do substrato se for muito forte e isto pode deformar a superfície de maneira não perceptível a olho nu, mas que impossibilita a obtenção de imagens por STM, pois danifica a ponta por gerar instabilidade na corrente de tunelamento. De outro lado, o fechamento pode ser ineficaz e acarretar o vazamento de solução. Em ambos casos, é preciso recomeçar o experimento. Isto implica na troca do substrato e/ou da ponta.

Sistema anti-vibração

O microscópio deve ficar isolado das vibrações do meio onde está exposto. Isto é feito através de um sistema formado por uma mesa de sustentação do STM, que fica suspensa por um sistema de cordas ou molas. Também é preciso adequar a localização física do STM no prédio, de preferência colocá-lo no andar térreo e em uma sala isolada de correntes de ar.

3.5 MAGNETOMETRIA DE FORÇA DE GRADIENTE DE CAMPO ALTERNADO (AGFM)

3.5.1 Princípio de funcionamento

O magnetômetro de força de gradiente de campo alternado utilizado neste trabalho foi desenvolvido pelo Prof. Dr. João E. Schmidt e o físico Angelo Morrone, no Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS) em Porto Alegre / Brasil.

Coloca-se uma amostra em um campo magnetizante, gera-se uma pequena variação neste campo, resultando em uma força magnética, "Fm", sobre a amostra. Esta força é proporcional ao momento magnético, "m", da amostra e ao gradiente de campo, ∇h , na região onde a amostra está inserida.

Na figura 3.16 é apresentado um desenho esquemático para as condições em que o gradiente de campo é aplicado paralelo (a) ou perpendicular (b) à superfície da amostra.

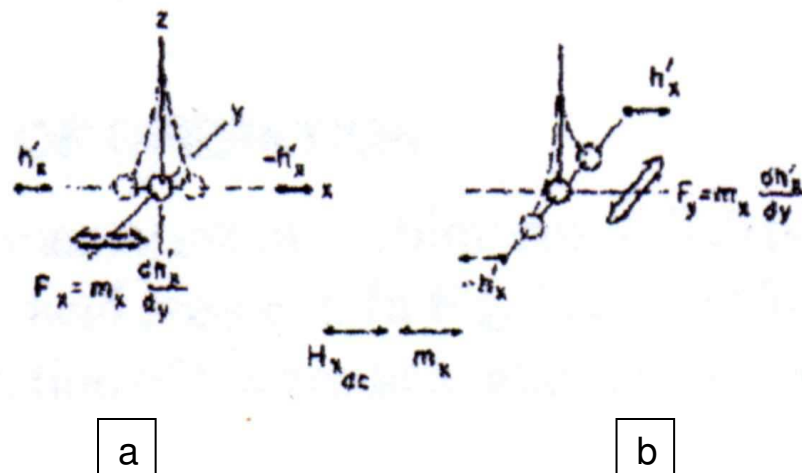


Figura 3.16 Configuração da magnetização e gradiente de campo alternado. (a) gradiente paralelo à amostra e (b) gradiente perpendicular à amostra. Ref.[106]

Deste modo, com um gradiente homogêneo na região da amostra, a força F_m será função apenas do momento magnético da amostra.

A amostra é montada na extremidade de uma haste vertical, a qual encontra-se ao longo do eixo z e o gradiente de campo está ao longo do eixo x . É possível posicionar-se a amostra com relação ao gradiente a fim de obter-se a medida do momento magnético no plano desta (configuração paralela) ou perpendicular ao plano (configuração normal).

A extremidade superior da haste que sustenta a amostra é fixada à extremidade inferior de um elemento piezoelétrico (figura 3.17). A extremidade superior do elemento piezoelétrico é rigidamente presa e mantida protegida dentro de uma cápsula.

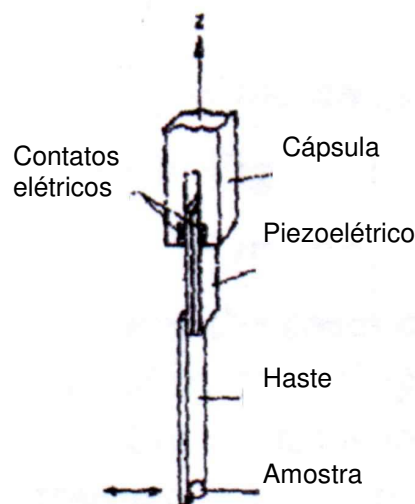


Figura 3.17 Desenho esquemático da haste utilizada para fixação da amostra no AGFM.

A força sobre a amostra magnetizada produz uma torção no elemento piezoelétrico, o qual gera uma voltagem proporcional a esta. Alternando-se o sentido do gradiente de campo na mesma frequência em que o conjunto amostra+haste+piezoelétrico ressoa, teremos o máximo de amplitude (torção) que o conjunto permite sem distorções. Então, o sinal de saída do elemento piezoelétrico é eletronicamente amplificado, filtrado e retificado por um amplificador “lock-in” nesta frequência de ressonância. A amplitude desta voltagem final é proporcional ao momento magnético da amostra, o qual pode ser variado pela mudança de campo dc aplicado, H_0 .

No caso do EC-AGFM, este permite registrar o sinal da componente perpendicular ou paralela da magnetização de acordo com o porta-amostra utilizado. Com esta finalidade, foram fabricados dois tipos diferentes de hastes: uma para medida perpendicular ao plano e outra para medida na posição paralela.

O gradiente alternado de campo é gerado com o auxílio de duas bobinas alimentadas por uma corrente oscilante de frequência igual à frequência de ressonância da amostra. Estas bobinas foram fixadas na parede da célula eletroquímica. O campo ao longo da direção "x" de cada bobina é opostamente direcionado e o espaço para a amostra entre as bobinas é em torno de 1 cm, sendo a região de homogeneidade deste gradiente de apenas 4mm. Um gradiente de 15-25 Oe/cm é alcançado na amostra usando bobinas nesta configuração.

É importante isolar mecanicamente o magnetômetro do ambiente. Devem ser minimizados, também, ruídos mecânicos e acústicos provenientes de fontes próximas.

3.5.2 Preparação da haste

O elemento sensor no EC-AGFM, consiste, juntamente com o piezoelétrico, em uma haste de vidro bem fino, tipo capilar. Na parte inferior da haste é fixada uma placa de vidro sobre a qual será colocada a amostra. As dimensões desta placa são, aproximadamente: largura de 0,4cm e comprimento de 1,5 cm. O contato elétrico da amostra com a haste é feito por meio de um fio fixado à haste e que é colocado sobre a placa de vidro. Na parte superior da haste, tem-se a conexão desta ao elemento piezoelétrico, que fica dentro da cápsula metálica. Na figura é mostrado um esquema da disposição destes componentes na haste.

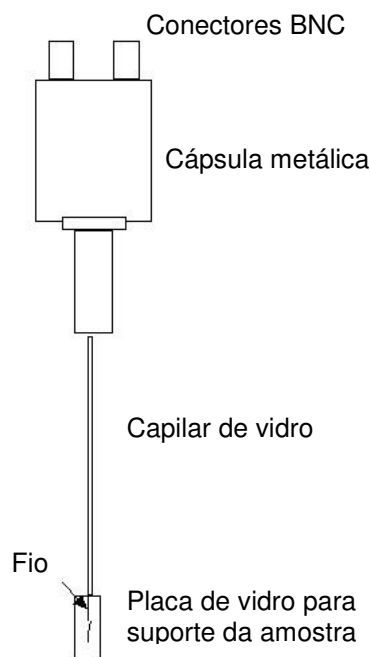


Figura 3.18 Desenho de haste utilizada para medidas magnéticas no EC-AGFM.

O procedimento inicial é a limpeza da haste. Com uma solução de limpeza, são removidos os resíduos de gordura que possam estar sobre a placa de vidro.

A amostra é recozida na chama (flame annealing) e deixa-se esfriar a temperatura ambiente. Delimita-se a área que será exposta à solução, desenhando-se os contornos da amostra com verniz. A área exposta fica em torno de 0,05 a 0,07 cm². Deixa-se o verniz secar e, então, a amostra é conectada à haste. Uma pequena quantidade de graxa de silicone é colocada sobre a placa de vidro na extremidade inferior da haste a fim de fixar a amostra. O fio de tungstênio deve ficar sobre a face exposta do ouro, acima da marca do verniz para que o contato elétrico fique estabelecido entre amostra e haste. Verifica-se, então, o contato elétrico por meio de equipamento apropriado.

Com este procedimento a amostra está preparada para ser colocada na célula eletroquímica.

3.5.3 Medida *in-situ* - EC-AGFM

Foram desenvolvidos, no próprio laboratório, programas para controle e aquisição de dados dos experimentos no EC-AGFM utilizando o compilador (HPVee).

A célula eletroquímica é colocada entre os pólos de um eletroímã que fornece um campo magnético constante (valor máximo de 4kOe). O valor deste campo é medido com auxílio de uma sonda Hall posicionada entre a célula e um dos pólos.

Com a amostra imersa na solução, procede-se à varredura de frequência para localizar o pico de ressonância do conjunto haste+amostra. Para esta medida, foi utilizado um dos programas mencionados acima, o varfreq4_1 (HPVee).

A varredura de frequência da haste é feita aplicando-se um campo de 600 Oe e lendo-se a resposta em frequência no intervalo de 12-25 Hz.

A resposta magnética proveniente do substrato Au/mica faz com que a amostra oscile. A frequência de ressonância é atingida quando a frequência do gradiente provoca a máxima oscilação do conjunto haste+amostra. O valor típico da frequência para haste perpendicular fica em torno de 16 Hz e para paralela em torno de 21 Hz. A figura abaixo mostra exemplo de medida obtida com valor de $f_0 = 16,52$ Hz.

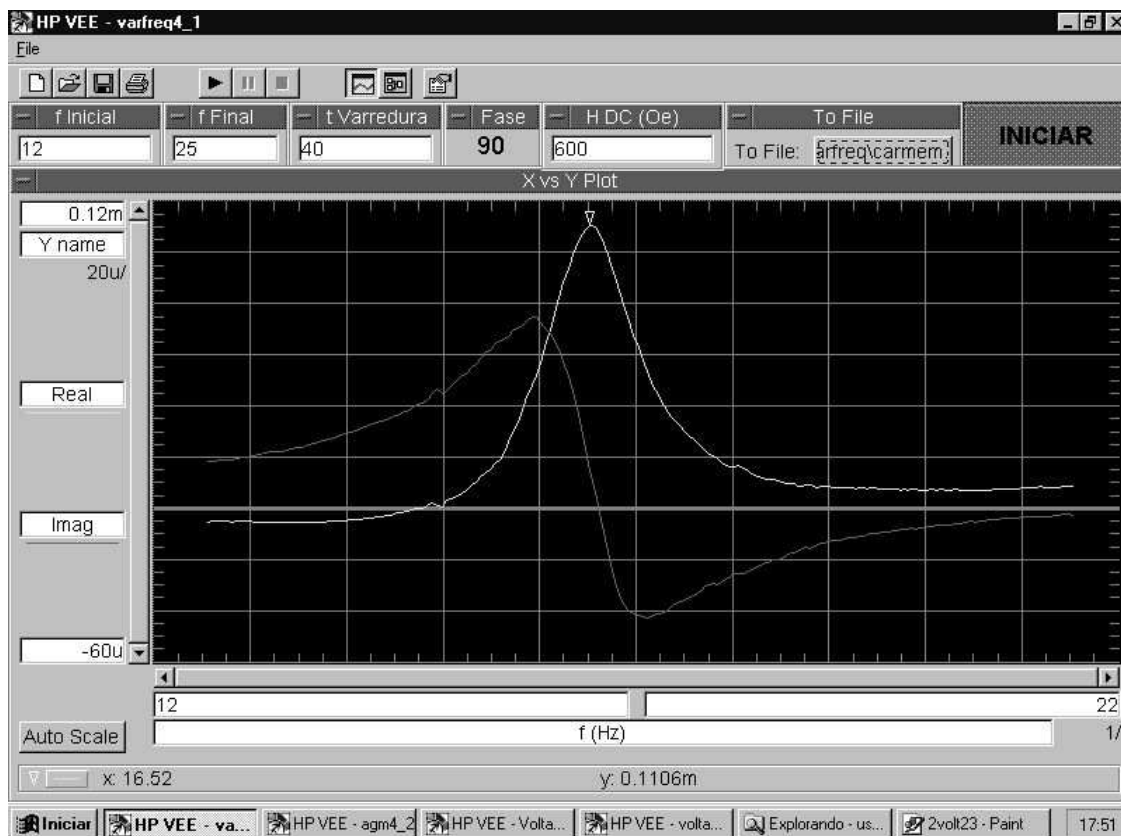


Figura 3.19 Tela de trabalho correspondente ao programa Varfreq4_1.

Obtido o valor de f_0 , este é ajustado no gerador de frequência. Qualquer grande alteração na haste ou no nível da solução durante o experimento, exige nova determinação da frequência de ressonância.

A próxima etapa consiste na aquisição da curva $i \times V$ para a amostra de Au(111) na solução em estudo. Este tipo de voltamograma foi obtido pelo uso do programa Voltamograma2_3(HPVee). Na figura é apresentado a tela de trabalho oferecida pelo programa.

No item “registros” seleciona-se o nome para amostra, nome para gravação do arquivo de dados, escala de corrente (fundo de escala) e, de forma opcional os demais 3 itens restantes: “potencial de disparo”- caso queira aplicar-se potencial a ser mantido antes de iniciar a voltametria; “potencial de deposição” e “tempo de deposição”.

Ao selecionar-se “inicia”, a voltametria começa no potencial “inicial” e encerra no “final”, adquirindo-se um ciclo após o outro. No caso de obter apenas um ciclo, interrompe-se a varredura de potencial, selecionando-se “pare”. A varredura encerra e os dados são registrados. O tempo decorrido durante a voltametria e o tempo de deposição são apresentados na tela e armazenados junto com os demais dados de potencial, corrente e magnetização.

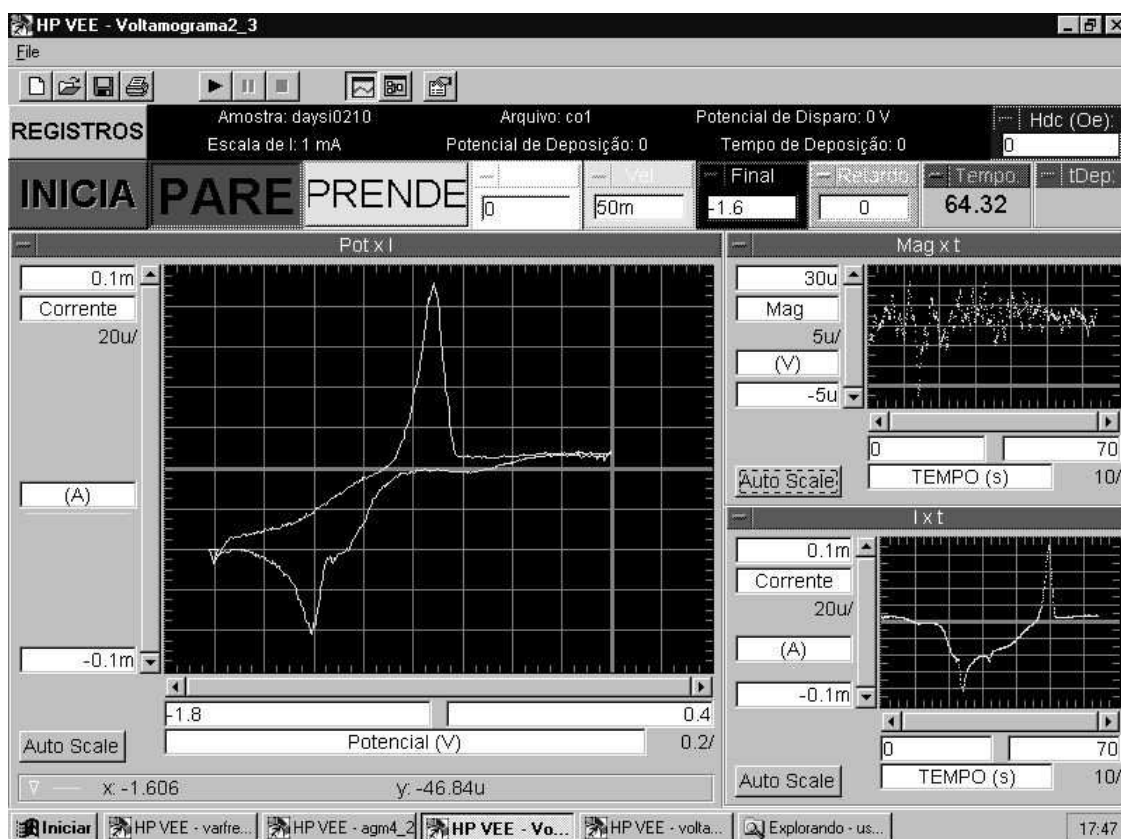


Figura 3.20 Tela de trabalho correspondente ao programa Voltamograma2_3.

Na figura 3.20 são apresentados exemplos do resultado obtido: à esquerda, curva $i \times V$ do substrato de Au/mica em solução de sulfato de cobalto ($10^{-3}M$). À direita, canto superior, curva $M \times t$ obtida durante a aquisição do voltamograma; canto inferior, curva $i \times t$ correspondente ao voltamograma obtido.

A varredura de potencial foi feita no intervalo de 0 a $-1,6V_{MSE}$, com a velocidade de 50 mV/s. Como resultado tem-se as curvas: $i \times V$, $M \times t$, e $i \times t$. A

partir destas curvas pode-se observar o comportamento eletroquímico do sistema e, nestas curvas, é verificado o potencial de redução de prótons, de redução do íon metálico e de dissolução do depósito.

A partir da obtenção destes dados, é escolhido o potencial para formação de filmes metálicos de diferentes espessuras.

Para a deposição dos filmes e a medida da resposta magnética dos filmes formados, foi utilizado o programa Voltamograma_3d (HPVee) no qual seleciona-se a polarização inicial da amostra: $-0,85V_{MSE}$ por 60 segundos a fim de manter a reconstrução da superfície de Au(111). Após, é aplicado um salto de potencial ao valor selecionado para formação do depósito (“vai para”) e o tempo para formação do filme (“t dep”). Encerrado o tempo de deposição, outro salto de potencial é aplicado para um potencial intermediário (“volta a”) onde não deve ocorrer nem deposição e nem dissolução do filme.

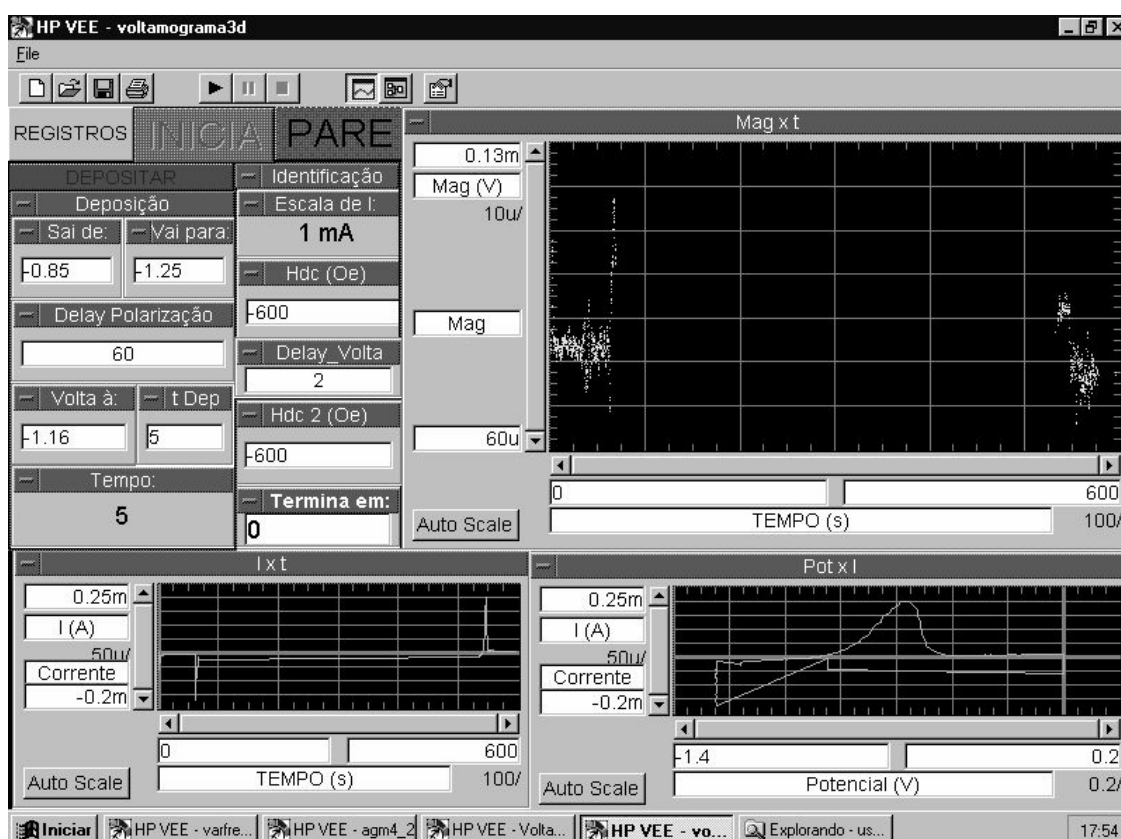


Figura 3.21 Tela de trabalho correspondente ao programa Voltamograma_3d.

