

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DE
FILMES ULTRAFINOS DE FE, CO E NI/AU(111) PRODUZIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO[☆]**

André Gündel

Tese realizada sob orientação do
prof. Dr. João Edgar Schmidt,
apresentada ao Instituto de Física
da UFRGS em preenchimento
parcial dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em
Física

Porto Alegre

07 de Agosto de 2002

[☆] Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa (CNPq), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior / CAPES) - Projeto CAPES/COFECUB 186/96, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS)

Agradecimentos

Aos Drs. João E. Schmidt e Philippe Allongue pela orientação neste trabalho.

Ao João E. Schmidt, além da orientação, pela amizade e a oportunidade de realizar este trabalho no Laboratório de Magnetismo.

Ao Philippe Allongue, pela amizade, orientação e proveitosas discussões durante os últimos quatro anos. Agradeço pela oportunidade de ter realizado o doutorado-sanduíche no Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (Université Pierre et Marie Curie, Paris).

À Carmem R. I. Gomes pela amizade e pelas aulas de microscopia de tunelamento e eletroquímica;

Ao Laurent Cagnon, pelos ensinamentos de eletroquímica;

Ao Angelo R. Morrone, pelo seu empenho na montagem do AGFM e demais equipamentos do laboratório;

Ao Dr. Robert Cortes (LPLE/Université Pierre et Marie Curie/Paris), pelas medidas EXAFS e auxílio nas simulações;

Aos Drs. Claude Chappert e Thibaut Devolder (Institut d'Électronique Fondamentale/Université de Paris-Sud/Orsay), pela oportunidade de usar o sistema PMOKE;

Aos Drs. François Ozanam e Jean-Noël Chazalviel (École Polytechnique/Palaiseau), pela utilização da evaporadora do Laboratoire de Physique de la Matière Condensée;

Ao Paulinho, pela montagem do sistema de evaporação resistiva;

Aos colegas de laboratório e amigos, pela convivência durante estes anos;

Aos funcionários do Instituto de Física;

Ao CNPq e à CAPES,

E a minha família e à Karen, pelo apoio que sempre me deram.

À Karen, com amor.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AGFM: Alternating Gradient Field Magnetometer (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado)

EC-AGFM: Electrochemical Alternating Gradient Field Magnetometer (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado Eletroquímico)

PMOKE: Polar Magnetic Optical Kerr Effect (Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr Polar)

STM: Scanning Tunneling Microscopy (Microscópio de Tunelamento)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscópio de Força Atômica)

RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford)

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure (Espectroscopia de Absorção de Raios-x)

MBE: Molecular Beam Epitaxy (Epitaxia por Feixe Molecular)

XRD: X-ray Diffraction (Difração de Raios-x)

CVD: Chemical Vapor Deposition (Deposição por Reação Química a partir de Vapor)

PLD: Pulsed Laser Deposition (Deposição por Laser Pulsado)

UHV: Ultra High Vacuum (Ultra-Alto-Vácuo)

ML: Monolayer (Monocamada)

PMA: Perpendicular Magnetic Anisotropy (Anisotropia Magnética Perpendicular)

ED: Electrodeposition (Eletrodeposição)

EQCM: Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica)

RT: Room Temperature (Temperatura Ambiente)

GMR: Giant Magneto Resistance (Magnetoresistência Gigante)

UPD: Under Potential Deposition (Deposição em Sub-Potencial)

OPD: Over Potential Deposition (Deposição em Sobre-Potencial)

MSE: Mercury Sulfate Electrode (Eletrodo de Sulfato de Mercúrio)

NHE: Normal Hydrogen Electrode (Eletrodo Normal de Hidrogênio)

WE: Working Electrode (Eletrodo de Trabalho)

RE: Reference Electrode (Eletrodo de Referência)

CE: Counter Electrode (Contra Eletrodo)

OCP: Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto)

DC: Direct Current (Corrente Contínua)

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni produzidos por eletrodeposição sobre substratos de Au(111). Os estágios iniciais de crescimento dos filmes foram estudados por técnicas de caracterização “in-situ”. Uma nova técnica de caracterização do estado magnético de filmes ultrafinos eletrodepositados (EC-AGFM) foi utilizada, mostrando-se uma poderosa ferramenta para o estudo das propriedades magnéticas dos filmes. Outras técnicas, como STM “in-situ”, PMOKE “in-situ”, EXAFS, XRD, RBS foram utilizadas.

A análise dos dados revelaram resultados diferentes para os filmes de Fe e Co/Au(111), em comparação aos filmes de Ni/Au(111). Enquanto a anisotropia magnética perpendicular (PMA) foi observada para os filmes de Fe e Co/Au(111), não foi observada para os filmes de Ni/Au(111). Os resultados são interpretados em termos das contribuições para a anisotropia magnética dos filmes. No caso do níquel, a degradação de suas propriedades magnéticas são atribuídas à incorporação de hidrogênio durante a deposição. Os resultados das análises magnética e estrutural são correlacionados a fim de compreender o comportamento das propriedades observadas. Os resultados são comparados aos obtidos por técnicas em vácuo.

Abstract

In this work were studied the magnetic and structural properties of Fe, Co and Ni ultrathin films produced by electrodeposition onto Au(111) substrates. The initial stages of growth of the films were studied by “in-situ” characterization techniques. A new technique to characterization the magnetic state of electrodeposited ultrathin layers (EC-AGFM) was used, proving to be a powerful tool for the study of the magnetic properties of the films. Other techniques, such as the STM “in-situ”, PMOKE “in-situ”, EXAFS, XRD, RBS were used.

The analysis of the data showed different results for the Fe and Co/Au(111) films, in comparison to the films of Ni/Au(111). While the perpendicular magnetic anisotropy (PMA) was observed for the films of Fe and Co/Au(111), it was not observed for the films of Ni/Au(111). The results are interpreted in terms of the contributions for the magnetic anisotropy of the films. In the case of the nickel, the degradation of their magnetic properties is attributed to the incorporation of hydrogen during the deposition. The magnetic and structural data are correlated in order to understand the behavior of the observed properties. The results are compared to the obtained by techniques in vacuum.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | OBJETIVOS E METODOLOGIA DO TRABALHO | 2 |
| 2 | MAGNETISMO DE FILMES FINOS..... | 5 |
| 2.1 | FERROMAGNETISMO E TEMPERATURA DE CURIE | 5 |
| 2.2 | ANISOTROPIA MAGNÉTICA | 7 |
| 2.2.1 | Anisotropia magnética em filmes finos | 7 |
| 2.2.2 | Anisotropia efetiva: superfície e volume..... | 7 |
| 2.2.3 | Origem da anisotropia magnética em filmes finos | 9 |
| 2.2.4 | Anisotropia de forma ou anisotropia dipolar magnética | 10 |
| 2.2.5 | Anisotropia magnetocristalina..... | 11 |
| 2.2.6 | Anisotropia magnetoelástica..... | 12 |
| 2.2.7 | Influência da rugosidade sobre a anisotropia | 14 |
| 2.3 | ANISOTROPIA MAGNÉTICA EM FILMES FINOS DE FE, CO E NI..... | 15 |
| 2.4 | MODOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS..... | 16 |
| 3 | ELETRODEPOSIÇÃO | 18 |
| 3.1 | REAÇÃO DE ÓXIDO-REDUÇÃO..... | 18 |
| 3.1.1 | Regimes de deposição | 20 |
| 3.2 | MOVIMENTO DOS ÍONS EM SOLUÇÃO..... | 20 |
| 3.2.1 | Difusão e migração | 20 |
| 3.2.2 | Condutividade e mobilidade..... | 22 |
| 3.3 | REGIÃO INTERFACIAL..... | 22 |
| 3.4 | MECANISMOS DE ELETRODEPOSIÇÃO | 24 |
| 3.4.1 | Nucleação | 26 |
| 3.5 | ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA ELETRODEPOSIÇÃO | 27 |
| 3.5.1 | Voltametria cíclica..... | 27 |
| 3.5.2 | Determinação de espessura por "stripping" | 28 |
| 3.5.3 | Técnica potenciostática..... | 29 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.4 | Soluções eletrolíticas | 31 |
| 4 | TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 33 |
| 4.1 | EVAPORAÇÃO TÉRMICA..... | 33 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 34 |
| 4.2.1 | Microscopia de tunelamento “in-situ” (STM “in-situ”)..... | 34 |
| 4.2.1.1 | Preparação das pontas STM..... | 37 |
| 4.2.2 | Espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS)..... | 39 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA..... | 40 |
| 4.3.1 | Magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM) | 40 |
| 4.3.1.1 | AGFM "in-situ" ou AGFM eletroquímico (EC-AGFM) | 42 |
| 4.3.2 | Magnetômetro ótico a efeito Kerr polar (PMOKE) "in-situ" | 46 |
| 4.4 | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE Au(111) | 48 |
| 4.4.1 | Preparação dos substratos..... | 48 |
| 4.4.2 | Caracterização estrutural dos substratos..... | 49 |
| 4.4.3 | Caracterização por microscopia de tunelamento e força atômica | 49 |
| 4.4.4 | Reconstrução $22 \times \sqrt{3}$ dos substratos de Au(111) | 49 |
| 4.4.5 | Caracterização eletroquímica | 51 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 53 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE FE, CO E Ni/AU(111) | 53 |
| 5.1.1 | Determinação da espessura e taxa de deposição | 56 |
| 5.2 | SISTEMA FE/AU(111) | 61 |
| 5.2.1 | Caracterização magnética "in-situ"..... | 61 |
| 5.2.1.1 | Efeito da camada protetora de Cu | 69 |
| 5.2.1.2 | Determinação das constantes de anisotropia..... | 71 |
| 5.2.2 | Origem da anisotropia perpendicular nos filmes de Fe/Au(111) | 74 |
| 5.2.3 | Um modelo para o comportamento da magnetização em função da espessura | 77 |
| 5.2.4 | Caracterização estrutural | 79 |
| 5.2.4.1 | Microscopia de tunelamento "in-situ"..... | 79 |
| 5.2.4.2 | Espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS) | 83 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.5 | Discussão dos resultados | 87 |
| 5.3 | SISTEMA Co/AU(111) | 89 |
| 5.3.1 | Caracterização magnética "in-situ" | 89 |
| 5.3.2 | Morfologia e estrutura dos filmes..... | 96 |
| 5.3.3 | Efeito da camada protetora de Cu..... | 98 |
| 5.3.4 | Efeitos dos ânions na solução | 99 |
| 5.3.4.1 | Caracterização eletroquímica | 99 |
| 5.3.4.2 | Caracterização magnética "in-situ" | 100 |
| 5.3.5 | Discussão dos resultados | 103 |
| 5.4 | SISTEMA Ni/AU(111) | 104 |
| 5.4.1 | Caracterização magnética "in-situ" | 104 |
| 5.4.2 | Morfologia dos filmes | 107 |
| 5.5 | RELAÇÃO ENTRE MAGNETIZAÇÃO E ESPESSURA: UMA FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA DINÂMICA DA ELETRODEPOSIÇÃO | 109 |
| 5.5.1 | Filmes de Co/Au(111) | 109 |
| 5.5.2 | Filmes de Fe/Au(111)..... | 111 |
| 5.5.3 | Filmes de Ni/Au(111)..... | 114 |
| 5.5.4 | Discussão dos resultados | 118 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 120 |
| 7 | REFERÊNCIAS..... | 123 |

1 Introdução

A eletrodeposição de filmes magnéticos ultrafinos, que correspondem a espessuras inferiores a 100 Å, e de multicamadas, é um tópico emergente atualmente. Resultados recentes mostram a importância desta técnica com a observação da magnetoresistência gigante (GMR) em filmes eletrodepositados de CoCu/Cu e Co-Ni-Cu/Cu [1], bem como a anisotropia magnética perpendicular (PMA) [2,3,61,4,5], onde tem-se a magnetização da amostra orientada perpendicularmente ao plano da mesma.

O crescimento pelo método eletroquímico de filmes magnéticos ultrafinos de alta qualidade, e com espessura de poucas camadas atômicas, é um desafio relevante no que diz respeito a próxima geração de discos de gravação e de outras aplicações. Camadas magnéticas ultrafinas com PMA são candidatos atrativos como materiais para armazenagem de informações de alta densidade. À medida que a gravação longitudinal convencional se aproxima de seu limite superparamagnético fundamental, as mídias com PMA estão recebendo grande atenção dos pesquisadores devido ao seu potencial em estender esse limite para ultra altas densidades. Além disso, a recuperação (leitura) dos dados, por meio da rotação Kerr polar, é fortemente favorecida por ser uma ordem de magnitude maior em sistema com PMA do que a geometria paralela [6]. Com esse aumento da razão sinal-ruído, o tamanho dos "bits" pode ser reduzido [7], possibilitando o aumento da densidade no armazenamento de dados. A possibilidade de usar filmes com PMA para gravação magnética de alta densidade foi pela primeira vez sugerido por Iwasaki [8,9], em 1975.

O estudo das propriedades magnéticas de filmes finos e ultrafinos está concentrado na sua maioria em materiais depositados por técnicas em vácuo. Uma destas técnicas, chamada de MBE ("Molecular Beam Epitaxy"), é uma técnica de deposição em ultra alto vácuo, sofisticada e com alto custo. Outras técnicas podem ser destacadas, como por exemplo, "sputtering", evaporação térmica, CVD ("Chemical Vapor Deposition"), PLD ("Pulsed Laser Deposition"). A técnica de eletrodeposição, por sua vez, tem se mostrado ser uma técnica alternativa diferenciada aos métodos físicos, pois permite que materiais sejam depositados inclusive em superfícies não planas e com custos muito reduzidos.

Cabeças de leitura magnéticas indutivas são produzidas por eletrodeposição devido ao baixo custo de fabricação (altas taxas de crescimento são possíveis) e a técnica permite monitorar a composição das ligas. Uma outra vantagem da eletrodeposição é o fácil controle dos modos de nucleação e crescimento pelo fino ajuste do potencial de deposição e da solução química.

O interesse em sistema do tipo FM/Au(111), se deve ao fato de ser uma combinação de um material ferromagnético (FM) com um substrato não corrosivo, que pode ter um papel muito importante na procura de novas mídias de armazenagem de dados. Como resultado, muitos estudos têm sido realizados neste sistema, usando uma variedade de técnicas experimentais. Foi mostrado que átomos de Fe [56], Co [38,39] e Ni [40,41] nucleiam preferencialmente nos "cotovelos" da reconstrução dos substratos de Au(111), ou seja, a superfície de Au atua como uma matriz para o crescimento de estruturas bem definidas.

Poucos resultados obtidos por técnicas de caracterização magnética "in-situ" foram publicados, já que poucos grupos no mundo dispõem de técnicas deste tipo [19]. Em 1997, utilizando um magnetômetro ótico a efeito Kerr acoplado a um STM, Schindler *et al.*[10] observaram a magnetização de filmes finos de Co depositados sobre substratos de Cu(001). No que se refere a filmes magnéticos eletrodepositados sobre superfícies de Au(111), alguns trabalhos importantes foram publicados nos últimos anos. Em 1997, Bubendorff *et al.* [2] observaram a PMA em filmes ultrafinos de Co/Au(111) produzidos por eletrodeposição. Recentemente, L. Cagnon *et al.*[3] reportaram a maior intensidade de PMA neste tipo de filmes em tricamadas de Cu/Co/Au(111). Em 2000, L. Cagnon *et al.* [61] publicaram o primeiro trabalho com os resultados obtidos com o AGFM "in-situ", em filmes de Co/Au(111). Com a potencialidade desta nova técnica, foram publicados novos resultados nos sistemas Fe/Au(111) e Ni/Au(111) [4,5].

1.1 Objetivos e metodologia do trabalho

Este trabalho teve seu início em 1998 no Laboratório de Magnetismo (LAM/IF/UFRGS). Durante o período 2000-2001, foi realizado doutorado-sanduíche

(CAPES), no Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie, da Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), em Paris (França), sob a orientação do Dr. Philippe Allongue (CNRS-França). Neste período, foi utilizada a técnica de microscopia de tunelamento “in-situ”. Além da obtenção em tempo real do crescimento de filmes ultrafinos, medidas magnéticas “in-situ” com PMOKE foram realizadas. Isso foi possível devido a colaboração com os Drs. Claude Chappert e Thibaut Devolder, do Institut d’Électronique Fondamentale (IEF), da Université de Paris-Sud (Paris XI), em Orsay.

Neste trabalho foi estudado o comportamento magnético de filmes de Fe, Co e Ni eletrodepositados sobre substratos de Au(111). Técnicas complementares como PMOKE “in-situ”, STM “in-situ”, EXAFS, entre outras foram utilizadas. Algumas etapas intermediárias, na qual se destaca a produção de substratos de Au(111) de alta qualidade, surgiram no decorrer do trabalho. A correlação entre as propriedades magnéticas e estruturais foi almejada. A anisotropia magnética perpendicular foi observada nos estágios iniciais de crescimento dos filmes de Fe/Au(111) e Co/Au(111). Os resultados foram interpretados em termos da anisotropia magnética dos filmes. Para os filmes de Ni/Au(111), a PMA não foi observada, tendo sido detectada a incorporação de hidrogênio durante a eletrodeposição do metal. Essa incorporação é a responsável pela degradação das propriedades magnéticas do níquel.

Foi explorada de forma mais abrangente a nova técnica de caracterização “in-situ” do estado magnético de filmes ultrafinos eletrodepositados. O magnetômetro de campo de gradiente alternado eletroquímico (EC-AGFM) foi totalmente desenvolvido no Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS. Esta técnica tem se mostrado como uma poderosa ferramenta na investigação do comportamento magnético durante o crescimento de filmes magnéticos, sobretudo nos estágios iniciais. Como comentado na seção precedente, poucos grupos no mundo dispõem de técnica de caracterização “in-situ” da anisotropia magnética.

No que diz respeito a organização deste trabalho, no capítulo 2 é feita uma revisão do magnetismo em filmes finos, sendo discutidos as principais manifestações da anisotropia magnética neste tipo de materiais. No capítulo seguinte, alguns princípios da eletroquímica são apresentados. O processo de eletrodeposição e seus aspectos experimentais também são abordados. As principais técnicas experimentais utilizadas

no decorrer deste trabalho são apresentadas no capítulo 4. Uma ênfase é dada para o AGFM “in-situ”. No capítulo 5, os resultados obtidos e as discussões são apresentados. As conclusões do trabalho estão no capítulo 6 e as referências podem ser encontradas no capítulo 7.

2 Magnetismo de filmes finos

2.1 Ferromagnetismo e temperatura de Curie

Um material ferromagnético se caracteriza por apresentar uma magnetização espontânea, mesmo na ausência de campo magnético aplicado sobre ele, abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie (T_c). A origem do ferromagnetismo se deve à uma interação de troca eletrônica J_{ex} positiva que favorece o alinhamento paralelo dos spins eletrônicos¹. Nos metais da primeira série de transição, o momento magnético é portado pelo elétrons 3d itinerantes que formam uma banda estreita e parcialmente preenchida, se recobrando com a banda mais larga 4sp. O surgimento de uma ordem ferromagnética neste caso traduz a polarização da banda 3d por um desacoplamento dessa banda em duas sub-bandas de spins opostos (“spin up” (\uparrow) e “spin down” (\downarrow)). O ferromagnetismo resulta da competição entre a perda de energia cinética devido a transferência de elétrons da banda de spins down em direção a banda up e o ganho da energia de troca. Isso conduz ao critério de Stoner que prevê o aparecimento de ferromagnetismo quando o produto $J_{ex} \cdot n(\epsilon_F)$ é superior a 1 ($n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados por spin no nível de Fermi). De uma maneira geral, o magnetismo é favorecido se: a) J_{ex} é grande ; isto quando as funções de onda são localizadas, ou seja, no fim da série dos metais de transição; b) $n(\epsilon_F)$ é grande, quando igualmente no fim da primeira série. Para a série 3d, distinguimos os ferromagnéticos fortes (Co e Ni), onde a banda $d\uparrow$ é completa e os ferromagnéticos fracos (Fe), onde o nível de Fermi intercepta os dois tipos de bandas. Diferentes técnicas de cálculos baseadas no formalismo da densidade local foram utilizadas para prever as propriedades essenciais do estado fundamental dos metais de transição, tais como fases cristalinas, natureza da ordem magnética e momento magnético [11].

Uma das relações fundamentais no magnetismo é a dependência da magnetização espontânea com a temperatura. Para materiais massivos ou filmes espessos, T_c é bem

¹ HEISENBERG, W. Theory of ferromagnetism. *Zeitschrift für Physik*, Berlin, v. 49, n. 9/10, p. 619-636, 1928.

definida e seu valor depende exclusivamente de sua composição [12]. Entretanto, quando a espessura se aproxima do limite ultrafino, T_c é reduzida, como foi observado pela primeira vez para filmes de Ni(111)/Re(0001). A temperatura de Curie de filmes finos depende de várias quantidades, tais como a anisotropia magnética, acoplamento de troca e estrutura das bandas eletrônicas [13]. Todas estas quantidades podem ser facilmente modificadas pela simetria da superfície e tensões causadas por desacordos entre parâmetros de redes ("lattice mismatch"). A Figura 1 mostra o comportamento da temperatura crítica com a espessura para filmes de Ni e Co depositados em vácuo sobre substratos de Cu(111) e (100).

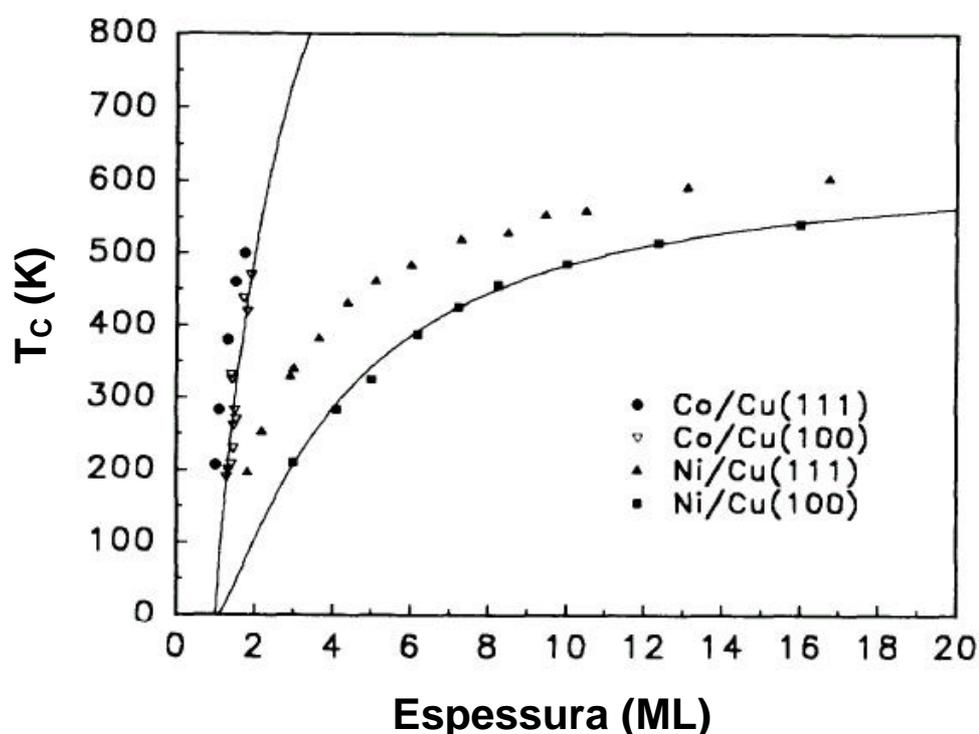


Figura 1: Dependência da temperatura de Curie com a espessura para filmes finos de Co/Cu(111), Co/Cu(100), Ni/Cu(111) e Ni/Cu(100). Extraído de F. Huang et al. [13]

Os autores obtiveram um valor mais alto de T_c em filmes depositados sobre superfícies (111) do que sobre (100), de acordo com cálculos teóricos.

2.2 Anisotropia magnética

Em materiais ferromagnéticos, a magnetização espontânea M possui direções preferenciais nas quais ela prefere ficar orientada, que podem estar relacionadas com os eixos do cristal, com a forma geométrica, com a superfície, com tensões mecânicas ou ainda com outros fatores. Isso é o que se chama de anisotropia magnética. A energia associada à orientação da magnetização ao longo de um certo eixo cristalográfico, o eixo fácil da magnetização, é tradicionalmente considerada a energia de anisotropia magnética.

2.2.1 Anisotropia magnética em filmes finos

A anisotropia magnética de filmes finos, em relação a dos materiais massivos, se encontra reforçada devido as modificações das estruturas eletrônicas e cristalográficas a nível das superfícies e interfaces. Os termos de anisotropia já presentes nos materiais massivos são adicionadas as contribuições de anisotropia de superfície, devido a redução da simetria e da anisotropia magnetoelástica, devido ao desacordo entre os parâmetros de rede do metal ferromagnético e do substrato não magnético. A seguir serão descritas as principais manifestações da anisotropia magnética que ocorrem em filmes finos.

2.2.2 Anisotropia efetiva: superfície e volume

A anisotropia magnética está fortemente conectada à simetria cristalina e à forma geométrica das amostras. Uma expressão geral da energia de anisotropia, para uma dada orientação da magnetização e orientação da superfície relativa aos eixos do cristal, será uma função complexa refletindo a simetria total do sistema. Na análise e discussão da anisotropia de filmes finos, entretanto, uma descrição uniaxial é freqüentemente suficiente.

$$E = -K \cos^2 \mathbf{q}$$

Nesta equação, E é a energia dependente da orientação da magnetização, onde \mathbf{q} denota o ângulo entre a magnetização e a normal ao filme (conforme a Figura 2) e K é uma constante de anisotropia que determina a intensidade da mesma. Um termo uniaxial de segunda ordem, $K_2 \cos^4 \mathbf{q}$, é usualmente muito pequeno. Por definição, um K positivo descreve o caso de uma direção preferencial da magnetização perpendicular ao plano da camada. A energia de anisotropia K , definida por unidade de volume, inclui todas as contribuições das várias fontes e portanto é algumas vezes referida como a anisotropia efetiva K_{eff} . É útil na análise dos dados de anisotropia em filmes finos e multicamadas, distinguir as contribuições da superfície ou interface (K_s , por unidade de área) e as contribuições de volume (K_v , por unidade de volume). Isso produz para a anisotropia magnética média K_{eff} de uma camada magnética de espessura t

$$K_{eff} = K_v + 2K_s / t$$

O fator 2 leva em conta o fato de que a camada magnética faz fronteira com duas interfaces idênticas.

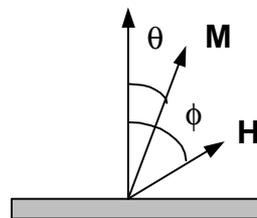


Figura 2: Definição do ângulo \mathbf{q} entre a magnetização espontânea e a normal ao filme e do ângulo \mathbf{f} entre a magnetização e o campo aplicado

No caso de estruturas de camadas mais complicadas, a relação acima deveria ser modificada. K_s/d , sendo d a espessura de uma camada, não representa a anisotropia magnética dos átomos da superfície ou da interface, mas representa a diferença entre a anisotropia dos átomos da superfície ou da interface e os átomos internos. A relação é comumente usada em estudos experimentais. No caso de um filme fino, como por exemplo Fe/Cu, o termo anisotropia de superfície K_s da relação acima é composto por

dois termos, sendo um relativo à interface vácuo/metal ($K_s^{\text{vácuo/Fe}}$) e um outro termo relativo à interface metal/substrato ($K_s^{\text{Fe/Cu}}$).

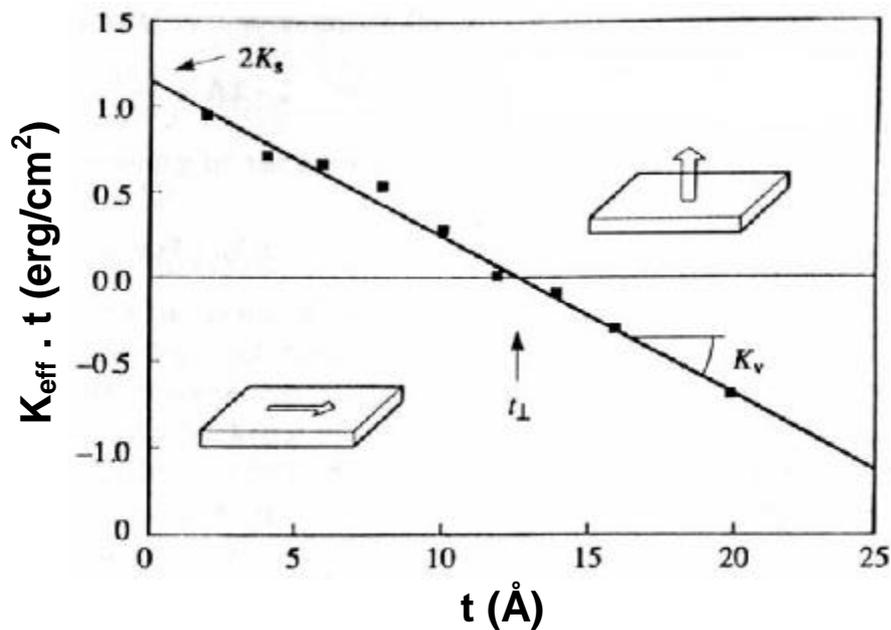


Figura 3: Anisotropia magnética efetiva por unidade de área por camada de Co em função da espessura das camadas de Co para o sistema Co/Pd. Extraído de F. J. A. den Broeder et al. [14]

A determinação de K_v e K_s podem ser obtidos traçando o produto $K_{\text{eff}} \cdot t$ x t . A Figura 3 apresenta resultados obtidos para multicamadas de Co/Pd [14]. A inclinação negativa indica uma anisotropia de volume K_v negativa, favorecendo magnetização no plano, enquanto a interseção em $t = 0$, indica uma anisotropia de interface positiva K_s , favorecendo a magnetização perpendicular. Abaixo de uma certa espessura $t \wedge (= -2 K_s / K_v)$, a contribuição da anisotropia de superfície excede a contribuição de volume, resultando em um sistema magnetizado perpendicularmente.

2.2.3 Origem da anisotropia magnética em filmes finos

As duas principais fontes da anisotropia são a interação dipolar magnética e a interação spin-órbita. A interação dipolar magnética possui caráter de longo alcance e geralmente resulta em uma contribuição para a anisotropia e depende da forma

geométrica da amostra. Essa interação é de particular importância no caso de filmes finos, e é em grande parte responsável pela magnetização no plano usualmente observada. Na ausência de interação dipolar e spin-órbita, a energia total do sistema spin-elétron não depende da direção da magnetização. Para materiais itinerantes, a interação spin-órbita induz um pequeno momentum orbital, o qual acopla o momento magnético total (spin mais orbital) com os eixos cristalinos. Isso resulta em uma energia total que depende da orientação da magnetização com relação aos eixos do cristal, e desta forma reflete a simetria cristalina. Isso é conhecido como uma contribuição magnetocristalina para a anisotropia. A redução da simetria nas interfaces modifica fortemente essa contribuição quando comparada ao material massivo, produzindo a chamada anisotropia de superfície ou interface. Néel, em 1954, foi o primeiro a se interessar pela anisotropia resultante da quebra de simetria [15]. Em conjunto com a sobreposição das funções de onda entre os átomos vizinhos, a interação spin-órbita é também responsável pela anisotropia magnetoelástica induzida em sistemas tensionados, situação freqüentemente encontrada em multicamadas devido ao desacordo dos parâmetros de rede entre as camadas adjacentes.

2.2.4 Anisotropia de forma ou anisotropia dipolar magnética

Entre as fontes mais importantes da anisotropia magnética em filmes finos está a interação dipolar magnética. A forma do material induz uma anisotropia, no sentido de forçar a magnetização espontânea a acompanhar o eixo mais longo do material. Em filmes finos, a anisotropia de forma se manifesta de modo marcante, pois sempre a espessura é muito menor do que as dimensões laterais. O efeito de forma da interação dipolar em ferromagnetos elipsoidais pode ser escrito como $H_d = -NM$, onde H_d é um campo desmagnetizante anisotrópico e N um tensor desmagnetizante dependente da forma do material. Em filmes finos, todos elementos do tensor são nulos exceto para a direção perpendicular às camadas, onde N assume valor igual a 1. A energia magnetostática pode ser expressa como

$$E_a = -\frac{\mathbf{m}_0}{2V} \int MH_a dv$$

que resulta em uma contribuição para a energia de anisotropia por unidade de volume de um filme da seguinte forma

$$E_a = \frac{1}{2} \mathbf{m} M_s^2 \cos^2 \mathbf{q}$$

onde \mathbf{q} é o ângulo entre a magnetização e a normal ao filme. Essa contribuição é a principal responsável pela inclinação negativa de K_{eff} observada na Figura 3.

2.2.5 Anisotropia magnetocristalina

Conforme discutido na seção 2.2.2, geralmente o termo de energia de anisotropia magnética possui a simetria cristalina do material, e chama-se de anisotropia magnética cristalina ou anisotropia magnetocristalina. A anisotropia cristalina é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita. Em materiais massivos, a forma mais simples de anisotropia cristalina é a anisotropia uniaxial. Por exemplo, o cobalto hexagonal exibe este tipo de anisotropia, e tem a direção do eixo de fácil magnetização paralela ao eixo c do cristal. Quando a magnetização interna se afasta do eixo c , a energia de anisotropia aumenta com o aumento de \mathbf{f} (ângulo entre o eixo c e a magnetização interna). Pode-se expressar essa energia fazendo uma expansão em uma série de potências de $\cos^2 \mathbf{f}$

$$E_a = K_1 \cos^2 \mathbf{f} + K_2 \cos^4 \mathbf{f} + \dots$$

Usualmente o primeiro termo é suficiente para expressar a energia de anisotropia real. A anisotropia é também dependente do ângulo azimutal em torno do eixo c , mas esse termo é tão pequeno como o terceiro termo da expressão acima. Para o cobalto, à temperatura ambiente, as constantes de anisotropia são dadas por: $K_1 = 4.1 \times 10^6$

erg/cm^3 e $K_2 = 1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Para cristais cúbicos, como o ferro e o níquel, a energia de anisotropia pode ser expressa em termos dos co-senos diretores da magnetização interna, (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3), com relação aos três eixos do cubo. Existem muitas direções equivalentes na qual a energia de anisotropia tem o mesmo valor. Devido a alta simetria do cristal cúbico, a energia de anisotropia pode ser expressa de uma maneira bastante simples: expande-se a energia de anisotropia em uma série polinomial em α_1 , α_2 e α_3 . Os termos de potência ímpares devem desaparecer porque uma mudança do sinal de α_1 deve trazer a magnetização a uma direção que é equivalente à original. A expressão deve ser invariante à troca de quaisquer dois \mathbf{a}_i , de maneira que termos do tipo $\mathbf{a}_i^l \mathbf{a}_j^m \mathbf{a}_k^n$ devem ter o mesmo coeficiente para qualquer dada combinação de l, m, n e qualquer troca de i, j, k . A expressão que se obtém é a seguinte:

$$E_a = K_1 (\mathbf{a}_1^2 \mathbf{a}_2^2 + \mathbf{a}_2^2 \mathbf{a}_3^2 + \mathbf{a}_3^2 \mathbf{a}_1^2) + K_2 \mathbf{a}_1^2 \mathbf{a}_2^2 \mathbf{a}_3^2 + \dots$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia. À temperatura ambiente, para o ferro, $K_1 = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e $K_2 = \pm 5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, e para o níquel, $K_1 = -4.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ e $K_2 = 2.34 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Quando $K_1 > 0$, o primeiro termo da expressão acima tem seu valor mínimo nas direções [100], [010] e [001], ao passo que, quando $K_1 < 0$, o mínimo está nas direções [111]. São estas então as direções de fácil magnetização.

2.2.6 Anisotropia magnetoelástica

Em um material ferromagnético, a anisotropia magnetocristalina pode ser afetada por tensões, e desta forma, podem alterar a direção da magnetização. Este efeito é o inverso da magnetostricção, o qual é um fenômeno em que as dimensões da amostra podem alterar se a direção da magnetização é alterada. A energia por unidade de volume associada com esse efeito pode, para um meio elasticamente isotrópico com magnetostricção isotrópica, ser escrito como

$$E_{me} = \frac{3}{2} \mathbf{l} \mathbf{s} \cos^2 \mathbf{q}$$

onde \mathbf{s} é a tensão, na qual está relacionada com a deformação \mathbf{e} via o módulo elástico E por $\mathbf{s} = \mathbf{e}E$. Deste modo, a relação acima pode ser escrita em função da deformação da seguinte forma:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \mathbf{l} E \mathbf{e} \cos^2 \mathbf{q}$$

A constante de magnetostricção \mathbf{l} pode ser positiva ou negativa. O ângulo \mathbf{q} mede a direção da magnetização relativa à direção da tensão uniforme. Se a deformação \mathbf{e} em um filme não é nula, o acoplamento magnetoelástico pode contribuir, em princípio, para a anisotropia efetiva. As deformações em filmes podem ser induzidas por várias fontes. Entre elas está a deformação térmica associada com diferentes coeficientes de expansão. Outra fonte importante é o desacordo entre os parâmetros de rede entre camadas adjacentes. A deformação devido ao desacordo dos parâmetros de rede \mathbf{h} , de um material A depositado sobre um material B, pode ser representado da forma

$$\mathbf{h} = (a_A - a_B) / a_A$$

onde a_A e a_B são os parâmetros de rede dos materiais A e B, respectivamente. Com relação a este fator, dois regimes podem ser distinguidos: Se \mathbf{h} entre materiais A e B não é muito grande, a minimização da energia total conduz a situação na qual, abaixo de uma espessura crítica t_c , o desacordo pode ser acomodado introduzindo uma tensão elástica em uma camada e uma tensão compressiva na outra camada, de maneira que os dois materiais A e B acabam adotando o mesmo parâmetro de rede no plano. Esse regime é chamado de regime coerente. A tensão, bem como t_c , dependem fortemente da geometria específica (bicamadas, sanduíches, multicamadas, etc.). A energia elástica associada com a situação coerente é proporcional ao volume tensionado. Aumentando a espessura de uma das camadas, aumentará também a energia elástica. Em certas espessuras críticas, torna-se mais energeticamente favorável introduzir uma deslocação do desacordo, o qual acomoda parcialmente o desacordo da rede, permitindo que a deformação uniforme seja reduzida. Desta forma, as camadas tornam-se parcialmente

coerentes, ou ainda, incoerentes. Para pequenos "misfits", pode ser energeticamente favorável para o filme se acomodar completamente ao substrato por deformações elásticas, sem qualquer deslocação, formando o chamado filme pseudomórfico.

2.2.7 Influência da rugosidade sobre a anisotropia

As discussões feitas até o presente foram feitas supondo que as camadas magnéticas possuem interfaces idealmente planas. Experimentalmente, se observa que os filmes não crescem desta maneira, mas apresentam algum grau de rugosidade e interdifusão nas suas interfaces. P. Bruno introduziu um modelo na qual leva conta a rugosidade da superfície e deformações da rede próximo a superfície [16]. A rugosidade de uma interface (ou superfície) é caracterizado por poucos parâmetros disponíveis do experimento. Um destes termos é a rugosidade σ , caracterizada como o desvio médio do plano de referência, como mostrado na Figura 4. Os planos de referência são escolhidos de maneira que a distância t entre eles é a espessura média, ou seja, a espessura medida experimentalmente. Outro parâmetro importante é o comprimento de correlação ξ , que é o tamanho médio lateral das áreas planas, sejam terraços ou crateras na superfície.

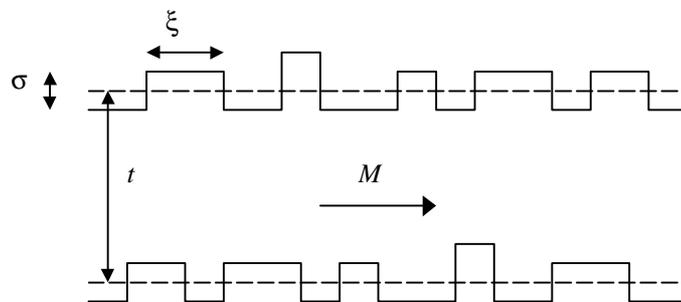


Figura 4: Representação da superfície de um filme fino com rugosidade, mostrando os parâmetros característicos σ e ξ

A rugosidade cria, para a magnetização no plano, campos desmagnetizantes locais na superfície reduzindo assim a anisotropia de forma. A contribuição para a anisotropia,

resultante da rugosidade, será desta forma, sempre positiva, favorecendo a anisotropia magnética perpendicular, e varia de acordo com a função $1/t$.

2.3 Anisotropia magnética em filmes finos de Fe, Co e Ni

O primeiro experimento que revelou a anisotropia de superfície ou interface foi realizado em 1968 por Gradmann e Müller, em filmes ultrafinos de NiFe sobre Cu(111) [17]. Eles observaram um eixo fácil perpendicular ao plano do filme para a espessura de 1.8 ML ("monolayer"). Para multicamadas, a PMA foi observada pela primeira vez em 1985 por Carcia *et al.* no sistema Co/Pd [18]. Outros sistemas como por exemplo Co/Pt, Co/Au, Co/Ru e Co/Ir também apresentaram o efeito. Os valores da anisotropia de interface observados experimentalmente, para o caso de filmes de cobalto e ferro, são freqüentemente positivos, ou seja, favorecem a direção fácil perpendicular. Para o caso do níquel, os valores são geralmente negativos. Alguns valores estão apresentados na Tabela 1. Estes valores foram extraídos de M. T. Johnson *et al.* [19].

| substrato | composição/ interface | K_s (erg/cm ²) | K_v (erg/cm ³) | técnica de deposição | referência |
|-----------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Ag(100) | Fe(100)/UHV | 0.96 | --- | MBE | Heinrich <i>et al.</i> [20] |
| mica/Cu | Fe(110)/Cu | 0.29 | -1.3 | "sputtering" | Smardz <i>et al.</i> [21] |
| W(110) | Fe(110)/Cr | 0.12 | --- | MBE | Fritzsche <i>et al.</i> [22] |
| vidro/Au | Co/Au(111) | 0.37 | --- | MBE | Kohlhepp <i>et al.</i> [23] |
| Pt(111) | Co/Pt | 1.15 | -0.77 | MBE | McGee <i>et al.</i> [24] |
| Cu(111) | Co(111)/Cu | 0.21 | -0.9 | --- | Hillebrands <i>et al.</i> [25] |
| Cu(100) | Ni/Cu | -0.17 | 0.35 | MBE | Schulz <i>et al.</i> [26] |
| Re(0001) | Ni(111)/UHV | -0.48 | --- | MBE | Gradmann <i>et al.</i> [27] |

Tabela 1: Valores da anisotropia de interface e de volume de filmes de Fe, Co e Ni

A tabela não mostra as espessuras críticas nas quais os filmes mudam sua orientação preferencial de perpendicular para paralela ao plano do filme. Valores típicos para multicamadas baseadas em cobalto variam de 0 - 25 Å, dependendo do metal não magnético e da qualidade estrutural das camadas. Para sistemas baseados em ferro, os valores observados de espessuras críticas são geralmente menores. Isso se deve à anisotropia de forma, que é maior para as camadas de ferro devido a sua alta magnetização de saturação, e a ausência de significativa contribuição magnetocristalina massiva. A estrutura das camadas magnéticas é extremamente importante para as anisotropias magnéticas observadas. As propriedades estruturais são fortemente determinadas pela interação entre a técnica de crescimento empregada ("sputtering", MBE, PLD, etc.), as condições de preparação (temperatura, taxa de crescimento, pressão de "sputtering", etc.), os elementos que são crescidos, suas espessuras e desacordos entre os parâmetros de rede, a simetria, o espaçamento da rede, a qualidade do substrato e o modo de crescimento resultante (Franck-van der Merwe, Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov). Estes modos de crescimento serão discutidos na próxima seção.

A anisotropia perpendicular de interface é fortemente dependente da composição das interfaces [28]. Como exemplo, filmes de Fe(001) foram crescidos sobre substratos de Ag(001). A mais forte anisotropia foi observada para o Fe(001)/interface vácuo (0.96 erg/cm²), seguido pela interface Fe/Ag (0.81 erg/cm²) e pela interface Fe/Au (0.47 erg/cm²).

2.4 Modos de crescimento de filmes finos

Os modos de crescimento de filmes finos podem ser classificados em três tipos:

Modo Volmer-Weber: O equilíbrio de Volmer-Weber se caracteriza por um crescimento de ilhas tridimensionais isoladas sobre o substrato. A forma destas ilhas podem ser muito variável. Esse modo se produz geralmente quando existe uma energia de ligação muito forte entre os átomos adsorvidos e uma grande mobilidade dos mesmos sobre a superfície do substrato. Em geral, este modo de crescimento não

depende das condições externas como a temperatura, mas somente na natureza da relação entre o átomo adsorvido e o substrato.

Modo Franck-van der Merwe: Neste tipo de crescimento, o átomo adsorvido cobre toda a superfície do substrato com camadas inteiras consecutivas. A estrutura das camadas sucessivas podem ser diferentes uma da outra.

Modo Stranski-Krastanov: Este é um modo de crescimento intermediário entre os modos Volmer-Weber e Franck-van der Merwe. O crescimento ocorre inicialmente camada por camada ("layer-by-layer"), correspondendo ao crescimento do modo Franck-van der Merwe. O número de camadas formadas neste modo varia de acordo com o par substrato-átomo adsorvido. As ilhas tridimensionais aparecem em seguida e o crescimento ocorre no modo Volmer-Weber.

A Figura 5 apresenta um esquema dos modos de crescimento discutidos acima.

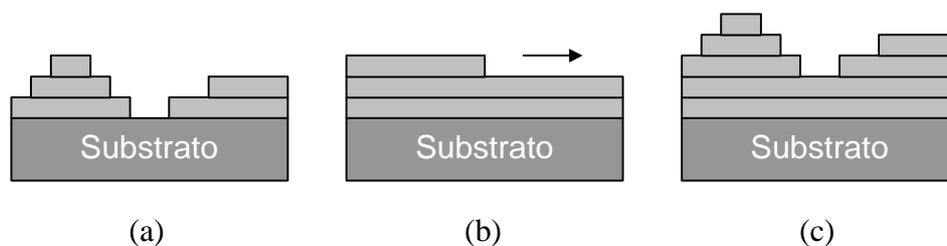


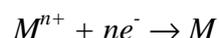
Figura 5: Modos de crescimento: (a) Volmer-Weber, (b) Franck-van der Merwe, (c) Stranski-Krastanov

3 Eletrodeposição

Neste capítulo serão discutidos os principais conceitos concernentes à eletrodeposição. Inicialmente será feita uma revisão sobre os processos eletroquímicos, enfatizando alguns conceitos básicos. No final do capítulo, serão abordados alguns aspectos experimentais relativos a técnica de eletrodeposição.

3.1 Reação de óxido-redução

Um sistema eletroquímico é composto por uma ou várias interfaces separando duas fases: o eletrodo, um condutor eletrônico, e o eletrólito, um condutor iônico. Quando um elétron é transferido para a interface eletrodo-eletrólito, ocorre uma reação chamada de óxido-redução, correspondendo a reação $O + ne^- \rightleftharpoons R$. R se refere ao redutor, ou seja, aquele que doa elétrons. Ele é reduzido e a reação é dita oxidação. O oxidante O captura elétrons. Neste caso ele é oxidado e a reação é dita redução. O depósito eletrolítico de um metal M sobre um substrato metálico ou um semiconductor corresponde a uma reação de redução dos íons M^{n+} segundo a reação



na qual é associado o potencial de equilíbrio $E(M^{n+}/M)$ do par M^{n+}/M , chamado de potencial de Nernst, e é dado pela expressão

$$E(M^{n+}/M) = E^0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

onde:

$E^0(M^{n+}/M)$ é o potencial padrão de óxido-redução

R é a constante dos gases perfeitos

T é a temperatura

F é o Faraday ($1 F = 96500 C$)

n é o número de elétrons trocados para reduzir o oxidante

$[M^{n+}]$ é a concentração de íons M^{n+}

M é a concentração em metal.

A relação pode ser simplificada, já que $RT/F \approx 0.06$ à temperatura de 300 K:

$$E(M^{n+} / M) = E^0(M^{n+} / M) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

Os potenciais padrões, em solução aquosa, medidos em relação a um eletrodo normal ao hidrogênio (NHE, "normal hydrogen electrode") dos pares óxidos-redutores utilizados neste trabalho estão listados na

Tabela 2.

| Par de óxido-redução | Reação de redução | Potencial standard (V/NHE) |
|----------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Co^{2+}/Co | $Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$ | -0.28 |
| Ni^{2+}/Ni | $Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$ | -0.23 |
| Fe^{2+}/Fe | $Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$ | -0.44 |
| Cu^{2+}/Cu | $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$ | 0.34 |

Tabela 2: Potenciais dos pares óxido-redutores

O eletrodo de sulfato de mercúrio saturado (MSE), utilizado neste trabalho, tem um potencial de 0.61 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.

3.1.1 Regimes de deposição

O potencial de Nernst é uma grandeza fundamental na eletroquímica, pois ele determina o sentido na qual será deslocado o equilíbrio da reação de óxido-redução $O + ne^- \rightleftharpoons R$. Para um potencial aplicado E ao eletrodo de trabalho tal que $E < E(M^{n+}/M)$, a reação de redução conduz a formação de um depósito metálico M , conforme discutido anteriormente. Neste caso, é chamado de um depósito em regime de sobre-tensão, ou OPD ("over potential deposition"). Essa sobre-tensão, denotada de h , é definida como

$$h = E - E(M^{Z+} / M) \leq 0$$

sendo E o potencial aplicado ao eletrodo. Para um potencial mais positivo do que $E(M^{n+}/M)$, dois casos podem ocorrer: se ocorre depósito de M , a reação de equilíbrio se transforma em uma reação de oxidação, conduzindo a dissolução do depósito de M . Se não ocorreu a formação de depósito, um potencial mais positivo que o potencial de Nernst impede a formação de M . No entanto, existem alguns metais para os quais se produz depósito mesmo para um potencial aplicado mais positivo que o potencial de Nernst. Neste caso, chama-se de depósito em sub-potencial ou UPD ("under potential deposition"). Esse fenômeno conduz geralmente à formação de uma monocamada atômica ou de várias dependendo do desacordo dos parâmetros de rede entre o metal depositado e o substrato.

3.2 Movimento dos íons em solução

3.2.1 Difusão e migração

É importante considerar o movimento dos íons na solução eletrolítica entre o ânodo e o cátodo. Os íons solvatados na solução movem-se com velocidades diferentes, de acordo com seu tamanho e com sua carga. A difusão se deve ao gradiente de concentração, e a migração aos efeitos do campo elétrico aplicado. Desta forma, a

difusão ocorre para todas as espécies, e a migração afeta somente espécies carregadas. A difusão é descrita pela primeira lei de Fick, dada pela expressão

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

onde J_i é o fluxo de espécies i de concentração c , na direção x , e $\partial c / \partial x$ é o gradiente de concentração. D_i é um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, conhecido como coeficiente de difusão. Seu valor em soluções aquosas normalmente variam entre 10^{-5} e 10^{-6} cm^2/s . O sinal negativo se deve ao fato de que o fluxo das espécies tende a anular o gradiente de concentração. Na presença de um campo elétrico aplicado de intensidade $E = \partial \phi / \partial x$,

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E$$

onde o segundo termo representa a migração. Este termo mostra claramente a importância da carga das espécies e do valor de $d\phi/dx$ (gradiente do campo elétrico). Se opondo a força elétrica existem três forças retardadoras: a) uma força friccional, que depende do tamanho do íon solvatado; b) um efeito assimétrico: devido ao movimento, existe a tendência de maior solvatação na frente do íon na direção de seu movimento do que na parte de trás; c) um efeito eletroforético: o íon em movimento causa movimento das moléculas do solvente associados com íons de sinal oposto. O resultado é um fluxo líquido das moléculas do solvente na direção contrária aquela do íon considerado. A combinação da atração do campo elétrico e dos efeitos retardadores conduzem a uma velocidade máxima para cada íon.

3.2.2 Condutividade e mobilidade

A condutividade de uma solução é um resultado do movimento de todos os íons da solução sob a influência de um campo elétrico. Considerando um íon isolado, a força devido ao campo elétrico E é dada por

$$F = zeE$$

que é contrabalançado por uma força de viscosidade dada pela equação de Stokes

$$F = 6\mathbf{p}hrv$$

onde h é a viscosidade da solução, r é o raio do íon solvatado e v o vetor velocidade. Desprezando outros efeitos retardadores, a máxima velocidade é dada por

$$v = \frac{zeE}{6\mathbf{p}hr} = uE$$

onde u é a mobilidade do íon e e é um coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade e a intensidade do campo elétrico.

3.3 Região interfacial

A região interfacial na solução é conhecida como região de dupla camada eletrolítica e a região interfacial no sólido como região espaço-carga. Em metais essa última é muito fina. A designação dupla camada reflete os primeiros modelos desenvolvidos para descrever a região. Será discutido aqui o primeiro modelo, proposto por Helmholtz, em 1879², e que descreveu bem esta região.

² HELMHOLTZ, H. L. F. von. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 7, p. 337-382, 1879.

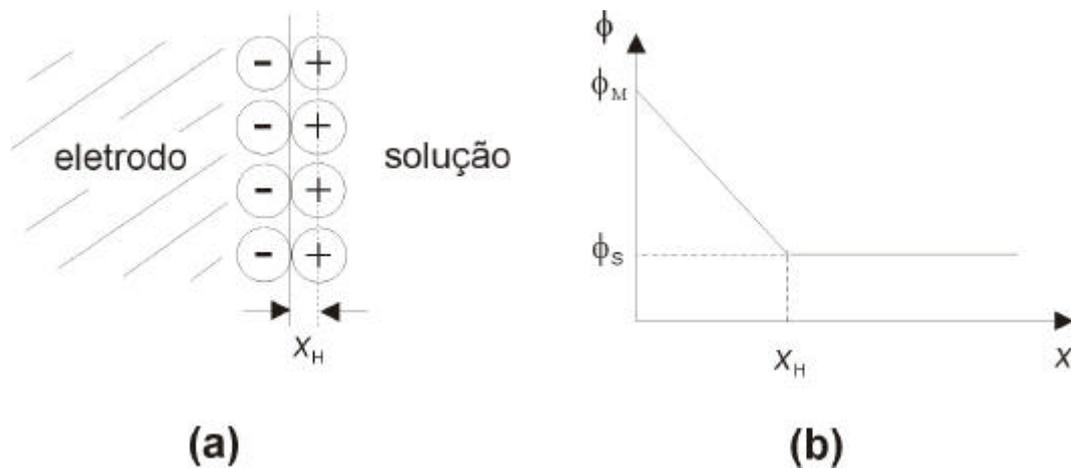


Figura 6: (a) Modelo de Helmholtz da dupla camada (b) variação do potencial eletrostático ϕ com a distância x

O modelo considera o ordenamento de cargas positivas e negativas em uma forma rígida em ambos os lados da interface, dando origem a designação de dupla camada. Esse modelo de interface é comparável ao problema clássico de um capacitor de placas paralelas. Uma placa poderia ser a superfície de contato metal/solução. A outra, formada pelos íons de cargas opostas da solução rigidamente acopladas ao eletrodo, poderiam passar através dos centros de massa destes íons, conforme a Figura 6a x_H poderia ser a distância mais próxima das cargas, isto é, o raio iônico. Por analogia com um capacitor, a capacitância $C_{d,H}$ é dada por

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{x_H}$$

onde ϵ_r é a permissividade relativa, a qual é assumida não variar com a distância e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. O valor típico de ϵ_r é 6-7, conduzindo a $C_{d,H} = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. O decaimento do potencial eletrostático de ϕ_M até ϕ_S é linear (Figura 6b) e $C_{d,H}$ não varia com o potencial aplicado no eletrodo. Os dois principais defeitos deste modelo são: primeiramente, ele despreza interações que ocorrem em regiões mais afastadas do eletrodo que a primeira camada de espécies adsorvidas. Outro fator é que este modelo

não leva em conta qualquer dependência da concentração eletrolítica. Levando em conta estas questões, novos modelos foram propostos, nos quais se destacam: Gouy-Chapman (1910-1913), Stern (1924), Grahame (1947) e Brockis, Devanathan e Müller (1963).

3.4 Mecanismos de eletrodeposição

Os processos envolvidos na eletrodeposição estão ilustrados na Figura 7. Os círculos vermelhos representam os ânions, enquanto os círculos amarelos representam os íons metálicos. Os círculos cinzas correspondem ao substrato metálico. Diferentemente do crescimento em sistemas que utilizam ultra alto vácuo, no processo de eletrodeposição as espécies metálicas que chegam na superfície são íons cercados por uma camada de moléculas de água, chamada camada de solvatação, ou de íons, neste caso chamada de camada de complexação, correspondendo aos círculos azuis na figura. A camada de complexação é, portanto, mais fortemente ligada do que a camada de solvatação. A eletrodeposição implica na perda dessa camada circundante e a captura de um ou vários elétrons do substrato (processo 1 na figura).

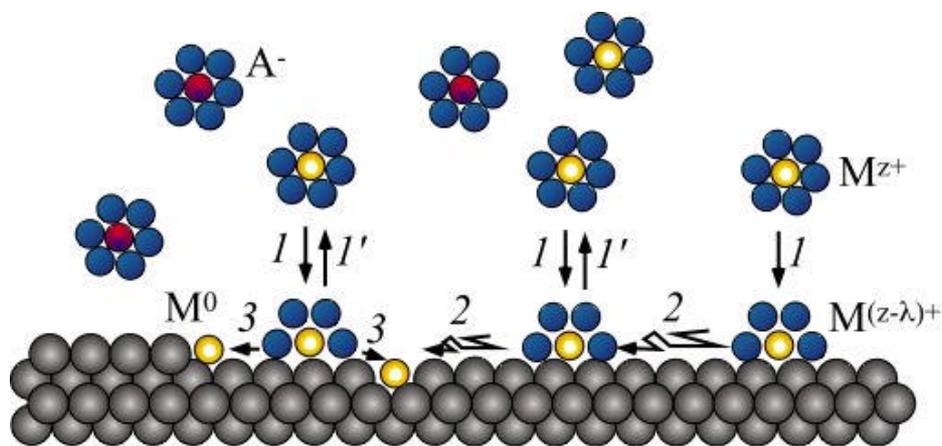


Figura 7: Processos envolvidos na eletrodeposição. Extraído de L. Cagnon et al.[31]

Isso é realizado aplicando um potencial U inferior ao potencial de Nernst ($E^0(M^{n+}/M)$), que equivale a elevar o nível de Fermi dos elétrons no substrato (o potencial de Nernst equivale ao nível de Fermi da solução, conforme a Figura 8).

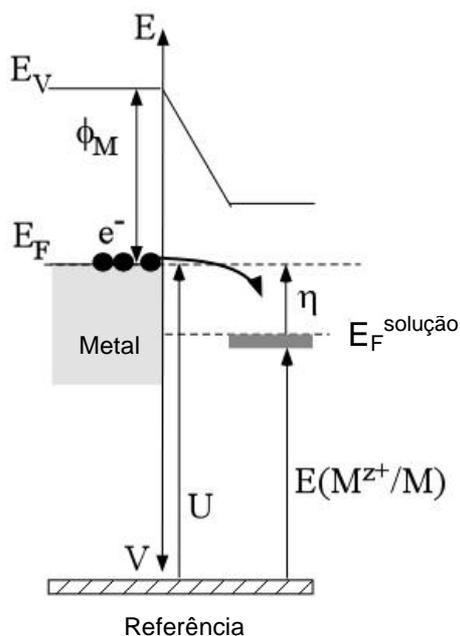


Figura 8: Diagrama de energia da interface sólido-líquido. Extraído de L. Cagnon et al.[31]

É geralmente aceito que a transferência de carga é somente parcial neste estágio de deposição e é completada após a incorporação de um átomo adsorvido em defeitos da superfície da rede (processo 3). Em pequenas taxas de deposição, a nucleação de uma camada metálica é governada por defeitos ("steps", deslocação da superfície, etc.) como acontece em crescimento por MBE. Isso implica ou em difusão na superfície das espécies intermediárias ou múltiplas trocas com a solução quando as espécies chegam em uma região muito próxima de um sítio favorável (processo 1'). Para altas taxas de deposição, a nucleação torna-se homogênea pois a densidade de núcleos estáveis aumenta. A eletrodeposição é um processo de co-adsorção. A superfície do substrato e/ou o próprio depósito pode ser coberto por componentes da solução, como ânions A^- . Isso faz a complexidade e a riqueza da eletrodeposição. Há de fato muitas alternativas para modificar e/ou adaptar a intensidade das interações entre os átomo adsorvido do metal e o substrato jogando com a química das soluções. Os ânions podem atuar como

mediadores para promover a deposição de átomo adsorvido do metal mesmo em potenciais $U_S > E^0(M^{n+}/M)$. Esse processo não usual, já descrito anteriormente, é chamado de deposição sub-potencial induzido por ânions (UPD).

3.4.1 Nucleação

Vários núcleos podem se formar e crescer na superfície. A nucleação normalmente segue uma lei de primeira ordem, dada por [29]

$$N = N_0(1 - \exp(-At))$$

onde N_0 é o número de sítios em nucleação e A é uma constante de nucleação. Existem dois casos limites da relação acima:

- nucleação instantânea: $N = N_0$, $At \gg 1$

- nucleação contínua: $N = AN_0 t$, $At \ll 1$

Aqui assume-se a mesma energia de nucleação para todos os sítios. Na realidade, a energia é menor onde há interrupção na estrutura devido a fronteira de grãos, deslocamentos, etc. Na fase de crescimento, o núcleo pode crescer paralelo ou perpendicular a superfície. Se a probabilidade de crescimento é igual em todas as direções, hemisférios são formados com área superficial de $2\pi r^2$, onde r é o raio da esfera. Para um processo controlado cineticamente, a corrente por núcleo é dada por

$$I = nFk(2\pi r^2) = \frac{2\pi nFM^2 k^3}{r^2} t^2$$

onde se introduz a dependência de r em t ; M é a massa molecular do eletrodeposição, r é a densidade e k é a taxa constante. Quando existem muitos núcleos, a corrente de nucleação instantânea é dada por [76].

$$I = \frac{2pnFM^2k^3N_0}{r^2}t^2$$

e para a nucleação progressiva

$$I = \frac{2pnFM^2k^3AN_0}{r^2}t^3$$

Portanto, a variação de I com t pode nos dar informação do mecanismo de eletrodeposição. Entretanto, as observações experimentais fornecem uma média envolvendo os vários tipos de crescimento e sua deconvolução é muito difícil. Neste sentido, microscopia eletrônica e de tunelamento são ferramentas muito úteis.

3.5 Aspectos experimentais da eletrodeposição

3.5.1 Voltametria cíclica

Uma das técnicas utilizadas no estudo da eletroquímica é a voltametria cíclica. Nesta técnica, a corrente eletroquímica é medida enquanto a voltagem é varrida, geralmente sendo uma função linear com o tempo. O adjetivo cíclico se refere ao fato de que a voltagem é varrida em ambas as direções. Os principais parâmetros envolvidos na voltametria cíclica estão ilustrados na Figura 9. E_i é o potencial inicial, E_{min} e E_{max} correspondem aos potenciais mínimos e máximos permitidos na varredura, e E_f é o potencial final. A velocidade de varredura é outro parâmetro importante. Geralmente, a velocidade utilizada é da ordem de 50 mV/s.

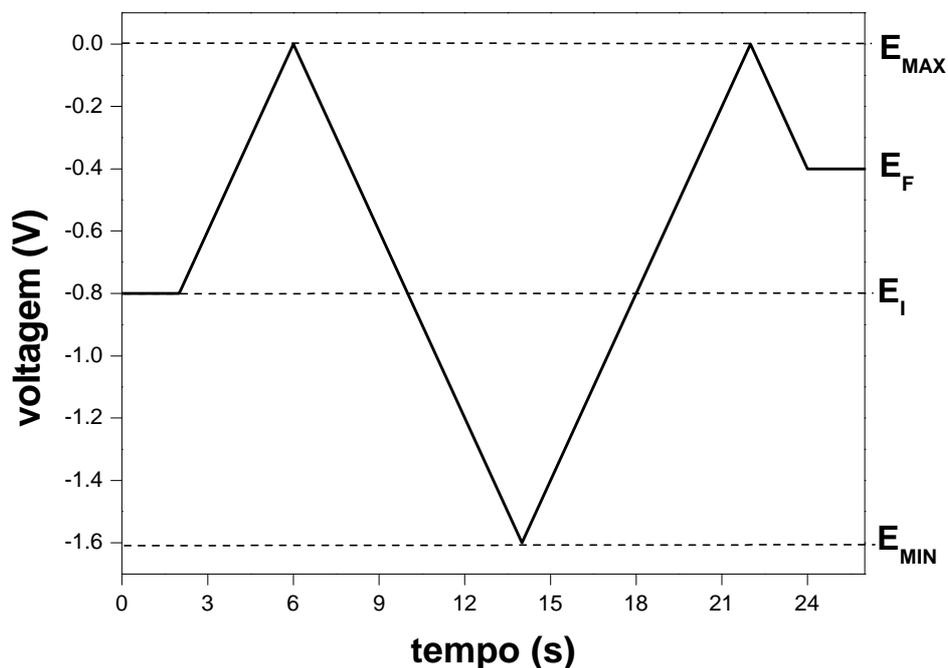


Figura 9: Varredura do potencial em função do tempo na técnica de voltametria cíclica

A resposta em corrente do eletrodo de trabalho permite obter informações sobre os processos eletroquímicos que ocorrem durante a deposição e/ou dissolução. Essas informações se traduzem em picos de corrente que podem ser positivos (anódicos) ou negativos (catódicos). A curva de corrente contra voltagem obtida é chamada de voltamograma.

3.5.2 Determinação de espessura por "stripping"

Uma das vantagens da técnica de eletrodeposição é a possibilidade da dissolução após a deposição. Isso nem sempre é possível, pois depende do tipo de substrato e do material eletrodepositado. A partir da dissolução, é possível ter uma medida da espessura do filme depositado. Essa técnica, chamada de "stripping", consiste em integrar o pico de dissolução, ou seja, corrente que flui através do eletrodo em função

do tempo. Exemplos de picos de dissolução podem ser vistos nas Figura 30a, b e c. Empregando a lei de Faraday, a espessura d , em μm , é dada pela expressão

$$d = \frac{tMjR}{96500nr}$$

onde:

t é o tempo de deposição (s),

M é a massa molar (g/mol),

j é a densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^2$),

R é a eficiência de corrente,

n a valência e

r a massa volumétrica (g/cm^3).

Para a obtenção da espessura em monocamadas atômicas, é preciso considerar a estrutura cristalina do depósito. A Tabela 3 apresenta os valores da densidade atômica e a carga equivalente a uma monocamada atômica para os metais utilizados neste trabalho. Os valores foram controlados por medidas de RBS.

3.5.3 Técnica potencioestática

A técnica utilizada para produzir filmes por eletrodeposição foi a técnica potencioestática à três eletrodos. Estes eletrodos compreendem:

- eletrodo de trabalho (WE, "working electrode"). Neste trabalho, foi utilizado como eletrodo de trabalho substratos de Au(111);
- eletrodo de referência (RE, "reference electrode"). Todos os potenciais são medidos com relação a um valor de referência, que é fornecido por este eletrodo. Utilizou-se um eletrodo de sulfato de mercúrio, (MSE, "mercure sulfate electrode").
- contra-eletrodo (CE, "counter-electrode"). Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo.

Um esquema de montagem experimental desta técnica está mostrado na Figura 10.

| metal | estrutura | parâmetro de rede (Å) | densidade (átomos/cm ²) | carga (μC/cm ²) |
|-------|-----------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Co | hcp | a=2.51, c=4.07 | 1.85 x 10 ¹⁵ | 590 |
| Ni | fcc | 3.52 | 1.86 x 10 ¹⁵ | 590 |
| Fe | bcc | 2.88 | 1.71 x 10 ¹⁵ | 560 |
| Cu | fcc | 3.61 | 1.54 x 10 ¹⁵ | 495 |

Tabela 3: Parâmetro de rede, densidade atômica e carga equivalente a uma monocamada atômica para Co, Ni, Fe e Cu

O potenciostato tem como função regular o potencial de eletrodo de trabalho (WE) com relação ao eletrodo de referência (RE). O contra-eletrodo (CE) permite fazer circular pelo circuito a corrente elétrica necessária para manter a diferença de potencial desejada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O potenciostato é acionado por um gerador de rampa, que fornece a ele uma tensão que é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A corrente e o potencial eletroquímico são lidos por multímetros, que são interfaceados a um computador para a visualização dos voltamogramas obtidos.