A partir da figura observa-se o tipo de resposta obtida: as curvas $M \times t$ (canto direito, superior), $i \times t$ (canto esquerdo, inferior) e $E \times t$ (canto direito, inferior).

Encerrada a deposição do filme, são apresentadas três possibilidades na tela: medir a curva de magnetização, dissolver o filme ou redepositar.

Observar, que na curva $M \times t$ (canto superior direito), a magnetização atinge um máximo e o registro de $M \times t$ é parado durante um certo tempo “t”. Este intervalo de tempo, que não aparece registro na figura, corresponde ao período em que foi utilizado outro programa complementar (Agm4_2) para medida da curva de histerese. Ao finalizar esta medida, retorna-se ao programa voltamograma_3d. Se o objetivo é dissolver o filme ou fazer um novo depósito utiliza-se o mesmo programa.

Na figura 3.21, a curva $M \times t$ mostra que houve queda no sinal de magnetização no final da deposição em relação ao mesmo no início da dissolução do filme, quando do retorno ao programa. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao fato do valor de campo magnético constante não ter sido apropriadamente ajustado como no início da deposição ou, em caso extremo, o potencial intermediário para medida de magnetização não ter sido escolhido corretamente e, com isto, pode ter havido dissolução indesejável do filme.

Para a medida da curva de magnetização dos depósitos formados, o programa Agm4_2 (HPVee) foi utilizado. Encerrada a deposição, o potencial da amostra é selecionado durante a medida da curva, para um valor em que seja preservado o filme formado durante a medida da curva, sem que ocorram os processos de deposição ou dissolução. A figura 3.22 apresenta os recursos oferecidos neste programa para a seleção de parâmetros:

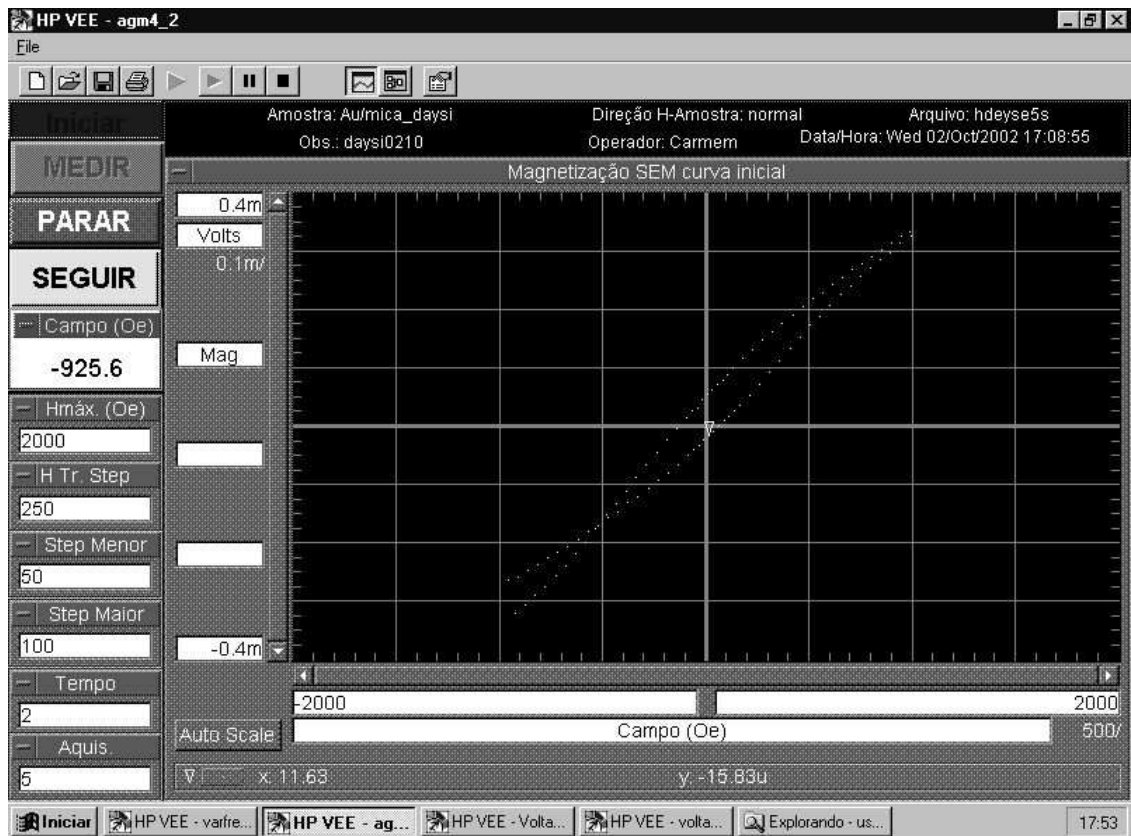


Figura 3.22 Tela de trabalho correspondente ao programa Agm4_2.

A varredura de campo é feita *in-situ* e a curva resultante é registrada.

Em razão da contribuição paramagnética ligada ao substrato Au/mica é necessário registrar um ciclo sem depósito magnético. Isto permite realizar a correção da declividade dos ciclos de histerese, obtidos após a deposição.

A técnica de EC-AGFM é muito sensível e geralmente o ciclo obtido sobre o substrato Au/mica apresenta uma fraca histerese ligada à presença de impurezas de ferro na mica e/ou micropartículas magnéticas da poeira do ambiente. A correção do ciclo obtido após o depósito magnético é realizada subtraindo-se, ponto a ponto, o ciclo associado ao substrato sem depósito. Na figura abaixo, é mostrado um exemplo de correção das curvas de magnetização.

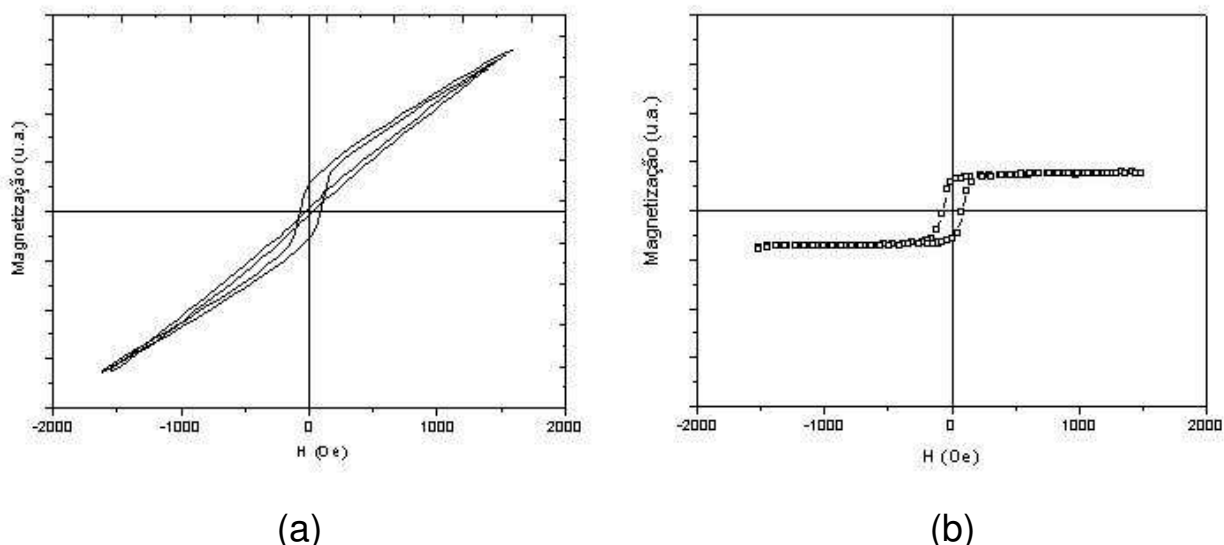


Figura 3.23 Curva de magnetização obtida para o substrato Au/mica (linha reta) e para depósito de níquel em solução NiSO_4 2mM ($-1,3V_{MSE}$ por 50s):(a) sem correção; (b) curva do depósito, descontada curva do substrato de ouro.

Finalizada esta medida, pode-se retornar ao programa Voltamograma_3d e dissolver o depósito, redepositar ou encerrar. Usualmente, foi realizada a dissolução a fim de obter a curva ixt para determinar a espessura do filme.

3.5.4 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica é feita em teflon e comporta, aproximadamente, 12ml de solução.

Para limpeza da célula, é feita lavagem com água destilada e deionizada (3x) e, só então, a célula é ambientada com a solução em estudo. Esta célula é posicionada entre os pólos do eletroímã e, após adicionar a solução são colocados o eletrodo de referência (MSE) e o contra eletrodo (Pt). Por último, então, é colocada a haste sobre a qual foi fixado o eletrodo de trabalho Au(111).

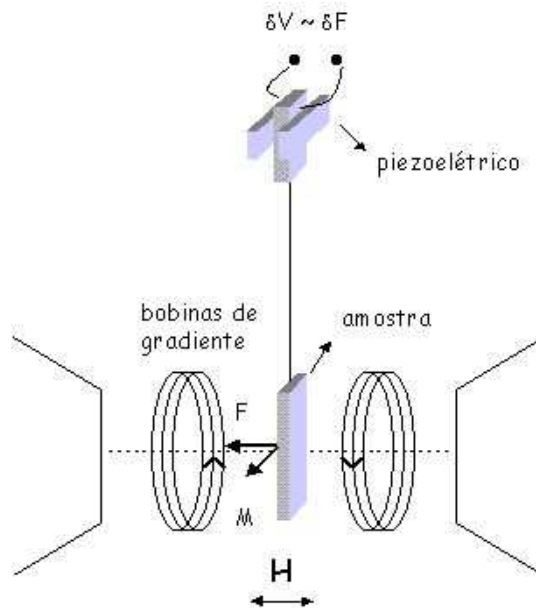


Figura 3.24 Ilustração do arranjo experimental para experimentos no AGFM in-situ.

3.5.5 Dificuldades encontradas EC-AGFM

Acerto do menisco da solução

Após a imersão da amostra na solução a tensão superficial desigual sobre as faces do substrato de ouro causa uma alteração na frequência de ressonância do conjunto haste+amostra no transcorrer do experimento. Para eliminar, ou minimizar, este problema é necessário reajustar-se a posição do conjunto haste+amostra em relação à superfície do líquido.

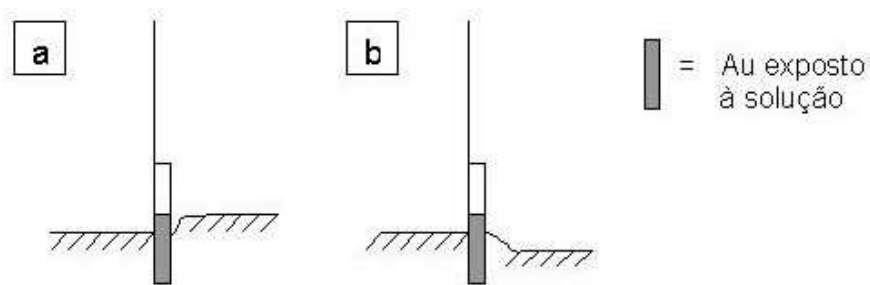


Figura 3.25 Posição do menisco na interface amostra/solução.(a) menisco invertido, (b) posição correta.

Fragilidade das hastes e bobinas de gradiente

Durante a fixação e retirada da haste é preciso extremo cuidado para manipulação da haste, que devido ao pequeno diâmetro do capilar de vidro torna-se extremamente frágil.

Em relação às bobinas de gradiente, é necessário cuidado ao colocar-se a sonda Hall em contato com elas, uma vez que o espaço disponível é muito pequeno e pode ser gerado atrito entre a sonda e a bobina provocando o rompimento desta.

O inconveniente no caso da quebra das hastes ou rompimento das bobinas de gradiente é que, devido às suas estruturas frágeis, mas de grande sensibilidade ao sistema de medida é requerido maior tempo para refazê-las de modo que fique preservada a boa qualidade das medidas.

Sistema anti-vibração

Como para o STM, o AGFM requer isolamento das vibrações do meio ambiente. Isto é conseguido com uso de uma câmara antivibração composta de uma mesa de sustentação do aparelho que fica suspensa por um sistema de cordas ou molas, em compartimento fechado e revestido por isolamento acústico. Com este aparato consegue-se reduzir o nível de ruído em três ordens de grandeza. Ainda assim, o ruído ambiental gerado em outras partes

do prédio, como o bater de uma porta no andar superior, causa perturbações consideráveis na medida. O que dificultava, por vezes, uma medição com baixo ruído.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sobre o substrato de Au/mica foram eletrodepositados os metais cobalto e níquel.

Para cada sistema, inicialmente, foi feita a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica. Com base nos voltamogramas obtidos foram escolhidos os potenciais para deposição dos filmes.

Foram variados os parâmetros: tempo de deposição, potencial aplicado e composição da solução (concentração dos íons metálicos e uso de aditivos).

Com a variação do tempo de deposição e do potencial aplicado foi possível estimar a espessura dos filmes, bem como a taxa de deposição para as diferentes condições citadas. A espessura dos filmes foi avaliada pelo método de "stripping" e por RBS.

A estrutura dos filmes foi observada por EC-STM e as propriedades magnéticas avaliadas por EC-AGFM.

4.1 SISTEMA COBALTO

4.1.1 Eletrodeposição - ponto de vista eletroquímico

A partir da curva $i \times V$ (voltamograma) obtida para cada sistema em estudo (eletrodo de trabalho/solução), pode-se identificar as regiões de potencial associados a diferentes processos eletroquímicos, por exemplo, redução e oxidação.

No caso da eletrodeposição, pela aplicação de diferentes potenciais é possível realizar, de forma controlada, a deposição e/ou a dissolução dos filmes formados.

Portanto, para verificar o comportamento eletroquímico do eletrodo de Au(111), em cada sistema, o procedimento inicial foi a obtenção das curvas $i \times V$.

A figura 4.1 apresenta um voltamograma típico obtido para a amostra Au(111) em contato com a solução milimolar de sulfato de cobalto, no intervalo de potencial entre 0 / -1,6 V_{MSE}. A velocidade de varredura foi de 50 mV/s.

Pode-se observar o primeiro pico na direção de potencial mais negativo (em torno de -1,15 V/MSE), que corresponde à redução de prótons. O segundo pico em torno de -1,3V_{MSE} está associado à redução de íons cobalto; enquanto que o pico em torno de -0,75V_{MSE} na varredura anódica, refere-se à dissolução do depósito de cobalto.

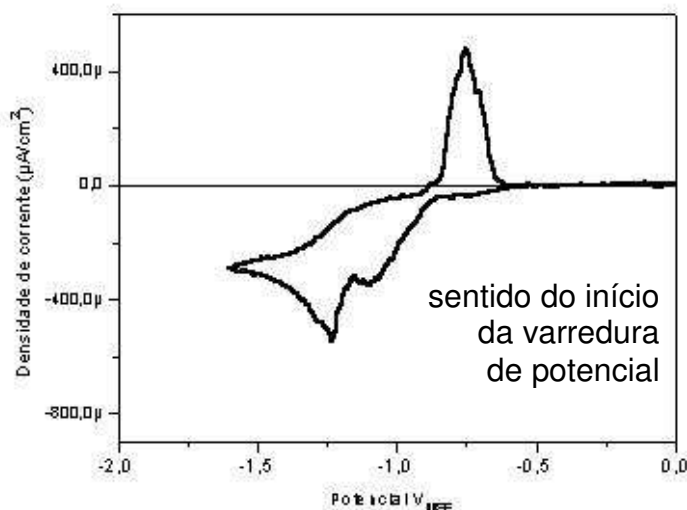


Figura 4.1 Curva $i \times V$ do substrato Au/mica na solução de CoSO_4 1mM, sem aditivo; $v = 50$ mV/s.

4.1.2 Efeito de aditivos

O objetivo, nos experimentos em que foi adicionado aditivo (sacarina ou tiouréia) à solução, foi avaliar se há algum efeito do aditivo sobre a resposta magnética dos filmes. Optou-se por dar ênfase à magnetização em detrimento da avaliação por EC-STM, devido à dificuldade em obter as imagens na presença de aditivos.

Os aditivos são compostos orgânicos (sacarina e tiouréia), que foram escolhidos para este estudo, porque conforme dados de literatura [107-109] eles atuam nas reações catódicas de alguns metais alterando, em parte, o processo de formação do filme.

Inicialmente, foram testados vários aditivos: butinodiol, sacarina, cumarina, tiouréia. Embora o butinodiol seja um dos mais utilizados em soluções para eletrodeposição de níquel, ele foi excluído dos experimentos por apresentar baixo grau de pureza o que compromete os resultados em escala nanométrica. A cumarina apresenta baixa solubilidade em soluções aquosas e também foi excluída dos testes. A sacarina é um nivelador utilizado em soluções para depósito de níquel. A sacarina e a tiouréia foram escolhidas para os testes, porque ambas têm efeito sobre a reação de redução do cobalto e do níquel. A fórmula estrutural da sacarina ($C_7H_5NO_3S$, $PM=183,19$ g/mol) e da tiouréia (CH_4N_2S , $PM=76,12$ g/mol) são mostrados na figura 4.2.

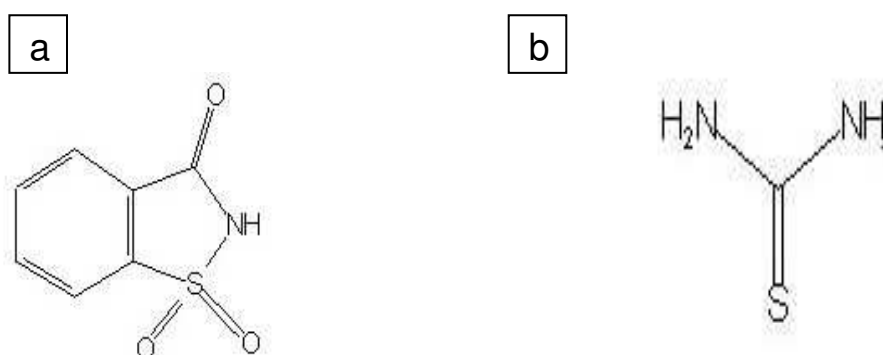


Figura 4.2 Fórmula estrutural dos aditivos: (a) sacarina e (b) tiouréia.

Como ponto de partida, foi utilizado sacarina como aditivo em concentração de 0,1mM na solução de referência de cobalto. Inicialmente, foi estudado o comportamento eletroquímico do substrato de Au/mica na solução. Na figura 4.3 é apresentado o voltamograma obtido na solução de cobalto contendo sacarina.

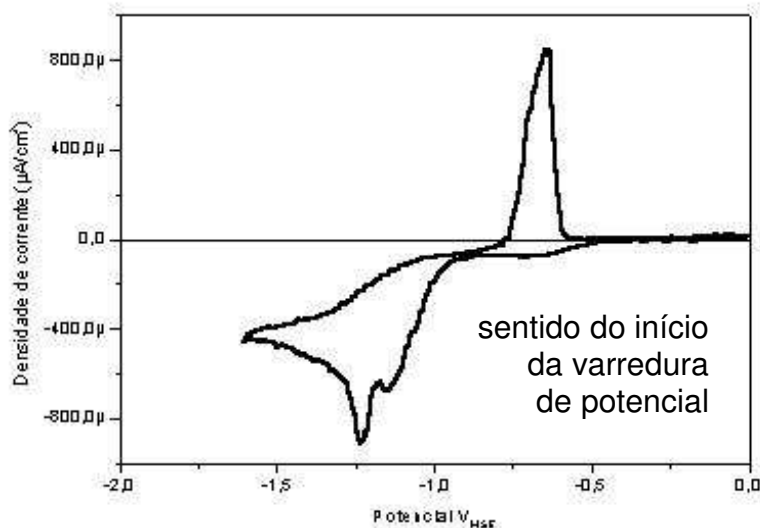


Figura 4.3 Curva $i \times V$ de Au/mica na solução de CoSO_4 1mM + sacarina 0,1mM; $v = 50 \text{ mV/s}$.

Pela comparação entre as figuras 4.1 e 4.3, verifica-se que não há um efeito significativo da presença de sacarina na solução de cobalto em relação à resposta eletroquímica do sistema. Do ponto de vista termodinâmico não é observado deslocamento dos potenciais de redução. Em relação à cinética da reação, nota-se que há aumento no valor de corrente envolvida no processo de eletrodeposição. Este fato é atribuído à presença da sacarina na região da interface eletrodo/solução, devido a estrutura da sacarina (figura 4.2a) conter elétrons π ("pi") deslocalizados que sofrem efeito da presença de gradiente de campo aplicado.

Ao ser utilizada tiouréia (0,1mM na solução de Co), obteve-se a curva $i \times V$ como mostrada na figura 4.4.

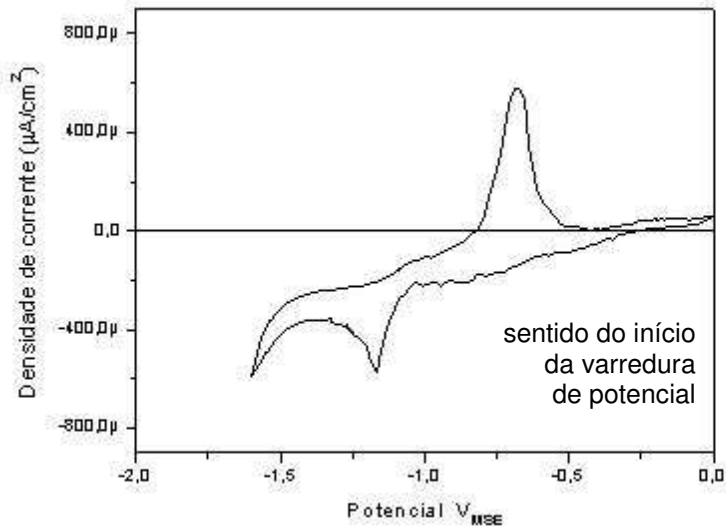


Figura 4.4 Curva $i \times V$ de Au/mica na solução de CoSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM; $v = 50$ mV/s.