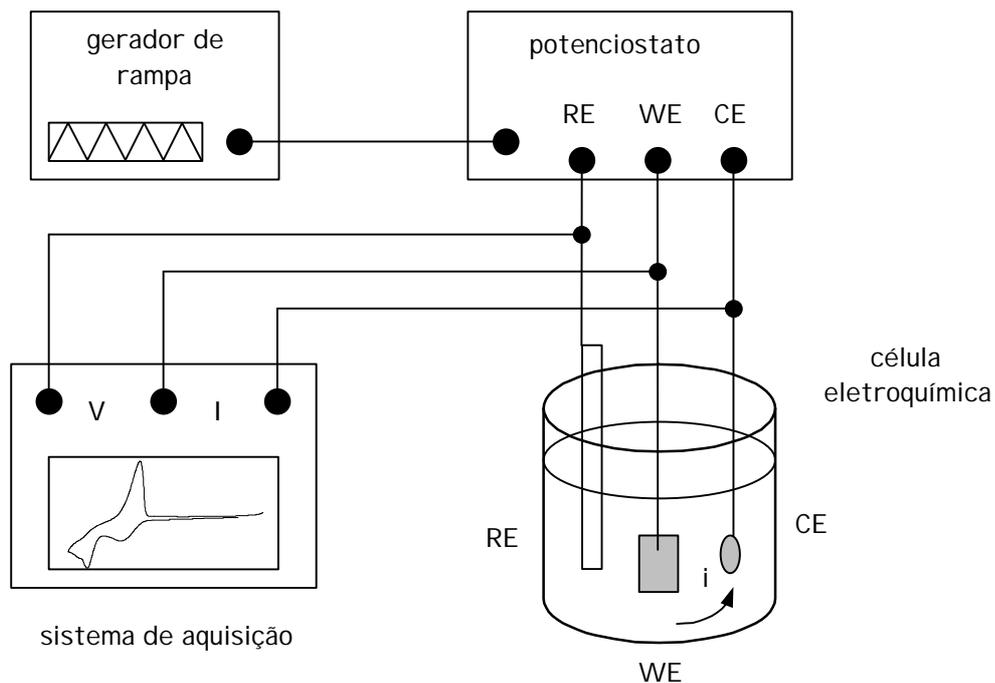


Figura 10: Esquema da técnica potenciostática à três eletrodos

3.5.4 Soluções eletrolíticas

As soluções foram preparadas com produtos de alta qualidade (PA) (Merck[®], Aldrich[®], etc.), e água bidestilada e deionizada. A composição das soluções eletrolíticas usadas para os depósitos de Fe, Co e Ni estão mostradas na Tabela 4.

| Metal | Composição das soluções |
|-------|---|
| Co | $\text{K}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{KCl } 10^{-4} \text{ M} + \text{CoSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ |
| Ni | $\text{K}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{KCl } 10^{-4} \text{ M} + \text{NiSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ |
| Fe | $\text{K}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{KCl } 10^{-4} \text{ M} + \text{FeSO}_4 10^{-3} \text{ M}$ |

Tabela 4: Composição das soluções utilizadas

As soluções apresentadas na Tabela 4 são uma modificação do banho de Watts, contendo íons de cloro. Os sais metálicos (sulfatos hidratados) possuem concentração da ordem de milimolar a fim de controlar a velocidade de deposição. O sulfato de potássio (K_2SO_4) foi utilizado para aumentar a condutividade do eletrólito. O ácido sulfúrico, por sua vez, foi utilizado para ajustar o pH da solução. Algumas medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas com tiocianato (KSCN) em lugar do cloreto de potássio (KCl). A medida do pH das soluções foi de aproximadamente 4.

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática das amostras estudadas.

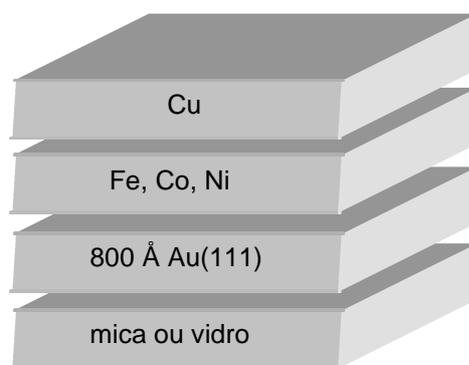


Figura 11: Representação esquemática das amostras estudadas

4 Técnicas experimentais

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho, sendo dada ênfase à preparação das amostras e ao magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM), adaptado para medidas eletroquímicas “in-situ”. Outras técnicas menos utilizadas como microscopia de força atômica, RBS e difração de raios-x não serão discutidas. As medidas de RBS foram realizadas pela Dra. Marie Claude Bernard (Laboratoire de Physique des Liquides et Électrochimie (LPLE), Université Pierre et Marie Curie, Paris, França) no acelerador do Groupe de Physique des Solides (Université Paris VII). As medidas de raios-x foram feitas pelo Dr. Robert Cortes no LPLE em Orsay.

4.1 Evaporação térmica

Os substratos de Au (111) utilizados foram produzidos pela técnica de evaporação térmica (ou evaporação resistiva). A técnica consiste em aquecer o material a ser evaporado através da passagem de corrente elétrica. Este material é mantido dentro de um cadinho. Para o caso específico do ouro, cadinhos de tungstênio e tântalo são os mais apropriados. A temperatura de fusão do Au é de aproximadamente 1064 °C. A câmara é mantida à uma pressão de base da ordem de 10^{-6} Torr, através de um conjunto de bombas mecânica e difusora. Algumas características foram implementadas na câmara durante este trabalho para a obtenção de substratos de alta qualidade: aquecimento do substrato, feito por uma lâmpada, podendo alcançar 380 °C no substrato, e controle da taxa de deposição. A espessura dos filmes evaporados é monitorada por um detector à base de um cristal oscilador. Um programa de computador na plataforma HPVee[®] foi desenvolvido para a monitoração desta taxa. Durante o estágio na França, os substratos foram produzidos na evaporadora do Laboratoire de Physique de la Matière Condensée da École Polytechnique, em Palaiseau. A Figura 12 mostra um esquema do sistema de evaporação resistiva.

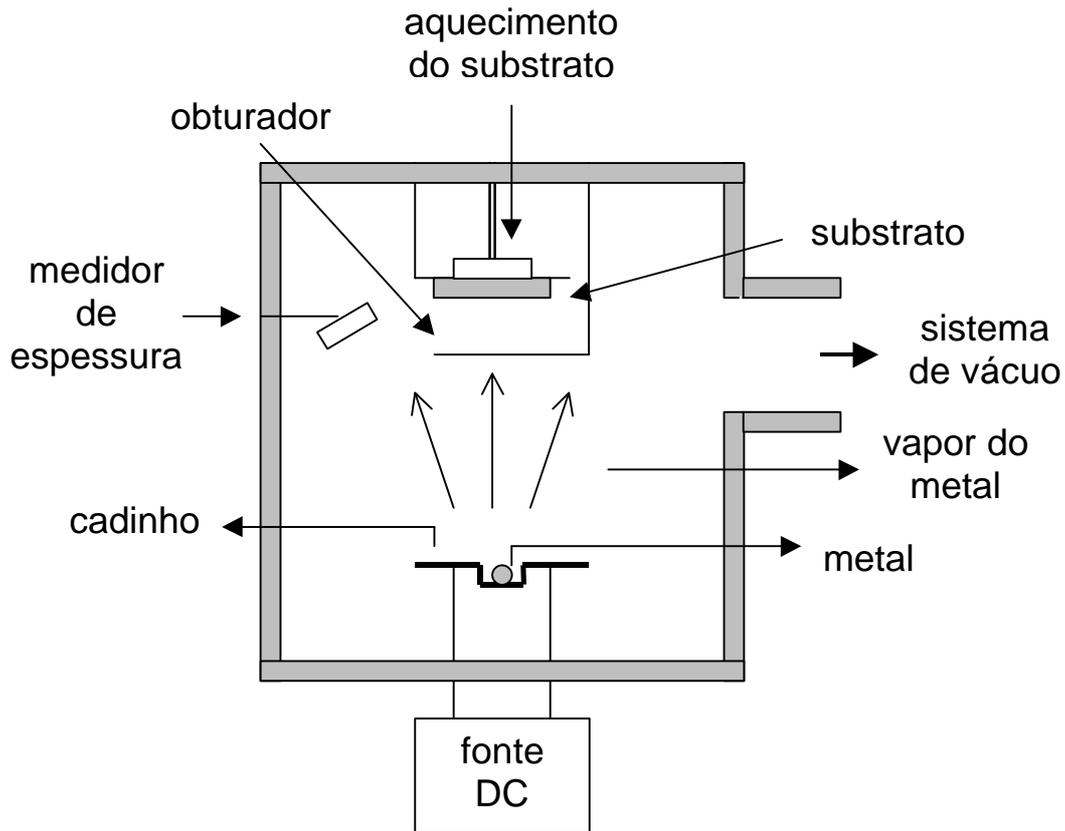


Figura 12: Esquema do sistema de evaporação térmica

4.2 Caracterização estrutural

As técnicas utilizadas na caracterização estrutural das amostras foram a microscopia de tunelamento (STM) "in-situ", microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS), difração de raios-x (XRD) e retroespalhamento Rutherford (RBS). Serão abordadas aqui as técnicas de microscopia de tunelamento e EXAFS.

4.2.1 Microscopia de tunelamento "in-situ" (STM "in-situ")

O "scanning tunneling microscopy" (STM) fornece uma imagem do arranjo atômico de uma superfície. Uma ponta de tungstênio é mantida a uma distância de alguns ângstrons em relação à superfície a ser analisada. A uma pequena

separação, como previsto pelas leis da mecânica quântica, elétrons de tunelamento atravessam o “gap” – região de vácuo entre a ponta e a amostra. Se uma pequena voltagem (bias) é aplicada entre a ponta e a amostra, uma corrente de elétrons (chamada de corrente de tunelamento) flui através deste "gap". A intensidade desta corrente decresce exponencialmente com a distância d , de acordo com a expressão $I_t = e(-kd)$, onde k é uma constante.

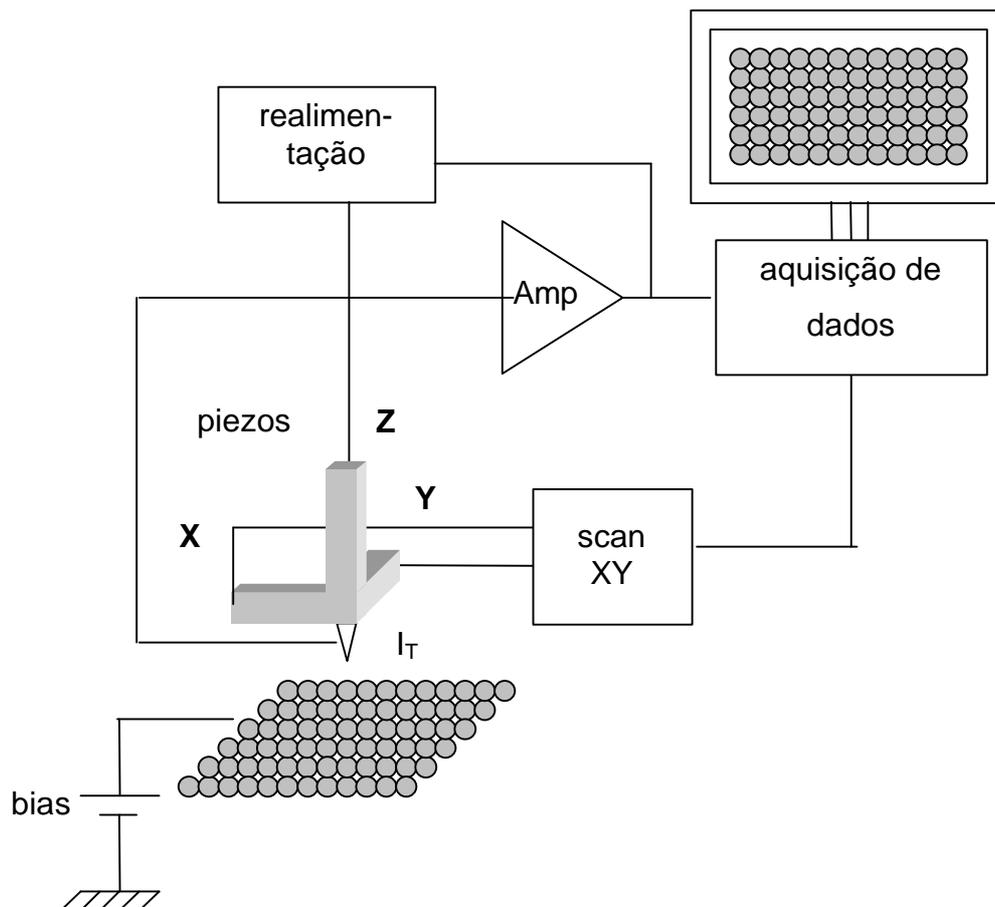


Figura 13: Esquema do microscópio de tunelamento (STM)

Quando se trabalha no modo de corrente constante, a diferença de potencial entre a ponta e a amostra é sempre corrigida por um sistema de realimentação, de modo a manter a corrente constante (piezoelétrico z). Com a medida deste potencial é possível saber a altura da superfície em análise. Dois piezoelétricos (x e y) são utilizados para fazer a varredura nos planos x e y, respectivamente. Um sistema eletrônico é responsável pela aquisição e conversão dos dados e permite a visualização da superfície

da amostra na tela do computador. A Figura 13 mostra um esquema do STM. O STM “in-situ” utilizado durante o estágio na França é um microscópio não comercial, construído por P. Allongue [30]. Neste tipo de microscópio, o imageamento da superfície é feito dentro de uma célula eletroquímica, e portanto pode-se obter imagens da deposição em tempo real. Para isso, utiliza-se uma célula especial, bem como eletrodos de referência e contra-eletródo. A Figura 14 mostra um esquema da montagem do STM “in-situ”.

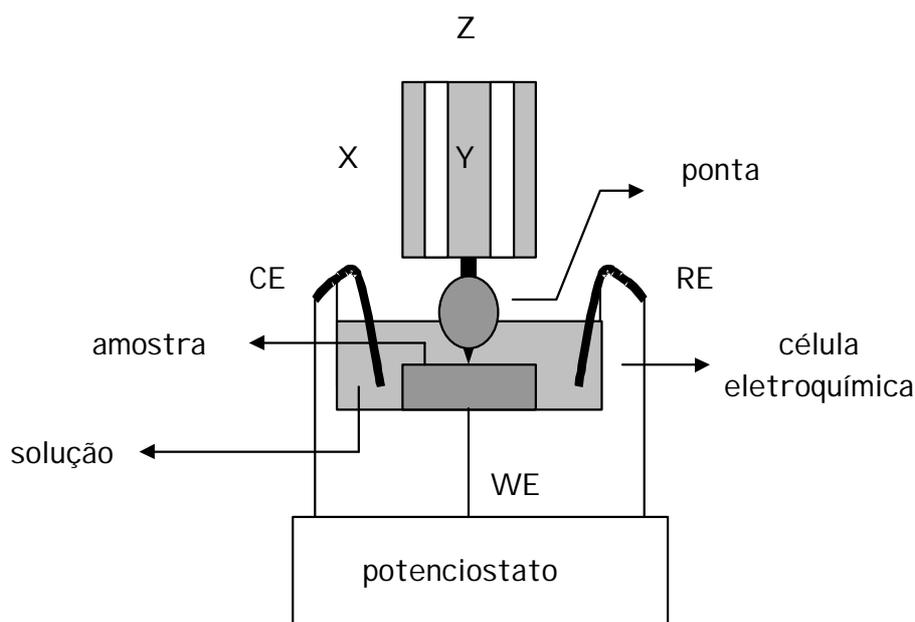


Figura 14: Esquema do STM "in-situ"

Alguns procedimentos se fazem necessários para a utilização do microscópio: o primeiro passo é a limpeza da célula eletroquímica. Essa limpeza é feita imergindo a célula em uma solução de H_2O_2 e H_2SO_4 , para eliminação de contaminantes orgânicos. Após alguns minutos sob a ação deste solução, a célula é lavada com água bidestilada. A carga do eletrodo de referência, que consiste de um fio de paládio, é realizada por despreendimento de hidrogênio em uma solução de H_2SO_4 com concentração 0.1 M. Uma diferença de potencial de ~ 4 V é aplicado entre o paládio e um fio de platina, que é usado como contra-eletródo. O potencial do eletrodo de referência (Pd-H) é de ~ 0.75 V em solução de pH = 4. A carga do eletrodo é feita por aproximadamente 15 minutos. O próximo passo é a preparação do substrato. Ele é recozido à chama e colocado na célula eletroquímica do STM. Após a montagem do substrato e dos eletrodos, é

colocada a solução com o auxílio de uma pipeta. O potencial de circuito aberto (OCP, "open circuit potential") é medido a fim de verificar os contatos. A amostra é então polarizada em -0.85 V , com o objetivo de conservar a reconstrução $22 \times \sqrt{3}$ da superfície do Au(111). Esta reconstrução será discutida na seção 4.4.4. A ponta é então aproximada em direção a superfície até atingir o tunelamento. Após este estágio, a ponta começa a ser varrida no plano xy.

4.2.1.1 Preparação das pontas STM

As pontas utilizadas no microscópio "in-situ" são especiais e são produzidas no laboratório, pela técnica de dissolução anódica. Um fio de tungstênio policristalino com diâmetro de 0.25 mm é colocado em uma solução de soda (NaOH) com concentração 2 M , conforme pode ser observado na Figura 15.

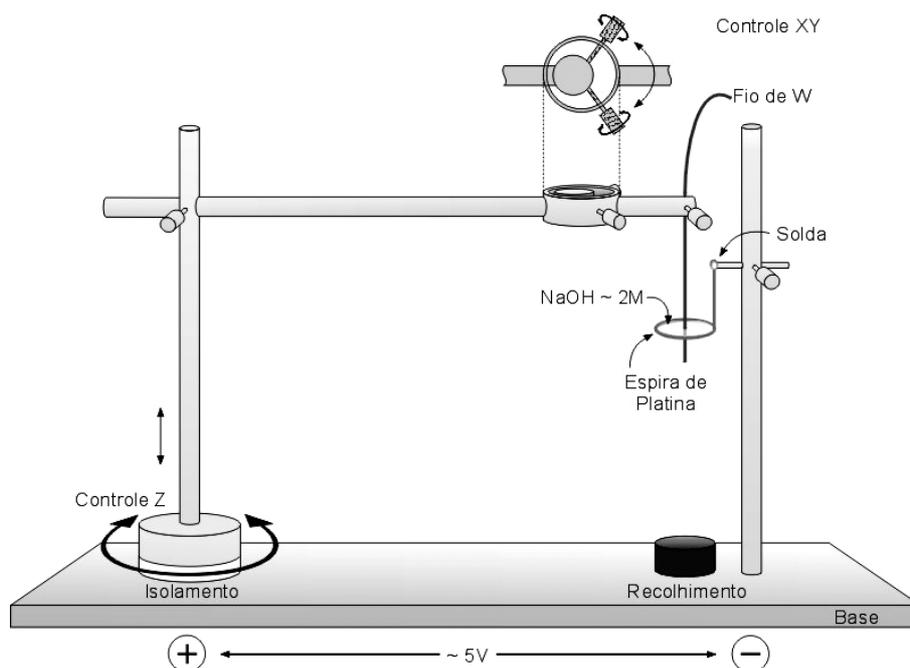


Figura 15: Sistema utilizado para fabricação das pontas STM

Uma diferença de potencial de aproximadamente 5 V é aplicada entre o ânodo (fio de tungstênio) e o cátodo (anel de platina). A Figura 16 apresenta em detalhes a

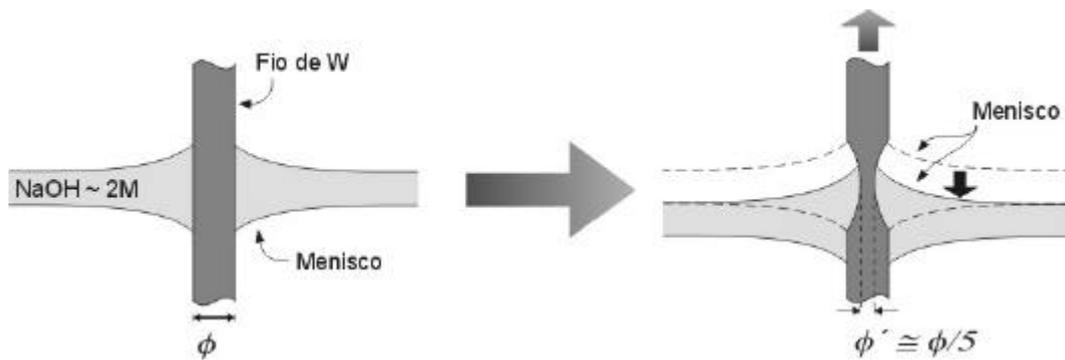


Figura 16: Detalhes da fabricação das pontas STM

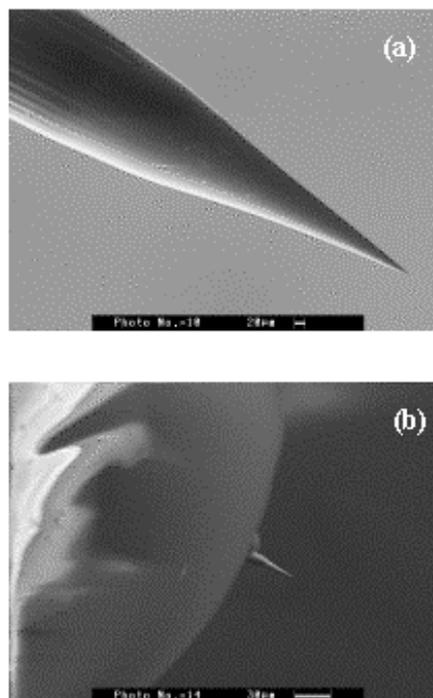


Figura 17: (a) Ponta de tungstênio produzida por dissolução anódica e (b) após ser recoberta com cera isolante. Escalas (barra horizontal na parte inferior das imagens): na figura (a) 20 μm , na figura (b) 30 μm . Extraído de L. Cagnon [31].

região onde a soda está em contato com o fio de tungstênio. A dissolução do fio inicia no local onde o menisco é mais espesso, como mostrado na Figura 16. Após o fio estar com um diâmetro (f) aproximadamente cinco vezes inferior ao diâmetro inicial, o fio é posicionado um pouco acima para então a ponta tomar sua forma apropriada. A dissolução continua até o fio romper e cair sobre um suporte. A ponta é então lavada

com água bidestilada e recoberta. O recobrimento das pontas é efetuado utilizando-se uma cera Apiezon[®], a fim de limitar a superfície em contato com a solução. Da qualidade das pontas vai depender a qualidade das imagens obtidas pelo microscópio.

A Figura 17 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de uma ponta de tungstênio produzida pela técnica de dissolução anódica. A Figura 17b mostra a ponta após ser recoberta pela cera.

4.2.2 Espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS)

A espectroscopia EXAFS, devido à sua seletividade, permite a investigação da ordem estrutural local em torno de um dado átomo em uma matriz complexa e a determinação da sua estrutura eletrônica. O sinal EXAFS refere-se a variação do coeficiente de absorção de raios-x, $\mu(E)$, como função da energia dos fótons incidentes. Considerando um feixe de raios-x, com vetor de onda k_0 e intensidade I_0 atravessando uma amostra de espessura t . Na saída da amostra, a intensidade I será inferior à I_0 , e pode ser escrita como $I = I_0 \exp(-\mu E t)$, onde $E = h\nu$ é a energia do feixe.

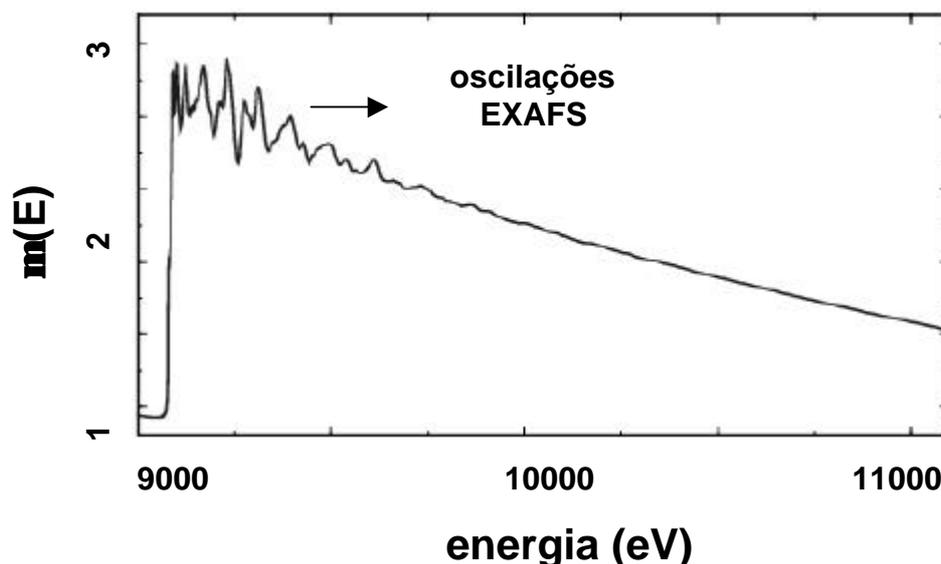


Figura 18: Variação do coeficiente de absorção em função da energia dos fótons de raios-x incidentes

Esta perda de intensidade, devido a absorção do material, é uma função da espessura atravessada, mas também do coeficiente de absorção $\mu(E)$. Quando um fóton de energia E arranca um elétron de uma camada mais interna, o elétron ejetado, que ganha o nome de fotoelétron, se propaga sob a forma de uma onda esférica. Se o átomo excitado faz parte de um sistema condensado, o fotoelétron é difundido pelos átomos vizinhos. A onda associada ao fotoelétron incidente interfere com aquela do fotoelétron retrodifundido. O coeficiente de absorção varia de acordo com a interferência, se construtiva ou destrutiva. As oscilações observadas dentro de um intervalo de 50 à 1000 eV após a borda de absorção são as oscilações EXAFS, como pode ser observado na Figura 18. A partir da análise quantitativa do sinal EXAFS, obtêm-se informações relativas ao número de vizinhos, suas distâncias, entre outros parâmetros. Estes são obtidos pela simulação do sinal EXAFS para cada par absorvedor-espalhador, utilizando amplitudes de retroespalhamento e defasagens teóricas ou experimentais obtidas a partir de modelos.

4.3 Caracterização magnética

A caracterização magnética dos filmes foi realizada com um magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM) "in-situ". Medidas complementares foram feitas com um magnetômetro ótico a efeito Kerr polar (PMOKE) durante o estágio na França.

4.3.1 Magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM)

O AGFM é um instrumento muito sensível para medidas de momento magnético. Ele foi primeiramente desenvolvido por Zijlstra [32]. Flanders [33] contribuiu extensivamente para seu desenvolvimento e descreveu sua operação em detalhes. Neste tipo de magnetômetro, a amostra é colocada na extremidade de uma haste e imersa em um campo magnético alternado, produzido por um conjunto de bobinas, que se denomina bobinas de gradiente. A amostra sofre uma força magnética também alternada (F_m) que é proporcional ao momento magnético m da amostra e ao gradiente do campo ∇h , e é dada pela relação

$$F_m = m\nabla h$$

Mantendo o gradiente de campo constante na região da amostra, a força F_m será função apenas do momento magnético da amostra. A amplitude de oscilação da haste é proporcional a esta força produzida sobre a amostra e é transformada em um sinal elétrico por um cristal piezoelétrico. Um esquema do AGFM está mostrado na Figura 19. As bobinas de gradiente são ligadas na configuração chamada par de Maxwell. O sinal é enviado para um amplificador "lock-in" e adquirido sincronamente com a frequência de excitação das bobinas de gradiente. O campo DC, responsável pela magnetização da amostra, é gerado por um eletroímã. A fim de melhorar a razão sinal-ruído, esse gradiente de campo é usualmente aplicado na mesma frequência da ressonância mecânica do sistema, formado pelo piezoelétrico, haste, porta amostra e amostra. A Figura 20 mostra uma curva de ressonância mecânica do AGFM.

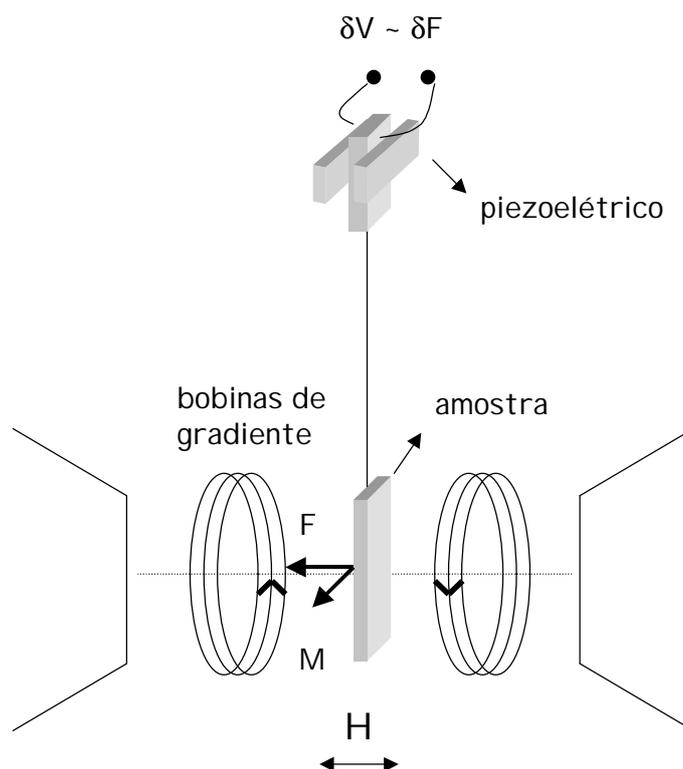


Figura 19: Esquema do magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM)

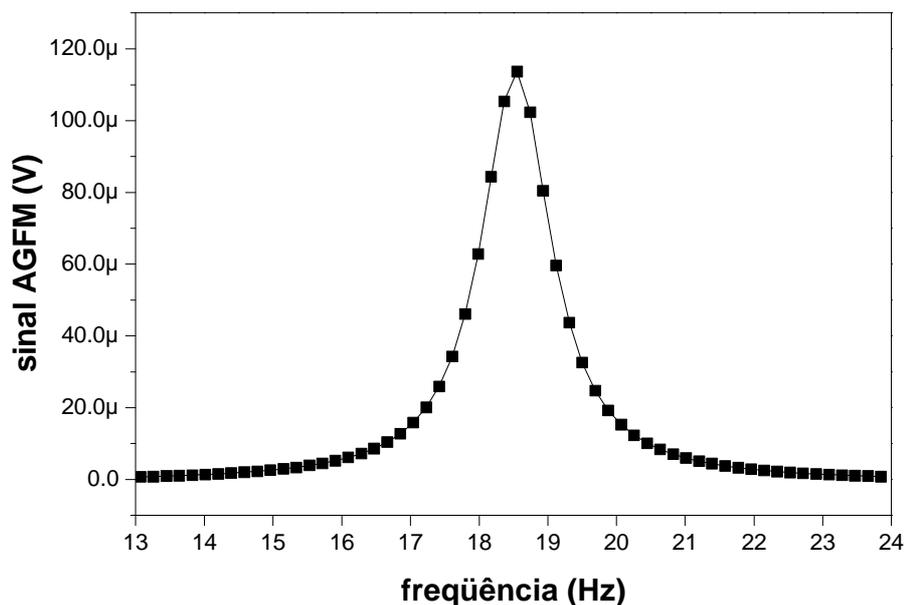


Figura 20: Curva de ressonância mecânica típica do AGFM

4.3.1.1 AGFM "in-situ" ou AGFM eletroquímico (EC-AGFM)

O AGFM eletroquímico foi totalmente desenvolvido no LAM pelo Dr. João E. Schmidt e Angelo R. Morrone. Durante o andamento do doutorado, otimizou-se esta nova técnica de caracterização, que tem se mostrado extremamente importante na caracterização magnética de filmes ultrafinos [3,4,5,61] e multicamadas [34] produzidos por eletrodeposição.

O princípio de funcionamento do EC-AGFM é o mesmo do AGFM discutido na seção precedente. A principal diferença é que a amostra é imersa em solução aquosa. A Figura 21 mostra um esquema do AGFM eletroquímico. A amostra é colocada na extremidade da haste (porta-amostra). O contato entre a amostra, que é o eletrodo de trabalho, e o potenciostato, é feito por fio de tungstênio. O tungstênio é conectado a um fio que percorre o interior da haste e então conectado ao potenciostato juntamente com os outros eletrodos. O eletrodo de referência e o contra-eletrodo foram adaptados com o objetivo de serem introduzidos no interior da célula. Os detalhes da haste podem ser

vistos na Figura 22. Uma célula eletroquímica especial foi desenvolvida para ser colocada entre os pólos do eletroímã. As bobinas de gradiente são colocadas entre os pólos e as paredes da célula. O campo magnético gerado pelo eletroímã fornece um campo máximo de 4500 Oe. O controle da fonte de corrente para alimentação do eletroímã, a leitura do campo DC gerado entre seus pólos, através da sonda Hall, a leitura do sinal de tensão proporcional ao momento magnético da amostra, a varredura de frequência de ressonância e o controle do potenciostato é feito por computador, via placa de conversora analógica/digital HP-IB[®].