Pela comparação entre as figuras 4.1 e 4.4, verifica-se que a tiouréia tem efeito sobre os dois processos de redução: prótons e íons metálicos. Há deslocamento dos valores dos potenciais de redução, em relação à solução padrão de cobalto. O pico de redução de prótons fica suprimido e a redução do cobalto que ocorria em $-1,3V_{\text{MSE}}$ passa a ocorrer em potencial mais positivo ($-1,17V_{\text{MSE}}$). Isto nos leva a concluir que ocorre uma co-deposição de tiouréia ou adsorção ao filme de cobalto formado, que altera o comportamento eletroquímico na interface eletrodo/solução. Esta afirmação é corroborada pelos experimentos feitos com solução base contendo os aditivos em estudo sem a adição de cobalto. Nestes experimentos não ocorreu alteração sobre o eletrodo de Au/mica pela presença do aditivo na solução.

4.1.3 Determinação da espessura dos filmes: "stripping" e RBS

Uma das determinações mais complexas, no caso de filmes finos, é determinar o valor de espessura do filme formado devido às técnicas adequadas disponíveis e à preservação do filme para medidas *ex-situ*. Neste trabalho, utilizou-se a determinação por duas técnicas distintas: uma técnica eletroquímica: "stripping" ou re-dissolução anódica e, uma técnica física: RBS – espectrometria por espalhamento Rutherford. Conforme discutido na literatura por outros grupos de trabalho [53] a concordância entre estas duas técnicas fica em torno de 0,2 ML, o que fica razoável para efeitos de comparação.

As medidas por RBS foram realizadas pela Dra. Marie Claude Bernard no Grupo de Física dos Sólidos (LPLE / Université Paris VII).

Os dados fornecidos pela análise por RBS consistiram em um espectro para cada amostra e uma tabela de resultados com o valor da densidade de átomos expressa em $\text{át}/\text{cm}^2$. Para exemplificar o uso destas medidas tome-se, como exemplo, a amostra do filme de cobalto depositado a $-1,3V_{\text{MSE}}$ durante 20 s, cujo espectro é mostrado na figura abaixo:

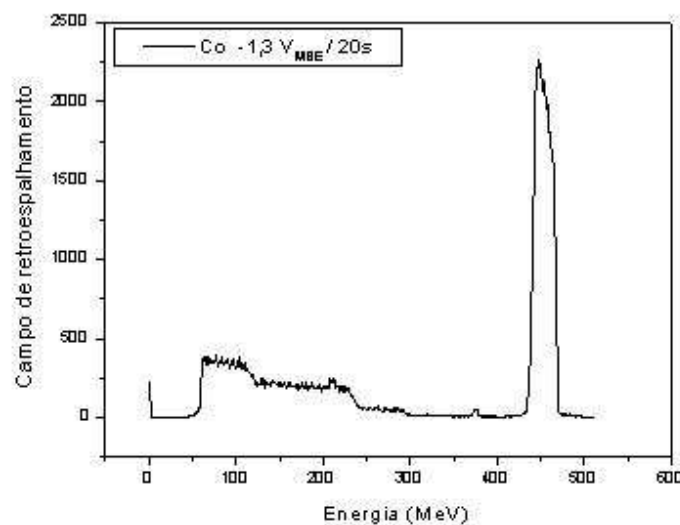


Figura 4.5 Exemplo de espectro RBS obtido para filme de cobalto. Deposição a $-1,3V_{\text{MSE}}$ por 20s.

A partir da integração da área correspondente ao pico do espectro, foi obtido o valor de 6×10^{15} át/cm² que, dividido por $1,85 \times 10^{15}$ át/cm² (valor equivalente a 1ML de Co ou Ni depositada, calculado a partir do “bulk”), resulta em 3,2 ML. Este valor corresponde ao ponto de 20s na figura 4.6. Esta figura mostra os valores de espessura (pontos na figura) do filme de cobalto obtidos por RBS para diferentes tempos de deposição. Os resultados apresentados neste gráfico foram recebidos como espectros mostrados na figura 4.5 e dados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Dados obtidos por RBS para o filme de cobalto depositado a $-1,3V_{MSE}$

Amostra	Arquivo	Dose (μ C)	Contagens	Concentração (10^{15} át/cm ²)	Espessura (ML)
Co 100s	mc07ma04	3	504	13,3	7,2
Co 40s	mc07ma05	3	314	8,3	4,5
Co 20s	mc07ma06	3	227	6,0	3,2
Co 05s	mc07ma07	3	76	2,0	1,1
Co 02s	mc07ma08	3	38	1,0	0,5

Os filmes de cobalto foram eletrodepositados sobre o substrato Au/mica em potencial de $-1,3V_{MSE}$, a formação dos filmes foi feita a 2, 5, 20, 40 e 100s. A figura 4.6 apresenta os dados obtidos para a espessura em ML (monocamadas) dos filmes de cobalto, determinada por "stripping" e o valor comparativo da espessura determinada por RBS.

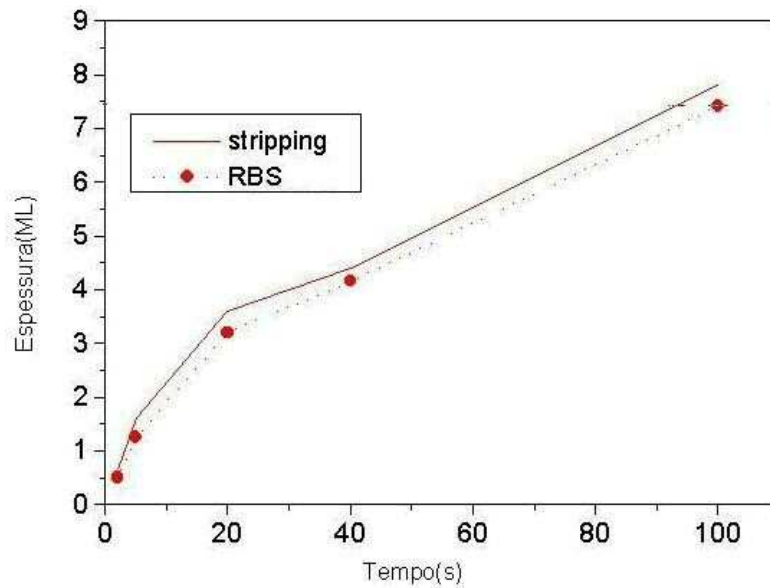


Figura 4.6 Espessura do filme x tempo de deposição, determinado por "stripping" e RBS para o filme de cobalto.

Pela análise dos resultados, pode-se observar uma proximidade estreita entre os valores obtidos para as diferentes técnicas. A variação observada, ou seja, os valores um pouco maiores para a determinação da espessura por "stripping", revelam a fraca contribuição da presença de hidrogênio incorporado ao depósito.

4.1.4 Estrutura dos depósitos obtidos por STM *in-situ*

Os experimentos de deposição de filmes finos metálicos, por EC-STM, foram realizados somente após verificada a boa qualidade do substrato de ouro, a partir da imagem da reconstrução superficial do Au (111) (figura 4.7a). Obtido este tipo de imagem na qual são observadas regiões fcc e hcp na superfície do substrato de ouro, aplicava-se um salto de potencial (1V/s) ao potencial escolhido para formação do filme.

Para o cobalto, inicialmente, o potencial do substrato foi mantido em torno de $-0,85 \text{ V/MSE}$ a fim de preservar a reconstrução da superfície de ouro e verificar a qualidade da superfície do substrato e da ponta de tungstênio. Após, foi aplicado um salto de potencial para estabelecer o potencial de deposição em $-1,32 \text{ V/MSE}$ e este foi mantido por cinco segundos

O início do processo de deposição é mostrado na figura 4.7b, onde se vê do centro em direção à parte superior da figura o crescimento do filme de cobalto. Encerrado o tempo de deposição, novo salto de potencial é dado para o potencial de $-1,08 \text{ V/MSE}$ para aquisição das imagens posteriores (c, d). Este potencial intermediário é escolhido de modo a ser possível registrar a morfologia do filme formado sem causar nova deposição ou dissolução do filme.

O filme de cobalto em $-1,3\text{V}_{\text{MSE}}$ inicia com o crescimento de uma bicamada de Co ($3,2 \text{ \AA}$). Este valor é obtido por medida feita com o STM, a partir das imagens obtidas. A medida de referência para a altura é feita por calibração com o degrau da superfície de ouro ($2,35\text{\AA}$). Observa-se, nas imagens b, c, d o padrão de Moiré presente na bicamada e ilhas da terceira camada de cobalto (pontos mais claros na figura). As setas indicam o sentido da varredura.

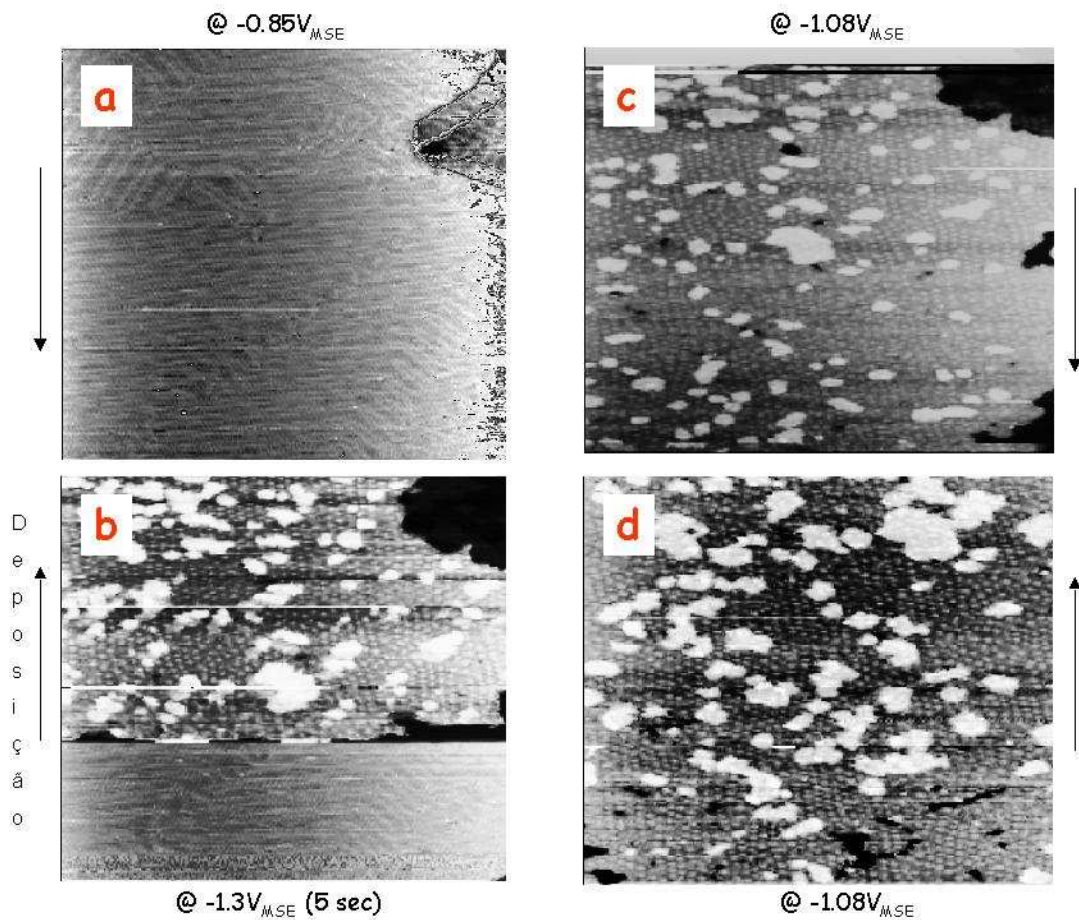


Figura 4.7 Sequência de imagens STM ($1000 \times 1000 \text{Å}^2$) da deposição do filme de cobalto sobre Au/mica em potencial: (a) $-0,85V_{MSE}$; (b) $-1,3V_{MSE}$ (5 segundos); (c) (d) $-1,08V_{MSE}$.

A periodicidade do padrão de Moiré pode ser observada em escala maior mostrada na figura 4.8. Neste caso, é utilizado o recurso do STM como ferramenta de medida das distâncias no padrão de Moiré. Para os filmes obtidos a periodicidade do padrão foi de $(27 \pm 1) \text{Å}$. Resultado que está em acordo com o encontrado por L. Cagnon [90].

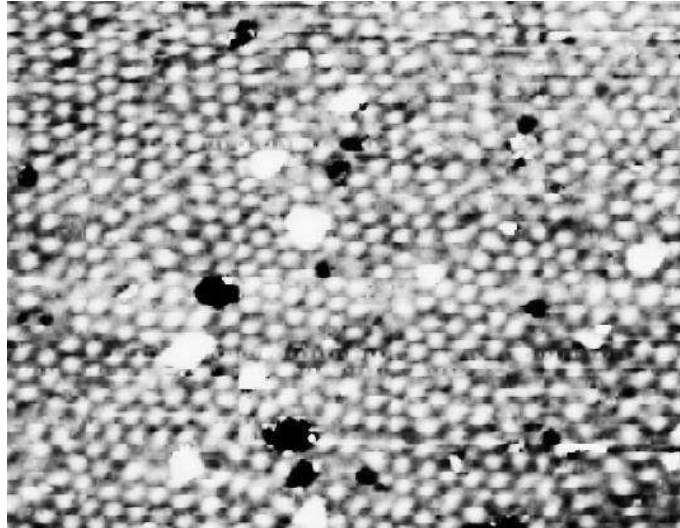


Figura 4.8 Imagem da periodicidade do padrão de Moiré na bicamada de cobalto. Imagem: (470 x 600 Å²).

Detalhes em resolução atômica do padrão de Moiré presente na bicamada de cobalto são mostrados na figura 4.9. Esta é uma das mais difíceis imagens a ser obtida por EC-STM, visto que a resolução em escala atômica requer uma grande estabilidade do conjunto ponta-amostra, polarizado em meio líquido, além de uma superfície do substrato atômicamente plana.

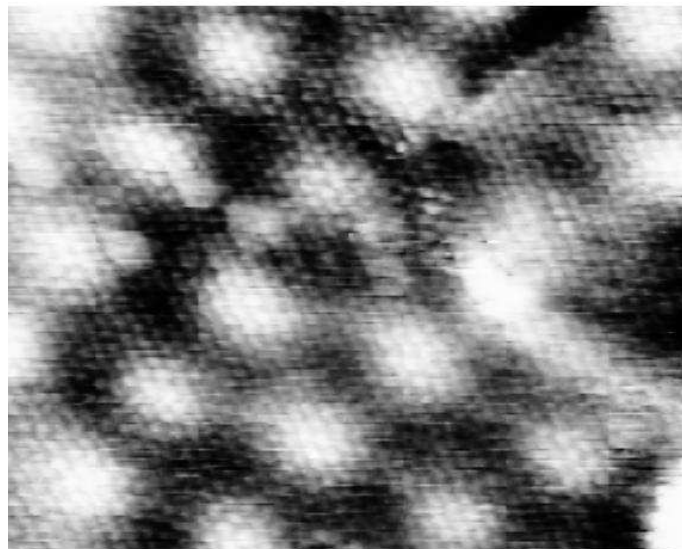


Figura 4.9 Imagem STM (85 X 102Å²) com resolução atômica da bicamada de cobalto sobre Au/mica.

Com a suposição de que o motivo de Moiré resulta unicamente da diferença de parâmetro de rede entre o metal "M" e o substrato de ouro, seu parâmetro de rede "D" se exprime em função dos parâmetros a_1 do sustrato e a_2 do depósito, de modo que, no caso de não haver rotação entre a rede do depósito e a do substrato, tem-se:

$$D = \frac{a_1 a_2}{|a_1 - a_2|} \quad [90]$$

Com base nas medidas do padrão de Moiré, podemos verificar a presença de tensões à medida que o filme de cobalto cresce sobre o substrato de ouro. A ausência de tensões resultaria em uma coincidência entre as redes cristalinas depósito/substrato, o que implicaria para o caso do cobalto/ouro em $D = 19\text{Å}$. No presente trabalho foi medido o valor de $D = 27\text{Å}$, o que indica que o Moiré observado na bicamada de cobalto e nas camadas seguintes resulta da diferença entre o parâmetro de ouro e de cobalto no interior das camadas.

Foram feitos depósitos em diferentes tempos para cobalto no potencial de $-1,3V_{MSE}$ (figura 4.10). Foi verificado que o padrão de Moiré está sempre presente. Embora o filme vá coalescendo com o aumento do tempo de deposição, nota-se que mesmo com a variação do tempo entre 6s e 20s a superfície do substrato Au/mica continua a apresentar regiões ainda não completamente recobertas pelo filme de cobalto. Foi encontrado pela primeira vez por L. Cagnon [90], que o recobrimento total da superfície de Au/mica pelo filme de Co ocorre em torno de 35s para o potencial aplicado de $-1,3V_{MSE}$. Resultado que está de acordo com os experimentos realizados neste trabalho em que diversos tempos de deposição foram testados, até mesmo em deposição em escala de alguns minutos. Entretanto, tempos de deposição muito longos não são mostrados aqui, dado o enfoque deste trabalho ser na escala dos estágios iniciais de deposição.

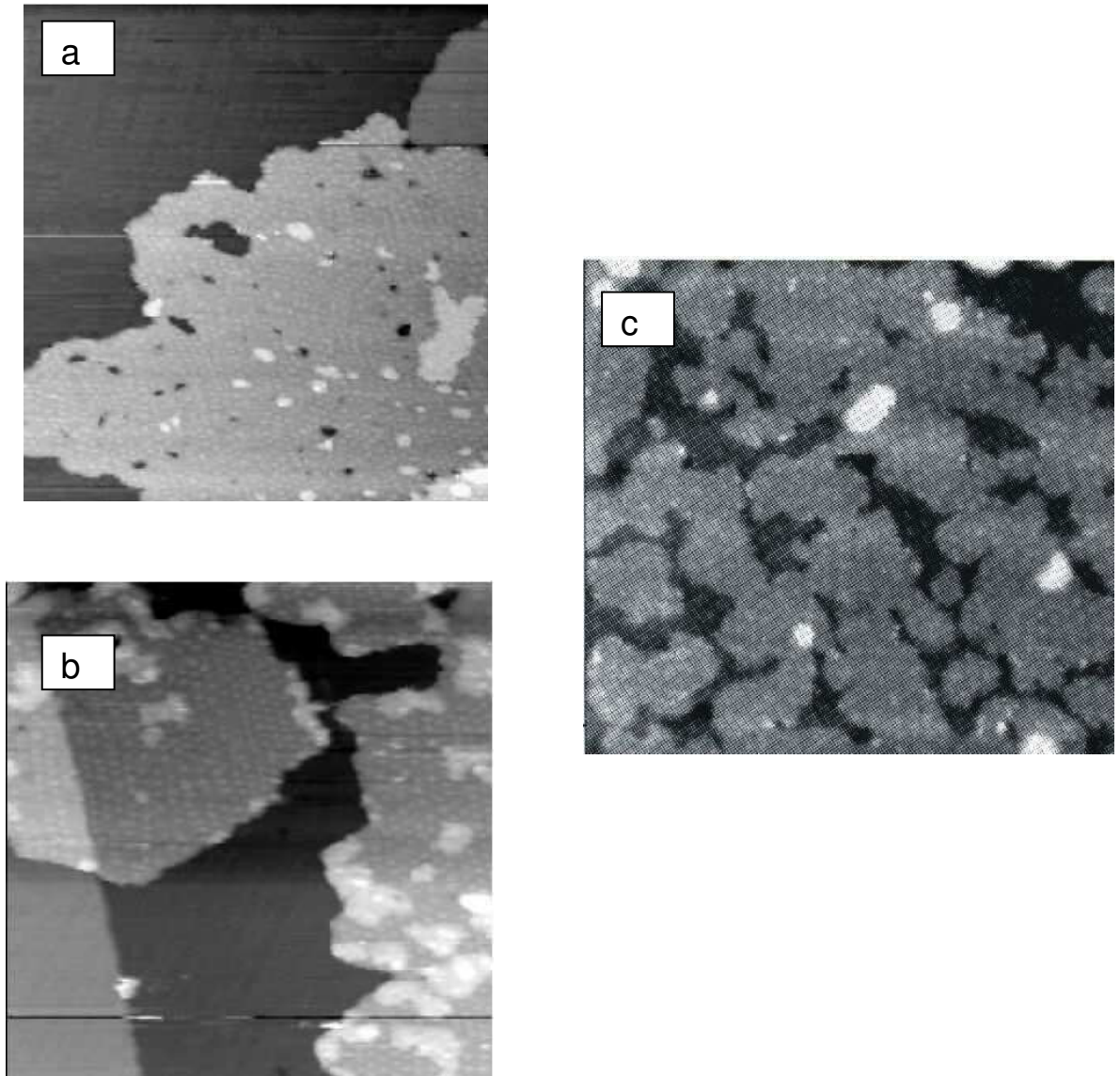


Figura 4.10 Imagem STM de filme de cobalto formado a $-1,3V_{MSE}$ (a) ($1120 \times 1000\text{\AA}^2$) (6 s); (b) ($800 \times 800\text{\AA}^2$) (11 s); (c) ($800 \times 910\text{\AA}^2$) (20 s).

Após a obtenção das imagens do filme formado, procedeu-se ao estudo da dissolução do filme formado.

Buscou-se investigar se existe alguma relação entre a dissolução do filme e a estrutura inicial do substrato. Para tanto, é preciso elucidar se há alguma modificação na reconstrução do substrato de ouro após a dissolução do filme e, ainda, se é possível relacionar a localização de ilhas remanescentes sobre a superfície com a dissolução preferencial do filme em relação a regiões definidas (hcp ou fcc) da reconstrução do substrato. Com este objetivo foram

feitos vários experimentos, a fim de estabelecer o potencial e a velocidade mais adequada para dissolução. Entretanto, houve problemas de instabilidade da ponta durante a varredura de potencial para região mais positiva comprometendo a qualidade das imagens. A partir daí, optou-se por estabelecer um potencial mais próximo do início da dissolução para observar o processo com o passar do tempo.

A melhor condição foi obtida para uma ilha de cobalto depositada sobre a superfície de ouro (figura 4.11). O potencial da amostra, após a deposição, foi selecionado por salto de potencial para $-1.10V_{MSE}$ (figura 4.11a). A partir deste valor, o potencial foi diminuído a velocidade de 10 mV/s e mantido em $-0.85V_{MSE}$ para acompanhar a evolução da dissolução do cobalto em função do tempo (figura 4.11b, c, d).

Durante a sequência de aquisição de imagens, foi observado que a estabilidade eletroquímica do cobalto situa-se em torno de $-0,9V_{MSE}$ (200mV mais positivo em relação ao potencial de Nernst para o par Co^{+2}/Co) e, a partir deste potencial começa a ruptura das interações Co-Au. As ilhas de cobalto remanescentes sobre a superfície até este potencial, justificam-se pela presença de tensões entre o depósito de cobalto e o substrato de ouro.

A área depositada foi considerada, para os cálculos como 100%. Através da imagem obtida nos primeiros quatro minutos, observa-se que ocorreu redução de 68% da área depositada (entre imagens 4.11a e 4.11b). A diferença de tempo entre as imagens (4.11a) e (4.11d) foi de oito minutos e corresponde à dissolução de 84% do filme.

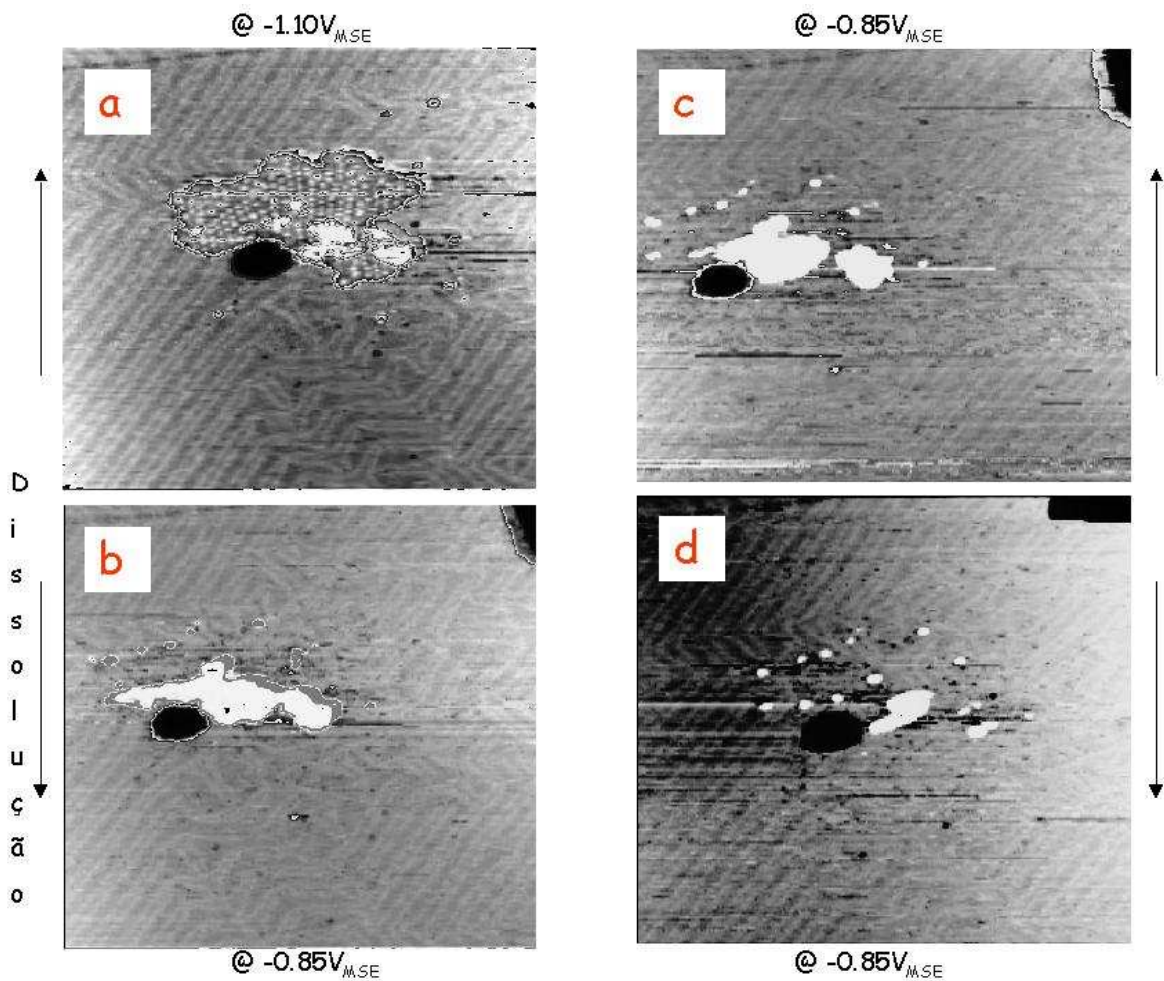


Figura 4.11 Sequência de imagens STM ($1000 \times 1000\text{\AA}^2$) da dissolução do filme de cobalto sobre Au/mica em potencial: (a) $-1,10V_{MSE}$; (b) (c) (d). $-0,85V_{MSE}$

Foi observado que as ilhas remanescentes situam-se, preferencialmente nos vértices da reconstrução do Au(111). Por analogia, estas regiões representam sítios iniciais de nucleação do filme.

Resultados de dissolução do filme como mostrado na figura 4.11 são pouco relatados na literatura, devido à dificuldade de realização do experimento com EC-STM. A mudança do potencial da amostra para uma região de potencial mais positivo requer, ao mesmo tempo, mudança do potencial aplicado à ponta STM a fim de manter a estabilidade do conjunto que, por sua vez, fica muito sensível com este tipo de alteração.

4.1.5 Determinação da altura da barreira de tunelamento (ϕ_T)

A medida da barreira de tunelamento para o substrato de Au/mica e a bicamada de cobalto é uma contribuição inédita deste trabalho. Para esta medida, além, da estabilidade requerida para o conjunto ponta-amostra e boa qualidade da superfície, também é necessário que o próprio microscópio (STM) possibilite a medida sem flutuações de sinal significativas.

Para realizar esta determinação a ponta foi posicionada em um ponto fixo na superfície de ouro. Foi selecionado valor de corrente inicial como a maior distância entre ponta e superfície e a tensão (U_z) em relação a esta condição foi registrada. Aos poucos, foram sendo selecionados valores maiores de corrente e, para cada uma, registrado o valor de tensão (em mV) correspondente.

Foram adquiridos valores relacionados a seis diferentes correntes (dentro da faixa de 0,2 e 16 nA). Após, estes valores foram convertidos para distância em “angstroms” (Å). A transformação dos valores para “Angstroms” foi feita a partir do valor de calibração do elemento piezoelétrico em “z”, que corresponde a $cal_z = 0,1436 \text{ \AA} / \text{mV}$.

O mesmo procedimento de medida foi feito posicionando-se a ponta STM sobre um ponto da bicamada de cobalto.

Os dados reunidos a partir dos respectivos valores de distância (em Å), para cada valor de corrente, foram utilizados para determinar a altura da barreira de tunelamento para a superfície de ouro e para o filme de cobalto.

Os cálculos foram feitos com base no princípio do processo de tunelamento, tendo em vista que o circuito de realimentação serve para regular a corrente de tunelamento i_t . Portanto, sabendo-se que $i_t \sim \exp(-1,02\sqrt{\phi} d)$ compreende-se que manter a corrente constante vem a ser manter constante a distância “d”, entre a ponta e a superfície. Fazer a varredura com a ponta e registrar as tensões U_x , U_y e U_z vem a ser reconstruir a topografia da superfície

se esta é homogênea quimicamente. No presente experimento, portanto, para cada valor de corrente fixado foi registrado o valor da tensão U_z correspondente.

O objetivo desta medida foi determinar o porquê da diferença no valor determinado para a bicamada de cobalto ($3,2\text{\AA}$) e o valor esperado (4\AA), se esta é devido à compressão da camada ou se há outros efeitos envolvidos. Com base nos resultados obtidos para a altura da barreira foi possível verificar que ocorre compressão elástica da camada de cobalto.

A partir de um modelo simples de deformação [90] seria esperado que uma tensão lateral no plano em torno de 4 a 5%, no interior das duas primeiras camadas, levasse a uma contração de espessura em torno de 2 a 2,5%, o que corresponderia a $4\text{\AA} \times 0,975 = 3,9\text{\AA}$ para o valor de altura medido para a bicamada.

A figura 4.12 apresenta as variações $\log i_T$ versus Δs , com Δs sendo a variação da separação entre ponta e amostra (em \AA) em relação a uma distância inicial. A medida foi feita em um mesmo ponto sobre a superfície de ouro (curva Au) e do filme de cobalto (curva Co).

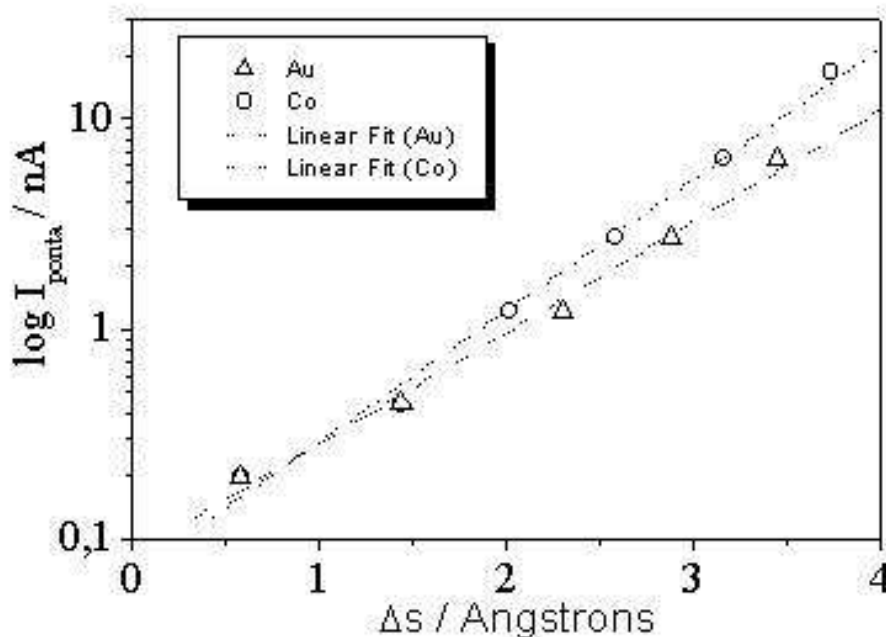


Figura 4.12 Variação $\log i_T$ versus Δs para o substrato de Au e bicamada de Co.

Os resultados indicam que i_T segue uma lei exponencial com respeito a Δs em concordância com a teoria do processo de tunelamento, regida pela expressão $i_T \propto \exp(-2K\sqrt{\phi}\Delta s)$ e $\exp(-1,02\sqrt{\phi(eV)}\Delta s (\text{Å}))$, onde $(-1,02\sqrt{\phi(eV)}) = \alpha$ [110].

Usando a relação de proporcionalidade: $i_T \propto 10^{-\alpha\Delta s}$ a barreira de tunelamento efetiva pode ser estimada a partir da declividade da reta na figura 4.12. Foi encontrado que para o substrato de ouro $\alpha = 0,632$, o que corresponde a $\phi_T \propto 1,66$ eV. No caso do cobalto foi encontrado que $\alpha = 0,573$ e, portanto, $\phi_T \propto 2,03$ eV.

A partir dos resultados obtidos foi determinada a contração de espessura do filme de cobalto, a partir das relações:

$$\frac{di}{i} = \frac{1}{2} \frac{d\phi}{\phi} + \frac{dh}{h} = 0 \quad [110]$$

$$\frac{dh}{h} = -\frac{1}{2} \frac{d\phi}{\phi} = -\frac{1}{2} \frac{0,4}{\sqrt{2}} \quad (\phi_T \text{ ouro} \propto 1,66 \text{ e } \phi_T \text{ Co} \propto 2,03)$$

$$\frac{dh}{h} = -0,14$$

Foi observado, assim, uma contração em torno de 14%, o que está de acordo com as medidas STM para a bicamada de cobalto.

Conforme relatado por Gundel [111] a origem da anisotropia magnética perpendicular para o cobalto está associada aos efeitos magnetoelásticos (resultantes da diferença dos parâmetros de rede entre o cobalto e o substrato de ouro (13%)).

Nesta tese, com o uso das imagens obtidas por STM, foi possível determinar a barreira de tunelamento para o cobalto e o ouro e, a partir destes dados, a contração da bicamada de cobalto (14%). Estas medidas permitem confirmar a contribuição do desacordo dos parâmetros de rede entre cobalto e ouro para a origem da anisotropia magnética perpendicular para o cobalto.

4.1.6 Avaliação das propriedades magnéticas

Os depósitos de cobalto sobre Au/mica foram obtidos pela aplicação do potencial em $-1,3V_{MSE}$. O comportamento magnético do filme de cobalto foi estudado para diferentes espessuras.

Inicialmente, o potencial de $-0,85V_{MSE}$ foi mantido por 60 segundos a fim de manter a reconstrução da superfície de Au(111). Após este tempo, foi aplicado salto de potencial (1V/s) ao potencial de $-1,3V_{MSE}$ e mantido por 100 segundos. O transiente $M \times t$ foi obtido e, então, o filme foi dissolvido a velocidade de 50 mV/s até o potencial de 0 V. A figura abaixo mostra a curva obtida:

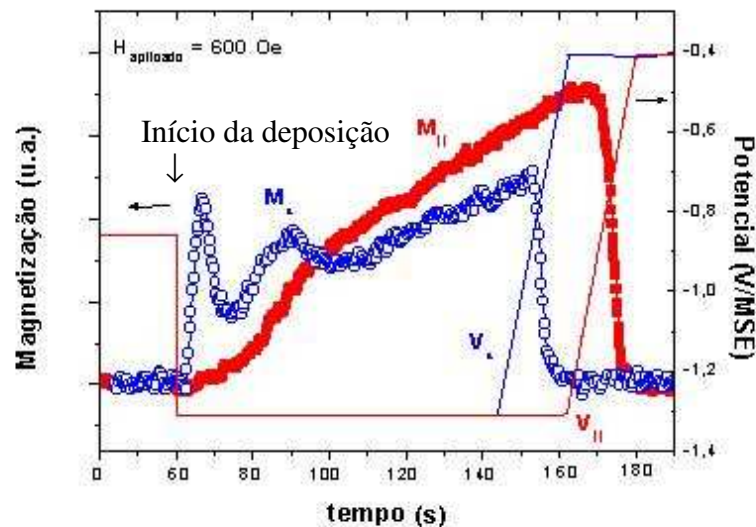


Figura 4.13 Curva $M \times t$ obtida para deposição de filme de cobalto a $-1,3V_{MSE}$ por 100s e posterior dissolução a velocidade de 50mV/s. (●●) configuração perpendicular; (●●) configuração paralela.

Pela análise das curvas, pode-se observar a primeira indicação de que a PMA (anisotropia magnética perpendicular) ocorre na interface Co/Au(111) pela comparação dos transientes perpendicular e paralelo. Visto que, na configuração perpendicular, não há sinal zero para magnetização enquanto

que, para configuração paralela, a magnetização permanece zero para os primeiros dez segundos de deposição de cobalto.

Para as curvas mostradas na figura 4.13, ao final do experimento, a magnetização retorna a zero, o que evidencia a completa dissolução do depósito. Cabe salientar que, nesta figura, a escala de magnetização perpendicular foi multiplicada por três para tornar possível a comparação com a configuração paralela.

A partir destes transientes $M \times t$, foram feitos depósitos de cobalto em diferentes tempos de deposição para medida das curvas de magnetização ($M \times H$) e as respectivas espessuras foram calculadas.

O procedimento inicial foi repetido, ou seja, potencial de $-0,85V_{MSE}$ por 60 segundos. Após, foi aplicado salto de potencial (1V/s) ao potencial de $-1,3V_{MSE}$ durante tempo pré-determinado para obter a espessura desejada.

Encerrado o tempo de deposição, outro salto de potencial foi aplicado para estabelecer o potencial intermediário (em torno de $-1/-1,1 V_{MSE}$) onde não ocorre nem deposição e nem dissolução do filme formado. Com a amostra mantida neste potencial foi feita aquisição da curva de magnetização para o filme de cobalto em diferentes espessuras.

A medida de magnetização é obtida pela variação de campo dc no intervalo de -2000 a 2000 Oe.

A figura 4.14 mostra as curvas de histerese obtidas para depósitos de Co sobre Au/mica, a partir da configuração em que a amostra permanece perpendicular ao gradiente de campo alternado durante a medida.

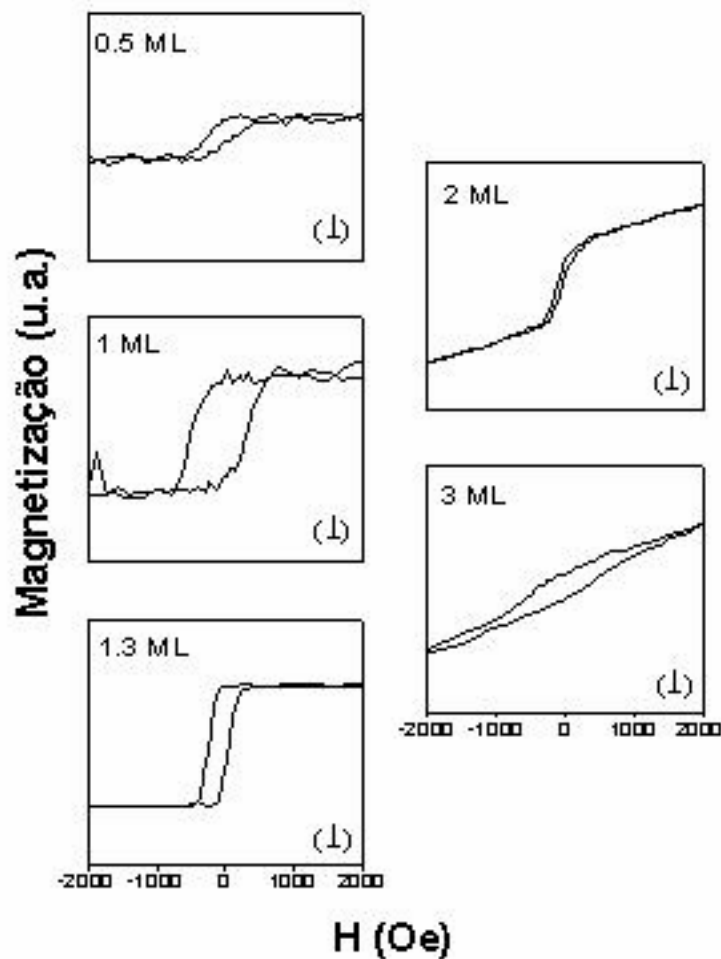


Figura 4.14 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.

Foi observado que para o intervalo de espessura de 1-1,3ML a magnetização encontra-se perpendicular ao plano do filme, o que é evidenciado pelo ciclo de histerese quadrado e aberto na configuração perpendicular. Para esta espessura a orientação estável da magnetização é normal ao filme porque $M_r = M_s$, onde M_r é a magnetização de remanência medida em $H = 0$ e M_s é a magnetização de saturação.

Para espessura de 2ML, o ciclo de histerese toma uma forma intermediária que mostra que o eixo fácil de magnetização começa a mudar para orientação na direção do plano do filme. Este resultado está de acordo com o transiente $M \times t$, que mostra que após o máximo de sinal na direção

normal à superfície da amostra uma parte do sinal começa a ser medido na configuração paralela. Em 3ML tem-se a condição de espessura do filme de cobalto que apresenta o eixo fácil de magnetização na direção do plano do filme.

Na figura 4.15 são apresentadas as curvas M x H para configuração em que a amostra fica paralela ao gradiente de campo alternado.