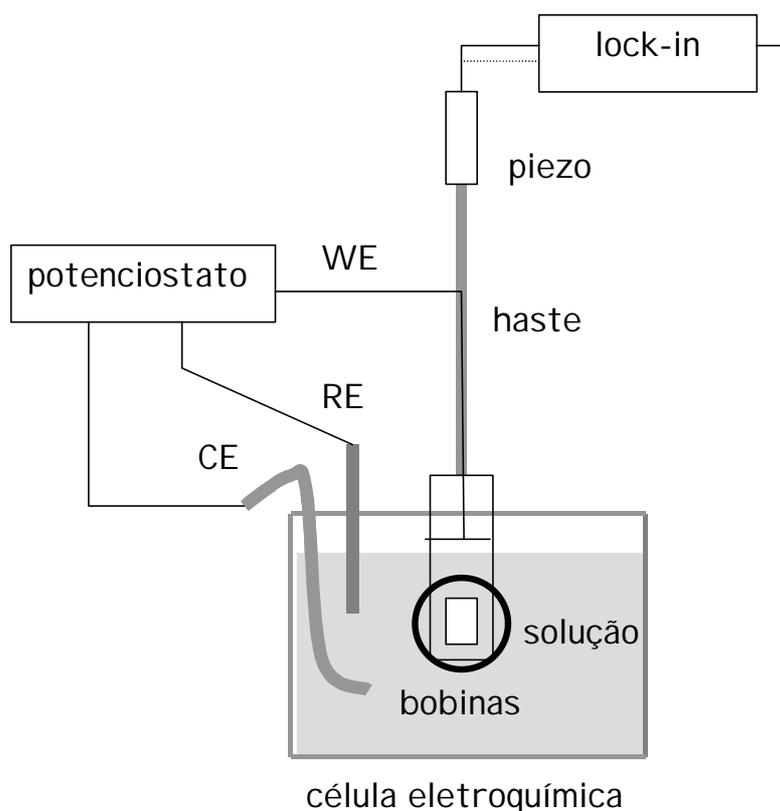


Figura 21: Esquema do AGFM eletroquímico

A Figura 23 mostra a célula eletroquímica entre os pólos do eletroímã. A diferença entre as configurações perpendicular (a) e paralela (b), está na orientação do plano da amostra em relação ao campo magnético DC aplicado. Na configuração perpendicular, o campo magnético DC é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, enquanto que na configuração paralela, o campo magnético e o plano do filme estão orientados paralelamente.

A sensibilidade do sistema foi melhorada com um sistema de amortecimento de vibrações mecânicas. Do ponto de vista de recursos, o magnetômetro permite a monitoração da magnetização desde os estágios iniciais de crescimento dos filmes. Além disso, curvas de magnetização ($M \times H$) podem ser adquiridas nos diferentes

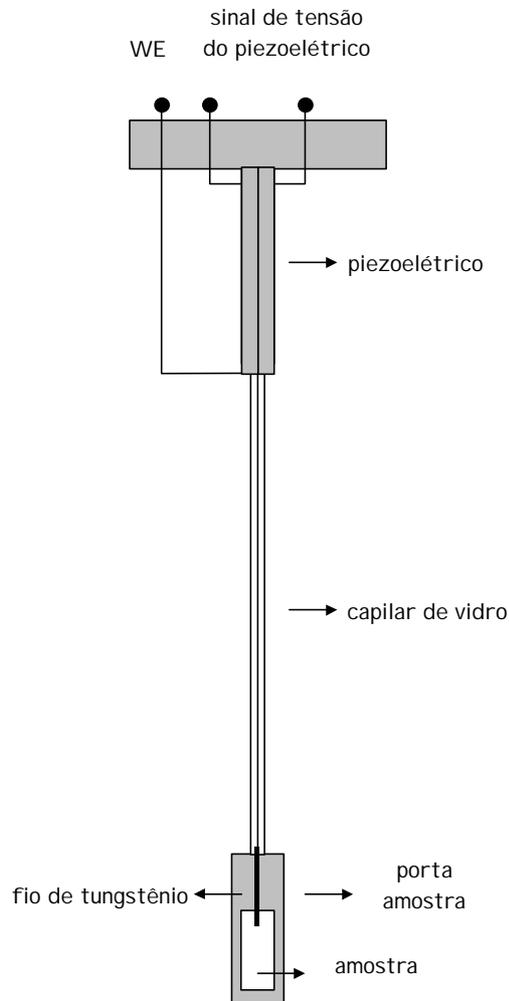


Figura 22: Esquema da haste para medidas magnéticas "in-situ"

estágios. Os programas de controle do AGFM eletroquímico foram desenvolvidos na plataforma HPVee⁶. A Figura 24 mostra um exemplo da potencialidade do magnetômetro. A curva (b) mostra o potencial aplicado em função do tempo, a curva (a) o sinal magnético da amostra e a curva (c) a corrente eletroquímica do sistema. No potencial de -0.85 V (patamar A na curva (b)), o sinal magnético é constante. Em

aproximadamente 12 s, o potencial aumenta rapidamente para -1.25 V, potencial este onde ocorre deposição (patamar B).

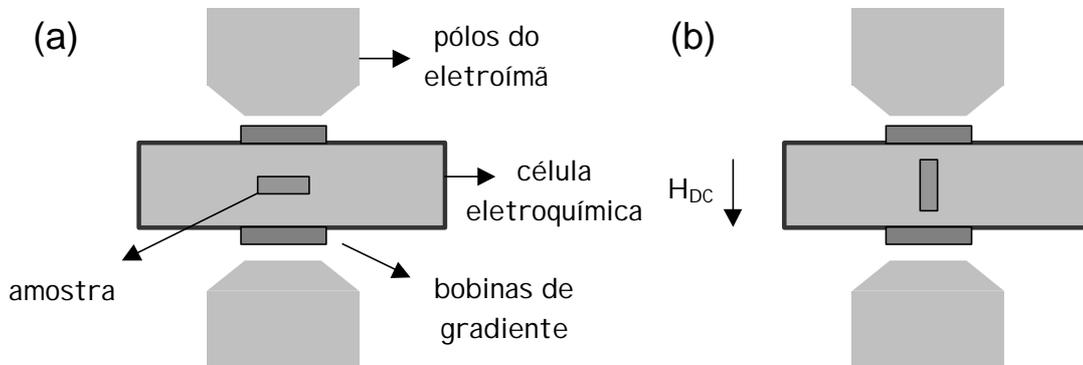


Figura 23: Configurações de medidas do AGFM "in-situ": (a) configuração perpendicular e (b) configuração paralela

Neste exemplo, observa-se após alguns instantes o aumento do sinal magnético em função do tempo de deposição. Após 100 s de deposição, o potencial é retornado a um valor de equilíbrio ($U_d \sim -1.05$ V), ou seja, um potencial onde não ocorre dissolução do filme depositado e nem a deposição (patamar C). Neste instante, outro programa permite medir a curva de magnetização do filme depositado neste intervalo de tempo. Após o término da aquisição desta curva, existe a possibilidade da dissolução do filme, permitindo a medida da espessura do mesmo (patamar D), ou a retirada do filme para análises "ex-situ". Convém ressaltar que no estudo magnético de filmes finos, a contribuição do porta-amostra e do substrato geralmente são da ordem de grandeza do sinal magnético do filme. Para descontar esta contribuição linear, antes de cada medida, é feita uma curva do porta-amostra e substrato.

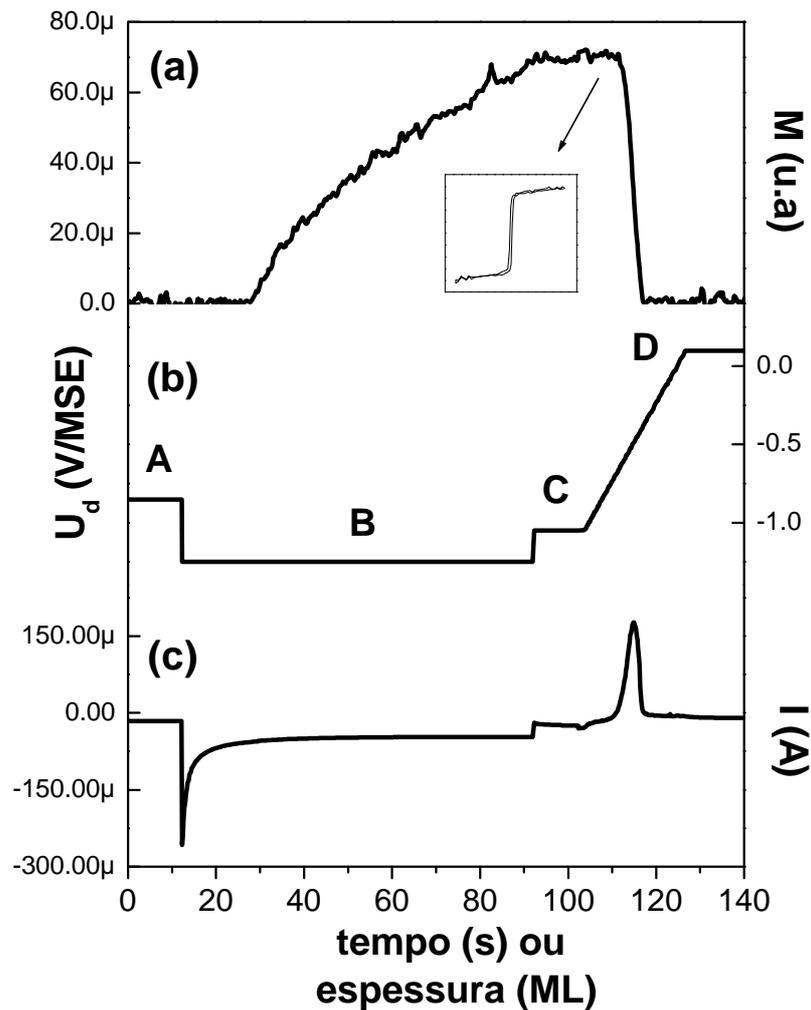


Figura 24: Exemplo dos recursos do AGFM eletroquímico. (a) magnetização da amostra (b) potencial aplicado e (c) corrente eletroquímica em função do tempo de deposição ou espessura

4.3.2 Magnetômetro ótico a efeito Kerr polar (PMOKE) "in-situ"

Assim como o AGFM, o sistema PMOKE ("Polar Magnetic Optical Kerr Effect") também destina-se a medidas de magnetização. Neste caso, o campo magnético somente é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. Os efeitos magneto-ópticos resultam da interação de uma luz monocromática polarizada com um meio

magnetizado, na presença ou não de um campo magnético aplicado. A utilização do PMOKE foi possível devido a uma cooperação com os Drs. Claude Chappert e Thibaut Devolder, do Institut d'Électronique Fondamentale (IEF), da Université de Paris-Sud (Paris XI), em Orsay. Este sistema foi desenvolvido para medidas "ex-situ", ou seja, para análise de amostras após a sua fabricação. O nosso propósito foi de adaptar este sistema para medidas eletroquímicas "in-situ". Desta maneira, além de fazermos medidas de magnetização em campos mais altos, pode-se comparar com as medidas obtidas por meio do AGFM. Foi necessária a adaptação do sistema para medidas "in-situ". Uma célula especial foi desenvolvida, bem como um porta-amostras e outros equipamentos necessários. Um esquema do sistema utilizado está mostrado Figura 25. Ele é composto de um canal óptico, de um eletroímã e de um conjunto de instrumentos eletrônicos destinados ao controle do experimento e aquisição dos dados. O canal óptico é composto por uma fonte luminosa (laser vermelho de He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm), um polarizador, um modulador fotoelástico e um analisador linear. A amostra a ser analisada é colocada dentro da célula e imersa na solução, juntamente com o eletrodo de referência e o contra-eletrodo. A célula possui uma janela de quartzo para permitir a passagem do feixe do raio laser incidente e refletido. Ela é colocada entre os pólos do eletroímã, que permite medidas com campo de até 15 kOe. O feixe do laser passa através de um furo no núcleo do eletroímã.

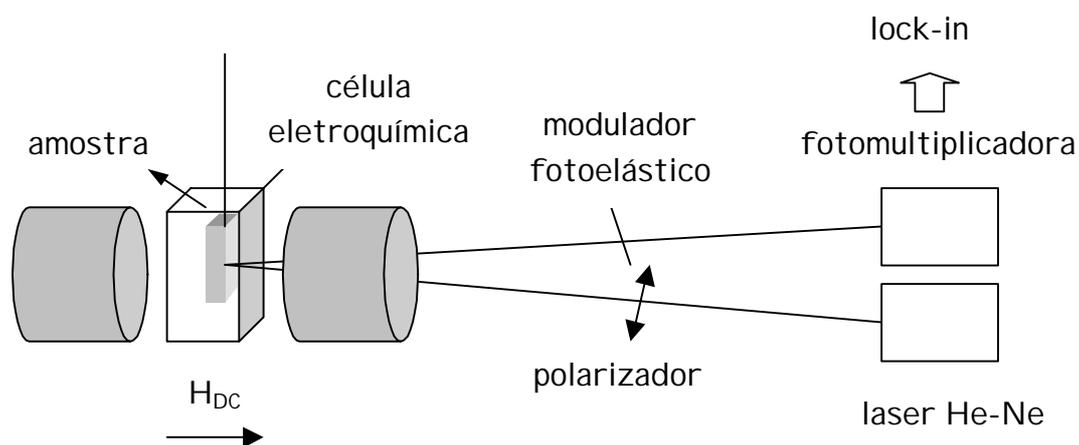


Figura 25: Esquema do PMOKE "in-situ"

4.4 Preparação e caracterização dos substratos de Au(111)

A preparação e caracterização dos substratos de Au(111) utilizados neste trabalho são discutidos nesta seção.

4.4.1 Preparação dos substratos

Os substratos de Au(111) foram produzidos pela técnica de evaporação térmica, discutida na seção 4.1. Utilizou-se Au de alta qualidade com pureza de 99,9999 %. O evaporação foi feita sobre discos de mica (METAFIX[®]), com diâmetro de 50 mm e espessura de aproximadamente 0.1 mm. Um disco de mica, originalmente com espessura entre 0.18 e 0.22 mm é clivado ao meio, obtendo-se assim duas superfícies planas e livres de contaminação. A mica é colocada imediatamente na câmara de deposição, onde é mantida em vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) e aquecida à temperatura de 330-350 °C por 1 hora antes do início do processo de evaporação. A deposição do ouro é feita numa taxa de 3-4 Å/s e a espessura final dos filmes é de aproximadamente 800 Å. A taxa de deposição e a temperatura estão fortemente ligados e estas condições devem ser controladas para favorecer o crescimento bidimensional e produzir grandes superfícies planas de Au(111) [35,36]. O substrato somente é retirado da câmara ao atingir a temperatura ambiente. Antes de ser utilizado na eletrodeposição dos filmes, o substrato de Au é recozido à chama ("flame annealing") por aproximadamente 3 minutos. Este recozimento é feito lavando-se a superfície do filme com água bidestilada e levando-a próximo à chama. Este procedimento é repetido por 2 ou 3 vezes. Esse recozimento permite que as fronteiras dos grãos possam se difundir através dos outros grãos de maneira a produzir grãos maiores. Com esse procedimento, também elimina-se contaminantes orgânicos da superfície. A superfície passa a exibir uma reconstrução chamada de $22 \times \sqrt{3}$, que será discutida na seção 4.4.4.

4.4.2 Caracterização estrutural dos substratos

Antes da utilização dos substratos, é necessário fazer a caracterização para se obter informações sobre a qualidade dos mesmos. A caracterização estrutural dos filmes de Au(111) geralmente é realizada por microscopia de força atômica (AFM) ou microscopia de tunelamento (STM) e por métodos eletroquímicos. Eventualmente, difração de raios-x é realizada.

4.4.3 Caracterização por microscopia de tunelamento e força atômica

A Figura 26 mostra a morfologia de um substrato de Au(111) recozido à chama. A imagem foi obtida por STM "in-situ" em solução. O substrato exhibe grãos, com "steps" monoatômicos, com alturas de aproximadamente 2.35 Å. Os grãos apresentam áreas da ordem de 500 x 500 nm². Difração de raios-x foram realizadas [31], a fim de caracterizar a estrutura dos filmes, e de conhecer sua orientação com relação à mica. Os resultados confirmaram a orientação (111) dos grãos, e a medida à meia altura dos picos de difração mostraram uma desorientação de aproximadamente 7° entre os cristais, confirmando o caráter quase monocristalino dos substratos de Au(111)/mica.

4.4.4 Reconstrução 22 x √3 dos substratos de Au(111)

O substrato de Au(111) é vastamente utilizado e estudado por apresentar na superfície a reconstrução 22x√3, conforme pode ser observada na Figura 27. A imagem foi obtida por microscopia de tunelamento "in-situ", em solução 1 mM de FeSO₄, no potencial de polarização de -0.85 V. Essa reconstrução corresponde a uma compressão uniaxial de 4.2 % da primeira camada de átomos de Au na direção (1-10), que provoca um deslocamento lateral dos átomos. As linhas claras na Figura 27 correspondem aos sítios em que os átomos se encontram em uma região mais alta do que os átomos da superfície. A corrugação é de aproximadamente 0.2 Å. A periodicidade da reconstrução na direção (1-10) é de 63 Å. Este valor é utilizado para calibração lateral do

microscópio. As linhas de reconstrução são paredes de domínios entre diferentes zonas de empilhamento fcc e hcp.

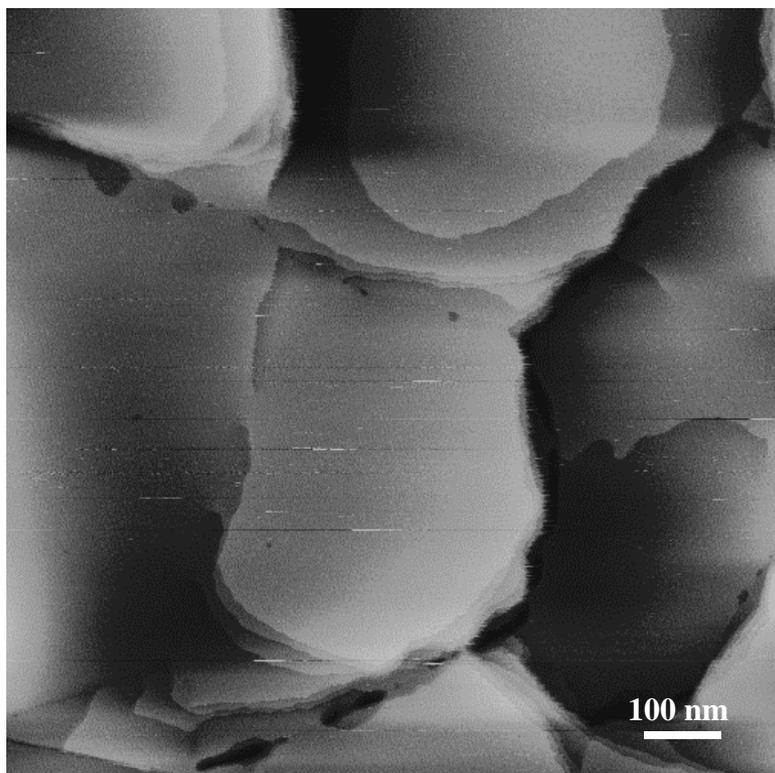


Figura 26: Imagem do substrato de Au(111) obtida por AFM. Escala: 1 μm x 1 μm , $Dz = 5 \text{ nm}$

Conforme comentado na introdução, o interesse em sistema do tipo Co, Ni ou Fe/Au(111), se deve ao fato da combinação de um material ferromagnético com um substrato não corrosivo, que pode ter um papel muito importante na procura de novas mídias de armazenagem de dados [37]. Como resultado, muitos estudos têm sido realizados neste sistema, usando uma variedade de técnicas experimentais. Experimentos revelaram que átomos de Fe [56], Co [38,39] e Ni [40,41] nucleiam preferencialmente nos cotovelos da reconstrução dos substratos de Au(111), ou seja, a superfície de Au atua como um padrão para o crescimento de estruturas bem definidas. O mesmo comportamento não foi observado para a Ag e para o Au, que neste caso tem um crescimento homoepitaxial. Essa diferença se deve ao grande "misfit" natural existente entre o substrato e o Fe, Co e Ni, opostamente ao que ocorre no caso da Ag e

Au. Desta forma, as tensões na superfície têm um papel crucial na nucleação preferencial destes metais.

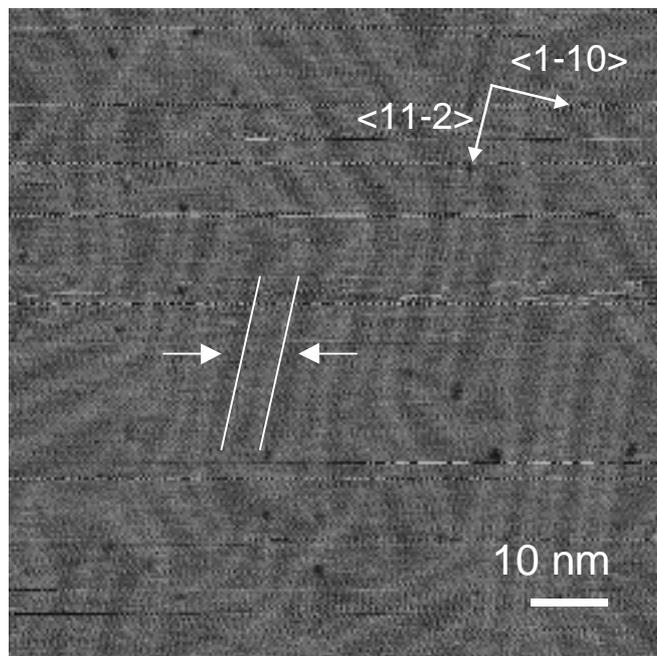


Figura 27: Reconstrução $22 \times 0,3$ do substrato de Au(111)

4.4.5 Caracterização eletroquímica

Uma das técnicas de caracterização eletroquímica dos substratos consiste em depositar cobre no regime UPD. A Figura 28a apresenta um voltamograma de um substrato de Au(111)/mica em solução de CuSO_4 de concentração 10^{-3} M (pH ~ 1). Os picos A1, C1 e A2, C2 (A de anódico e C de catódico), correspondem a formação de uma monocamada de cobre em potencial mais positivo que o potencial de Nernst (regime UPD) no potencial de -0.4 V/MSE. Os picos C1, C2 correspondem a adsorção de $1/3$ e $2/3$ de uma monocamada de cobre. Os picos UPD são intensos e estreitos, indicando que a superfície apresenta largos terraços com textura (111). Um filme mal texturizado, com terraços menores, apresenta picos mais largos e menos intensos. O voltamograma do filme de Au(111) concorda bem com o voltamograma obtido para um monocristal de Au(111) (Figura 28b).

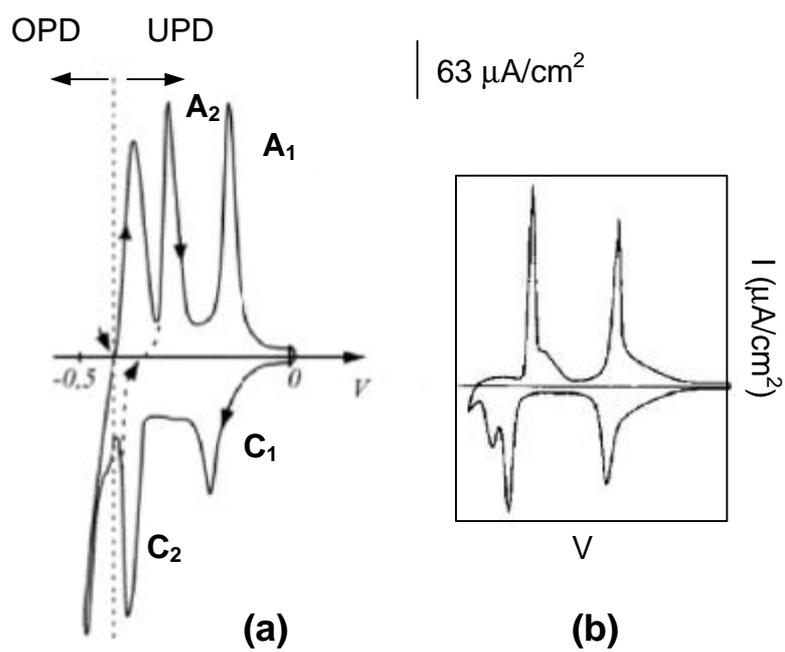


Figura 28: Voltamogramas: (a) substrato de Au(111) em solução de CuSO_4 1 mM e (b) monocristal de Au(111). Extraído de M. H. Hölzle et al. [42]

5 Resultados e discussões

Neste capítulo estão apresentados os resultados de caracterização eletroquímica, magnética e estrutural de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111). Todas as medidas apresentadas foram realizadas em temperatura ambiente. Os potenciais mostrados são todos referidos ao potencial do eletrodo de referência MSE. A área das amostras utilizadas nas medidas de magnetização "in-situ" é de aproximadamente 0.06 cm^2 .

5.1 Caracterização eletroquímica dos filmes de Fe, Co e Ni/Au(111)

A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada através da voltametria cíclica, discutida na seção 3.5.1. A Figura 29a apresenta um voltamograma obtido com a solução base ($\text{K}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3} \text{ M} + \text{KCl } 10^{-4} \text{ M}$), sem a adição de íons metálicos. A varredura foi realizada entre 0 e -1.6 V. Diferentemente das técnicas em vácuo, como por exemplo MBE e "sputtering", durante o processo de eletrodeposição do Fe, Co e Ni, ocorre a redução de prótons e desprendimento de hidrogênio.

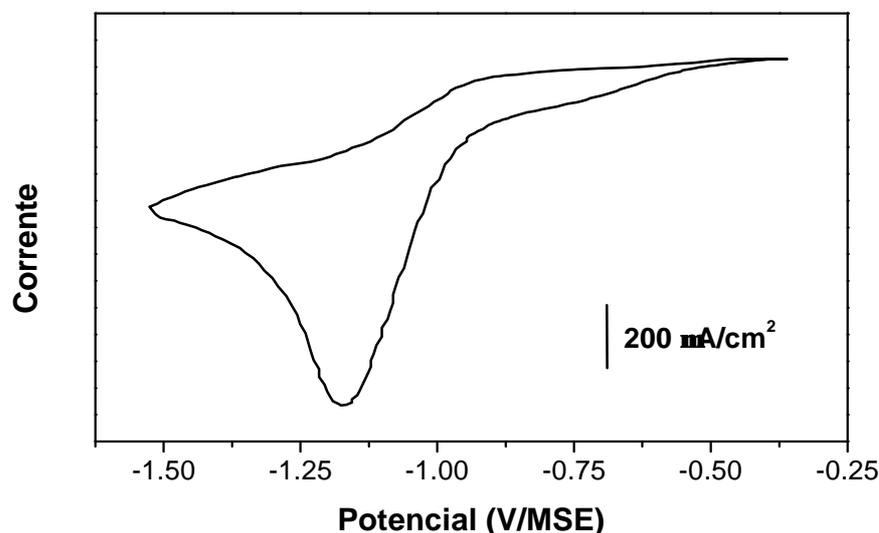


Figura 29: Voltamograma do substrato de Au(111) em solução base. Velocidade de varredura = 50 mV/s

Será visto mais adiante como este desprendimento pode afetar a nucleação e o crescimento dos filmes, influenciando nas suas propriedades estruturais e magnéticas. O pico catódico verificado na figura em aproximadamente -1.15 V, corresponde a essa redução de prótons do hidrogênio.

As Figura 30a, b e c apresentam os resultados obtidos para substratos de Au(111) em soluções de Ni, Co e Fe, respectivamente, com concentração 1 mM. Os voltamogramas foram realizados em uma célula eletroquímica padrão. A velocidade de varredura do potencial utilizado foi de 50 mV/s. No caso do níquel (Figura 30a), a deposição corresponde no pico catódico centrado em -1.4 V. O pico positivo, centrado em aproximadamente -0.54 V, corresponde a dissolução do níquel depositado. Na Figura 30b está mostrado o voltamograma para o cobalto. A deposição do cobalto ocorre em -1.3 V e a dissolução do metal ocorre em -0.85 V. Já para o ferro, cujo voltamograma está apresentado na Figura 30c, o pico de deposição aparece em -1.5 V. O pico de dissolução está centrado em -1.13 V. Para os três metais observa-se um pico anódico centrado em torno de -1.25 V e - 1.15 V, que corresponde a redução de prótons. O potencial do pico de deposição e dissolução, como visto, depende do metal a ser depositado.

O potencial de Nernst de um par óxido-redutor M^{z+}/M pode ser obtido experimentalmente destas curvas a partir da relação

$$E(M^{z+} / M) = \frac{U_{PC} + U_{PA}}{2}$$

onde U_{PC} e U_{PA} correspondem aos picos catódico e anódico, associados ao depósito e dissolução, respectivamente. A Tabela 5 apresenta estes potenciais obtidos a partir dos voltamogramas mostrados na Figura 30. Os valores dos potenciais de Nernst experimental e teórico também são mostrados. Os valores teóricos foram obtidos com o uso da relação apresentada na seção 3.1. Os valores teóricos e experimentais apresentam um bom acordo.

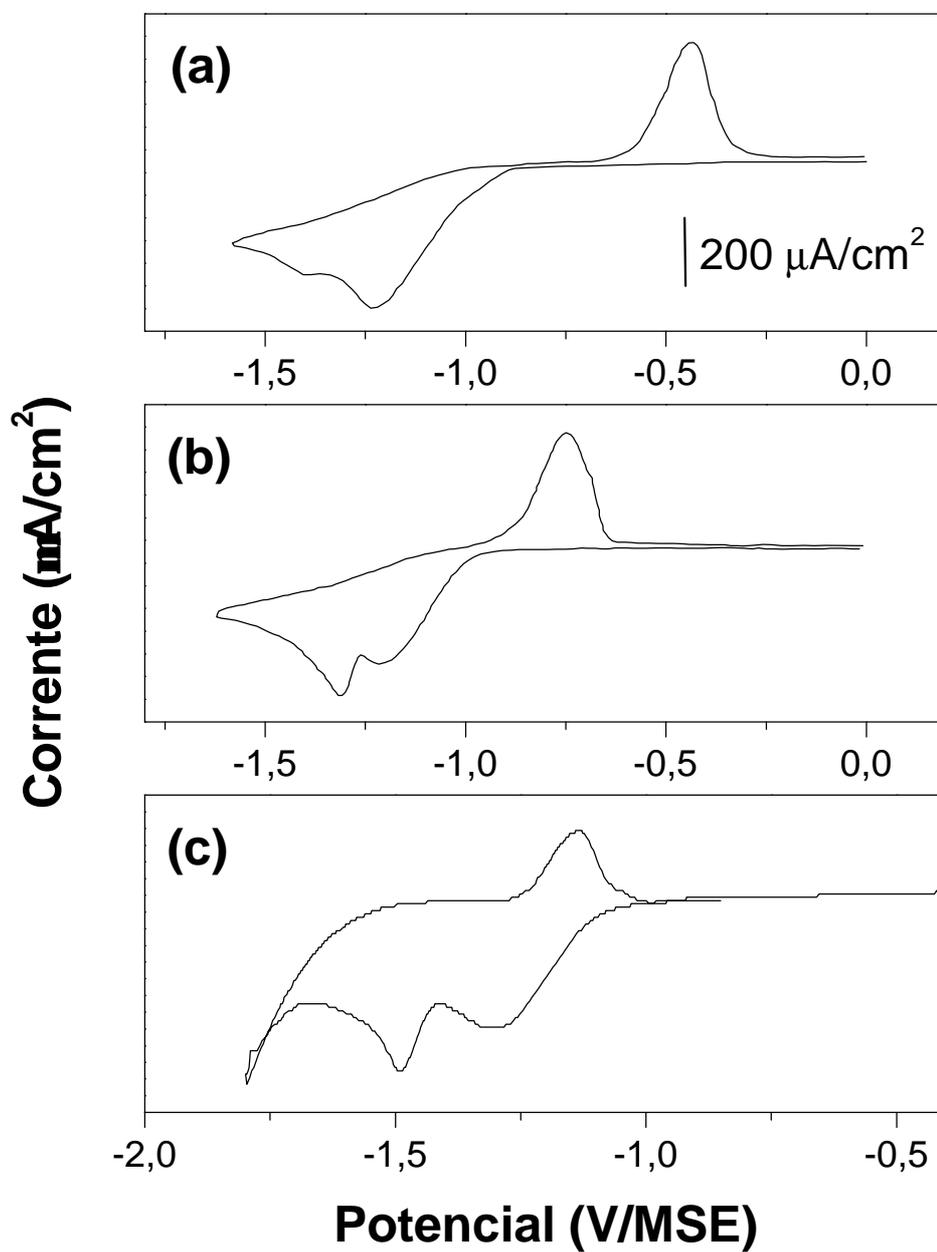


Figura 30: Voltamogramas do substrato de Au(111) obtidos em soluções de (a) Ni, (b) Co e (c) Fe com concentração de 1 mM. Velocidade de varredura = 50 mV/s

| solução | U (V/MSE) | U (V/MSE) | E(M ^{Z+} /M) (V/MSE) | E(M ^{Z+} /M) (V/MSE) |
|---------|---------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | pico catódico | pico anódico | experimental | teórico |
| Ni | -1.4 | -0.54 | -0.97 | -0.96 |
| Co | -1.3 | -0.85 | -1.07 | -1.01 |
| Fe | -1.5 | -1.13 | -1.31 | -1.17 |

Tabela 5: Valores dos potenciais teóricos e experimentais obtidos por voltametria

5.1.1 Determinação da espessura e taxa de deposição

Um parâmetro muito importante para o controle dos filmes depositados, seja qual for a técnica utilizada, é a taxa de deposição. As espessuras dos filmes eletrodepositados, e a conseqüente taxa de deposição, foram obtidas pelo método de "stripping" (seção 3.5.2). Uma medida precisa da área da amostra exposta a solução é necessária para uma precisa medida da espessura dos filmes. A área das mesmas é limitada com verniz. Os resultados apresentados nas Figura 31, Figura 32 e Figura 33 foram realizados com uma célula eletroquímica padrão. O procedimento experimental utilizado para determinar a taxa de deposição, a uma dada concentração e potencial, consiste em fazer depósitos em diferentes tempos. Antes de cada depósito, o substrato é mantido em um potencial de polarização de -0.85 V por 1-2 minutos, a fim de manter a superfície reconstruída. Para renovar a solução em torno do eletrodo, uma agitação mecânica ou com um fluxo de nitrogênio é realizada. Com várias espessuras é possível traçar uma curva em função do tempo de deposição e obter a taxa de deposição para um dado potencial. A taxa também foi obtida para diferentes potenciais. As Figura 31, Figura 32 e Figura 33, apresentam as curvas obtidas experimentalmente para os filmes de Ni, Co e Fe, respectivamente. Na Figura 31, são mostradas três curvas para o níquel: $U_d = -1.15, -1.25$ e -1.4 V. As taxas de deposição obtidas foram 0.05, 0.11 e 0.14 ML/s, respectivamente. A Figura 32, apresenta as curvas obtidas para o cobalto. Observa-se para o potencial de -1.3 V, onde foram feitos depósitos em tempos curtos, uma mudança na inclinação da reta em aproximadamente 5 s de deposição. A taxa passa de 0.56 para

0.046 ML/s, indicando dois estágios na taxa de deposição. Para os demais potenciais, -1.25 e -1.6 V, as taxas encontradas foram 0.02 e 0.1 ML/s. Os resultados obtidos para o ferro estão mostrados na Figura 33. Como observado para o cobalto e níquel, a taxa de deposição aumenta com o aumento do potencial (mais negativo). Para o potencial de -1.4 V, a taxa de deposição é de 0.016 ML/s, enquanto que para -1.45 V, a taxa é 0.13 ML/s. Para o potencial de -1.5 V, dois estágios podem ser distinguidos: abaixo de 20 s, com taxa de 0.11 ML/s, e acima de 20 s, 0.29 ML/s. Atribuímos a evolução temporal da taxa de deposição à evolução do estado químico da superfície. Além do potencial de deposição e da concentração das soluções utilizadas, a velocidade de deposição pode depender da configuração dos eletrodos dentro da célula.