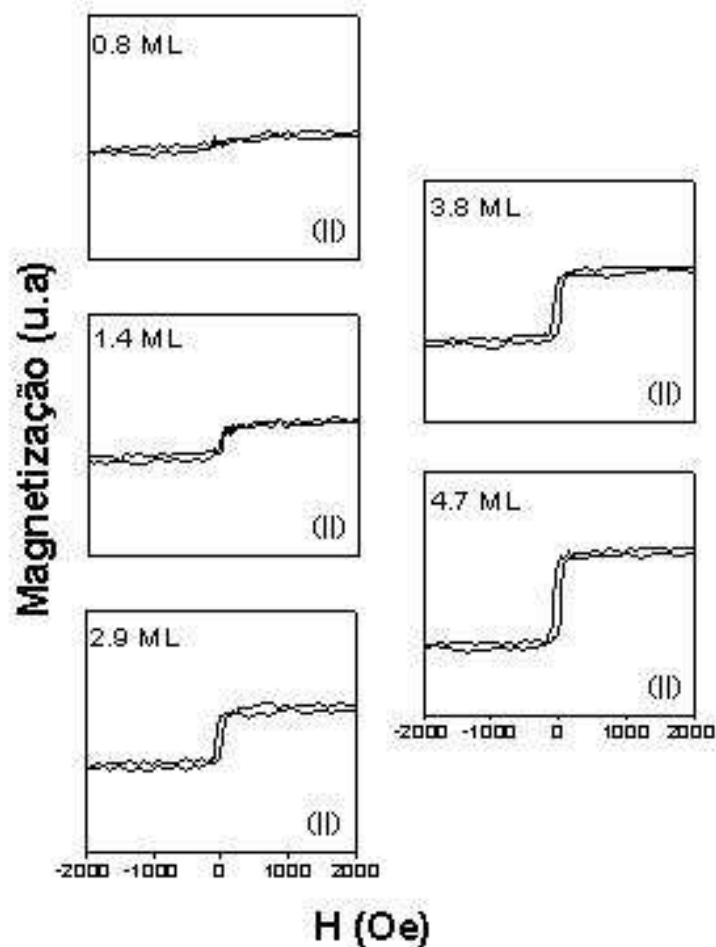


Figura 4.15 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.

Na figura que corresponde à medida da magnetização para o filme de cobalto com 0,8 ML fica evidenciado que não há resposta significativa na configuração paralela. Este resultado está de acordo com o observado no resultado das medidas da configuração perpendicular, visto que as componentes são complementares nas duas direções.

Para as demais espessuras, é observado que o campo coercivo, H_c , fica praticamente inalterado e a magnetização de remanência, M_r , aumenta com a espessura do filme.

A rotação da magnetização, da orientação fora do plano para orientação no plano, com o aumento da espessura de cobalto é devido à contribuição da anisotropia de forma. Este tipo de anisotropia tende a alinhar a magnetização paralela a uma dimensão maior da amostra, ou seja, a dimensão lateral para o caso de filmes ultrafinos.

Em nosso grupo de pesquisa foi estudada a origem da anisotropia perpendicular para o cobalto, por L. Cagnon [90] e também para o ferro, por A Gündel [111,112].

Para o depósito de cobalto, Gündel [113] acrescentou que a PMA se deve, principalmente, aos efeitos magnetoelásticos (vindos da relação de desacordo dos parâmetros de rede do Au e Co (13%)) na interface Co/Au. Além disto, evidenciou que a intensidade da PMA depende da contribuição de duas interfaces envolvidas: metal/Au(111) e a interface metal/solução.

4.1.6.1 Espessura equivalente “T”

Em termos de nomenclatura, definimos como “t” a espessura obtida por “stripping” e, “T”, a espessura equivalente determinada a partir de medidas magnéticas.

O cálculo da espessura equivalente (“T”) consiste em usar os valores de magnetização de saturação para relacionar à espessura do filme formado, de modo que o EC-AGFM possa servir, também, como ferramenta para determinação de espessura “*in-situ*”.

Para efetuar o cálculo de “T”, inicialmente, determina-se a magnetização de saturação (M_s), a partir dos transientes $M \times$ tempo e a espessura (“t”) do filme, pelas curvas $i \times$ tempo. Divide-se, então, M_s (em μV) por t (em ML) e ao valor encontrado chamamos de “R”. Tem-se o gráfico $R \times$ tempo, como mostrado na figura abaixo:

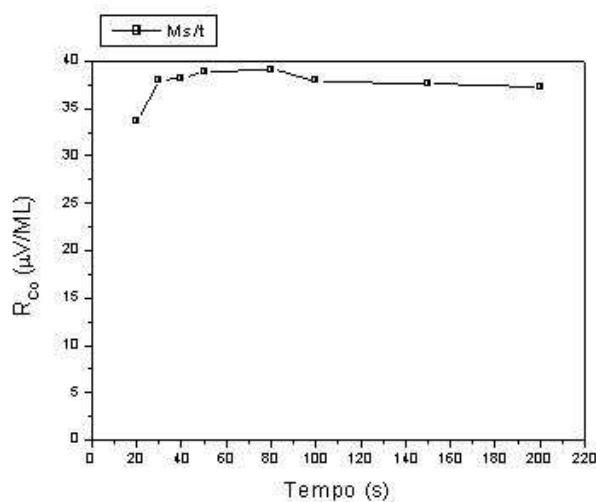


Figura 4.26 Relação M_s/t para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.

A partir deste gráfico, escolhe-se o fator $R = M_s/t$ que seja constante. Isto porque esta relação M_s/t evolui com o tempo até que seja atingida a condição de “R” tendendo a uma constante, que significa que “R” passa a representar o valor do momento magnético do metal massivo (“bulk”). No caso do cobalto, o valor absoluto de “R” depende da configuração de medida, devido ao valor de magnetização depender, também, da configuração de medida. Para o cobalto na configuração paralela (figura 4.16), por exemplo, foi encontrado $R = 37\mu V/ML$.

Finalmente, divide-se “ M_s ” por “R” e tem-se “T”. Com os resultados: $t \times$ tempo e $T \times$ tempo, faz-se a comparação para verificar a proximidade dos resultados obtidos. Quanto maior concordância entre os dois gráficos, mais eficiente será o uso do EC-AGFM para avaliação de espessura dos filmes.

Na figura 4.17 é apresentado o resultado de “t” x tempo e “T” x tempo para o filme de cobalto na configuração paralela.

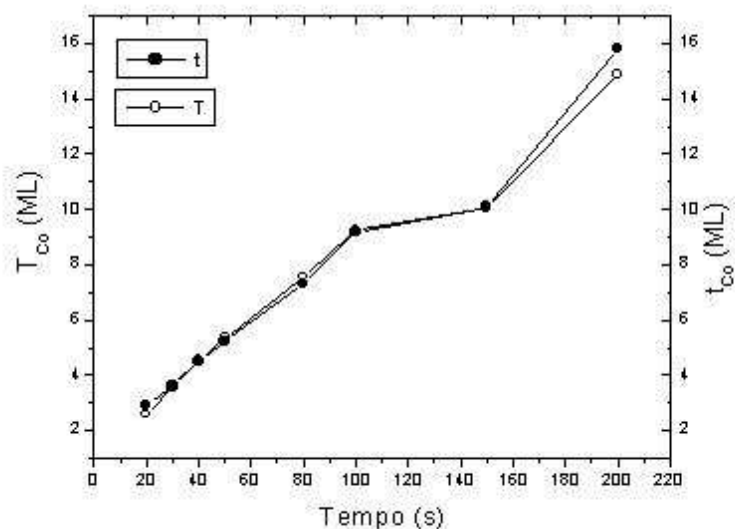


Figura 4.17 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.

Para as medidas do filme de cobalto realizadas na configuração perpendicular, foi encontrado o resultado mostrado na figura abaixo:

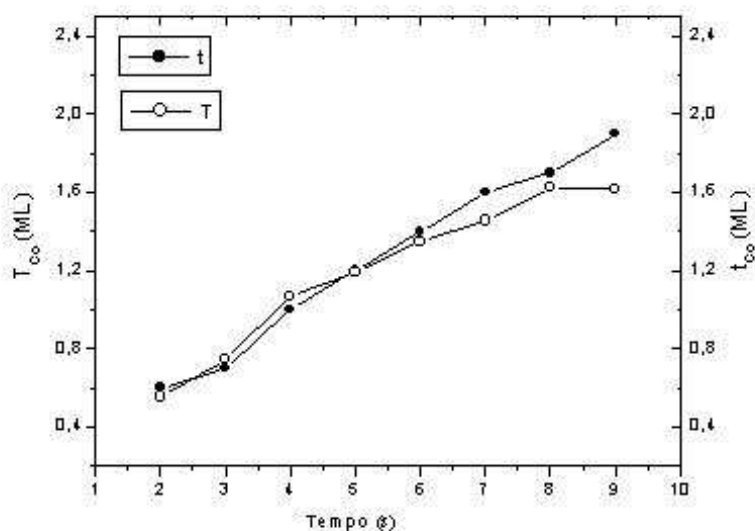


Figura 4.18 Gráfico comparativo entre as espessuras T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.

Para o cobalto há grande concordância nos valores de espessura “t” e “T”, na configuração paralela.

Devido ao fato do cobalto apresentar anisotropia perpendicular magnética (PMA), ao realizar-se a medida na configuração normal à superfície da amostra, os valores das curvas “T” e “t”, em função do tempo de deposição, evidenciam que ocorre maior concordância para tempos inferiores a 6s. Isto mostra que os transientes de magnetização obtidos no EC-AGFM podem ser utilizados para monitoração de espessuras, enquanto houver a situação de saturação. No caso do cobalto, no intervalo onde as curvas se afastam, é necessário mudar a configuração para paralela para obter-se os dados de saturação para espessuras maiores.

Buscou-se, então, verificar se o uso dos aditivos sacarina e tiouréia têm efeito na determinação de “ T_{Co} ”. Para isto, os aditivos foram usados em concentração 0,1mM na solução padrão de cobalto.

Quando foi utilizada a sacarina, o resultado obtido para configuração paralela é o mostrado na figura 4.19 e, para configuração perpendicular, na figura 4.20.

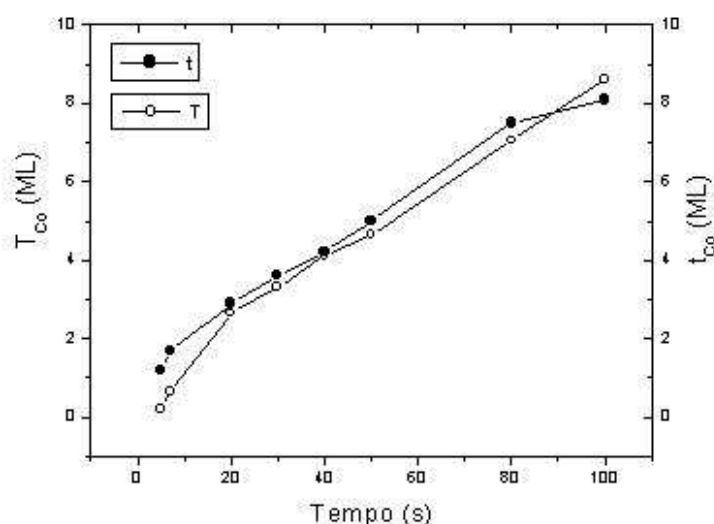


Figura 4.19 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.

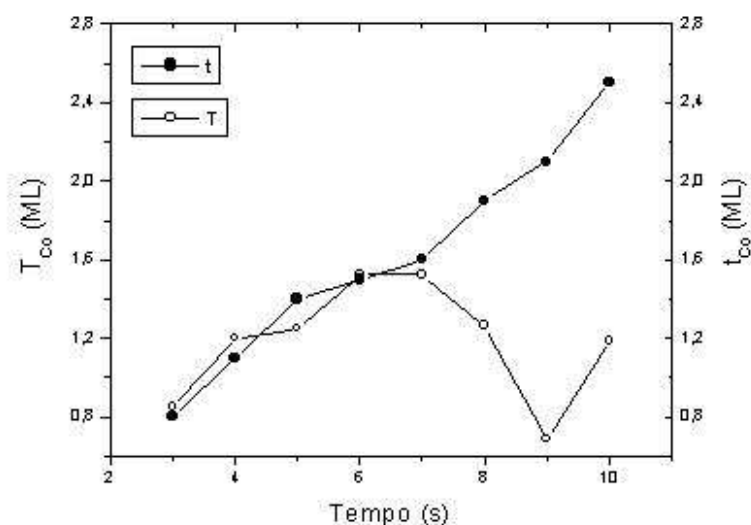


Figura 4.20 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração perpendicular.

Semelhante ao observado para a solução padrão de cobalto, as espessuras T_{Co} e t_{Co} apresentam boa concordância, desde que as medidas para o cálculo de “T” sejam feitas na condição de saturação e nas duas configurações (perpendicular e paralela). Ou seja, enquanto a magnetização é medida com saturação na componente perpendicular os dados de T_{Co} e t_{Co} ficam bem próximos e, à medida que a componente se desloca para a orientação no plano do filme é preciso coletar os dados com a configuração paralela.

Para os experimentos em que foi adicionado tiouréia, os resultados são apresentados na figura 4.21 (paralela) e 4.22 (perpendicular).

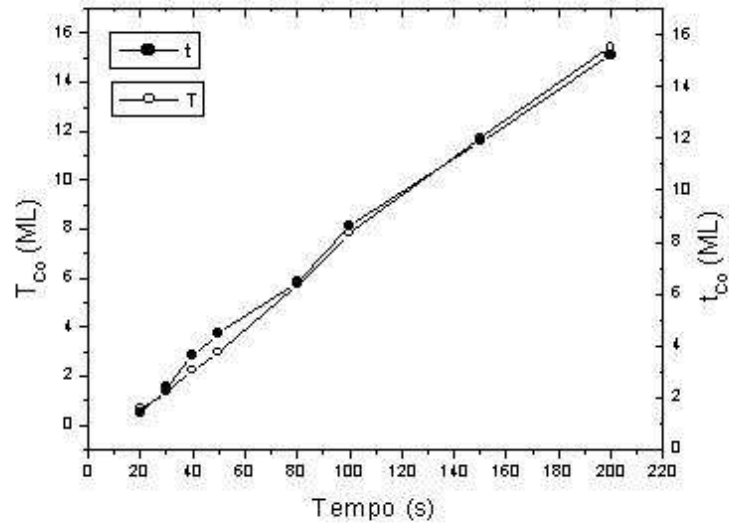


Figura 4.21 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração paralela.

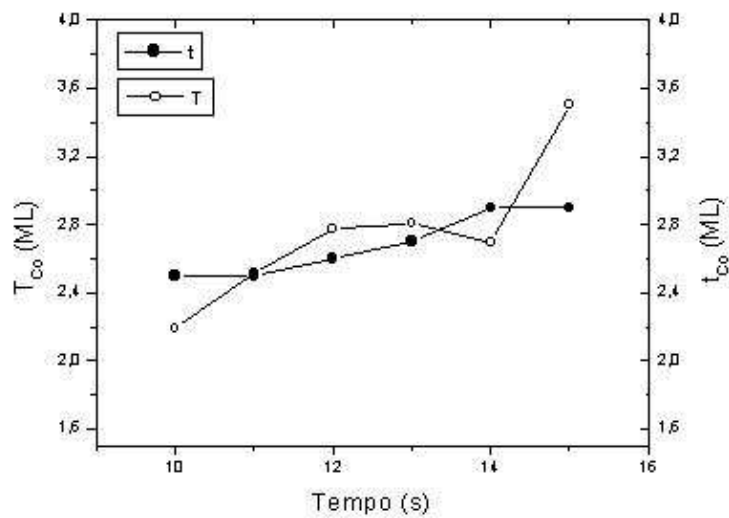


Figura 4.22 Gráfico comparativo entre T_{Co} e t_{Co} para depósitos de cobalto obtidos em solução de $CoSO_4$ 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração perpendicular.

Pode-se observar que há boa concordância para T_{Co} e t_{Co} em solução contendo tiouréia na configuração paralela.

Para configuração perpendicular, o único ponto de maior concordância foi o que corresponde à curva de histerese quadrada (11s).

Conforme relatado por Gündel [113] a anisotropia magnética perpendicular se deve, principalmente, aos efeitos magnetoelásticos na interface cobalto/ouro. Com uso da tiouréia esta idéia fica reforçada, uma vez que ficou refletido na medida de magnetização, a alteração já evidenciada pelo comportamento eletroquímico do eletrodo em solução contendo este aditivo.

A adição de tiouréia à solução de cobalto, resultou na mudança do valor de espessura para o qual o filme de cobalto apresenta anisotropia magnética perpendicular. Para a solução de cobalto padrão esta espessura corresponde a 1,3 ML e, com a presença de tiouréia é de 2,5 ML (figura 4.23). Do ponto de vista prático, isto vem a contribuir nos experimentos, uma vez que ficou aumentado o intervalo de tempo anterior ao máximo de magnetização fora do plano. Isto possibilita que a região anterior ao pico de magnetização possa ser melhor investigada.

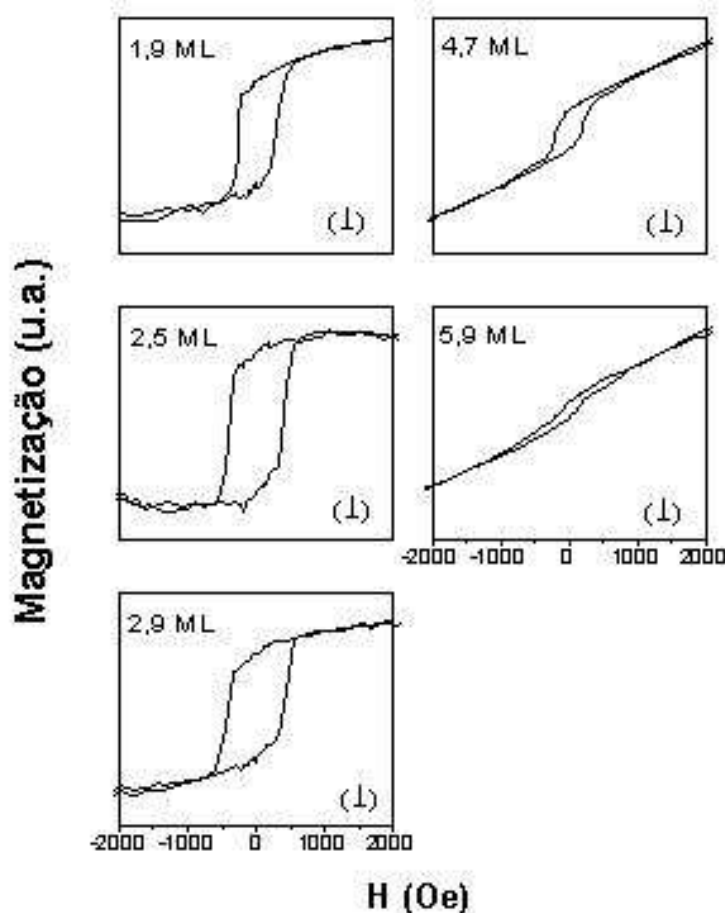


Figura 4.23 Curvas de histerese para diferentes espessuras de cobalto depositado sobre Au/mica obtidos em solução de CoSO_4 1mM + tiouréia 0,1mM a $-1,17V_{MSE}$. Configuração perpendicular.

4.2 SISTEMA NÍQUEL

4.2.1 Eletrodeposição - ponto de vista eletroquímico

Na figura 4.24 é mostrado o voltamograma obtido para a amostra Au(111) em contato com a solução milimolar de níquel no intervalo de potencial entre 0/-1,6V_{MSE}. A velocidade de varredura foi de 50 mV/s. Pode-se observar o primeiro pico na direção de potencial mais negativo (em torno de -1,15 V/MSE), corresponde à redução de prótons. O segundo pico em torno de -1,4V_{MSE} está associado à redução de níquel, enquanto que o pico na direção de potencial mais positivo (em torno de -0,54V_{MSE}) refere-se à dissolução do depósito.

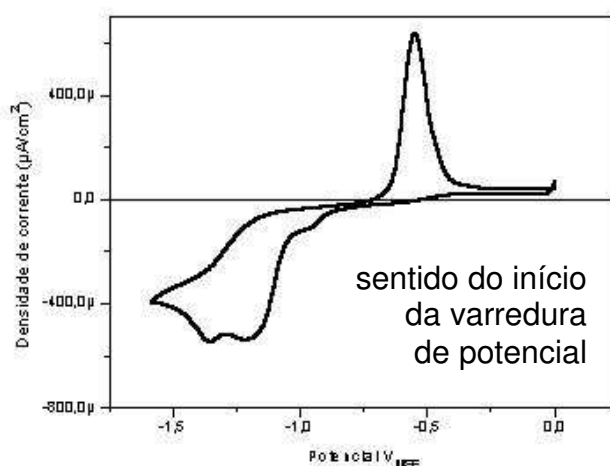


Figura 4.24 Curva $i \times V$ do substrato Au/mica na solução de NiSO₄ 1mM, sem aditivo; $v = 50$ mV/s..

Do ponto de vista cinético, verifica-se a proximidade do valor de corrente gerada para a redução de prótons e redução dos íons metálicos, diferente do que ocorre para a solução de cobalto. Foram realizados, então, experimentos com maior concentração do sulfato de níquel para verificar o efeito sobre as reações de redução envolvidas na eletrodeposição.

A figura 4.25 mostra os voltamogramas obtidos para a solução com concentrações maiores de sulfato de níquel em relação à solução de referência.