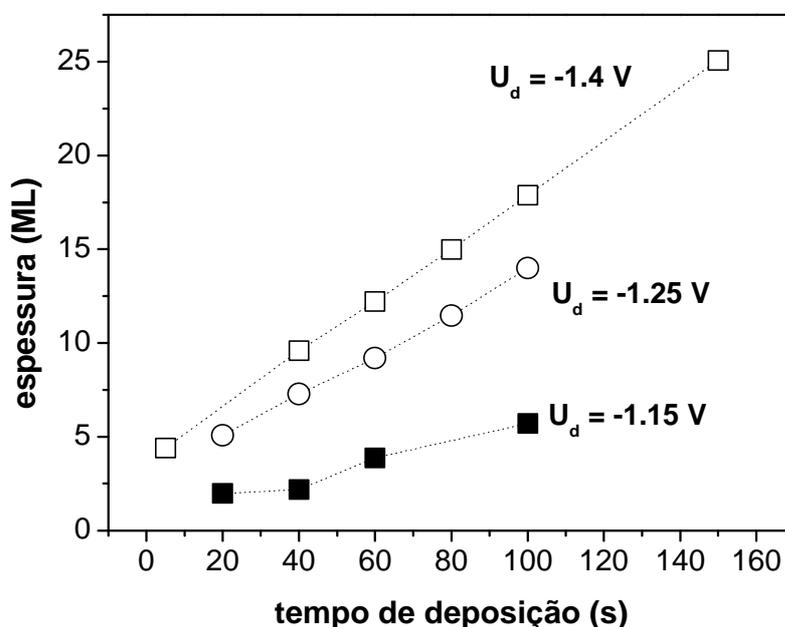


Figura 31: Espessuras para diferentes tempos de deposição em diferentes potenciais para filmes de Ni/Au(111)

Na célula do AGFM, devido à proximidade dos eletrodos, as taxas são diferentes das obtidas em uma célula eletroquímica padrão, como mostradas nas figuras anteriores. Por isso, as espessuras dos filmes depositados na célula do AGFM são, a cada depósito, controladas por "stripping". As medidas de espessuras realizadas por "stripping" foram comparadas com medidas de espessuras obtidas por RBS. A Figura 34 apresenta os

dados obtidos pelas duas técnicas para filmes de cobalto com diferentes espessuras. Os dados apresentam excelente acordo, mostrando que a técnica de "stripping" se mostra

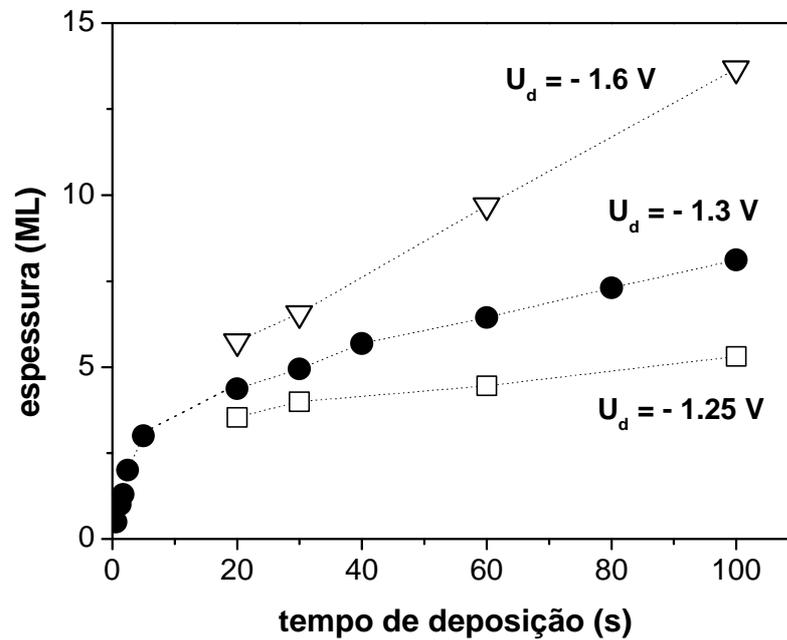


Figura 32: Espessuras para diferentes tempos de deposição em diferentes potenciais para filmes de Co/Au(111)

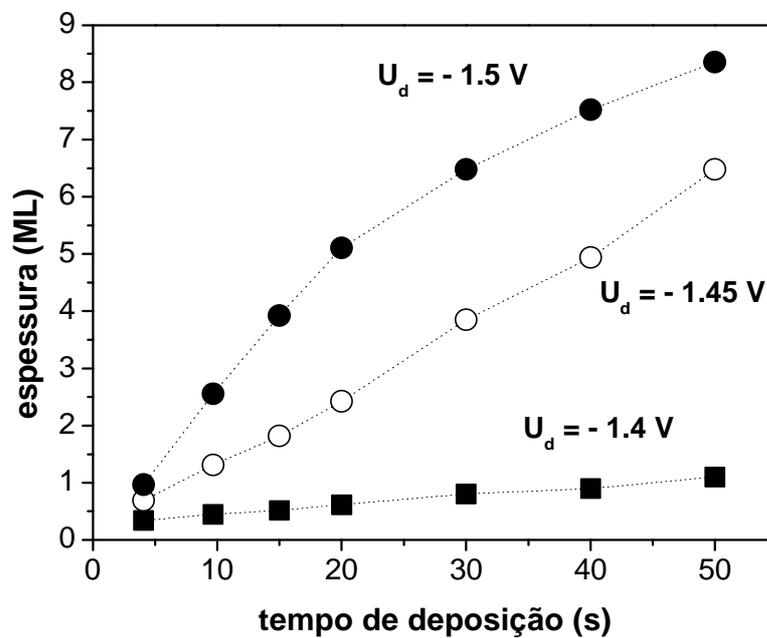


Figura 33: Espessuras para diferentes tempos de deposição em diferentes potenciais para filmes de Fe/Au(111)

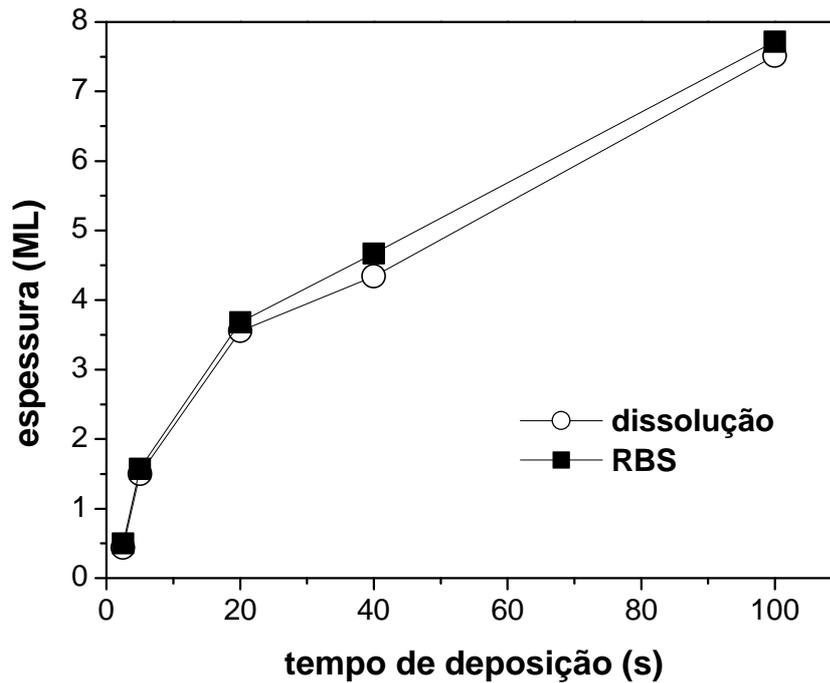


Figura 34: Comparação entre espessuras obtidas por "stripping" e RBS para filmes de Co/Au(111)

bastante confiável para a medida de espessuras, além de ser acessível e extremamente menos complexa.

A Figura 35 apresenta o espectro RBS obtido para um filme de Co/Au. O pico mais intenso corresponde ao filme de Au ($E \sim 2$ MeV), enquanto os platôs à esquerda correspondem à mica ($E < 1.4$ MeV). O pequeno pico por volta de 1.7 MeV, está relacionado com o filme de cobalto. Após deconvolução e integração do pico, a densidade atômica do Co foi convertida em espessura, assumindo que uma monocamada atômica de Co com estrutura hcp corresponde a 1.85×10^{15} átomos/cm², conforme a Tabela 3. Para este espectro, a espessura do filme de cobalto é de 4 ML.

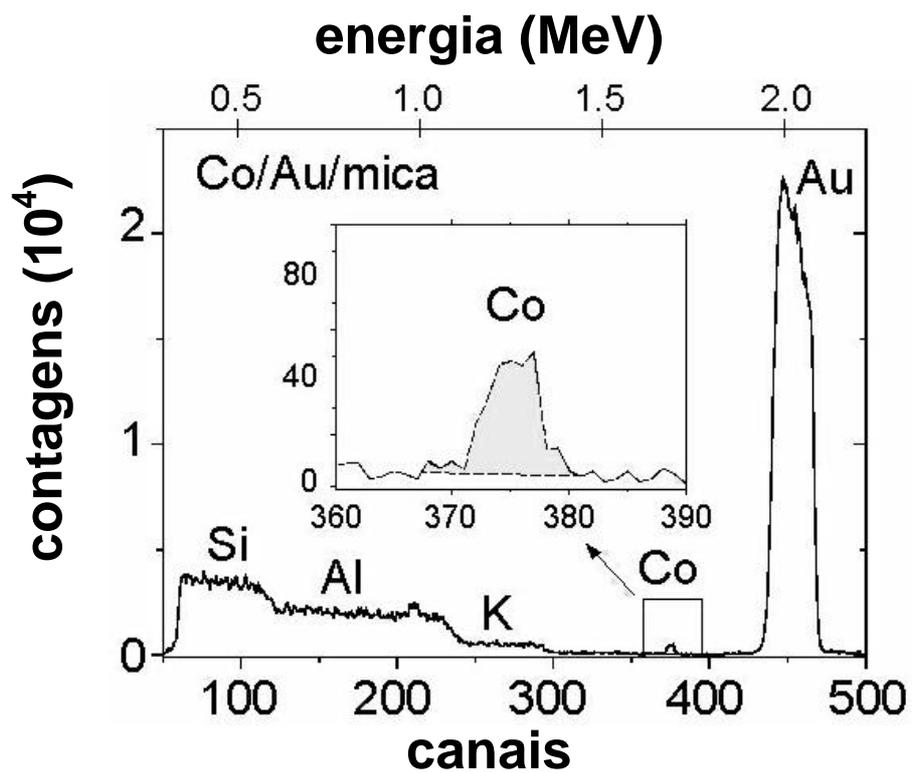


Figura 35: Espectro RBS obtido com um filme de Co de 4 ML depositado sobre substrato de Au/mica. A ampliação mostra o pico correspondente ao filme de cobalto

5.2 Sistema Fe/Au(111)

5.2.1 Caracterização magnética "in-situ"

As medidas de magnetização "in-situ" dos filmes de Fe/Au(111) foram realizadas com o AGFM. Medidas complementares foram obtidas com PMOKE.

A Figura 36 mostra a evolução da magnetização do ferro, nas configurações perpendicular (símbolos abertos) e paralela (símbolos fechados), em função do tempo de deposição, para os potenciais aplicados (V_{\perp} e V_{\parallel}) de -1.5 V, que também são mostrados na figura. O campo magnético aplicado durante a deposição foi de 600 Oe. Para ambas as curvas, o início da deposição, ao se aplicar o potencial de -1.5 V, se dá aos 20 s. Os experimentos foram realizados separadamente e as escalas de magnetização foram ajustadas de forma a poder comparar as duas configurações (a resposta na configuração paralela é maior que a perpendicular). Observa-se um aumento abrupto da magnetização na configuração perpendicular durante os primeiros 10 s de deposição. Durante este período, a magnetização paralela continua no patamar inicial. Após este aumento inicial, a magnetização perpendicular começa a diminuir, ao passo que a paralela começa a aumentar. Em torno de 50 s (30 s de deposição), o sinal na configuração perpendicular está próximo ao patamar inicial, enquanto o sinal na configuração paralela continua a aumentar linearmente com o tempo de deposição. O início do processo de dissolução dos filmes se dá a partir da aplicação dos potenciais V_{\perp} e V_{\parallel} mais positivos, conforme visto na figura. Após a dissolução, o sinal de magnetização retorna ao patamar inicial, em ambas as configurações, indicando que o filme depositado durante o experimento foi dissolvido. O pico de magnetização na configuração perpendicular corresponde ao tempo de deposição entre 10 e 12 s. A espessura do filme nesta região corresponde a aproximadamente 2 ML.

As curvas mostradas na Figura 36 são uma clara evidência de uma transição de magnetização perpendicular para paralela nos estágios iniciais de crescimento dos

filmes. Isso deve-se à competição entre as contribuições das anisotropias envolvidas no sistema. Uma discussão sobre estas contribuições será feita mais adiante.

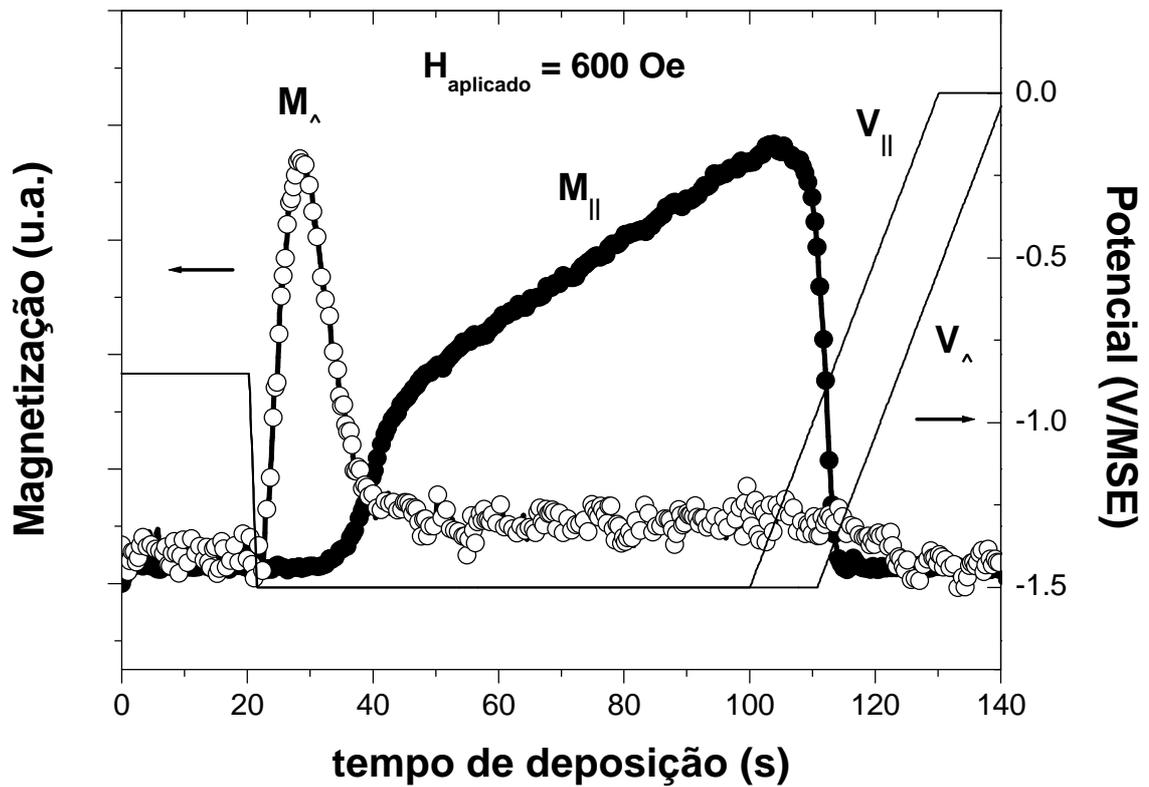


Figura 36: Evolução da magnetização em função do tempo de deposição de filmes de Fe/Au(111). Configuração perpendicular (símbolos abertos) e configuração paralela (símbolos fechados). $U_d = -1.5$ V. O potencial aplicado corresponde às linhas contínuas

Curvas de magnetização ($M \times H$) foram medidas em ambas configurações, interrompendo em diferentes pontos ao longo da curva de magnetização em função do tempo de deposição, ou seja, com diferentes espessuras, conforme mostrado na Figura 37 (configuração perpendicular) e Figura 40 (configuração paralela).

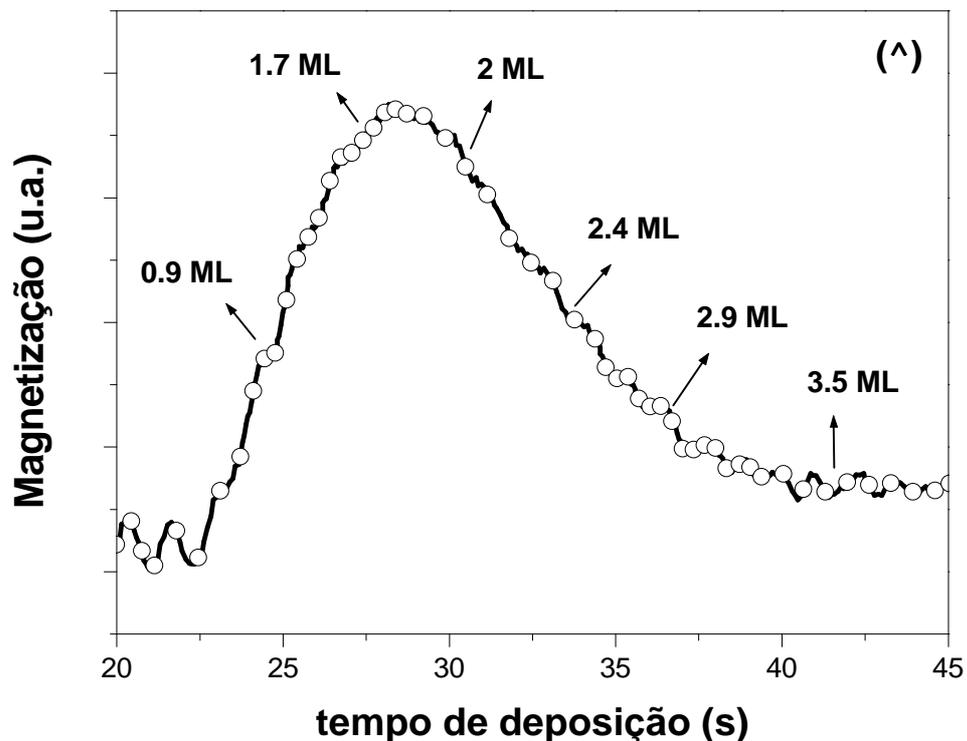


Figura 37: Evolução da magnetização na configuração perpendicular em função do tempo de deposição de filmes de Fe/Au(111) com as espessuras correspondentes às curvas de magnetização medidas. $U_d = -1.5$ V

A Figura 38 mostra a série de curvas obtidas na configuração perpendicular para $U_d = -1.5$ V. As curvas foram medidas no potencial de equilíbrio de -1.25 V. As espessuras dos filmes foram medidas pelo método de "stripping" após o término da aquisição de cada curva. A transição perpendicular para paralela, discutida anteriormente foi comprovada a partir destas curvas de magnetização ($M \times H$). Curvas com espessuras intermediárias foram medidas mas não são mostradas. Observa-se que abaixo de 1 ML existe sinal ferromagnético. Na faixa de espessuras entre 1.7 e 2 ML as curvas tem a forma quadrada, indicando que a magnetização tende a se alinhar perpendicularmente ao plano dos filmes, e correspondem a espessuras próximas ao pico de magnetização da Figura 36 . O campo de saturação para o filme de 2 ML é de

aproximadamente 200 Oe. Para espessuras superiores, as curvas não apresentam o mesmo aspecto, e em 3.5 ML o campo de 3 kOe já não é suficiente para saturar o filme, indicando que a magnetização está predominantemente no plano do filme.

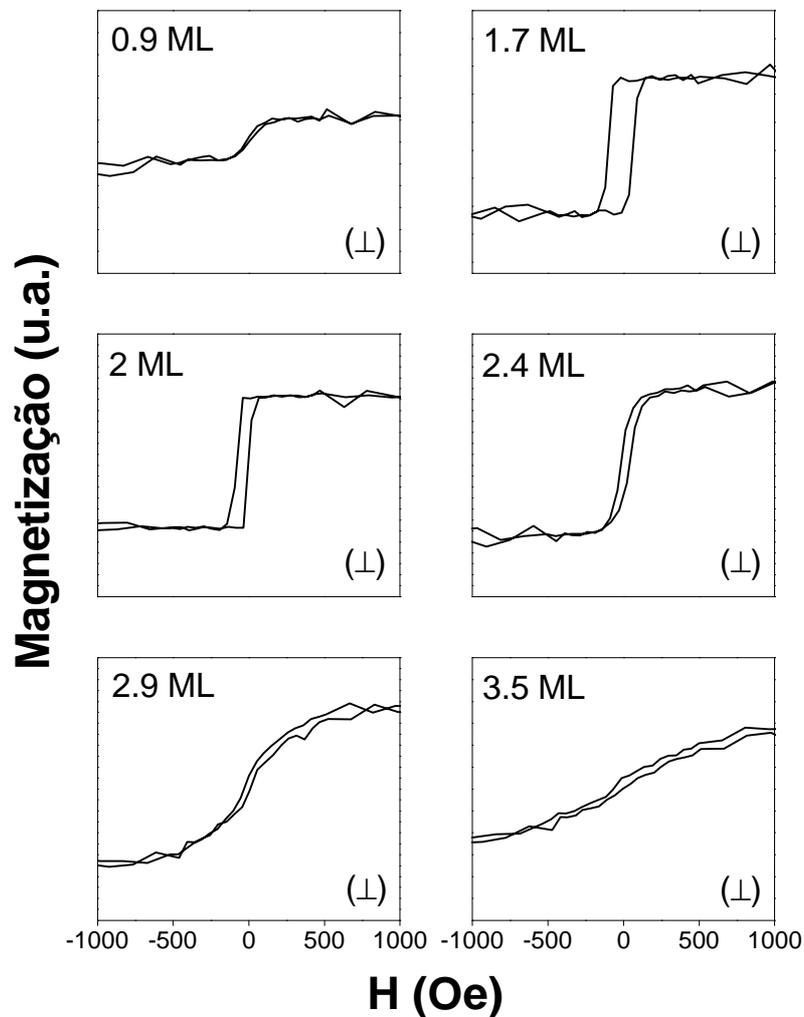


Figura 38: Curvas de magnetização ($M \times H$) para filmes de Fe/Au(111) na configuração perpendicular obtidas por AGFM "in-situ". $U_d = -1.5$ V

Curvas de magnetização ($M \times H$) "in-situ" foram também obtidas pela técnica PMOKE. Os resultados foram muito semelhantes aos obtidos com o AGFM. A Figura 39 mostra um conjunto de curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas. Curvas intermediárias com outras espessuras foram obtidas mas não são mostradas.

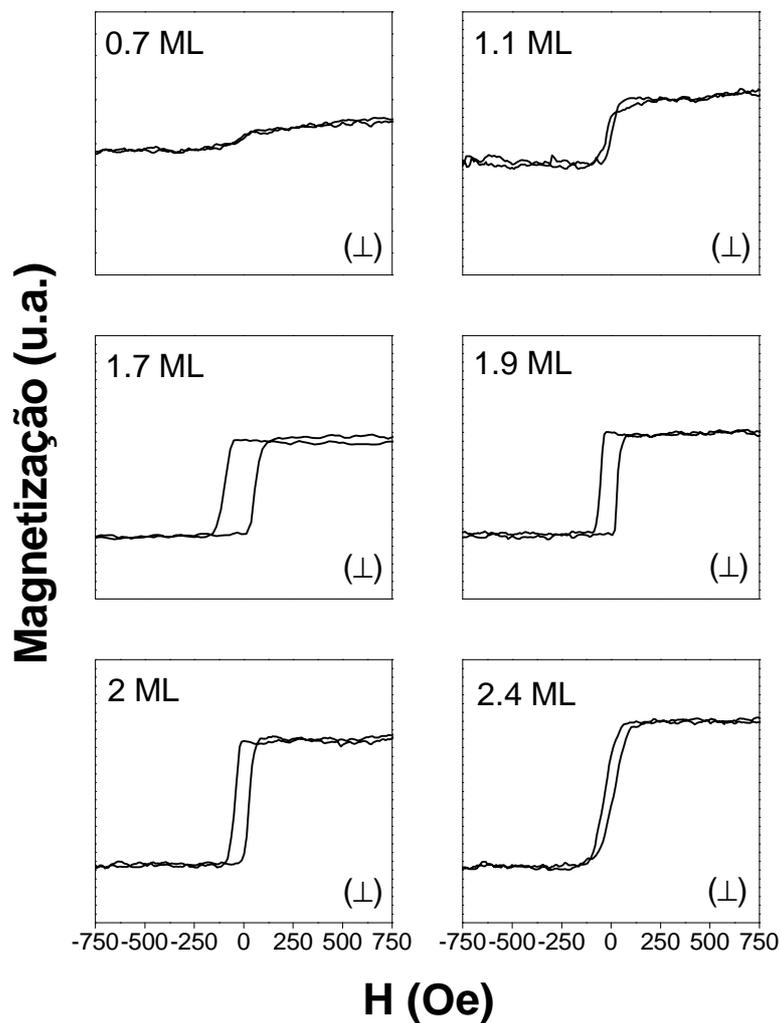


Figura 39: Curvas de magnetização ($M \times H$) para filmes de Fe/Au(111) na configuração perpendicular obtidas por PMOKE "in-situ". $U_d = -1.5 V$

A transição observada através das curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas na configuração perpendicular foi observada também a partir da aquisição de curvas de magnetização ($M \times H$) na configuração paralela, mostradas na Figura 41.

O que se observa é exatamente o inverso do observado nas curvas obtidas na configuração perpendicular. Em 1.9 ML, o sinal é muito pequeno, pois nesta espessura a magnetização aponta para fora do plano. A partir desta espessura as curvas começam a

se tornar quadradas, já que a magnetização começa a se orientar paralelamente ao plano dos filmes.

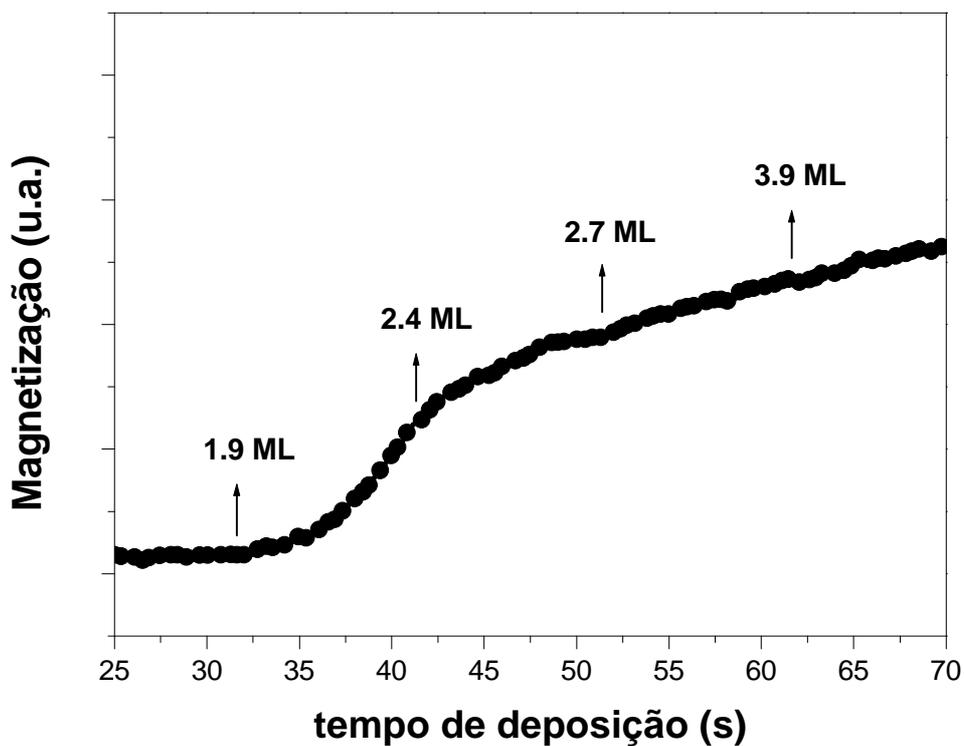


Figura 40: Evolução da magnetização na configuração paralela em função do tempo de deposição de filmes de Fe/Au(111) com as espessuras correspondentes às curvas de magnetização medidas. $U_d = -1.5$ V.

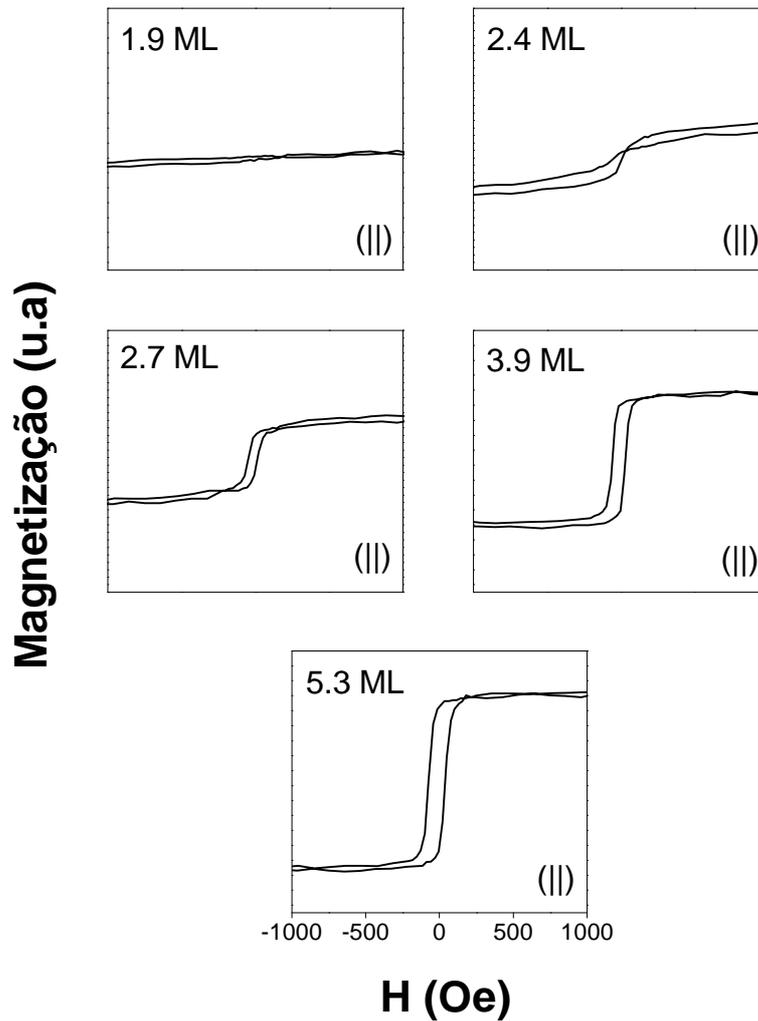


Figura 41: Curvas de magnetização ($M \times H$) para filmes de Fe/Au(111) na configuração paralela obtidas por AGFM “in-situ”. $U_d = -1.5 \text{ V}$

A razão entre a magnetização remanente M_r , na direção perpendicular, e a magnetização de saturação M_s , fornece uma boa medida da tendência do sistema em manter a magnetização fora do plano. Quando $M_r/M_s = 1$, a magnetização está completamente fora do plano. A Figura 42 mostra o comportamento M_r/M_s em função da espessura dos filmes de Fe, obtidas a partir das curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas por AGFM e PMOKE. Se supõe-se que os filmes são homogêneos, pode-se introduzir uma espessura de transição t , definida como uma espessura na qual a

magnetização em campo zero faz um ângulo de 45° com a normal ao filme, ou seja, uma magnetização remanente de 0.707. Deste modo, a magnetização tende a se alinhar perpendicularmente ao plano em espessuras entre 1.5 e 2.2 ML.

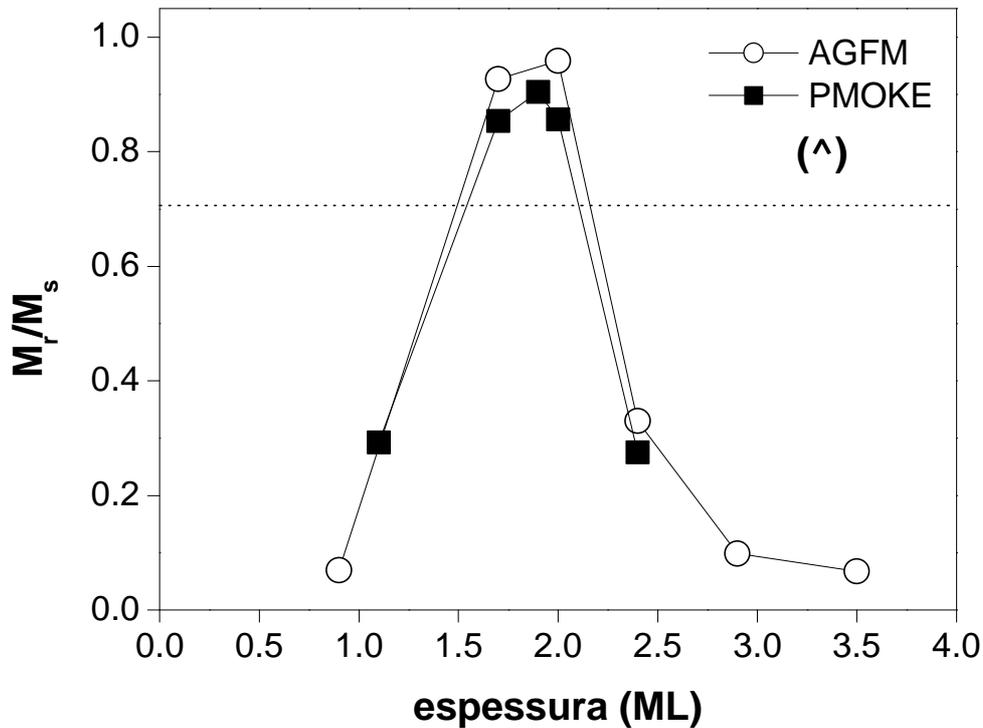


Figura 42: Comportamento da magnetização remanente na configuração perpendicular dos filmes de Fe/Au(111) em função da espessura

O comportamento do campo coercivo em função da espessura para filmes de Fe/Au(111) está mostrado na Figura 43. As variações de H_c com a espessura podem fornecer informações importantes sobre a morfologia dos filmes durante os estágios iniciais de crescimento. Um aumento inicial de H_c foi observado em espessuras inferiores a 0.3 ML. Isso está relacionado com a nucleação do ferro que surge na forma de "agulhas" (ver Figura 47 e seguintes). É conhecido que a coercividade de pequenas partículas tem uma dependência muito forte com seus tamanhos, e que, abaixo de um tamanho crítico, a coercividade diminui [53]. O aparecimento do pico mais intenso na curva de H_c está ligado a modificações da estrutura do filme, como será visto mais

adiante. O valor máximo de aproximadamente 75 Oe foi obtido para a espessura de 1.7 ML.

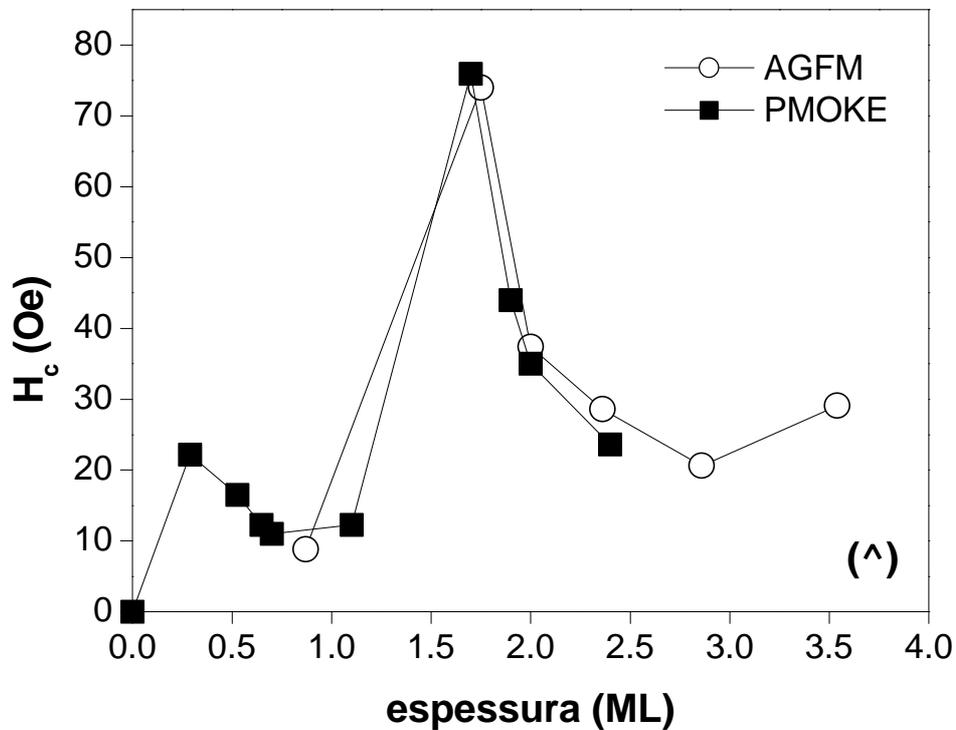


Figura 43: Comportamento do campo coercivo na configuração perpendicular dos filmes de Fe/Au(111) em função da espessura

5.2.1.1 Efeito da camada protetora de Cu

A exposição ao ar dos filmes eletrodepositados causa oxidação da superfície. Para evitar a oxidação do metal depositado, é depositada usualmente uma camada protetora de um metal nobre. A escolha da cobertura dos filmes de Fe/Au(111) com Cu foi primeiramente imposta por considerações eletroquímicas. O cobre apresenta uma imensa vantagem que é o fato de ele poder ser facilmente depositado na mesma solução eletrolítica usada na deposição do ferro. As camadas de Cu sobre os filmes de Fe/Au(111) foram depositados no potencial de equilíbrio de -1.25 V. Neste potencial, é

adicionado 100 μl de solução de CuSO_4 com concentração de 1 M na célula. Isso conduz a uma concentração de aproximadamente 10 mM, já que a capacidade da célula é em torno de 10 ml. Após a cobertura total do filme, o mesmo pode ser retirado da solução para análises "ex-situ", sem problema de oxidação. Curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas por AGFM "in-situ" estão mostradas na Figura 44, onde as curvas com símbolos abertos correspondem aos filmes de Fe/Au(111), enquanto as curvas com símbolos fechados correspondem aos mesmos filmes mas com a adição de camadas de Cu sobre a superfície. O efeito é evidente a partir da comparação das curvas. A Figura 44a mostra os resultados obtidos na configuração perpendicular, para a espessura do filme de Fe de 1.5 ML. Após a deposição do Cu, a magnetização que originalmente estava perpendicular ao plano, sofreu uma transição para o plano do filme. Medidas em configuração paralela foram realizadas.

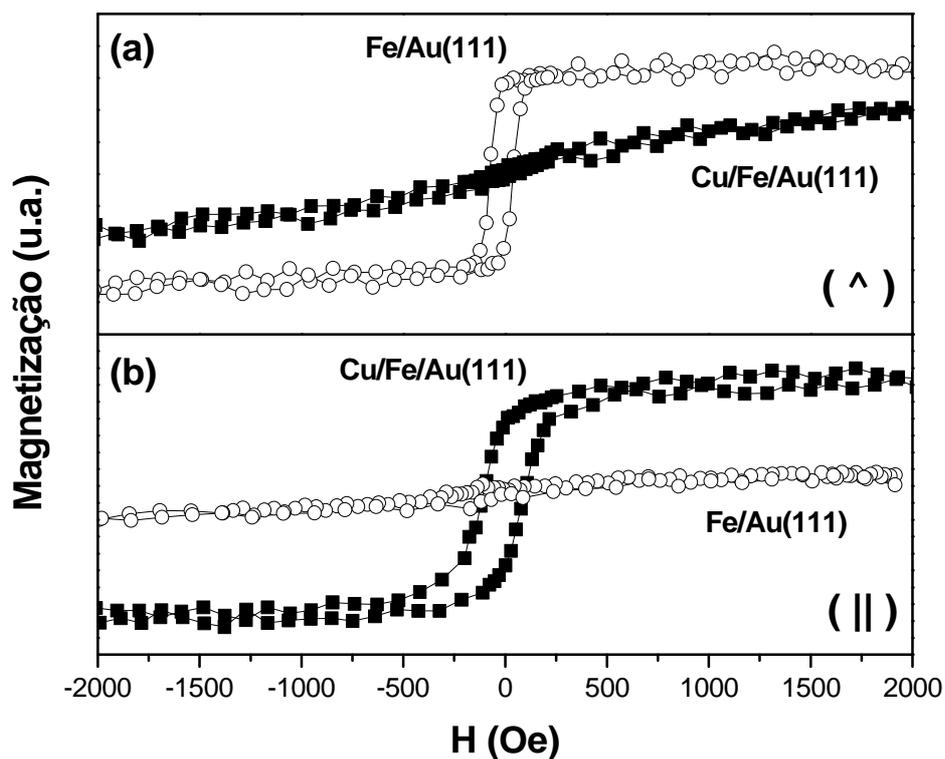


Figura 44: Curvas de magnetização ($M \times H$) de filmes de Fe/Au(111) (símbolos abertos) e Cu/Fe/Au(111) (símbolos fechados). (a) configuração perpendicular e (b) configuração paralela. Espessura dos filmes de ferro = 1.5 ML

Na Figura 44b, a curva com símbolos abertos corresponde ao filme de ferro sem cobertura de cobre. A curva com símbolos fechados foi obtida após a deposição de Cu. A curva sem cobre, mostra que não tem magnetização no plano do filme, já que nesta espessura a magnetização está orientada perpendicular ao plano do filme. Após a adição do cobre, a magnetização se alinha ao plano do filme, dando origem a curva com símbolos fechados. Com a substituição da interface solução/Fe por Cu/Fe, observa-se claramente o efeito da interface nas propriedades magnéticas dos filmes. Alguns trabalhos mostraram que camada de ânions na superfície de filmes metálicos produzem tensões elásticas na interface [31]. Uma possível causa do colapso da magnetização perpendicular quando da deposição de cobre pode ser o alívio destas tensões.

5.2.1.2 Determinação das constantes de anisotropia

Para a determinação das constantes de anisotropia dos filmes de Fe/Au(111), fez-se uso do procedimento elaborado por T. Devolder e que está descrito em detalhes na referência [3]. O modelo assume que o vetor magnetização M é uniforme sobre o filme. O ângulo q , é definido entre a normal à superfície e a magnetização M , conforme a Figura 2 (2.2.2). A energia magnética total é dada pela soma de todas as contribuições, ou seja, energia dipolar (E_d), magnetocristalina (E_{mc}), interface (E_s) e Zeeman (E_z), dadas respectivamente por

$$E_d = -2pM_s^2 \sin^2 q ,$$

$$E_{mc} = K_1 \cos^2 f + K_2 \cos^4 f + \dots ,$$

$$E_s = K_s \sin^2 q / t ,$$

$$E_z = -HM_s \cos q$$

onde t é a espessura dos filme, M_s é a magnetização de saturação, H o campo magnético aplicado (perpendicular) e K_s a contribuição de interface total. Termos negativos tendem a alinhar M no plano do filme, enquanto termos positivos favorecem a PMA. A minimização da energia total $E(\mathbf{q}) = E_d + E_{mc} + E_s + E_z$ produz

$$K_{eff} + 2K_2 \sin^2 \mathbf{q} = -HM_s / (2 \cos \mathbf{q}),$$

onde

$$K_{eff} = K_1 - 2pM_s^2 + K_s / t$$

sendo K_{eff} a anisotropia efetiva medida experimentalmente.

A relação acima possui uma solução onde $\mathbf{q} = 0$, ou seja, quando a magnetização está orientada perpendicularmente ao plano. O modelo somente é válido para filmes cuja espessura seja superior à espessura crítica. O procedimento permite ajustar a parte reversível dos ciclos de histerese.

Para uma amostra de uma dada espessura, o ciclo de histerese fornece o valor do cosseno do ângulo \mathbf{q} ($\cos \mathbf{q} = M/M_s$) em função do campo H aplicado. Supondo que o valor da magnetização de saturação M_s é igual ao valor massivo, cada ponto do ciclo de histerese permite obter o valor da relação $-H.M_s / 2\cos \mathbf{q}_i = Y_i$. Conhecendo o valor do cosseno, pode-se calcular $X_i = 2\sin^2 \mathbf{q}_i = 2(1 - \cos^2 \mathbf{q})$. A equação $K_{eff} + 2K_2 \sin^2 \mathbf{q} = -HM_s / (2 \cos \mathbf{q})$ pode ser reescrita na forma $Y_i = K_{eff} + K_2 X_i$. É uma equação de uma reta de inclinação igual a K_2 e de ordenada na origem igual a K_{eff} .

Esse procedimento é repetido para amostras com diferentes espessuras. Alguns cuidados devem ser tomados antes do início do procedimento. Os ciclos devem ser corrigidos de eventuais deslocamentos tanto do eixo x (campo magnético aplicado H) como no eixo y (sinal da magnetização), a fim de ser ter uma curva perfeitamente centrada. Após a curva $Y_i = f(X_i)$ é traçada e feito o ajuste linear sobre a parte mais reta da curva. A etapa seguinte consiste em traçar a curva K_{eff} x t em função de t . Obtém-se uma reta cuja inclinação equivale a $K_1 - 2pM_s^2$ e a ordenada na origem é K_s . A reta corta o eixo das espessuras em um valor correspondente à espessura crítica t^* .

A Figura 45 mostra a curva $K_{eff} \cdot t_{Fe} \times t_{Fe}$ obtida. A regressão linear da curva produz uma inclinação que corresponde a $K_I - 2pM_s^2$ e corta o eixo y em K_s . Utilizando o valor de 1714 emu/cm^3 para a magnetização de saturação do ferro massivo [52], os valores encontrados foram $K_s = 0.34 \text{ erg/cm}^2$ e $K_I = 6.79 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e $K_2 = 7.12 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$. O valor da espessura crítica t^* encontrada para os filmes de Fe/Au(111) foi de 2.1 ML.

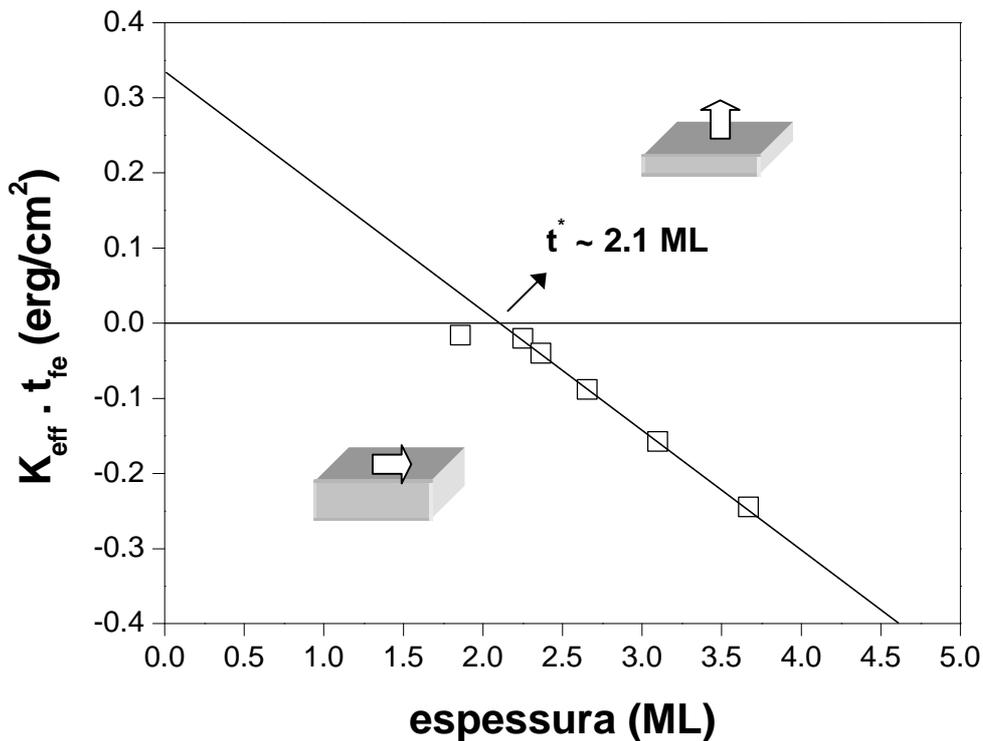


Figura 45: Curva $K_{eff} \cdot t_{Fe} \times t_{Fe}$ para filmes de Fe/Au(111)

Uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho com os obtidos por outros autores estão mostrados na Tabela 6.

Os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis com os obtidos por outras técnicas, mostrando que a qualidade dos filmes é comparável com obtidos por técnicas em vácuo. Desta forma, filmes ultrafinos de alta qualidade, em temperatura ambiente, podem ser obtidos pela técnica de eletrodeposição, o que é uma grande vantagem no que se refere ao custo de produção, já que as técnicas em vácuo, como por exemplo MBE, são técnicas altamente onerosas.

| sistema | técnica | t^* (ML) | temperatura | K_s (erg/cm ²) | referência |
|-----------------|---------|---------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Fe/Au(111) | ED* | 2.1 | RT** | 0.34 | este trabalho |
| Fe/Au(111) | MBE | < 1 | -- | -- | J. Xu <i>et al.</i> [43] |
| Fe(110)/Au(111) | MBE | 4-5 | RT | 0.8 | T. Okuyama [44] |
| Fe(001)/Au(001) | MBE | 2-3 | RT | 0.3 | T. Okuyama [44] |
| Fe/Cu(100) | ED | 4 | RT | -- | W. Schindler <i>et al.</i> [45] |
| Fe/Cu(001) | MBE | 6 | RT | -- | R. Vollmer <i>et al.</i> [46] |
| Fe/Au(111) | UHV*** | < 4 | RT | 0.51 | S. Araki [47] |
| Fe/Cu(111) | PLD | 3 | < RT | -- | P. Ohresser <i>et al.</i> [48] |

* eletrodeposição

** temperatura ambiente

*** técnica de deposição alternada em UHV

Tabela 6: Comparação dos resultados obtidos com diferentes técnicas

5.2.2 Origem da anisotropia perpendicular nos filmes de Fe/Au(111)

Nesta seção serão discutidos as possíveis origens da anisotropia magnética perpendicular observada nos filmes de Fe/Au(111). A análise foi realizada a partir dos dados experimentais, reproduzidos sobre várias amostras.

a) rugosidade interfacial

Os filmes ultrafinos estudados apresentam, inevitavelmente, uma certa rugosidade nas interfaces. Conforme discutido na seção 2.2.7, essa rugosidade interfacial dos filmes pode induzir variações na anisotropia de interface de Néel, resultante da quebra de simetria local, e na contribuição dipolar. A variação da anisotropia de Néel pode ser escrita como

$$\frac{\Delta K_s}{K_s} = -\frac{2\sigma}{\xi}$$

onde σ é a altura das ilhas e ξ o tamanho lateral médio dos terraços, conforme esquematizado na Figura 4. Usando os valores obtidos por microscopia de tunelamento "in-situ" (Figura 47, Figura 48 e Figura 49), $\sigma = 2.2 - 2.4 \text{ \AA}$ e $\xi = 100 \text{ \AA}$, além do valor obtido para $K_s^{Fe/Au} = 0.34 \text{ erg/cm}^2$, encontra-se que $\Delta K_s^{Fe/Au} = 0.00748 - 0.00816 \text{ erg/cm}^2$. Esse valor é muito pequeno comparado ao valor medido, sugerindo que essa contribuição não é relevante para a PMA observada. Mesmo tomando $\xi = 50 \text{ \AA}$, encontra-se que $\Delta K_s^{Fe/Au} = 0.016 \text{ erg/cm}^2$ o que ainda é muito pequeno.

b) anisotropia de forma

Quanto a anisotropia de forma, a rugosidade do filme pode reduzi-la, favorecendo a PMA. Ela pode ser escrita da forma

$$\Delta K_s^{dip} = \left(\frac{3\sigma}{4}\right) 2\mu M_s^2 \left[1 - f\left(\frac{2\mu\sigma}{\xi}\right)\right]$$

onde f é uma função positiva que decresce rapidamente e foi tabulada por P. Bruno [16,49]. Tomando os valores $\sigma = 2.2 - 2.4 \text{ \AA}$ e $\xi = 100 \text{ \AA}$ para a interface Au/Fe, obtém-se para $f = 0.818 - 0.807$. Desta forma, $\Delta K_s^{dip} = 0.055 - 0.064 \text{ erg/cm}^2$, onde utilizou-se $M_s = 1714 \text{ emu/cm}^3$. Este valor ainda é pequeno quando comparado ao valor obtido dos dados experimentais ($K_s = 0.34 \text{ erg/cm}^2$). Desta forma, a energia dipolar devido a rugosidade não pode explicar a PMA observada nas amostras analisadas. É bom salientar que essa contribuição para a anisotropia é puramente dipolar e não tem relação com a anisotropia de superfície magnetocristalina de Néel.

c) efeitos magnetoelásticos

Vários modelos foram desenvolvidos para levar em conta a deformação das camadas. O modelo desenvolvido por C. Chappert e P. Bruno [50] conduz a uma dependência da anisotropia total do tipo $1/t$. Essa dependência resulta da relaxação progressiva das deformações que ocorrem durante o crescimento. Esse modelo não pode ser aplicado a nosso sistema, pois requer que a camada seja uniformemente deformada sobre toda sua espessura. Nos filmes de Fe/Au(111), somente as primeiras camadas atômicas de ferro apresentam deformação, enquanto que as seguintes são praticamente relaxadas, já que ocorre a transição de estrutura.

A energia magnetoelástica por unidade de volume de uma camada totalmente coerente é dado por [51]

$$dE_{me}^{coerente} = \frac{3\lambda E_y \mathbf{e}}{2 \left(1 + \frac{qt}{t_{sub}} \right)}$$

onde λ é o coeficiente de magnetostricção ($\lambda < 0$), E_y é o módulo de Young, \mathbf{e} é a deformação da camada magnética e q é a relação do módulo de Young da camada e do substrato. Se a espessura do substrato é tal que $t_{sub} \gg t$, a expressão acima se reduz a

$$dE_{me}^{coerente} = \frac{3}{2} \lambda E_y \mathbf{e} \sin^2 \mathbf{q}$$

Se o filme é coerente até a espessura $t < t_c$, a integração de $\delta E_{me}^{coerente}$ sobre o volume do filme de ferro conduz à expressão

$$E_{me}^{coerente} = \frac{3\lambda E_y \mathbf{e} t_c}{2t} = \frac{K_{me}^{coerente}}{t}$$

Para uma camada de ferro sob tensões, $\varepsilon < 0$ e $\lambda < 0$, os efeitos magnetoelásticos favorecem a PMA, pois $K_{me}^{coerente} > 0$. Como discutido no capítulo 5, o desacordo entre os parâmetros de rede de dois metais A e B pode ser escrito como $\mathbf{h} = (a_A - a_B)/a_A$. Para o caso do sistema Fe/Au, onde $a_{Au} = 2.884 \text{ \AA}$ e $a_{Fe} = 2.482 \text{ \AA}$, $\mathbf{h} = 13.9 \%$. Substituindo os valores das constantes elásticas c_{12} e c_{11} do ferro (2.44 e $1.1 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$, respectivamente) e $\mathbf{h} = 13.9 \%$, em $\mathbf{e} \approx -2c_{12}\mathbf{h}/c_{11}$, encontra-se que $\mathbf{e} = -12 \%$. Os outros valores utilizados são $\lambda = -21.2 \times 10^{-6}$ e $E_y = 2.34 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ [52,53]. Supondo que o filme cresce coerentemente até $\sim 3 \text{ ML}$, $t_c \sim 6.3 \text{ \AA}$, encontra-se que $K_{me}^{coerente} \sim 0.38 \text{ erg/cm}^2$, que se aproxima do valor medido. Desta forma, a partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que os efeitos magnetoelásticos na interface Fe/Au são os principais responsáveis pela anisotropia magnética perpendicular observada nestes filmes.

Essa anisotropia magnética medida nos filmes de Fe/Au(111) em solução, é composta por dois termos: a anisotropia devido a interface Fe/Au ($K_s^{Fe/Au}$) e devido a interface solução/Fe ($K_s^{Fe/sol}$). Conforme discutido na seção 2.3, a anisotropia depende fortemente da composição das interfaces. Isso vem ao encontro do que foi observado com o comportamento da magnetização dos filmes de Fe com a deposição de uma camada protetora de Cu. Os filmes que inicialmente apresentavam anisotropia perpendicular, com a deposição do Cu, deixaram de exibir a propriedade. Medidas de magnetização "ex-situ" foram realizadas em filmes de Cu/Fe/Au(111) [31] apresentaram $K_s^{tot} = K_s^{Fe/Au} + K_s^{Cu/Fe} = 1.1 \text{ erg/cm}^2$. Desta forma, como $K_s^{Fe/Au} = 0.34 \text{ erg/cm}^2$, $K_s^{Cu/Fe} = 0.76 \text{ erg/cm}^2$. Medidas realizadas à baixa temperatura (10 K) em filmes de Fe/Cu(111) [54] e Fe/Cu(100) [55], mostram anisotropia perpendicular.

5.2.3 Um modelo para o comportamento da magnetização em função da espessura

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir de um modelo desenvolvido para o comportamento da magnetização em função da espessura (tempo de deposição) dos filmes de Fe/Au(111) mostrado na Figura 36, utilizando os valores

das constantes de anisotropia obtidos experimentalmente (K_1 , K_2 e K_s). Desta forma, o modelo permite "testar" os valores obtidos.

O modelo assume que o vetor magnetização M é uniforme sobre o filme. O ângulo q , definido entre a normal à superfície e a magnetização M , conforme a figura Figura 2 (2.2.2), é derivado da minimização da soma de todas as contribuições para a anisotropia: energia dipolar (E_d), magnetocristalina (E_{mc}), interface (E_s) e Zeeman (E_z). As expressões são as mesmas apresentadas na seção 5.2.1.2.

O procedimento do programa, desenvolvido em linguagem QuickBASIC[®], consiste em calcular o valor de K_{eff} para as diferentes espessuras t , nos valores de q que minimizam a energia do sistema.

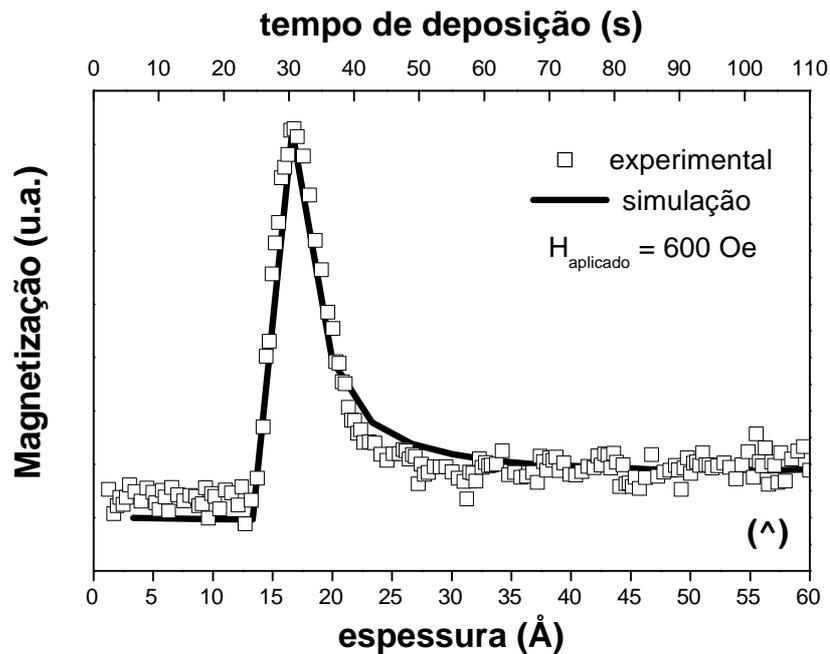


Figura 46: Comportamento da magnetização na configuração perpendicular em função da espessura para filmes de Fe/Au(111). experimental (curva sem símbolos) e simulação (curva sem símbolos)

A Figura 46 apresenta os resultados obtidos para o crescimento de um filme de Fe/Au(111). A curva experimental (com símbolos) é a mesma mostrada na Figura 36. A

curva sólida (sem símbolos) corresponde à simulação. As constantes utilizadas foram: $K_1 = 6.79 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $K_2 = 7.12 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ e $K_s = 0.34 \text{ erg/cm}^2$. O valor da magnetização de saturação foi utilizado o valor do ferro massivo, $M_s = 1714 \text{ Oe}$ e $H = 600 \text{ Oe}$. As curvas apresentam perfeito acordo, mostrando que as constantes de anisotropia obtidas experimentalmente estão corretas. Observa-se claramente que, abaixo de uma certa espessura t^* , a contribuição da anisotropia de superfície excede a contribuição de volume, resultando em um sistema magnetizado perpendicularmente. Ao passo que a espessura aumenta, a contribuição de volume supera a anisotropia de superfície, conduzindo à magnetização no plano.

5.2.4 Caracterização estrutural

Nesta seção são apresentados os resultados relativos a caracterização estrutural dos filmes de Fe/Au(111).

5.2.4.1 Microscopia de tunelamento "in-situ"

Medidas com microscopia de tunelamento (STM) "in-situ" foram realizadas em filmes de Fe/Au(111). A Figura 47 apresenta uma série de imagens adquiridas sucessivamente. O tempo para a aquisição de cada imagem é de aproximadamente 50 segundos e as setas indicam o sentido de varredura das mesmas. Na parte inferior da Figura 47 se observa a superfície reconstruída do substrato de Au(111), polarizada no potencial de -0.85 V . A parte superior da imagem mostra o início da nucleação das camadas de ferro no potencial de -1.5 V . Na Figura 47b se observa o substrato de Au(111) praticamente coberto pelo filme de ferro. A primeira camada (camada 1 na figura) está praticamente fechada, enquanto a segunda camada (camada 2 na figura) já começa a crescer. Ilhas da terceira camada (camada 3 na figura) também começam a nuclear. A Figura 48 apresenta o crescimento das camadas iniciais de ferro. Observa-se na parte superior da Figura 48a, a formação de estruturas em forma de agulhas, formando ângulos de 60° e 120° entre elas. Esse tipo de crescimento já foi observado no

crescimento de filmes de Fe(111)/Cu(111) [54] e Fe/Au(111) [56] produzidos em ultra alto vácuo.

A Figura 49a apresenta a superfície reconstruída do Au(111). Os planos monoatômicos, de altura de 2.35 Å podem ser visualizados nas laterais superiores da figura. Na Figura 49b, as agulhas também podem ser observadas, conforme indicado pelo desenho. A altura da primeira camada (das agulhas) se situa entre 2.2 e 2.4 Å, a partir das imagens. Estes valores estão de acordo com medidas realizadas em filmes de Fe/Au(111) crescidos por MBE [56,57]. Para as camadas seguintes, encontra-se uma altura 2.1 Å. Estes valores sugerem que as camadas iniciais de crescimento sejam do tipo Fe- γ (111), já que a distância teórica entre os planos (111) na estrutura Fe- γ é de 2.1 Å. A definição de uma relação epitaxial é difícil pois o padrão de Moiré não foi resolvido. Mas isso não significa, neste caso em particular, que o crescimento pseudomórfico ocorre, já que o "mismatch" inicial é muito grande (~ 14 %).