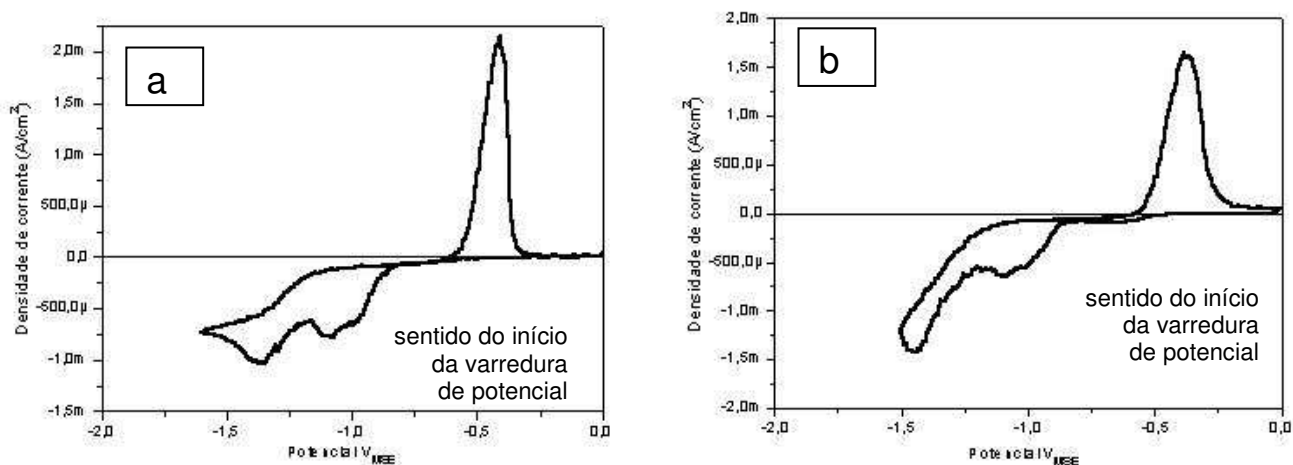


Figura 4.25 Curva $i \times V$ de Au(111) na solução de NiSO_4 (a) 2mM e (b) 4mM; $v = 50 \text{ mV/s.}$

A partir da observação destas curvas, pode-se verificar uma maior separação entre os potenciais de redução de prótons e de redução do níquel. Isto vem comprovar a competição maior entre as duas reações de redução para o caso do níquel, o que evidencia para o caso da solução padrão, a consequente co-deposição de hidrogênio junto ao níquel formado. Entretanto, nos demais experimentos, foi utilizada a solução de níquel de 1mM como solução padrão de níquel, pois o objetivo foi investigar os estágios iniciais da deposição e a formação de filmes ultrafinos o que ficaria comprometido com o uso das soluções mais concentradas de 2mM e 4mM.

4.2.2 Efeito de aditivos

Assim como para o cobalto foi utilizado como aditivo, inicialmente, sacarina ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) em concentração de 0,1mM na solução de referência de níquel.

Foi estudado o comportamento eletroquímico do substrato de Au/mica na solução. Na figura 4.26 é apresentado o voltamograma de Au(111) na solução de níquel contendo o aditivo.

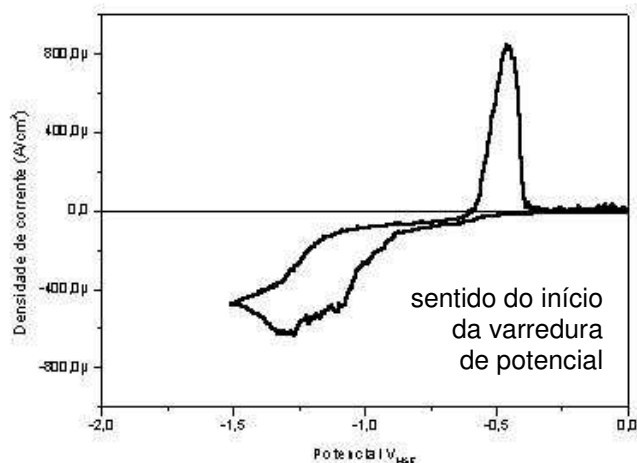


Figura 4.26 Curva $i \times V$ de Au/mica em solução NiSO_4 1mM + sacarina 0,1mM; $v = 50$ mV/s..

Pela comparação entre as curvas sem aditivo (4.24) e com sacarina (4.26) observa-se que não há diferença significativa pela presença de sacarina na solução de níquel. Resultado similar ao encontrado para o cobalto.

O segundo aditivo testado para o níquel foi a tiouréia, acrescentado em concentração de 0,1mM na solução de referência de níquel. Na figura abaixo é mostrado o resultado obtido:

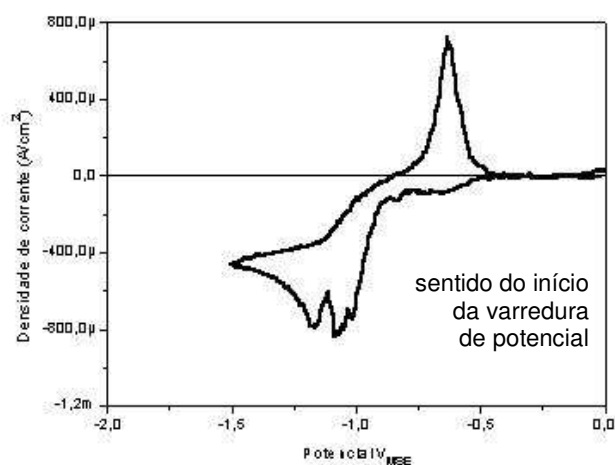


Figura 4.27 Curva $i \times V$ de Au/mica em solução NiSO_4 1mM + tiouréia 0,1Mm; $v = 50$ mV/s..

Foi verificado que a presença de tiouréia altera o processo de deposição do níquel sobre Au/mica. O potencial de redução do níquel ocorreu em uma região mais positiva, em $-1,17V_{MSE}$ para solução com tiouréia 0,1mM.

O uso de aditivos orgânicos na solução de eletrodeposição de níquel tem sido discutido na literatura há algum tempo [114-118]. É relatado [119] que a adição de sacarina resultou na diminuição de incorporação de hidrogênio durante a eletrodeposição de níquel com um eletrólito contendo, também, 2-butino-1,4-diol. É sugerido, neste caso, efeito sinérgico entre os dois aditivos. Cristais maiores de níquel foram formados pelo uso desta solução sob agitação [120]. Foi observado por Mockute et al [121] a incorporação de enxofre ao filme de níquel formado, a partir de eletrólito contendo sacarina.

Entretanto, é importante considerar que os dados referidos em literatura são, geralmente, obtidos para experimentos em que o eletrólito é aquecido (com temperatura empregada variando em torno de $45^{\circ}C$ a $225^{\circ}C$) e alguns acrescidos de agitação.

Osaka et al [122] mostrou que a sacarina foi apenas adsorvida fisicamente e reversivelmente sobre eletrodos de ouro, em contraste a outros aditivos como a tiouréia, por exemplo.

Embora os experimentos EC-AGFM tenham sido feitos à temperatura ambiente e sem agitação, verifica-se que o aditivo tiouréia tem efeito mais pronunciado sobre a eletrodeposição do níquel, nas condições de trabalho do EC-AGFM, que o uso de sacarina.

4.2.3 Determinação da espessura dos filmes: “stripping” e RBS

Similar ao cobalto (ver 4.1.3) as análises de RBS foram feitas pela Dra Marie Claude Bernard no Grupo de Física dos Sólidos (LPLE / Université Paris

VII) e os dados recebidos como espectros individuais (como na figura 4.5) e tabelados (exemplo: tabela 4.1).

Os filmes finos de níquel foram eletrodepositados sobre o substrato Au/mica em potencial de $-1,4V_{MSE}$, a formação dos filmes foi feita a 2, 5, 20, 40 e 100s.

A figura 4.28 apresenta os dados obtidos para a espessura "t", em monocamadas (ML) dos filmes de níquel, determinada por "stripping" e o valor comparativo da espessura determinada por RBS.

Pela técnica de dissolução anódica são obtidos dados de variação de corrente que podem ser atribuídos tanto à presença de níquel como do hidrogênio. Por outro lado, a técnica de RBS fornece apenas a quantificação obtida a partir das contagens pela presença do elemento metálico na superfície. Deste modo, é possível fazer uma comparação relevante entre o depósito de cobalto (figura 4.6) e o de níquel (figura 4.28) com base na determinação de espessura através das duas técnicas.

Tabela 4.2 Dados obtidos por RBS para o filme de níquel depositado a $-1,4V_{MSE}$

Amostra	Arquivo	Dose (μ C)	Contagens	Concentração (10^{15} át/cm ²)	Espessura (ML)
Ni 100s	mc07ma03	3	345	8,34	4,5
Ni 40s	mc07ma09	3	195	4,74	2,6
Ni 20s	mc07ma10	3	115	2,77	1,5
Ni 05s	mc07ma11	3	92	2,22	1,2
Ni 02s	mc07ma12	3	64	1,55	0,8

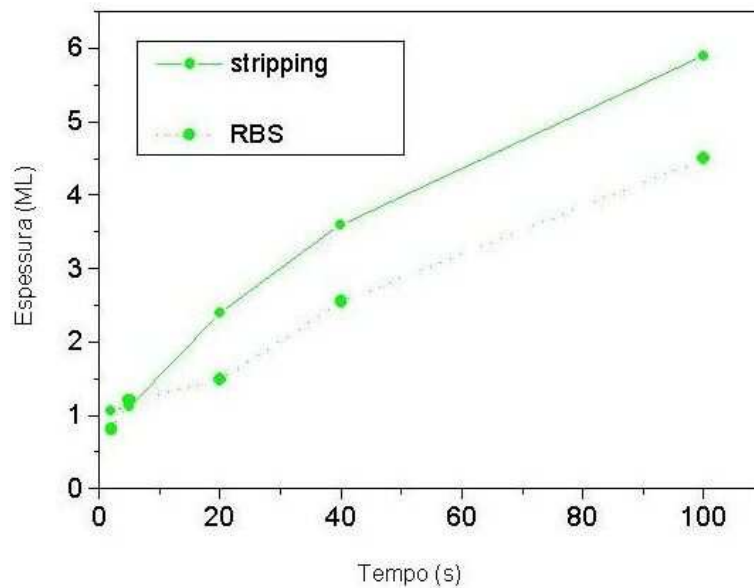


Figura 4.28 Espessura do filme x tempo de deposição, determinado por “stripping” e RBS para o filme de níquel.

O que se observa, no caso do níquel, é a presença mais acentuada de hidrogênio incorporado ao depósito se comparado ao cobalto. A vantagem do uso destas duas técnicas foi exatamente a comparação desta diferença em monocamadas, que possibilita uma estimativa da quantidade de hidrogênio que possa estar inserido no filme formado.

A partir de 20s, pode-se avaliar que ocorre a co-deposição de 1ML de hidrogênio ao filme de níquel.

4.2.4 Estrutura dos depósitos obtidos por STM *in-situ*

Para a solução de níquel foram preparados diferentes depósitos variando-se o tempo de deposição e o potencial aplicado, com uso da solução de sulfato de níquel 1mM.

Na figura 4.29, é apresentada uma sequência de imagens para o depósito de níquel obtido com potencial aplicado de $-1,1V_{MSE}$.

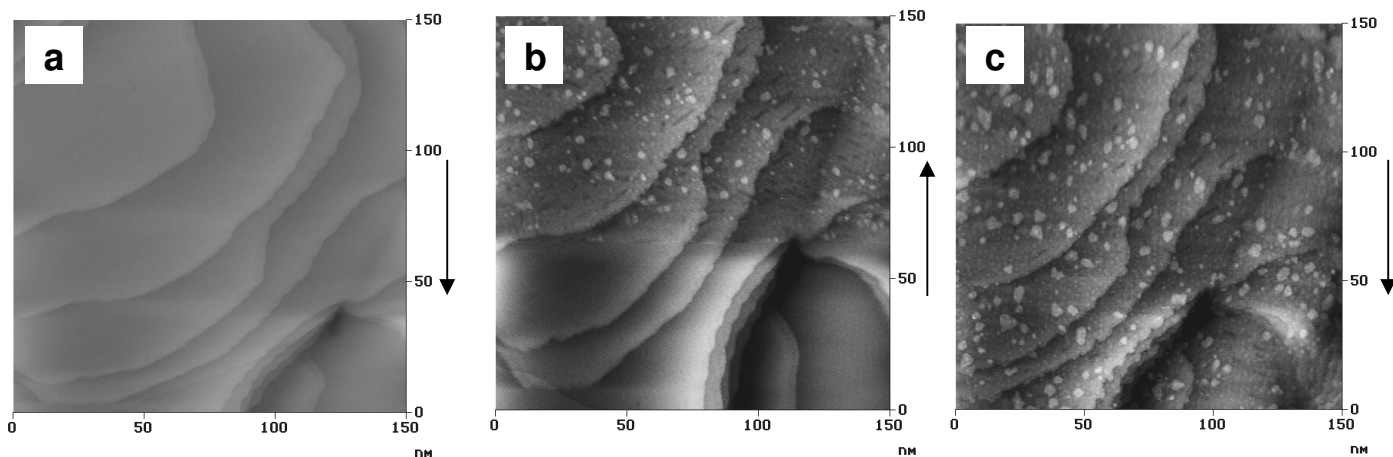


Figura 4.29 Imagens STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) do filme de níquel formado em (b) $-1,1V_{MSE}$, final da imagem com 1min de deposição; (c) final da imagem com 3min de deposição

Na figura 4.29a é mostrada a imagem da superfície do substrato de Au/mica anterior à deposição.

Na figura 4.29b que marca o início da deposição, pelo salto de potencial no meio da figura, não possibilita visualizar de maneira muito clara a fronteira de deposição. Os núcleos formados são menores e recobrem a superfície do substrato. O padrão de Moiré, neste caso, não se apresenta bem definido na imagem. A formação de núcleos e crescimento posterior, ocorrem de forma instantânea. Em 4.29c é mostrada toda a superfície do substrato de Au/mica coberta com o filme de níquel.

Na figura 4.30, é mostrada uma sequência de imagens para o depósito de níquel obtido com potencial aplicado de $-1,2V_{MSE}$. Em 4.30a é mostrada a superfície do substrato de Au/mica anterior à deposição.

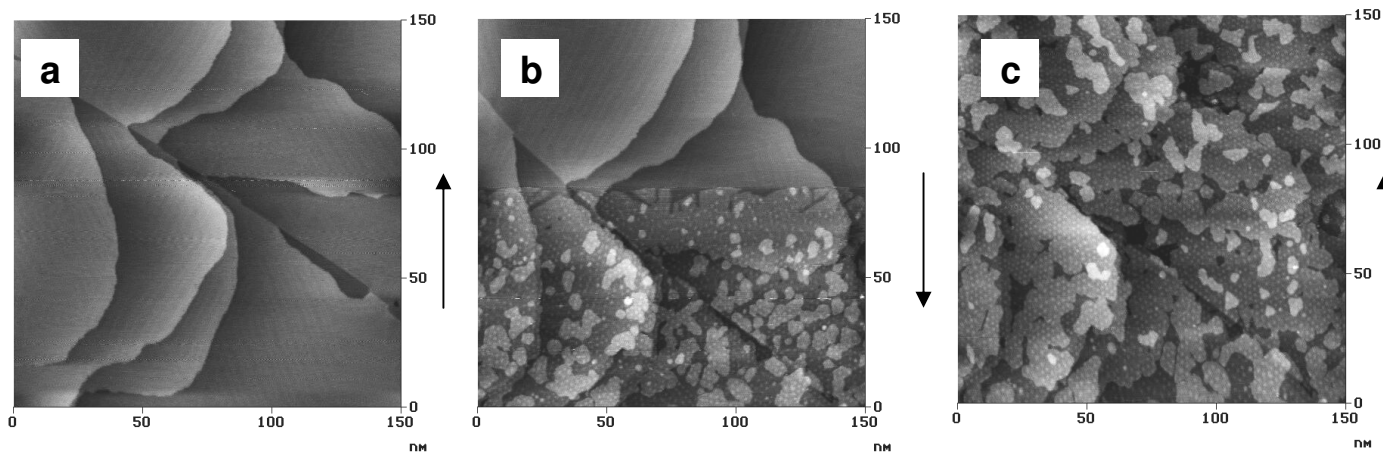


Figura 4.30 Imagens STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) do filme de níquel formado em (b) $-1,2V_{MSE}$, final da imagem com 1min de deposição; (c) final da imagem com 3min de deposição.

Na figura 4.30b observa-se claramente a fronteira entre Au e Ni, que marca o início da deposição de níquel e o filme formado apresenta o padrão de Moiré bem definido.

Em 4.30c, o filme de níquel recobre toda a superfície do substrato Au/mica e pode-se observar regiões da primeira, segunda e terceiras camadas do filme e ilhas da quarta camada. A nucleação e crescimento ocorrem progressivamente.

As imagens dos depósitos formados a partir da solução de sulfato de níquel 1mM em potencial de $-1,4V_{MSE}$ não foram apresentadas devido ao rápido processo de nucleação e crescimento, que impossibilita a avaliação da estrutura nos estágios iniciais da deposição.

4.2.5 Avaliação das propriedades magnéticas

Os parâmetros utilizados para eletrodeposição dos filmes, a fim de estudar a estrutura dos filmes formados (por EC-STM), foram mantidos para o estudo das propriedades magnéticas dos mesmos nos experimentos no EC-AGFM.

Os depósitos de níquel sobre Au/mica foram obtidos pela aplicação do potencial em $-1,4V_{MSE}$. O comportamento magnético do filme de níquel foi estudado para diferentes espessuras.

O potencial de $-0,85V_{MSE}$ foi mantido por 60 segundos a fim de manter a reconstrução da superfície de Au(111). Após este tempo, foi aplicado salto de potencial (1V/s) ao potencial de $-1,4V_{MSE}$ e mantido por 100 segundos. O transiente $M \times t$ foi obtido e, então, o filme foi dissolvido a velocidade de 50 mV/s até o potencial de 0 V. A figura 4.31 mostra a curva obtida:

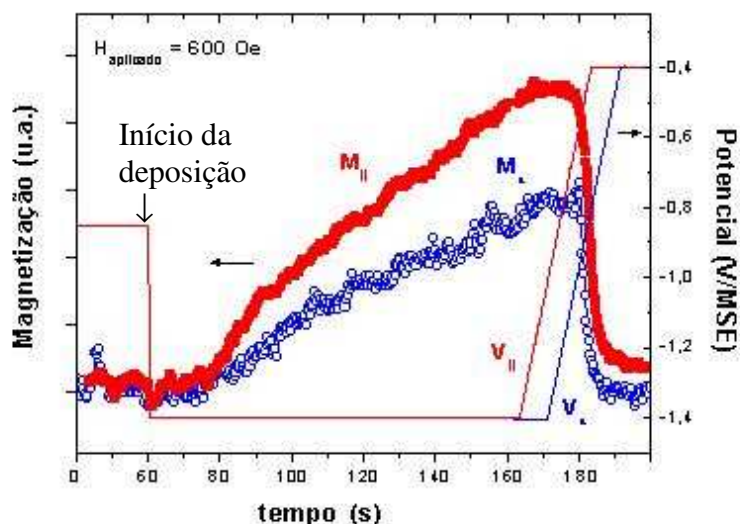


Figura 4.31 Curva $M \times t$ obtida para deposição de filme de níquel a $-1,4V_{MSE}$ por 100s e posterior dissolução a velocidade de 50 mV/s. . (oo) configuração perpendicular; (●●) configuração paralela.

Observa-se que, para o níquel, não há contribuição da componente perpendicular na magnetização pois não foi detectado sinal de magnetização na configuração perpendicular. A magnetização está na direção do plano do filme. A partir deste resultado, para o níquel, as medidas magnéticas foram realizadas somente na configuração paralela.

No caso do níquel, verifica-se a ausência de ferromagnetismo para camadas de 2-3ML evidenciado pela curva na configuração paralela em que a magnetização permanece zero, até mesmo após 20 segundos de deposição. Tal degradação da propriedade magnética dos filmes de níquel provavelmente é resultado da contribuição da co-deposição de hidrogênio [123], dada a evidência de que há alguma quantidade de hidrogênio incorporado às camadas de níquel.

É proposto por alguns autores [124,125], que a diminuição ou ausência do sinal magnético do níquel, estaria relacionado à presença das chamadas camadas “magneticamente mortas” em interfaces contendo níquel e um material não magnético. Estas camadas “mortas” certamente não existem para superfície de níquel livre [126].

Fenômenos interfaciais em multicamadas magnéticas (como interdifusão ou deformação da estrutura cristalina) são, geralmente, relacionados às

“camadas mortas”, por modelos simples que supõe que os átomos magnéticos na interface não realizam momento magnético [127].

Rodmaq et al [128], em estudo de propriedades de camadas ultrafinas de Ni em sistemas Ag/Ni, observa que a redução do momento do níquel em pequenas espessuras pode ser levado em conta pela presença de uma camada não magnética na superfície. De acordo com os resultados de difração apresentados neste estudo, um valor de espessura bem pequeno é obtido para esta “camada morta” .

Também em ligas de Ni com material não magnético, foi encontrada alteração nas propriedades magnéticas como mostrado por Nagamine et al [129] que verificou que ligas de CoAg apresentam maiores amplitudes de magnetoresistência que as ligas NiAg de mesma fração de volume de elemento magnético.

Estes fatores nos levam a inferir que, a ausência de sinal ferromagnético nos filmes formados, além da contribuição do hidrogênio incorporado ao filme, também ser contribuição da interface Ni/Au, visto que a nucleação do níquel pode envolver a substituição de átomos da superfície de ouro [60, 73, 85].

A partir da curva M_{xt} , foram escolhidos tempos de deposição para formação de filmes de diferentes espessuras a fim de medir as respectivas curvas de magnetização.