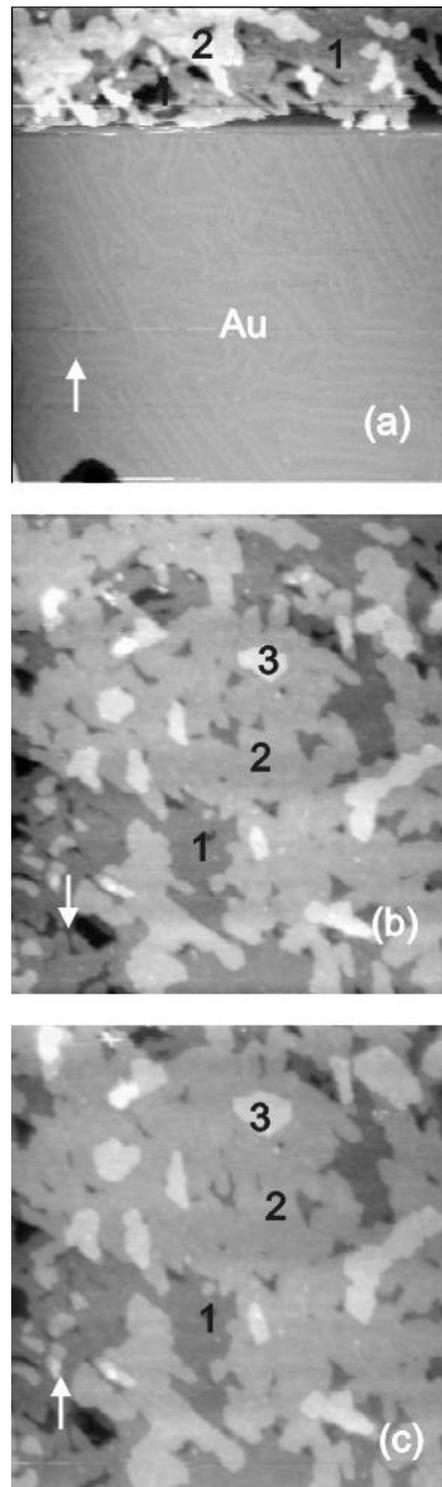


Figura 47: Imagens dos estágios iniciais de crescimento de Fe/Au(111) obtidas por STM "in-situ". (a) parte inferior: $U = -0.85$ V parte superior: $U_d = -1.5$ V, (b) e (c) $U_d = -1.5$ V. Escala: $1400 \times 1200 \text{ \AA}^2$

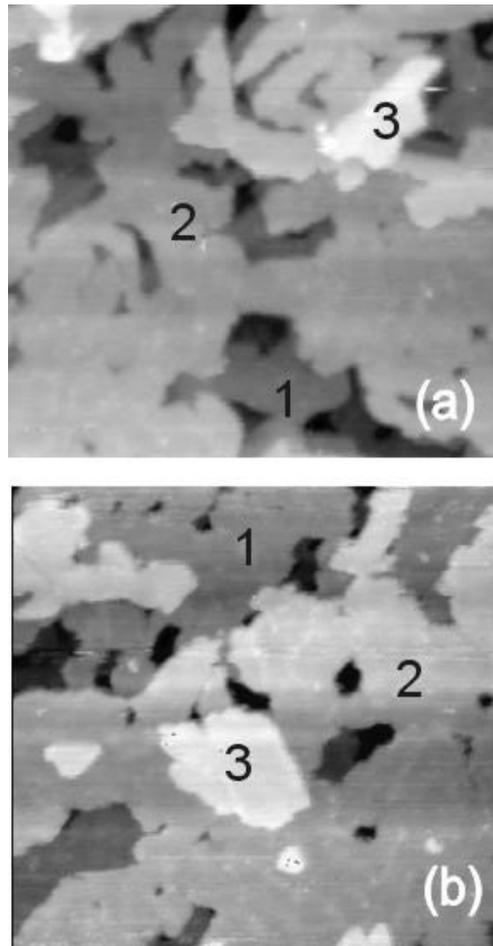


Figura 48: Crescimento de ferro sobre Au(111). $U_d = -1.5$ V. Escala: $600 \times 600 \text{ \AA}^2$

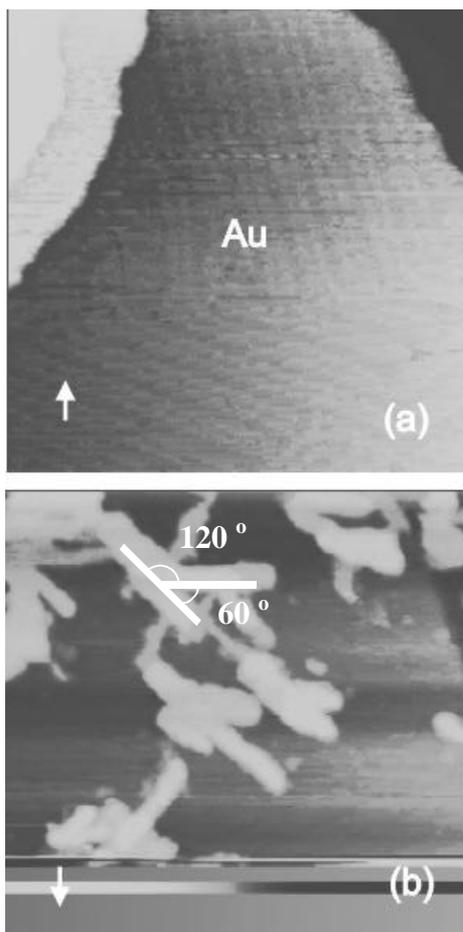


Figura 49: Crescimento de ferro sobre Au(111). (a) $U = -0.85$ V (b) $U_d = -1.5$ V. Escala: $700 \times 700 \text{ \AA}^2$

5.2.4.2 Espectroscopia de absorção de raios-x (EXAFS)

A partir dos resultados obtidos por magnetometria (AGFM e PMOKE) e microscopia de tunelamento, tornou-se necessária a utilização de uma técnica que fornecesse informações sobre a estrutura dos filmes eletrodepositados. A técnica que poderia fornecer estas informações e que havia a possibilidade de ser utilizada, foi a técnica EXAFS. As medidas de EXAFS foram realizadas "ex-situ", utilizando o síncrotron de LURE (Orsay, França). A utilização de substratos de Au(111)/mica não foi possível devido a presença de ferro na mica. A alternativa foi utilizar substratos de

Au(111) sobre vidro. Estes substratos foram testados eletroquimicamente e apresentaram as mesmas características dos substratos de Au(111)/mica. Os filmes foram depositados no potencial de -1.5 V, com espessuras de 2, 5 e 10 ML. Para evitar a oxidação dos filmes, uma camada protetora de cobre foi depositada sobre os filmes de ferro. Os filmes de Cu/Fe/Au(111) foram produzidos por C. R. I. Gomes. As medidas foram realizadas com incidência rasante e com polarização perpendicular ao plano de depósito dos filmes. A Figura 50, compara o sinal EXAFS $c(k)$ experimental com uma curva teórica. As simulações foram realizadas usando o código FEFF [58], igualmente com polarização do feixe fora do plano. O espectro experimental (curva vermelha), corresponde a um filme de Cu/Fe/Au(111) com espessura de 2 ML. O espectro simulado (curva azul) corresponde a fase Fe- γ (111) ferro. Os espectros apresentam um bom acordo, sobretudo para $k > 4.5 \text{ \AA}^{-1}$. Isto indica que a estrutura do filme com essa espessura é fcc (111), estando de acordo com os valores obtidos por microscopia de tunelamento "in-situ".

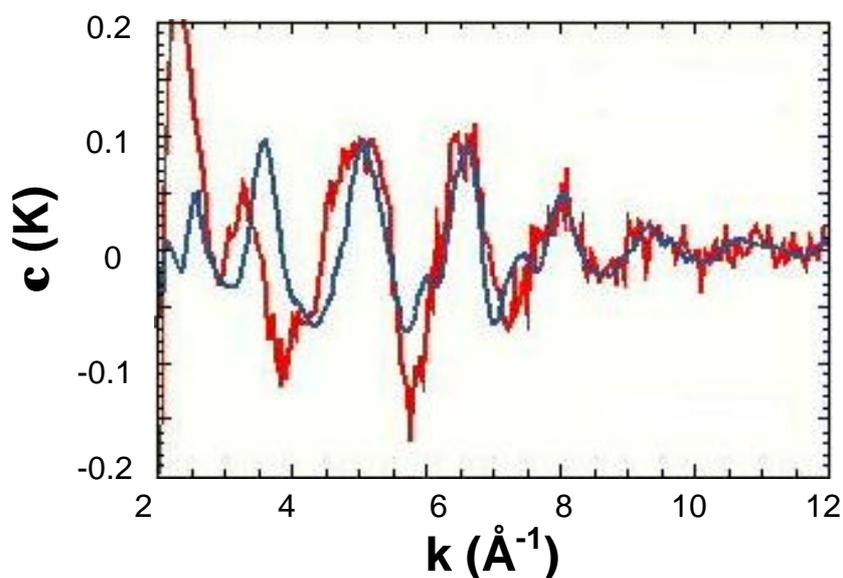


Figura 50: Espectro EXAFS de um filme de Cu/Fe/Au(111) de 2 ML. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: simulação Fe- γ (111)

O espectro EXAFS para o filme de Cu/Fe/Au(111) de 5 ML está apresentado na Figura 51. A curva vermelha é a curva obtida experimentalmente. As curvas azul e

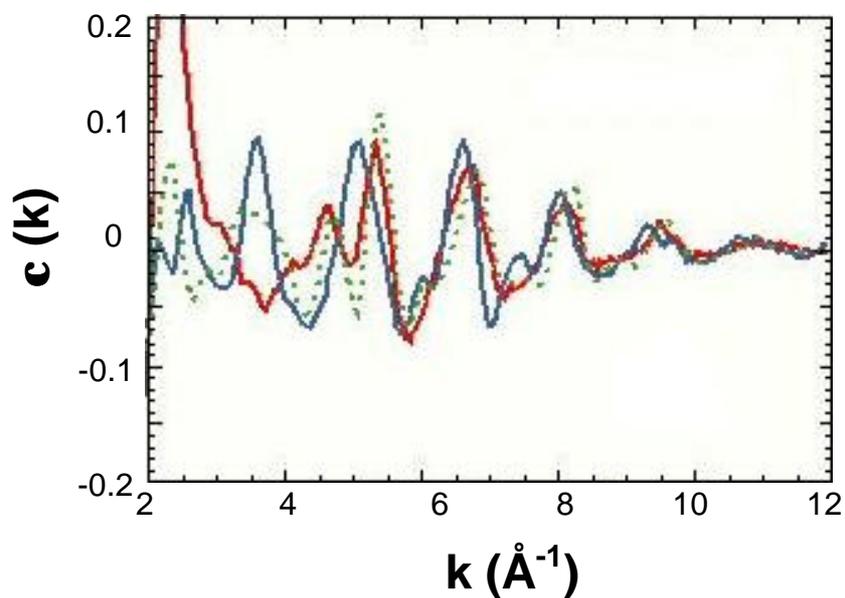


Figura 51: Espectro EXAFS de um filme de Cu/Fe/Au(111) de 5 ML. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: simulação Fe-g(111). Curva verde: simulação Fe-a(110)

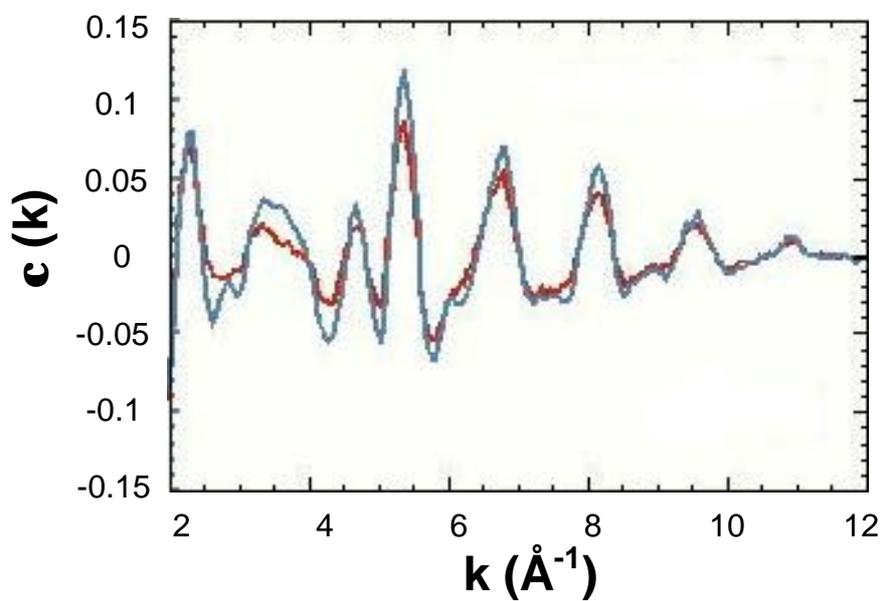


Figura 52: Espectro EXAFS de um filme de Cu/Fe/Au(111) de 10 ML. Curva vermelha: espectro experimental. Curva azul: simulação Fe-a

verde correspondem às simulações. Para esta espessura, foi observada uma mistura de fases Fe- γ e Fe- α . A Figura 52 mostra o espectro EXAFS para o filme de Fe/Au(111) com espessura de 10 ML. A curva vermelha é o espectro experimental. A simulação (curva azul) foi feita a partir da estrutura bcc (110). A simulação mostra um bom acordo com os dados experimentais, mostrando que o filme possui estrutura bcc. A estrutura bcc (110) dos filmes de Fe/Au(111) com espessuras superiores a ~ 5 ML, foi confirmada por difração de raios-x. Um filme espesso de Fe/Au(111), de aproximadamente 50 ML, foi depositado.

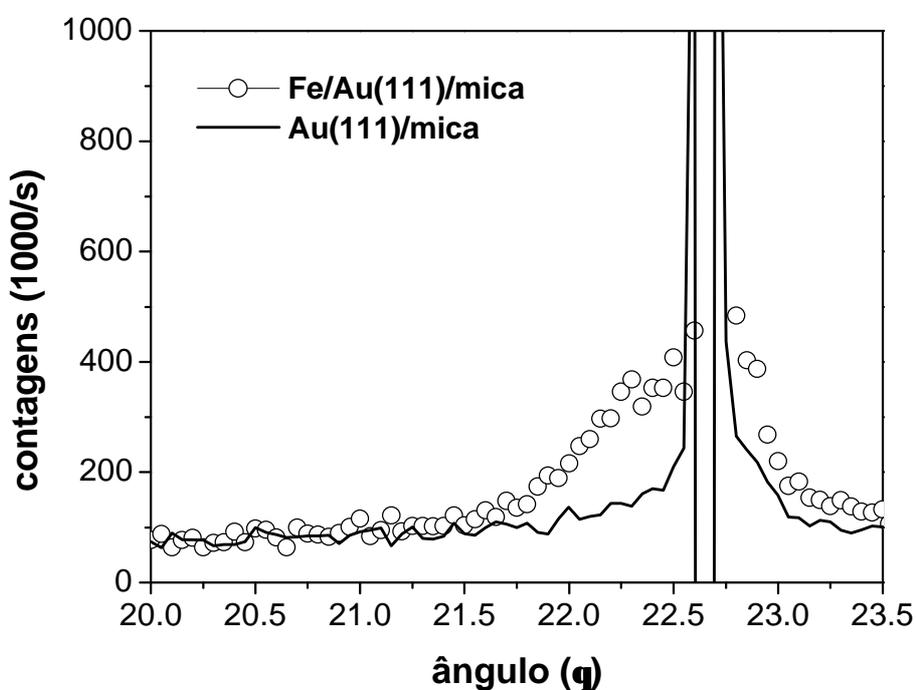


Figura 53: Espectro de difração de raios-x de um filme de Fe/Au(111) com espessura de ~ 50 ML

Duas regiões da amostra foram analisadas: uma região sem depósito, ou seja, apenas Au/mica, e uma outra região correspondente as 50 ML de Fe sobre Au/mica. A Figura 53 mostra os espectros obtidos. A curva cheia corresponde a superfície de Au(111)/mica sem depósito de ferro e a curva com símbolos corresponde ao filme de

ferro depositado sobre o substrato de Au(111). Observa-se no espectro do substrato do ouro, uma raia centrada em $22,6^\circ$, que corresponde a mica. No espectro do filme de Fe/Au(111), além desta raia, observa-se uma raia do ferro (110), centrada em $22,3^\circ$. Além disso, este “ombro” ao lado esquerdo do pico da mica não se deve ao ouro, pois não está presente no espectro do substrato. Desta análise conclui-se que o ferro é texturizado (110).

5.2.5 Discussão dos resultados

A anisotropia magnética perpendicular foi observada em filmes de Fe/Au(111), para espessuras da ordem de 2 ML. Observou-se ferromagnetismo em temperatura ambiente para espessuras inferiores a uma monocamada atômica. Em contraste com filmes de Fe/Au(111) crescidos por evaporação, a temperatura de Curie é próxima a temperatura ambiente apenas para filmes com espessuras superiores a 1 ML [43].

Características anisotrópicas, formando ângulos de 60° e 120° entre elas, foram observadas durante as primeiras varreduras realizadas por STM "in-situ". Esse crescimento é lateral e a primeira monocamada de ferro não é completada antes do início da nucleação das ilhas da segunda camada. O padrão de Moiré não foi observado nas camadas de ferro, sendo difícil definir uma relação epitaxial. Mas isso não significa, nesse caso em particular, que crescimento pseudomórfico ocorre, já que o "mismatch" inicial é muito grande ($\sim 14\%$). A altura das agulhas observadas na primeira camada, 2.2 - 2.4 Å, concordam com as observações feitas em filmes de Fe/Au(111) crescidos por MBE. A altura das camadas subsequentes, 2.1 Å, concordam com a distância teórica entre os planos (111) para a fase Fe- γ . O crescimento das camadas se dá no modo camada por camada. Medidas realizadas por EXAFS, confirmaram a formação desta fase, ocorrendo uma transição Fe- $\gamma \rightarrow$ Fe- α observada no filme de 5 ML. Acima desta espessura, a estrutura bcc (110) foi identificada e confirmada por difração de raios-x.

Cálculos realizados utilizando valores medidos da anisotropia magnética mostraram que os efeitos magnetoelásticos são os principais fatores da origem da PMA observada nos filmes de Fe/Au(111). A adição de camada protetora de Cu conduziu a magnetização, que originalmente estava perpendicular, ao plano do filme. É conhecido que camada de ânions na superfície de filmes metálicos produzem tensões elásticas na

interface. Uma possível causa do colapso da magnetização perpendicular quando da deposição de cobre pode ser o alívio destas tensões.

5.3 Sistema Co/Au(111)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos filmes ultrafinos de Co/Au(111).

5.3.1 Caracterização magnética "in-situ"

A Figura 54 mostra a evolução da magnetização do cobalto em função do tempo de deposição para as configurações perpendicular (símbolos abertos) e paralela (símbolos fechados). A escala da magnetização perpendicular foi multiplicada por 3 a fim de tornar possível a comparação com a configuração paralela.

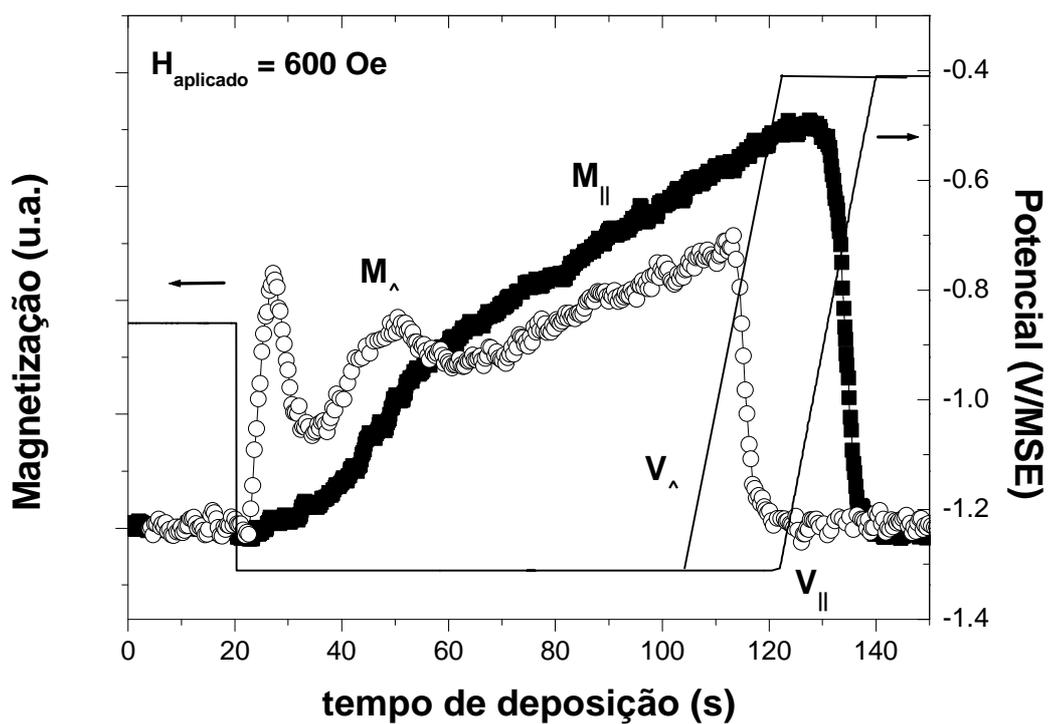


Figura 54: Evolução da magnetização em função do tempo de deposição de filmes de Co/Au(111). Configuração perpendicular (símbolos abertos) e configuração paralela (símbolos fechados). $U_d = -1.3 \text{ V}$. O potencial aplicado corresponde às linhas contínuas

O depósito de cobalto inicia em $t \sim 20$ s em ambas as configurações. Os potenciais de deposição utilizados foram de -1.3 V, como indicados na figura. Observou-se um aumento abrupto na magnetização perpendicular, com um máximo em torno de 10 s, correspondendo a espessura de aproximadamente 1 - 1.5 ML. Um segundo pico, mais largo e menos intenso, centrado em 30 s foi observado ($\sim 2 - 3$ ML). Após o primeiro pico, ocorre uma queda da magnetização perpendicular, que coincide com o início do aumento da magnetização paralela. O processo de dissolução (~ 115 s na configuração perpendicular e ~ 130 na paralela) se dá quando da aplicação de um potencial mais positivo, conforme mostrado na figura. A variação deste potencial se dá na velocidade de 50 mV/s. O sinal da magnetização retorna aos patamares iniciais após a dissolução indicando que o filme foi removido. As medidas foram realizadas com campo magnético aplicado de 600 Oe.

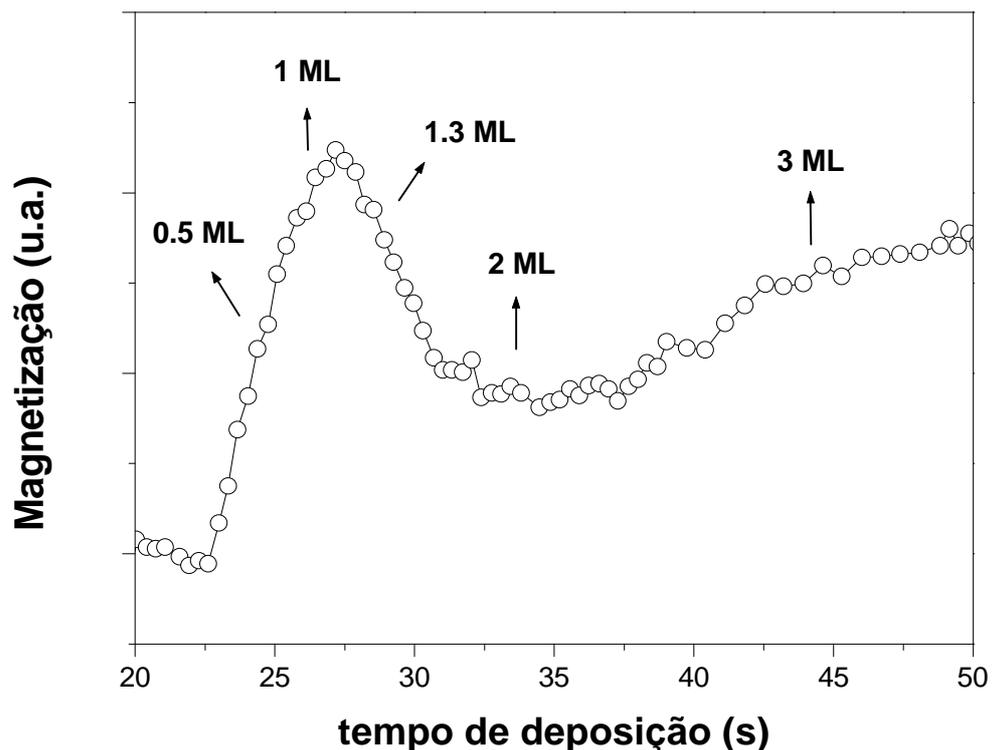


Figura 55: Evolução da magnetização na configuração perpendicular em função do tempo de deposição de filmes de Co/Au(111) com as espessuras correspondentes às curvas de magnetização medidas. $U_d = -1.3$ V.

A Figura 56 apresenta um conjunto de curvas de magnetização ($M \times H$) de filmes de Co/Au(111) com diferentes espessuras, depositadas em -1.3 V, e medidas na configuração perpendicular. As curvas de magnetização ($M \times H$) foram adquiridas em diferentes pontos do transiente mostrado na Figura 55. As curvas foram medidas em um potencial de equilíbrio de -1.1 V. As espessuras foram obtidas por dissolução dos filmes após aquisição das curvas. As curvas de magnetização ($M \times H$) estão em perfeito acordo com o comportamento observado na Figura 54. Abaixo de 1 ML, o sinal de magnetização é pequeno. Em torno de 1 ML, próximo ao pico de magnetização, a curva é quadrada, indicando realmente a PMA. O campo coercivo nesta espessura é de 420 Oe. Esse valor de H_c reflete o surgimento de ilhas de cobalto. Já o pequeno campo coercivo observado em 1.3 ML sugere a presença de defeitos estruturais. Para 2 ML, a curva de histerese toma uma forma intermediária, ou seja, não é quadrada nem totalmente reversível. Acima de 2 ML, a magnetização tende a estar alinhada no plano dos filmes.

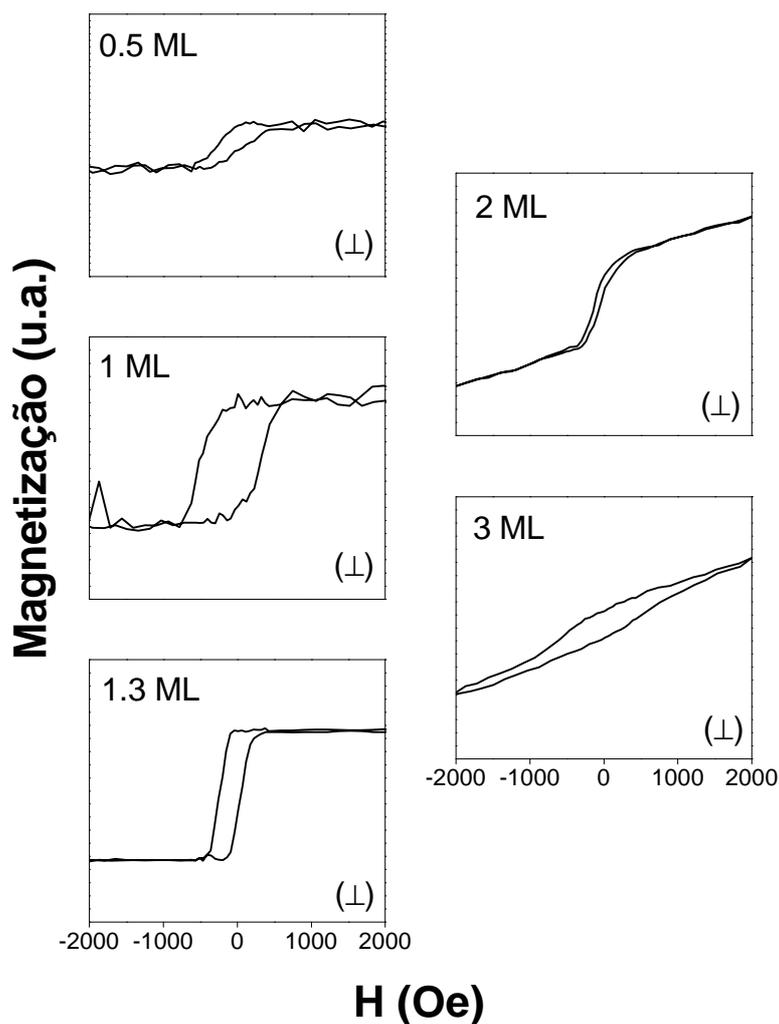


Figura 56: Curvas de magnetização ($M \times H$) de filmes de Co/Au(111) na configuração perpendicular obtidas por AGFM “in-situ”. $U_d = -1.3$ V

Essa análise é comprovada a partir da observação das curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas em configuração paralela, nos mesmos potenciais da configuração perpendicular, mostradas na Figura 58. As curvas foram adquiridas no potencial de -1.1 V nos pontos da curva apresentada na Figura 57. Um comportamento inverso ao mostrado na Figura 56 é observado. Abaixo de 1 ML, nenhum sinal de magnetização é observado. Em torno de 1.4 ML, um pequeno sinal magnético é observado, e em 2.9 ML, a curva obtida é quase quadrada, indicando que a magnetização está predominantemente no plano do filme.

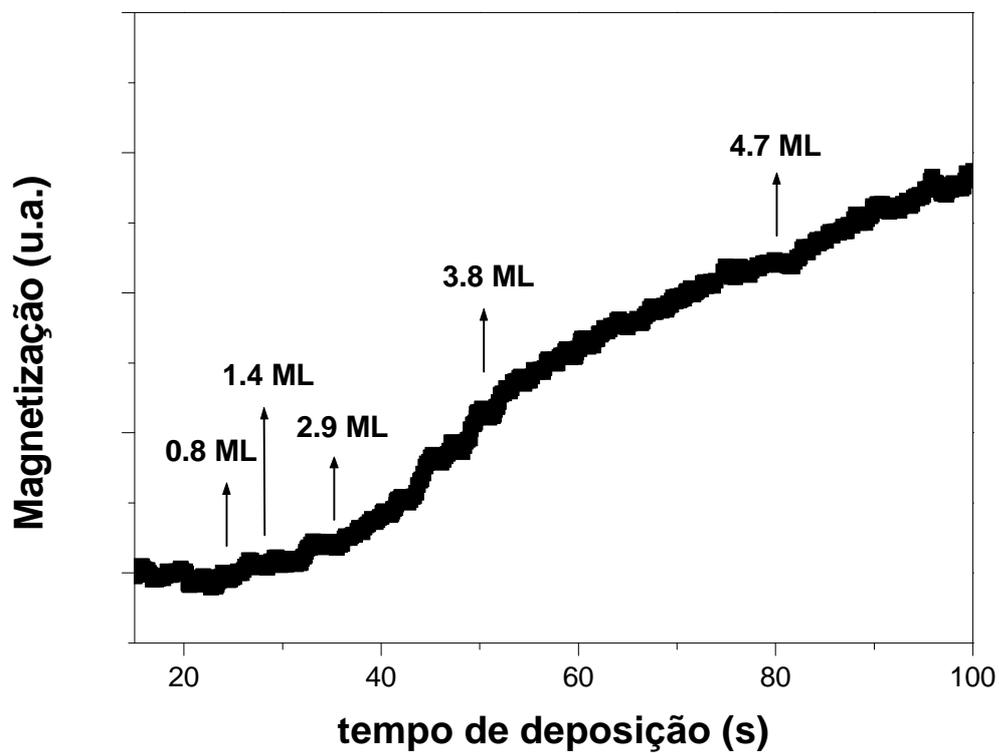


Figura 57: Evolução da magnetização na configuração paralela em função do tempo de deposição de filmes de Co/Au(111) com as espessuras correspondentes às curvas de magnetização medidas. $U_d = -1.3$ V.

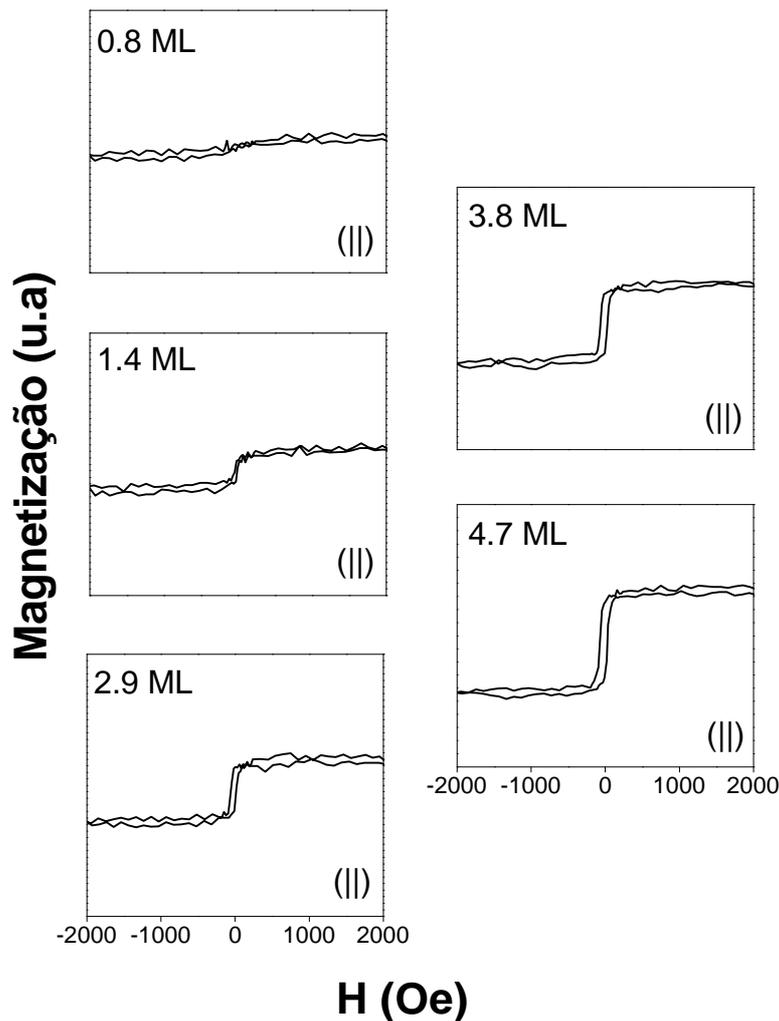


Figura 58: Curvas de magnetização ($M \times H$) de filmes de Co/Au(111) na configuração paralela obtidas por AGFM “in-situ”. $U_d = -1.3$ V

O mesmo procedimento realizado com os filmes de Fe/Au(111) foi realizado nos filmes de Co/Au(111). A Figura 59 mostra o resultado obtido para o filme de Co/Au(111), em comparação com a curva experimental mostrada na Figura 54. Os valores das constantes de anisotropia utilizados foram: $K_s = 0.21$ erg/cm² [61], $K_1 = 5.6 \times 10^6$ erg/cm³ e $K_2 = 1.6 \times 10^6$ erg/cm³. O valor da magnetização de saturação utilizado foi $M_s = 1407$ emu/cm³, valor para o cobalto massivo. ($H = 600$ Oe). Como no caso do filme de ferro, as curvas apresentam um bom acordo, exceto na formação do segundo pico em aproximadamente 17 s e numa divergência entre as curvas acima de 30 Å.

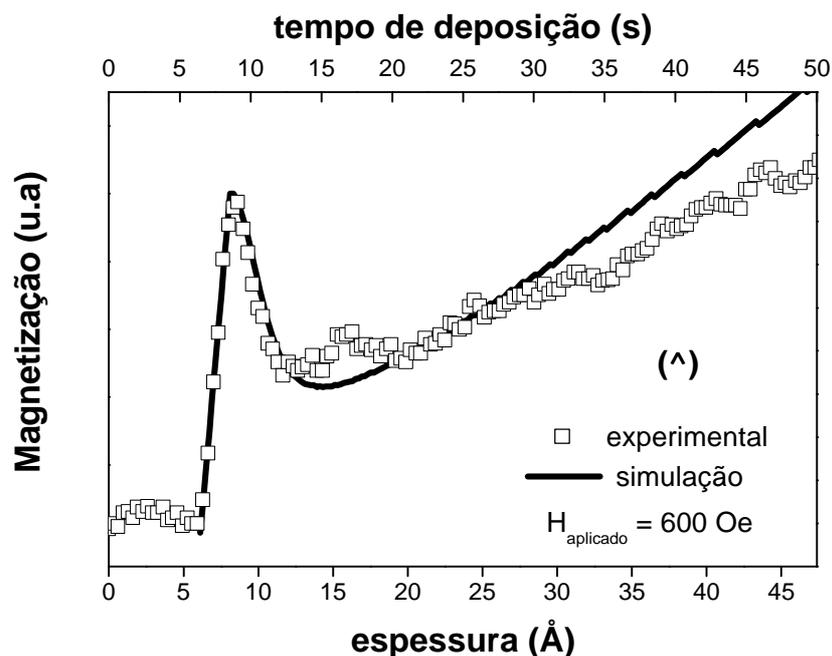


Figura 59: Comportamento da magnetização na configuração perpendicular em função da espessura para filmes de Co/Au(111). Experimental (curva com símbolos) e simulação (curva sem símbolos)

A Figura 60 apresenta o comportamento da magnetização em função do tempo de deposição para diferentes potenciais de deposição, em configuração perpendicular. Os potenciais medidos foram -1.2, -1.25, -1.3, -1.4 e -1.6 V. O campo magnético aplicado durante a deposição foi de 600 Oe. Como na figura anterior, a deposição inicia em 20 s, quando se aplica os potenciais descritos acima. A diferença mais drástica da magnetização pode ser observada na forma do segundo pico, que fica mais alargado com a redução do potencial. Para $U_d = -1.2 \text{ V}$, o pico está centrado em $\sim 60 \text{ s}$ de deposição. Já para $U_d = -1.4 \text{ V}$ este pico não é mais observado. Esse comportamento se deve ao fato de estarmos aumentando a taxa de deposição com o aumento do potencial aplicado (mais negativo), e do mesmo modo reduzindo a taxa diminuindo o potencial aplicado, conforme mostrado na Figura 33. Para o potencial de -1.2 V, se observa nitidamente uma inclinação menos acentuada na subida do primeiro pico de magnetização perpendicular. O aparecimento deste segundo pico ainda não está

totalmente compreendido, mas está relacionado com a formação da terceira monocamada de cobalto.