O procedimento inicial foi mantido, ou seja, potencial de $-0,85V_{MSE}$ por 60 segundos. Após, foi aplicado salto de potencial (1V/s) ao potencial de $-1,4V_{MSE}$ durante tempo pré-determinado para obter a espessura desejada.

Encerrado o tempo de deposição, outro salto de potencial foi aplicado para estabelecer o potencial intermediário (em torno de $-1/-1,1 V_{MSE}$) onde não ocorre nem deposição e nem dissolução do filme formado. Com a amostra mantida neste potencial foi feita aquisição da curva de magnetização ($M \times H$) para o filme de níquel em diferentes espessuras.

O levantamento da curva $M \times H$ é obtido pela variação de campo dc no intervalo de -2000 a 2000 Oe. A figura 4.32 mostra as curvas de histerese obtidas para depósitos de Ni sobre Au/mica, na configuração paralela.

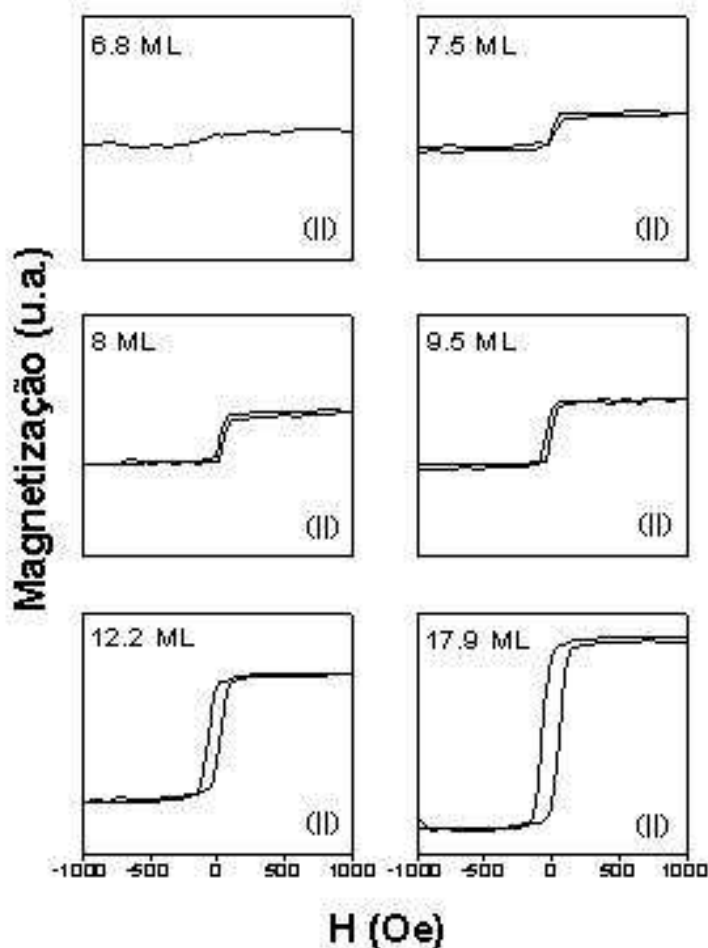


Figura 4.32 Curvas de histerese para diferentes espessuras de níquel depositado sobre Au/mica a $-1,4V_{MSE}$. Configuração paralela.

A forma quadrada dos ciclos de histerese dos depósitos de níquel, indica que a magnetização está no plano do filme para camadas acima de 6 ML.

Para o níquel, ocorre um aumento da magnetização de remanência, M_r , com o aumento da espessura. O campo coercivo, H_c , permanece praticamente inalterado até a espessura em torno de 9,5 ML,

4.2.5.1 Espessura equivalente “T”

Como já discutido anteriormente (em 4.1.6.1), o objetivo desta medida foi verificar a possibilidade de utilizar o EC-AGFM para avaliar, de modo complementar, a espessura dos filmes.

Como para o caso do cobalto, adotou-se como procedimento de medida fazer depósitos em diferentes tempos e dissolvê-los prontamente. Desta forma, foram registradas sucessivas curvas $M \times$ tempo para diferentes espessuras do filme de cobalto

A partir da curva $i \times t$ correspondente, as espessuras foram calculadas para diferentes tempos.

Foram levantados gráficos $R = Ms/t$. É escolhido, então, o fator “R” que corresponde à região constante na curva Ms/t . Os dados obtidos para Ms foram divididos por este valor e obteve-se a espessura “T”. Estes dados de espessura foram, então, comparados aos dados de espessura “t”, obtidos por “stripping”.

Na figura 4.33 é apresentado o resultado para T_{Ni} e t_{Ni} para o filme de níquel na configuração paralela, a partir da deposição com uso da solução de referência (1 mM) com diferentes potenciais aplicados.

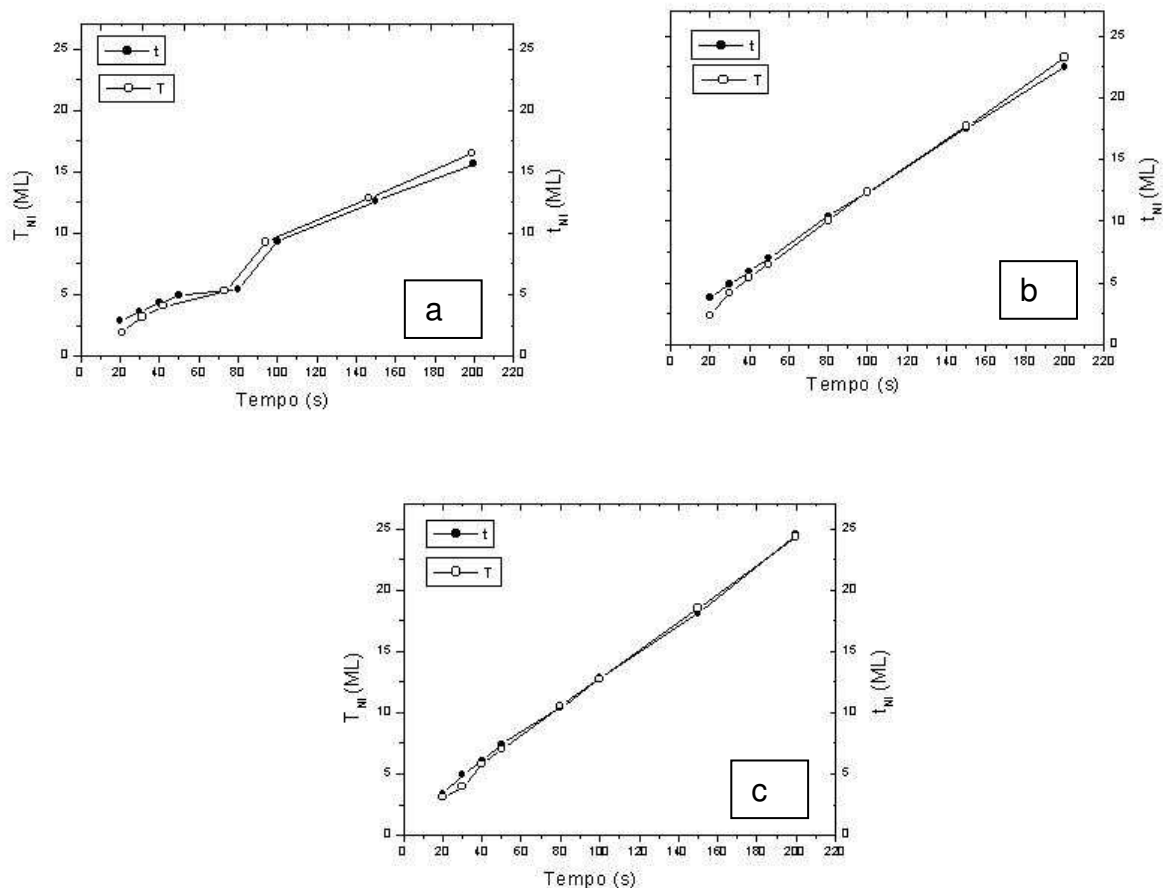


Figura 4.33 Gráfico comparativo entre T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de $NiSO_4$ 1mM. Configuração paralela. (a) $-1,15V_{MSE}$; (b) $-1,25V_{MSE}$; (c) $-1,40V_{MSE}$.

Os resultados mostram uma grande concordância entre a espessura equivalente, obtida para T_{Ni} e a espessura obtida por “stripping”, para os três diferentes potenciais testados para solução de níquel 1mM.

O pequeno afastamento entre os pontos das curvas, no intervalo de espessuras inferiores a 50s é atribuído ao efeito da incorporação de hidrogênio ao filme de níquel e/ou existência de camada “magneticamente morta” originada na interface Ni/Au.

Na figura 4.34 é apresentado o resultado para T_{Ni} e t_{Ni} para o filme de níquel na configuração paralela, a partir da deposição com uso de solução mais concentrada em sulfato de níquel (2mM) com diferentes potenciais aplicados.

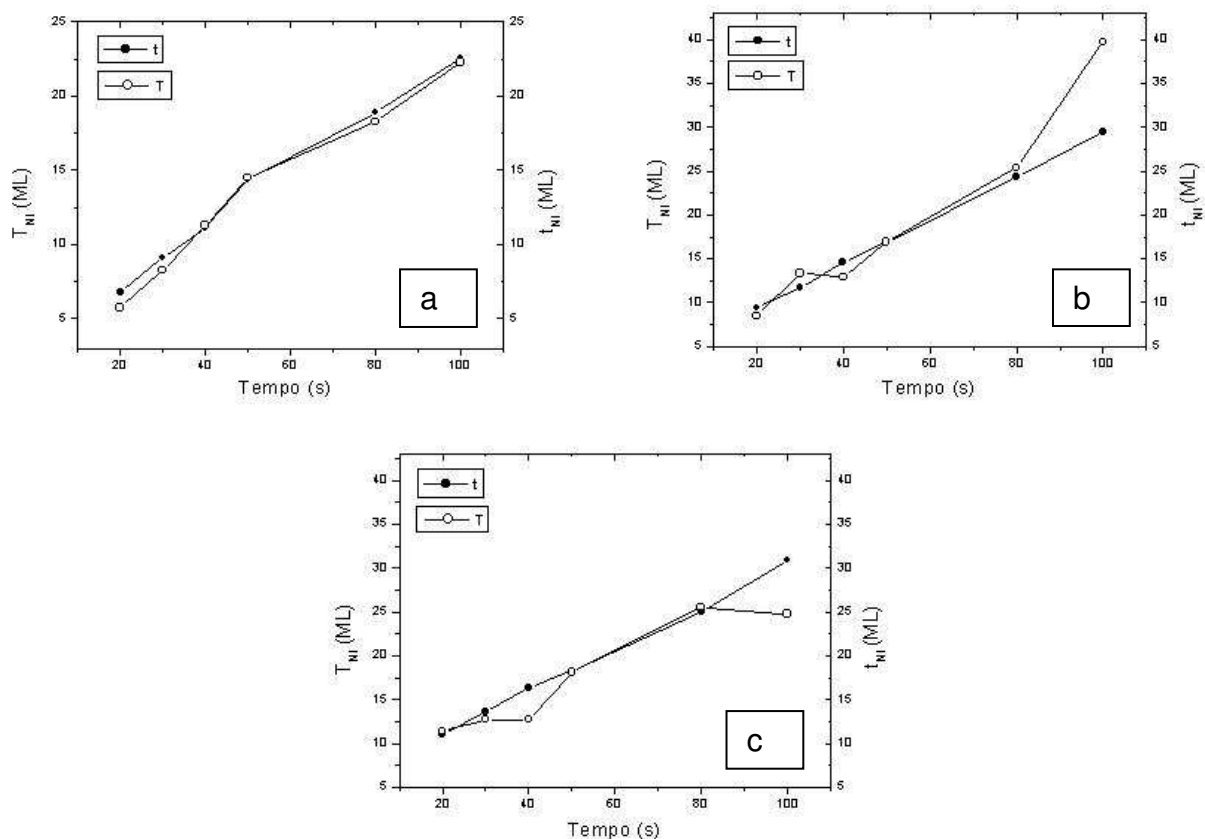


Figura 4.34 Gráfico comparativo entre T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de $NiSO_4$ 2mM. Configuração paralela. (a) $-1,15V_{MSE}$; (b) $-1,20V_{MSE}$; (c) $-1,30V_{MSE}$.

Os resultados mostram boa concordância entre a espessura equivalente, T_{Ni} e a espessura t_{Ni} obtida por “stripping”, para o potencial de $-1,15V_{MSE}$ para solução de níquel 2mM.

Entretanto, para esta solução mais concentrada em sulfato de níquel, para aplicação de potenciais mais negativos que $-1,15V_{MSE}$ seria aconselhável a monitoração da espessura pelo EC-AGFM somente para intervalo compreendido entre 50 e 80s.

Para espessuras T_{Ni} e t_{Ni} determinadas em solução de níquel contendo sacarina 0,1mM, o resultado é mostrado na figura 4.35. Observa-se maior concordância entre as curvas somente para espessuras maiores ou iguais a 8ML.

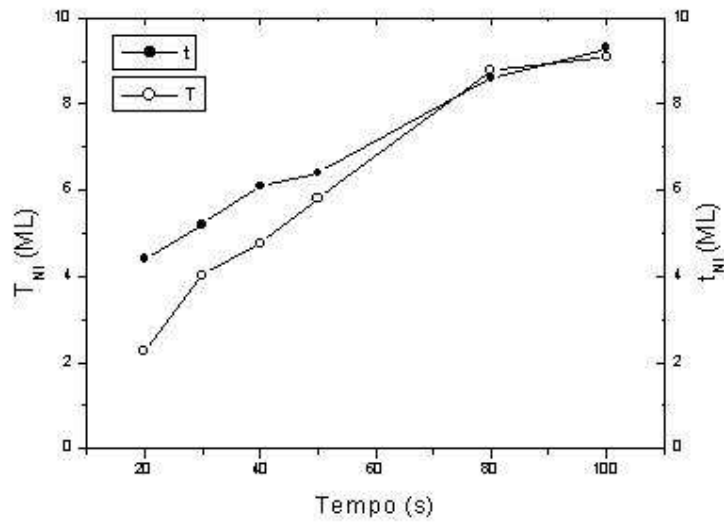


Figura 4.35 Gráfico comparativo entre T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de $NiSO_4$ 1mM + sacarina 0,1mM a $-1,3V_{MSE}$. Configuração paralela.

Para os experimentos com solução contendo tiouréia 0,1mM, houve perda do sinal de magnetização do filme de níquel para várias espessuras. Por isto, optou-se por reduzir a concentração de tiouréia para 0,05 mM. Entretanto, o sinal de magnetização ficou em zero até 80s de tempo de deposição (figura 4.36). A concentração do aditivo foi reduzida novamente e adotou-se utilizar a concentração de tiouréia em 0,01mM.

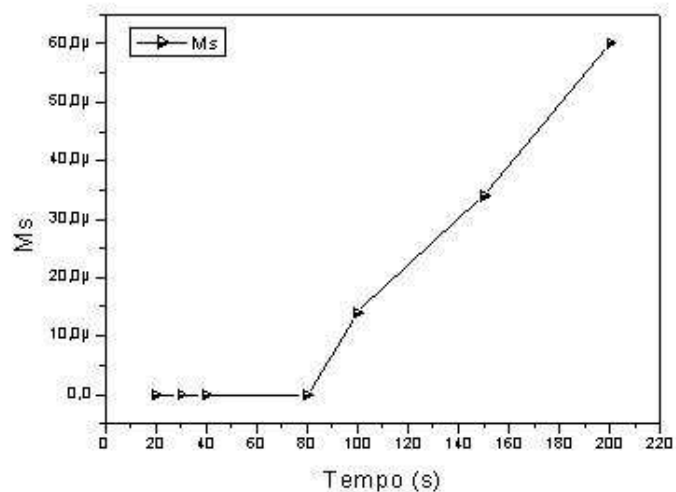


Figura 4.36 Gráfico M_s x tempo para depósitos de níquel obtidos em solução de $NiSO_4$ 1mM a + tiouréia 0,05 mM a $-1,1 V_{MSE}$. Configuração paralela.

O resultado para as espessuras T_{Ni} e t_{Ni} é mostrado na figura que segue, onde observa-se maior concordância entre os dados obtidos para espessuras maiores ou iguais a 9ML.

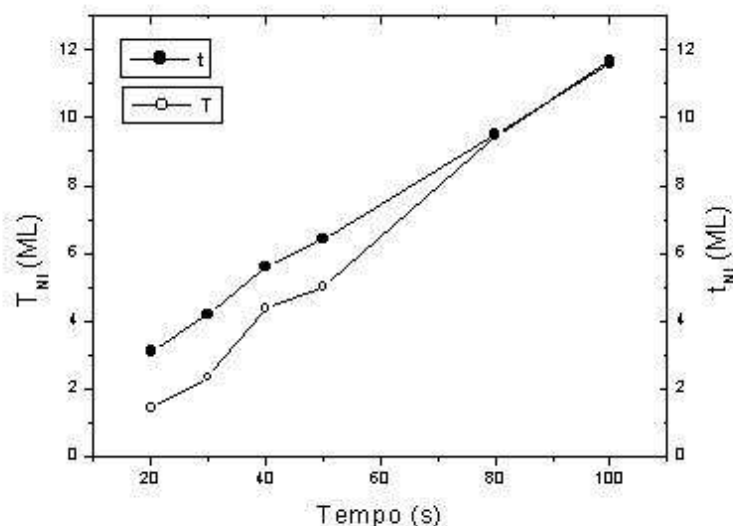


Figura 4.37 Gráfico comparativo entre T_{Ni} e t_{Ni} para depósitos de níquel obtidos em solução de $NiSO_4$ 1mM + tiouréia 0,01mM a $-1,1V_{MSE}$. Configuração paralela.

Observa-se que a partir do tempo de deposição de 80s há maior concordância entre T_{Ni} e t_{Ni} tanto para solução de sacarina como a de tiouréia. Além disto, para concentração de tiouréia mais elevada (0,05mM) somente após 80s há sinal de magnetização mensurável.

Considerando-se que $T = Ms/R$ supõe-se que, nos tempos iniciais de deposição, há algum fator que diminui a magnetização de saturação (incorporação de hidrogênio, substituição de sítios preferenciais de deposição na superfície de ouro, adsorção do aditivo), que resulta em um sinal de magnetização inferior ao esperado para aquela espessura, para os dois aditivos usados.

5 CONCLUSÃO

Cobalto

A eletrodeposição de filmes finos de cobalto sobre a superfície de Au(111)/mica, inicia com a formação de uma bicamada ($\sim 3,2 \text{ \AA}$). O crescimento continua quase camada por camada e a estrutura formada é consistente com hcp (0001) Co. A altura da bicamada de cobalto foi medida com uso do STM e é consistente com o resultado apresentado por Cagnon [90].

A dissolução do filme de cobalto sobre a superfície de ouro evidencia uma deposição preferencial nos sítios localizados nos vértices da reconstrução do ouro (111). Esta é uma das contribuições deste trabalho, pois devido à dificuldade na realização do experimento por EC-STM há carência de dados de literatura.

A deposição de cobalto não recobre toda a superfície de ouro até 20s de deposição. As ilhas da terceira camada iniciam o crescimento sobre a bicamada de cobalto em preferência ao substrato de ouro.

Foi determinada a altura da barreira de tunelamento para a bicamada de cobalto ($\phi_T \propto 2,03 \text{ eV}$) e para o ouro ($\phi_T \propto 1,66 \text{ eV}$) e foi encontrada uma contração da camada em torno de 14%. Esta determinação é inédita e vem acrescentar dados quantitativos à caracterização do filme fino de cobalto. Além disto a contração de 14% confirma, pela técnica de EC-STM, a contribuição do desacordo do parâmetro de rede entre cobalto e ouro para origem da anisotropia magnética no caso do cobalto.

Em relação às medidas magnéticas, foi encontrado que o cobalto apresenta anisotropia magnética perpendicular para espessura em torno de 1,3ML. Este dado está de acordo com o relatado por Gündel [113].

A determinação da espessura dos filmes finos de cobalto pode ser feita *in-situ* com emprego da técnica de “stripping”, porém com erro esperado se

comparado à avaliação por RBS. O EC-AGFM também se mostrou ferramenta útil para o acompanhamento da espessura dos filmes de cobalto, enquanto for mantida a condição de saturação. Este resultado confirma dados de literatura para o filme de cobalto, conforme observado por Gündel [113].

O uso de aditivos na formação de filmes ultrafinos de cobalto por EC-STM e EC-AGFM foi avaliado pela primeira vez, a partir dos experimentos realizados neste trabalho. A adição de sacarina à solução de cobalto não apresentou efeito significativo no comportamento eletroquímico e nem nas propriedades magnéticas do substrato de Au/mica na referida solução. Entretanto, o uso de tiouréia mostrou que este aditivo é um agente que interfere na dinâmica das interfaces envolvidas: cobalto/ouro e cobalto/solução, o que ficou refletido tanto nas curvas $i \times V$ quanto na determinação da espessura equivalente "T". A adição de tiouréia apresenta a vantagem de estender o valor de t^* para 2,5 ML.

Níquel

Filmes finos de níquel recobrem a superfície de Au(111)/mica, apresentando nucleação instantânea para potencial de $-1,1 V_{MSE}$ e nucleação progressiva para potencial de $-1,2V_{MSE}$. Esta observação pode ser relacionada aos resultados obtidos por estudos de eletrodeposição de Ni sobre substrato de ouro [85], que revelam o efeito do sobrepotencial aplicado sobre o modo de crescimento.

A deposição de níquel recobre toda a superfície de ouro, desde os estágios iniciais da deposição.

Em relação às medidas magnéticas, para o níquel não foi encontrada anisotropia magnética perpendicular. O ferromagnetismo também está ausente para camadas de níquel, até mesmo para 2-3 ML, pois a magnetização paralela permanece em zero até mesmo após 20s de deposição. Estas degradações das propriedades magnéticas dos filmes de níquel são atribuídas à co-deposição de hidrogênio aos filmes, visto que há evidências da

incorporação de hidrogênio durante a deposição e/ou existência de camada “magneticamente morta” originada na interface Ni/Au.

A determinação da espessura dos filmes finos de níquel pode ser feita *in-situ* com emprego da técnica de “stripping”, com erro esperado se comparado à avaliação por RBS. Foi evidenciada a co-deposição de 1ML de hidrogênio ao filme de níquel a partir de 20s de deposição. O EC-AGFM também mostrou-se ferramenta útil para o acompanhamento da espessura dos filmes de níquel para concentração da solução em 1mM, na configuração paralela.

O efeito da adição de sacarina à solução de níquel não apresentou efeito significativo na resposta eletroquímica do sistema, enquanto que a presença de tiouréia alterou os potenciais de redução.

A contribuição com resultados do uso de aditivos na formação de filmes ultrafinos por EC-STM e EC-AGFM foi avaliado pela primeira vez também para o níquel, a partir dos experimentos realizados neste trabalho. Na determinação da espessura equivalente (T), ambos aditivos: sacarina e tiouréia apresentaram efeito significativo reduzindo a concordância dos valores de espessura T_{Ni} e t_{Ni} o que restringe, para este caso, o uso do EC-AGFM como ferramenta para determinação de espessura *in-situ*.

A partir dos resultados obtidos é possível sugerir outros parâmetros a serem avaliados em estudos posteriores como: o efeito do pH na solução de cobalto e na solução de níquel para o crescimento dos filmes e avaliação da resposta magnética; a determinação da espessura equivalente para solução de cobalto com tiocianato; a eletrodeposição de ligas com metais do grupo do ferro (Co, Ni, Fe) em escala nanométrica para avaliação das propriedades magnéticas por EC-AGFM; o uso de aditivos na formação das referidas ligas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

- [1] NÉEL, L. J. de Phys. et le Rad. **15**, 225, 1954.
- [2] CHAPPERT, C. ; BRUNO, P. J. Appl. Phys. **64**, 5736, 1988.
- [3] OULD-MAHFOUD S., MEGY R., BARDOU N., BARTENLIAN B., BEAUVILLIAN P., CHAPPERT C., CORNO J., LECUYER B., SCZIGEL G., VEILLET P., WELLER D., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol **313**, 251-256, 1993.
- [4] Ultrathin Magnetic Structures I and II, edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [5] GRADMANN, U. Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow, Elsevier, New York, vol **7**, p. 1, 1993.
- [6] BAIBICH, M. N., BROTO, J. M FERT, A. NGYEN VAN DAU, F. PETROFF, F. ETIENNE, P. GREUZET, G. CREUZET, A FRIEDRICH A and CHAZELAS, J.Phys. Rev Lett **61**, 2472, 1998.
- [7] BINASCH, G. GRÜNBERG, P. SAURENBACH F. and ZINN, W. Phys Rev B **39**, 4828, 1989.
- [8] PARKIN, S. S. P. MORE, N. and ROCHE, K. P. Phys. Rev Lett **64**, 2304, 1990.
- [9] GRÜNBERG, P. SCHREIBER, R. PANG, Y. BRODSKY M. B., SOWERS, H. Phys. Rev Lett **57**, 2442, 1986.
- [10] JOHNSON, M. T. PURCELL, S. T. MC GEE, N. W. E. COEHOORN, R. STEGGE J. aan de and HOVING, W. Phys. Rev Lett. **68**, 2688, 1992.
- [11] BRUNO, P. Phys Rev B **52**, 411, 1995.
- [12] HOFMANN, D. SCHINDLER, W. and KIRSCHNER, J. Appl. Phys. Lett. Vol. **73**, n° 22, pp 3279-3281, 1998.
- [13] CHAPPERT, C. RENARD, D. BEAUVILLAIN, P. RENARD J. P., SEIDEN, J. J. Magn. Magn. Mater. **795**, 54-57, 1986.
- [14] CHAPPERT, C. LE DANG, K. BEAUVILLAIN, P. HURDEQUINT H., RENARD, D. Phys. Rev. B, **34**, 3192, 1986.
- [15] ALLENSPACH, R. STAMPANONI M. and BISCHOF, A. Phys. Rev. Lett., **65**, 3344, 1990.

- [16] VISNOVSKY, S. NYVLT, M. PROSSER, V. FERRÉ, J. PÉNISSARD, G. RENARD D., SCZIGEL, S. J. Magn. Magn. Mater., **128**, 179, 1993.
- [17] BEAUVILLAIN, P. BOUNOUH, A. CHAPPERT, C. MÉGY, R. OULDMAHFOUD, S. RENARD, J. P. VEILLET, P. WELLER D., CORNO, J. J. Appl. Phys. **76**, 6078, 1994.
- [18] HEINRICH, J., COCHRAN, J. F. Adv. Phys. **42**, 523, 1993; FRITZSCHE, H. KOHLEPP, J. ELMERS H. J., GRADMANN, U. Phys. Rev B, **49**, 15665, 1994.
- [19] BOZORTH, R. Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, New York, 1951.
- [20] BOZORTH, R. Ferromagnetism, Reissue edition, IEEE, 1993.
- [21] VONSOVSKI, S. V. Magnetism, Nauka, Moscow, 1971.
- [22] POLUKAROV, Yu. M. Zhurnal Fizicheskoy Khimii **34**, 150, 1960.
- [23] ALPER M. et al, J. Appl. Phys. **75**, 6543, 1994.
- [24] LENCZOWSKI, S. K. J. SCHOENENBERGER, C. GIJS M. A M., JONGE, W. J. M. de J. Magn. Magn. Mater., **148**, 455, 1995.
- [25] BLONDEL, A. et al, Appl. Phys. Lett. **65**, 3019, 1994.
- [26] PIRAUX L. et al, Appl. Phys. Lett. **65**, 2484, 1994.
- [27] LO, C. K. LIOU, Y. CHANG, C. P. KLIK I., YAO, Y. D. HUANG, J. C. A Appl. Phys. Lett., 68 (15), 2155-2157, 1996.
- [28] CAGNON L. GUNDEL, A DEVOLDER, T. MORRONE, A CHAPPERT, C. SCHMIDT, J. E. Appl. Surf. Sci. **164**, 22-28, 2000.
- [29] LOWENHEIM F. (Ed.), Modern Electroplating, Wiley, New York, 1974.
- [30] BUDEVSKI E., STAIKOV, G. LORENZ, W. J. Electrochemical Phase Formation and Growth, VCH, Weinheim, 1996.
- [31] CAGNON, L. GÜNDEL, A DEVOLDER, T. MORRONE, A SCHMIDT J., ALLONGUE P. Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 3330-3335, 2001.
- [32] SCHWARZACHER, W. LASHMORE, D. S. IEEE Transactions on Magnetics **32** (4), 1996.
- [33] PARKIN, S. S. P. MORE, N. ROCHE, K. P. Phys. Rev. Lett. **64**, 2304, 1990.
- [34] TREVES, D. JACOBS, J. T. SAWATZKY, E. J. Appl. Phys. **46**, 2760, 1975.
- [35] LIN, C.-J. GORMAN, G. Appl. Phys. Lett. **61**, 1600, 1992.
- [36] WELLER, D. BRANDLE, H. GORMAN, G. LIN, C.-J. NOTARYS, H. Appl. Phys. Lett. **61** (22), 2726-2728, 1992.

- [37] GÜNTHER C., GÜNTHER, S. KOPATZKI, HWANG, E. SCHRÖNDER, R. Q. VRIJMOETH J., BEHM, R. J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **97**, 522, 1993.
- [38] RÖDER, H. HAHN, E. BRUNE, H. BUCHER, J. P., KERN, K. Nature (London) **366**, 141 1993.
- [39] BROMANN, K. BRUNE, H. RÖDER, H., KERN, K. Phys. Rev Lett **75**, 677, 1995.
- [40] CHAMBLISS, D. D. WILSON R. J., CHIANG S., Phys. Rev Lett **66**, 1721, 1991.
- [41] CHAMBLISS, D. D. CHIANG, S., WILSON, R. J., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **229**, 15 1991.
- [42] CHAMBLISS, D. D. WILSON, R. J., CHIANG, S. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 993, 1991.
- [43] VOIGTLÄNDER, B. MEYER G., AMER, N. M. Phys. Rev B **44**, 10354, 1991.
- [44] WOLLSCHLÄGER J., AMER, N. M. Surf. Sci. **277**, 1, 1992
- [45] STRONCIO, J. A PIERCE, D. T. DRAGOSET R. A, FIRST, P. N. J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1981, 1992.
- [46] Ultrathin Magnetic Structure II, edited by B. Heinrich and J. A C. Bland (Springer, Berlin,), Chap. 1,1994.
- [47] MIGUEL, J. de CEBOLLADA, A GALLEGO, J. M. FERRER, S. MIRANDA, R. SCHNEIDER, C. M. BRESSLER, P. GARBE, J. BETHKE, K., KIRSCHNER, J. Surf. Sci. **211/212**, 732, 1989.
- [48] GENTNER, T. H. SCHEURER, F. DETZEL, T. BUCHER, J. P. Thin Solid Films **275**, 58-60 1996.
- [49] TAKESHITA, H. SUZUKI, Y. AKINAGA, H. MIZUTANI W. and TANAKA, K. KATAYAMA, T. ITOH, A Appl. Phys. Lett. **68** (21), 3040-3042, 1996.
- [50] BUBERDORFF, J. L. BEAUREPAIRE, E. MÉNY, C. PANISSOD P., BUCHER J. P., Phys. Rev B, vol. **56**, n° 12, R7120-7123, 1997.
- [51] BUBERDORFF, J. L. BEAUREPAIRE, E. MÉNY, C. PANISSOD P., BUCHER J. P., Journal of Applied Physics, vol. **83**, n° 11, 7043-7045, 1998.
- [52] ARMYANOV, S. Electrochimica Acta **45**, 3323-3335, 2000.
- [53] SCHINDLER, W. KIRSCHNER, J. Phys. Rev B vol. **55**, n° 4, R1989-R1992, 1997.

- [54] KRAMS, P. LAUKS, F. STAMPS R. L., HILLEBRANDS B., GÜNTHERODT, G. Phys. Rev Lett. **69**, 3674, 1992.
- [55] WIERENGA, H. A JONG, W. de PRINS, M. W. J. RASING, Th. VOLLMER, R. KIRILYUK, A SCHWABE, H., KIRSCHNER, J. Phys. Rev Lett. **74**, 1462, 1995.
- [56] SUZUKI, T. WELLER, D. CHANG, C. A SAVOY, R. HUANG, T. GURNEY B. A, SPERIOSU V., Appl. Phys. Lett. **64**, 2736, 1994.
- [57] HÖLZLE, M. H. ZWING, V. KOLB, D. M. Electrochim. Acta **40**, 1237, 1995.
- [58] MÖLLER, F. A. MAGNUSSEN, O. M. BEHM, R. J. Phys. Rev. Lett. **77**, 5249, 1996.
- [59] GÓMEZ, E. MARIN, M. SANZ F., VALLÉS, E. Journal of electroanalytical chemistry vol **422**, Issues 1-2, 139-147, 1997.
- [60] MEYER, J. A BAIKIE, I. D. KOPATZKI, E. BEHM, R. J. Surf. Sci. **365**, L647-L651, 1996.
- [61] CULLITY, R. D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 1967.
- [62] HIMPSEL F. J. , ORTEGA, J. E. MANKEY, G. J. WILLIA, Surf. Sci. Rep. **47**, 511, 1998.
- [63] PADOVANI, S. MOLINAS-MATA, P. SCHEURER, F. BUCHER, J. P. Appl. Phys. A **66**, S1199, 1998
- [64] CAGNON, L. DEVOLDER, T. CORTES, R. MORRONE, A. SCHMIDT, J. E. CHAPPERT, C ALLONGUE, P. Phys. Rev B **63**, 104419, 2001.
- [65] BUBENDORFF, J. L. CAGNON, L. COSTA-KIELING, V. BUCHER, J. P. ALLONGUE, P. Surf. Sci. **384** L836-L843 (1997);
- [66] ALLONGUE, P. BRUNE, H. GERISCHER, H. Surf. Sci. **275**, 414, 1992.
- [67] CHADO, I. PODAVANI, S. SCHEURER F. BUCHER J. P., Appl. Surf. Sci. **164**, p 42 2000.
- [68] TAKESHITA, H. SUZUKI, Y. AKINAGA, H. MIZUTANI, W. ANDO, K. TAKAYAMA, T. ITOH A, TANAKA, K. J. Magn. Mater. **165**, p 38, 1997.
- [69] TÖLKES, C. ZEPPEFELD, P. KRZYZOWSKI, M. A DAVID R., GOMSA G. Phys. Rev B **55** p 13932, 1997.
- [70] ZEPPEFELD, P. DIERCKS, V. TÖLKES, C. DAVID R., KRZYZOWSKI M. A Appl. Surf. Sci. **130-132**, p 484, 1998.
- [71] WRIGHT J. G., Thin Solid Films, vol **22**, p 197, 1974.

- [72] NAKAHARA, S. and MAHAJAN, S., J. Electrochem. Soc., vol. **127**, p. 283, 1980.
- [73] CHAMBLISS, D. D. WILSON R. J., CHIANG S.. Phys. Rev. Lett. Vol. **56**, no 13, 1721-1724, 1991.
- [74] CHAMBLISS D. D., WILSON R. J. J. Vac. Sci. Technol B
- [75] CHIANG S., WILSON R. J., GERBER Ch, HALLMARK V. M., J. Vac Sci Technol A. **6**, 386, 1998.
- [76] MEYER J. A., BEHM, R. J Surf. Sci **322**, L275, 1995.
- [77] CHAMBLISS, D. D. JOHNSON, K. E. Phys. Rev. B **50** 5012, 1994.
- [78] BARTH, J. V. BRUNE, H. ERTL, G. BEHM, R. J. Phys. Rev B **42** 9307, 1990.
- [79] WÖLL, Ch. CHIANG, S. WILSON, R. J. LIPPEL, P. H Phys. Rev. B **39** 7988, 1989.
- [80] SKRIVER, H. L. ROSENGAARD, N. M. Phys. Rev. B **46** 7157, 1992.
- [81] OPPO, S. FIORENTINI, V. SCHEFFLEr, M. Phys. Rev. Lett. **71** 2437, 1993.
- [82] MÖLLER, F. A. MAGNUSSEN, O. M. BEHM, R. J. Phys .Rev. Lett. Vol **77**, no 15, 3165-3168,1996.
- [83] MÖLLER, F. KINTRUP, J. LACHENWITZWE, A. MAGNUSSEN, O. M. BEHM R J. Phys. Rev B **56** 12506-12518, 1997.
- [84] CHRISTMANN, K. Surf. Sci Rep. **9**, 1, 1998.
- [85] MÖLLER, F. A. MAGNUSSEN, O. M. BEHM. R. J. Phys. Rev. Lett. Vol **77**, no 26, 5249-5252, 1996.
- [86] GAO, X. HAMELIN, A. WEAVER M. J.J. Chem. Phys. **95**, 6993, 1991.
- [87] TAO, N. J. LINDSAY, S. M. Surf. Sci **274**, L546, 1992.
- [88] ARKAM, C. , BOUET, V. , GABRIELLI, C. , MAURIN, G. , PERROT, H. J Electrochem. Soc. **141**, L103-L105, 1994.
- [89] ZHOU, M. , MYUNG, N. , CHEN, X., RAJESHWAR, K. J. Electroanal. Chem. **398** 5-12, 1995.
- [90] CAGNON, L. Réalisation de nanostructures magnétiques par voie électrochimique. Étude par STM in-situ de la croissance de films ultraminces de Ni, Co et Fe sur Au(111). Magnétisme des films de cobalt ultraminces électrodéposés. Tese de doutorado. Université de Paris-Sud UFR Scientifique d'Orsay. 2000.

- [91] ATKINS, P. W. Físico-Química, vol.3, 6^a edição, Livros técnicos e científicos S. A. 1999.
- [92] CHU, W.-K., MAYER, J. W., NICOLET, M. A. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978.
- [93] GRANT, W. A Surface Analysis, cap. 9 "*Rutherford back-scattering spectrometry*"; Cambridge University Press, 1984.
- [94] KLEIN, J. "*Les microscopies en champ proche*". École de Physique et Chimie des Surfaces de Porquerolles, França, 1998.
- [95] GEWIRTH, A SIEGENTHALER, H. (eds) Nanoscale probes of the solid/liquid interface, Kluwer Academic Publishers, vol. **288**, Netherlands, 1995.
- [96] ESAKI, L. Phys. Rev **109**, 603, 1958; ESAKI, L. Rev. Mod. Phys., **46**, 237, 1974.
- [97] GIAEVER, I. Phys. Rev Lett. **5**, 147, 1960; GIAEVER, I. Rev Mod. Phys. **46**, 245, 1974.
- [98] YOUNG, R., WARD, J., SCIRE, F. Phys. Rev Lett. **27**, 922, 1971.
- [99] BINNIG, G. ROHRER, H. GERBER, Ch. WEIBEL, E. Appl. Phys. Lett. **40**, 178, 1982.
- [100] FOWLER, R. H. NORDHEIM, L. : Proc. Roy. Soc. (London) A **119**, 173, 1928.
- [101] GÜNTHERODT, H.-J. WIESENDANGER, R. (eds) Scanning Tunneling Microscopy I Springer-Verlag, vol. **20**, 1992; Scanning Tunneling Microscopy II, vol. **28**, 1992.
- [102] PHANER, M. Realisation d'un microscope a effet tunnel en milieu liquide. Étude de la fonctionalisation de la surface graphitique et du decapage chimique du phosphore d'indium. Tese de doutorado. L'École Centrale de Lyon. 1992.
- [103] GOLOVCHENKO, J. A , Science **232**, 48, 1986.
- [104] BRYANT, A SMITH, D. P. E. QUATE, C. F. Appl. Phys. Lett. **48**, 832, 1986.
- [105] SONNENFELD, R. HANSMA, P. K. Science, **232**, 211, 1986.
- [106] FLANDERS, P. J. J. App. Phys. **63** (8), 3940-3945, 1988.
- [107] BROWN, H., Plating **55** (10), 1047, 1968.
- [108] BROWN, H., Trans. Inst. Met. Finish **47** (2), 69, 1969.
- [109] MIMANI, T., MAYANNA, S. M., J. Electrochem. Soc. **140** (4), 984, 1993.
- [110] SIMMONS, J. J. Appl. Phys., **34**, 1793, 1963.

- [111] GÜNDEL, A.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CAGNON, L.; ALLONGUE, P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 226/230, p. 1616-1617, 2001.
- [112] GÜNDEL, A.; CAGNON, L.; GOMES, C.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J.; ALLONGUE, P. *Physical Chemistry Chemical Physics*, London, v. 3, n. 16, p. 3330-3335, 2001.
- [113] GÜNDEL, A. Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co, Ni/Au(11) produzidos por eletrodeposição. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2002.
- [114] DAHMS, W., SCHUMACHER, R., McCASKIE, J. M., *Plating Surf. Finish.* **84** (5), 120, 1997.
- [115] GAO, C., Lu, Y., LIU, R., *Plating Surf. Finish.* **84** (9), 83, 1997.
- [116] SZCYGIEL, B., *Trans. Inst. Met. Finish.* **75** (2), 59, 1997.
- [117] DEVOS, O., AABADI, O., CHOPART, J. P., MERIENNE, E., OLIVIER, A., AMBLARD, J., *J. Electrochem. Soc.* **145**, 4135, 1998.
- [118] GOMES, C. R., KIELING, V. C., *Met. Finish.* 96 (1A), 49, 1998.
- [119] MATULIS, J., REKLYTE, V., *Lituvos. Mokslu Akad. Darbai Ser. B2* (53), 11, 1968.
- [120] ZHOU, Y., ICHINO, R., OKIOLO, M., OKI, T., *J. Surf. Finish. Soc. Jpn* **43** (6), 601, 1992.
- [121] MOCKUTE, D., BERNOTIENE, G., *Surface and coating technology* **135**, 42-47, 2000.
- [122] OSAKA, T., SAWAGUCHI, T., MIZUTANI, F., YOKOSHIMA, T., TAKAI, M. and OKINAKA, Y., *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3295, 1999.
- [123] CAGNON, L. GOMES, C. COSTA-KIELING, V. ALLONGUE, P. em preparação.
- [124] LIEBERMANN, L. N., CLINTON, J., EDWARDS, D. M., MATHON, M., *Phys. Rev. Lett.* **25**, 232, 1970.
- [125] BERGMANN, G., *Phys. Phys. Rev. Lett.* **41**, 264, 1978.
- [126] GRADMANN, U., BERGHOLZ, R., BERGTER, E., *Thin solid films*, **126**, 107-116, 1985.
- [127] SATO, N, *J. Appl. Phys.* **63**, 3476, 1988.
- [128] RODMACQ, B., SANTOS, C. A, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **109**, 298-300, 1992.

[129] NAGAMINE, L. C. C. M., MEVEL, B., DIENY, B., RODMACQ, B., REGNARD, J.R., REVENANT-BIZARD, C., MANZINI, I., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **195**, 473-451, 1999.