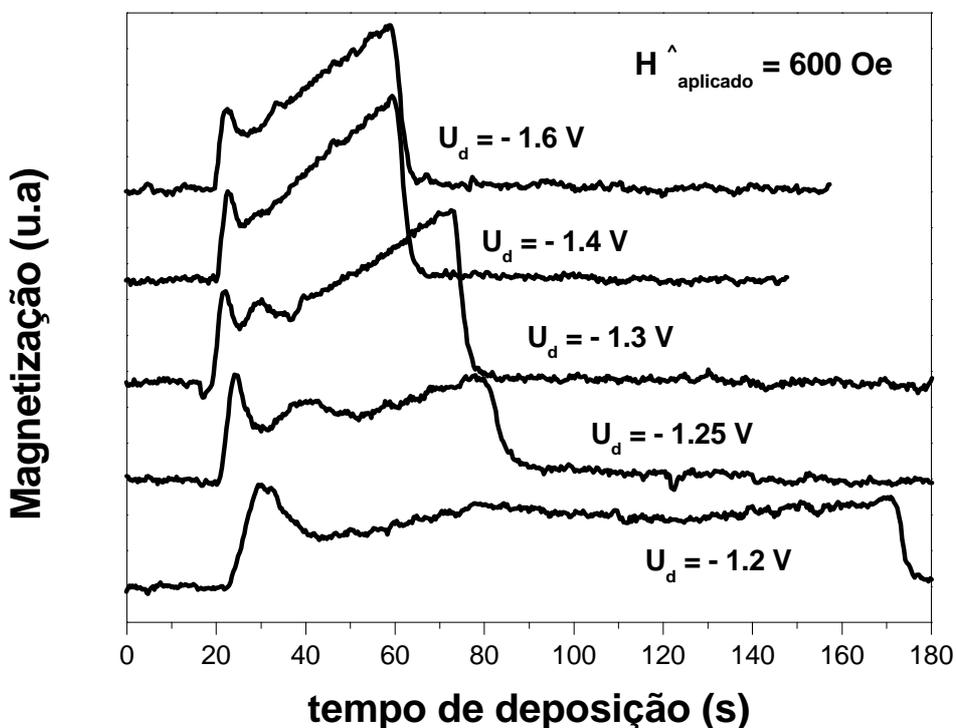


Figura 60: Efeito do potencial de deposição na magnetização para filmes de Co/Au(111) na configuração perpendicular

5.3.2 Morfologia e estrutura dos filmes

A Figura 61 apresenta imagens obtidas por microscopia de tunelamento "in-situ" em filmes de Co/Au(111) [5]. A parte inferior da Figura 61a corresponde à superfície reconstruída do substrato de Au(111) sob o potencial de polarização de -0.85 V. A seta na figura indica o sentido de aquisição da imagem. O crescimento do cobalto se dá após o salto do potencial de deposição de -1.3 V. A Figura 61b mostra a seqüência da deposição. A deposição inicia com a rápida nucleação de uma camada biatômica, seguida pelo crescimento no modo camada por camada. Esse modo de crescimento foi observado até aproximadamente 5 ML. Um padrão de Moiré hexagonal de 28 Å foi

resolvido na primeira bicamada de cobalto sugerindo a presença de tensões na interface Co/Au. A altura da bicamada é de 3.4 \AA . A terceira camada tem altura de 2 \AA . O padrão de Moiré da terceira camada atômica (24 \AA) indica a progressiva redução da tensão interfacial, de 4 % para 2.5 %.

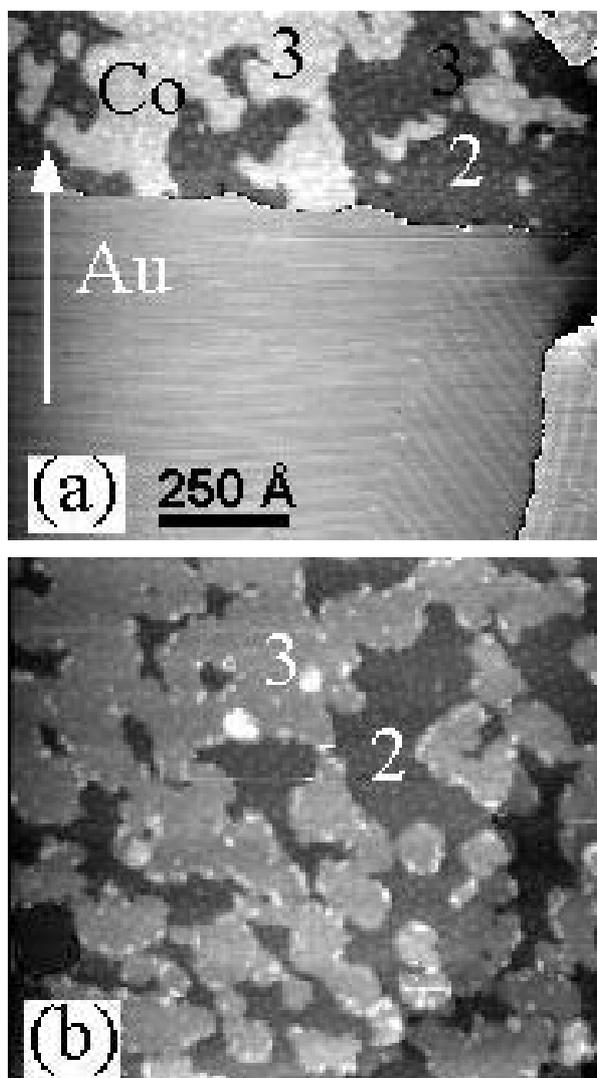


Figura 61: Imagens dos estágios iniciais de crescimento de Co/Au(111) obtidas por STM "in-situ". Escala: $1150 \times 1030 \text{ \AA}^2$. Extraído de A. Gündel et al. [5].

Medidas obtidas por EXAFS "ex-situ" em amostras de Cu/Co/Au(111) [3], indicam que as camadas de cobalto eletrodepositadas tem uma estrutura maioritariamente hexagonal compacta (hcp), com o plano (0001) perpendicular ao plano (111) do Au. A proporção de átomos de cobalto em estrutura fcc foi estimada ser menor

que 10 %. A indicação da estrutura hcp nos primeiros estágios de crescimento das camadas de cobalto é consistente com a simetria hexagonal do padrão de Moiré observado nas imagens obtidas por STM "in-situ". Alguns resultados mostram que o pH da solução e o potencial aplicado são parâmetros críticos [59,60].

5.3.3 Efeito da camada protetora de Cu

Conforme discutido na seção 5.2.1.1, para evitar a oxidação do metal depositado, é depositada usualmente uma camada protetora de um metal nobre.

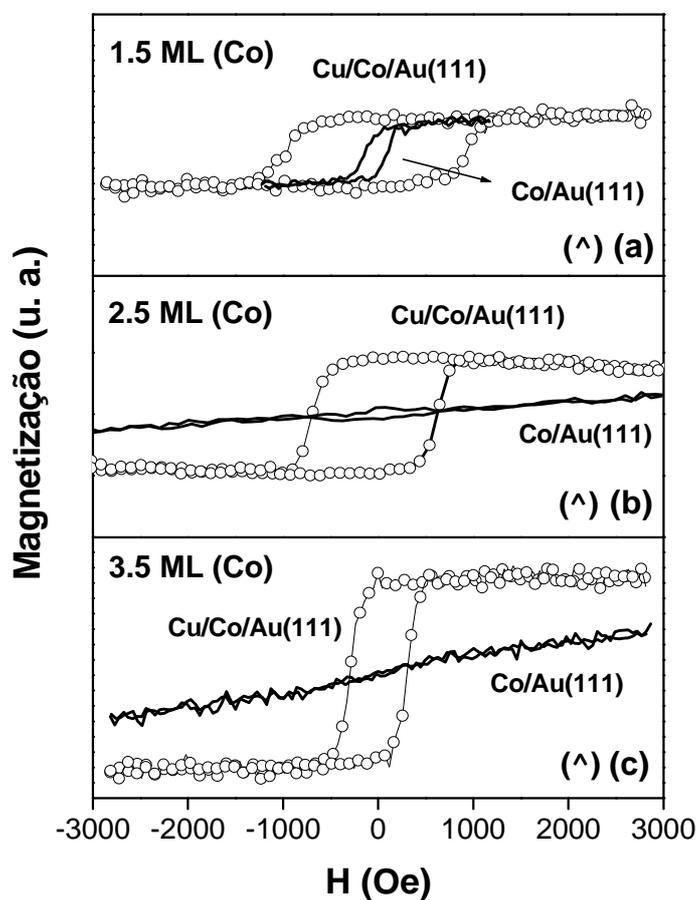


Figura 62: Curvas de magnetização ($M \times H$) na configuração perpendicular de filmes de Co (curvas cheias) e após a deposição de Cu (símbolos abertos)

Neste caso, utilizou-se Cu, por vantagens eletroquímicas. Uma outra vantagem do Cu é uma fraca PMA na interface Cu/Co [62]. Curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas por AGFM "in-situ" estão mostradas na Figura 62. As curvas cheias (sem símbolos) correspondem aos filmes de Co/Au(111), enquanto as curvas com símbolos correspondem aos mesmos filmes mas com a adição de camadas de Cu sobre a superfície. O efeito é evidente a partir da comparação das curvas. Para o caso do filme de Co/Au(111) de 1.5 ML, a adição do Cu aumentou drasticamente o campo coercivo do filme, que passou de 120 Oe para 960 Oe. Para as outras espessuras (2.5 e 3.5 ML), as curvas que inicialmente indicam que a magnetização está no plano dos filmes, após a adição do Cu, as curvas tornam-se quadradas, indicando que a magnetização está orientada perpendicularmente em relação ao plano dos filmes. O valor da espessura crítica t^* obtida para os filmes de Cu/Co/Au(111) foi de 7.2 ML, sendo a maior já obtida para este tipo sistema, sendo inclusive superior a dos filmes produzidos por MBE [62].

5.3.4 Efeitos dos ânions na solução

Os resultados apresentados até o momento foram obtidos em solução contendo ânions do tipo KCl. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos ao substituímos estes ânions pelo tiocianato (KSCN). As soluções serão referidas como soluções Cl e SCN.

5.3.4.1 Caracterização eletroquímica

A Figura 63 compara a resposta eletroquímica do substrato de Au(111) em soluções 1 mM CoSO_4 com 0.1 mM KCl (figura a) e 1 mM KSCN (figura b). Em ambas as soluções, o depósito de cobalto corresponde ao pico catódico situado em -1.3 V. O pico positivo, centrado em -0.75 V, está relacionado com a dissolução do cobalto. O potencial de Nernst é portanto $E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -1.03$ V para ambas as soluções. A redução de prótons corresponde aos picos catódicos centrados em -1.2 e -1.1 V para as soluções Cl e SCN, respectivamente. Na solução SCN, dois picos alargados suplementares (I e II) foram observados para potenciais mais positivos que -1.03 V. Eles foram observados

mesmo quando o potencial de varredura foi revertido antes do início da deposição de cobalto. Essa observação é uma evidência para a deposição UPD do cobalto induzida pelo SCN. Observações feitas por STM "in-situ" confirmam esta teoria [31,61]. A integração do pico I foi usada para estimar a espessura da camada. Assumindo que a carga associada está relacionada apenas com a reação $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$, encontra-se uma espessura equivalente de 0.8 ML.

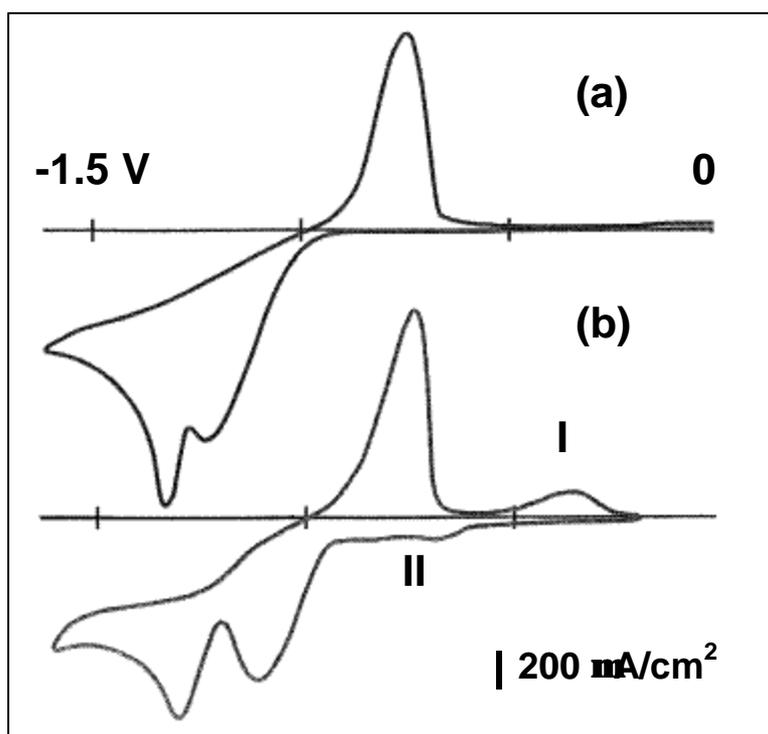


Figura 63: Voltamogramas de substratos de Au(111) em soluções de 1 mM CoSO_4 com (a) 0.1 mM KCl e (b) 1 mM de KSCN

5.3.4.2 Caracterização magnética "in-situ"

A fim de observar o efeito do SCN nas propriedades magnéticas dos filmes de Co/Au(111), medidas de magnetização "in-situ" na configuração perpendicular foram realizadas. A Figura 64 apresenta a evolução da magnetização durante o crescimento do filme de cobalto em soluções Cl e SCN. A curva com símbolos abertos corresponde a

solução Cl, já visto anteriormente, e a curva com símbolos fechados corresponde a solução SCN. As amplitudes das curvas não podem ser comparadas, pois as medidas foram realizadas em diferentes amostras. O processo de deposição inicia em aproximadamente 20 s, enquanto que o processo de dissolução se dá quando da aplicação de potenciais mais positivos, conforme mostrados na figura como V_{\perp}^{SCN} e V_{\perp}^{Cl} (potenciais na configurações perpendicular para soluções SCN e Cl, respectivamente). O potencial de deposição aplicado foi de -1.3 V para a solução Cl e -1.22 V para a solução SCN.

O efeito é evidente a partir das curvas. Ao contrário do observado em solução Cl, onde o máximo de magnetização ocorre em ~ 1.5 ML, na solução SCN o máximo ocorre em torno de 4.5 ML. Desta forma, a PMA é observada em ambas as soluções, mas sua intensidade é afetada através da interface Co-solução.

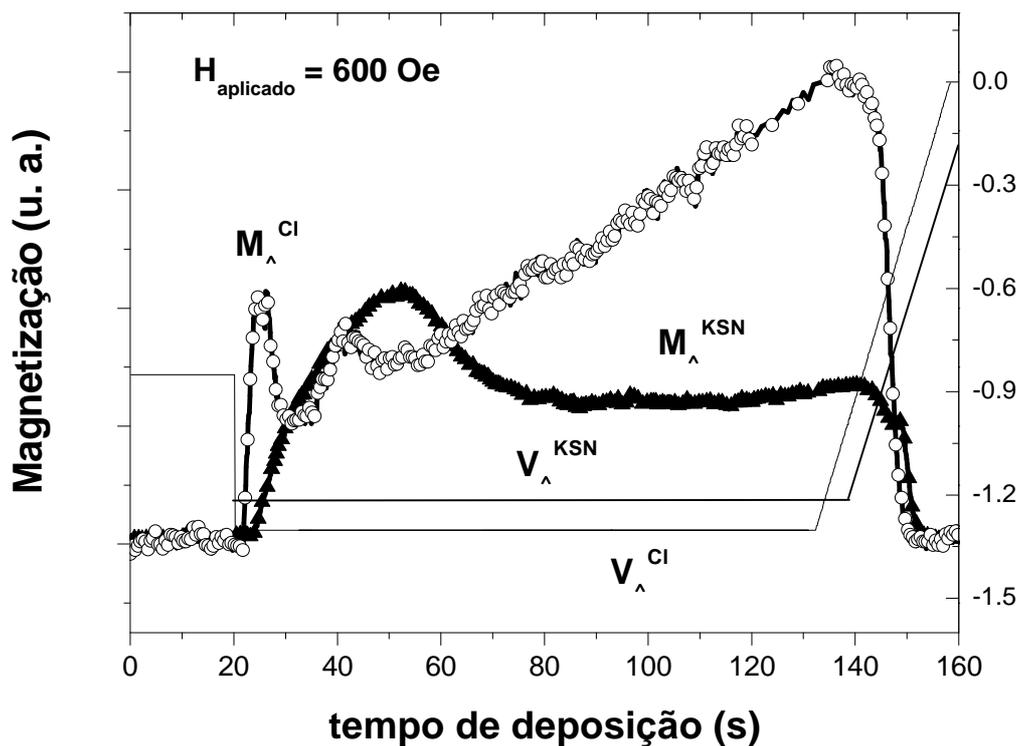


Figura 64: Efeito do SCN na magnetização do Co/Au(111). Deposição de cobalto em solução Cl (símbolos abertos) e em solução SCN (símbolos fechados).

A Figura 65 apresenta curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas em solução SCN por PMOKE "in-situ". Os filmes foram depositados no potencial de -1.22 V, e as curvas medidas no potencial de equilíbrio de -1.1 V. A curva de espessura de 4.5 ML corresponde ao pico do transiente da Figura 64 (símbolos fechados), mostrando que realmente a magnetização neste ponto está completamente perpendicular ao plano do filme. A curva de 7 ML corresponde ao tempo de deposição de 70 s. Curvas idênticas foram obtidas por AGFM "in-situ" (referência [61]). Medidas complementares realizadas na configuração paralela também estão de acordo com estes resultados.

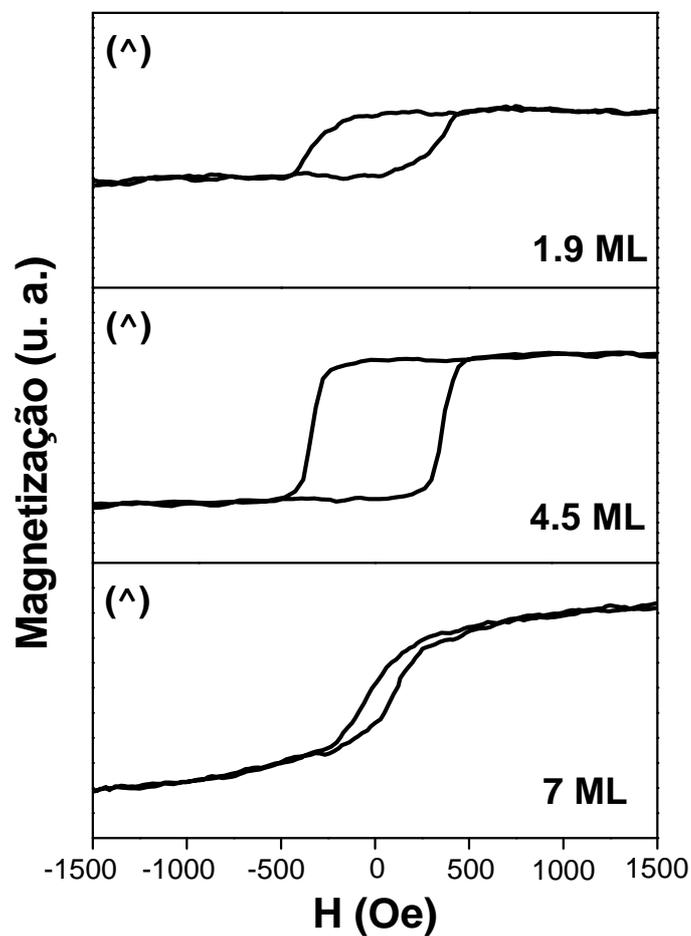


Figura 65: Curvas de magnetização ($M \times H$) para flmes de Co/Au(111) em solução SCN na configuração perpendicular obtidas por PMOKE "in-situ". $U_d = -1.22$ V

5.3.5 Discussão dos resultados

Os resultados obtidos por AGFM "in-situ" apresentaram a anisotropia magnética perpendicular nos primeiros estágios de crescimentos dos filmes de Co/Au(111). Medidas obtidas por EXAFS "ex-situ" em amostras cobertas com Cu, mostram que a estrutura dos filmes é predominantemente hcp, com o eixo c perpendicular ao plano (111) do substrato. A anisotropia de superfície obtida para estes filmes, assumindo que $K_S^{Co/Cu} = 0.06 \text{ erg/cm}^2$ [62], foi de $K_S^{Au/Co} = 0.72 \text{ erg/cm}^2$. A estimativa da anisotropia do tipo Néel produz $DK_S^{Co/Cu} = -2 \times 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$, enquanto a rugosidade interfacial produz $DK_S^{dip} \sim 0.01 \text{ erg/cm}^2$. Ambos os valores encontrados são desprezíveis, portanto não contribuem de forma decisiva para a PMA observada. Os efeitos magnetoelásticos por sua vez, contribuem, desde $K_{me}^{(coerente)} = 0.24 \text{ erg/cm}^2$, que corresponde a $0.33 \times K_S^{Au/Co}$. Portanto, os efeitos magnetoelásticos contribuem significativamente para a PMA em filmes eletrodepositados de Co/Au(111).

Os valores de espessura crítica t^* obtidos para os filmes de Cu/Co/Au(111) também se mostram bastante interessantes, já que é bastante relevante para aplicações. Foi obtido $t^* = 7.2 \text{ ML}$ contra 6.6 ML obtidas por MBE [62]. Quanto a morfologia e estrutura dos filmes, observou-se que a deposição se dá no modo camada por camada, até aproximadamente 5 ML , sendo que a primeira camada é uma bicamada, com espessura de 3.4 \AA . O padrão de Moiré foi observado, indicando a presença de tensões na interface Co/Au.

O estudo dos ânions de KSCN na solução mostraram que os íons têm um fator importante no crescimento dos filmes e conseqüentemente nas suas propriedades magnéticas. A interface solução/Co/Au(111) exibiu a anisotropia magnética perpendicular com $t^* \sim 4\text{-}5 \text{ ML}$, diferentemente do obtido para a interface solução Cl/Co/Au(111), que foi de aproximadamente 1.5 ML .

5.4 Sistema Ni/Au(111)

5.4.1 Caracterização magnética "in-situ"

A Figura 66 mostra a evolução da magnetização em função do tempo de deposição do níquel em substrato de Au(111). A curva com símbolos abertos corresponde a magnetização perpendicular (M_{\perp}) e a curva com símbolos fechados corresponde a magnetização paralela (M_{\parallel}). A deposição do níquel inicia em $t \sim 20$ s. Os potenciais utilizados foram de -1.4 V, conforme mostrado na figura. O campo magnético aplicado durante o processo de deposição dos filmes em ambas as configurações foi de 600 Oe.

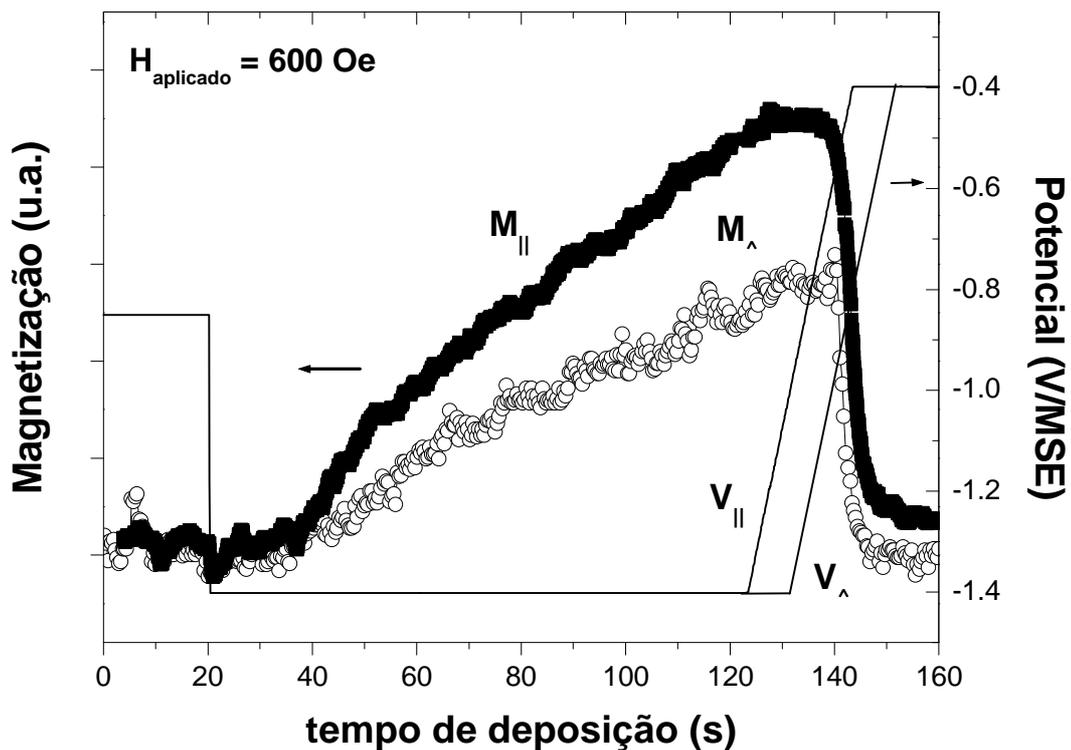


Figura 66: Evolução da magnetização em função do tempo de deposição de filmes de Ni/Au(111). Configuração perpendicular (símbolos abertos) e configuração paralela (símbolos fechados). $U_d = -1.4$ V. O potencial aplicado corresponde às linhas contínuas

Tanto na configuração paralela quanto na perpendicular, nenhum sinal magnético é observado nos estágios iniciais de crescimento (~ 10 s). A espessura é de aproximadamente 3 ML. A partir deste ponto o sinal da magnetização começa a aumentar. O processo de dissolução dos filmes se dá quando da aplicação de potenciais mais positivos, conforme pode ser observado na figura. A magnetização retorna ao nível inicial, em ambas as configurações, indicando que o material depositado foi dissolvido. Estes resultados diferem daqueles obtidos nos filmes de Co e Fe/Au(111), onde a anisotropia magnética perpendicular foi observada nos estágios iniciais de crescimento.

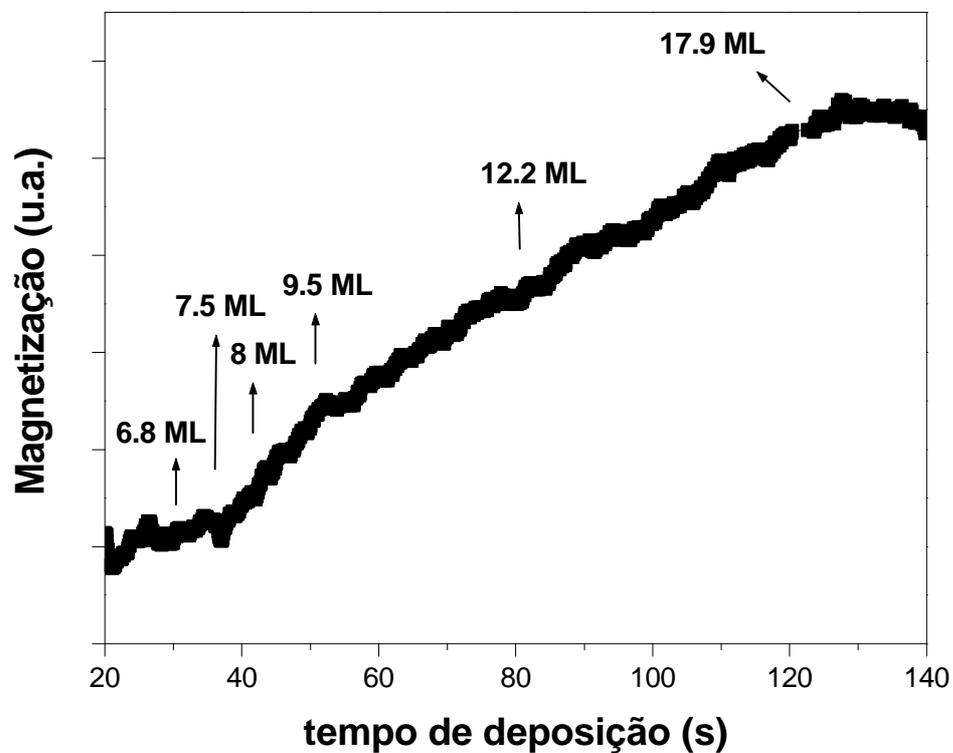


Figura 67: Evolução da magnetização na configuração paralela em função do tempo de deposição de filmes de Ni/Au(111) com as espessuras correspondentes às curvas de magnetização medidas. $U_d = -1.4$ V.

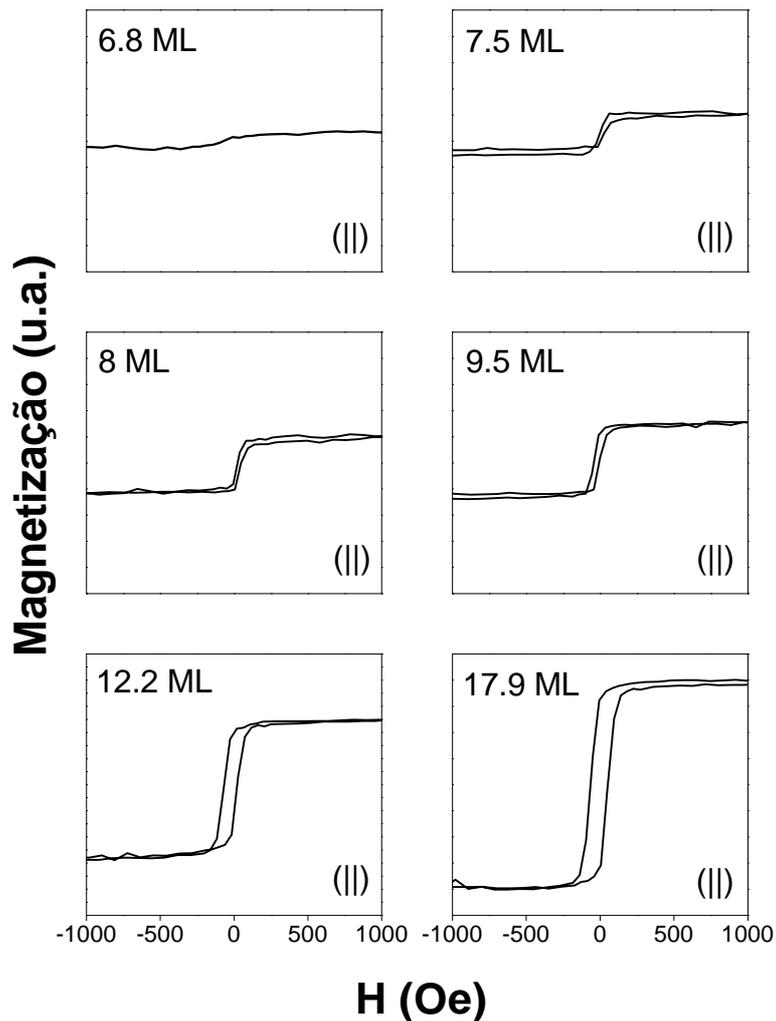


Figura 68: Curvas de magnetização ($M \times H$) para filmes de Ni/Au(111) na configuração paralela obtidas por AGFM “in-situ”. $U_d = -1.4 \text{ V}$

A partir dos resultados obtidos dos transientes de magnetização para o Ni/Au(111), que não revelaram a existência de magnetização perpendicular em qualquer faixa de espessuras, e mesmo a não observação de magnetização abaixo de espessura de 3 ML, foram realizadas medidas de magnetização na configuração paralela, nos pontos mostrados na Figura 67. Também não foi observada magnetização nesta configuração. A Figura 68 mostra um conjunto de curvas de filmes depositados no potencial de -1.4 V e medidas no potencial de equilíbrio de -1.1 V .

A forma quadrada na configuração paralela indica que a magnetização está no plano dos filmes. Medidas de magnetização foram realizadas na configuração perpendicular e não estão mostradas aqui. De acordo com a Figura 66 nenhum sinal foi observado e portanto os filmes de Ni/Au(111) não exibem a anisotropia magnética perpendicular. A degradação das propriedades magnéticas dos filmes do níquel estão correlacionadas com a incorporação de hidrogênio durante a deposição do metal. Uma análise realizada a partir dos resultados obtidos por AGFM "in-situ" será abordada na seção 5.5. Os valores de anisotropia de superfície (K_s) encontrados na literatura para os filmes de Ni depositados sobre diferentes substratos e técnicas são todos negativos [63,64,65,66,67,68,69], estando de acordo os resultados obtidos neste trabalho.

5.4.2 Morfologia dos filmes

A Figura 69 apresenta imagens obtidas por microscopia de tunelamento "in-situ" [5]. A parte superior da Figura 69a corresponde à superfície reconstruída do substrato de Au(111) sob o potencial de polarização de -0.85 V. O potencial de deposição de -1.3 V foi utilizado. A deposição do níquel começa com a formação de uma monocamada, ao contrário do observado para o cobalto, e o crescimento prossegue no modo camada por camada. Um padrão de Moiré hexagonal ordenado é claramente resolvido na segunda camada ao passo que é desordenado na primeira camada. Sua dimensão característica de 21 Å é consistente com uma rede de Ni(111) sem tensões sobre a rede de Au(111) [70].

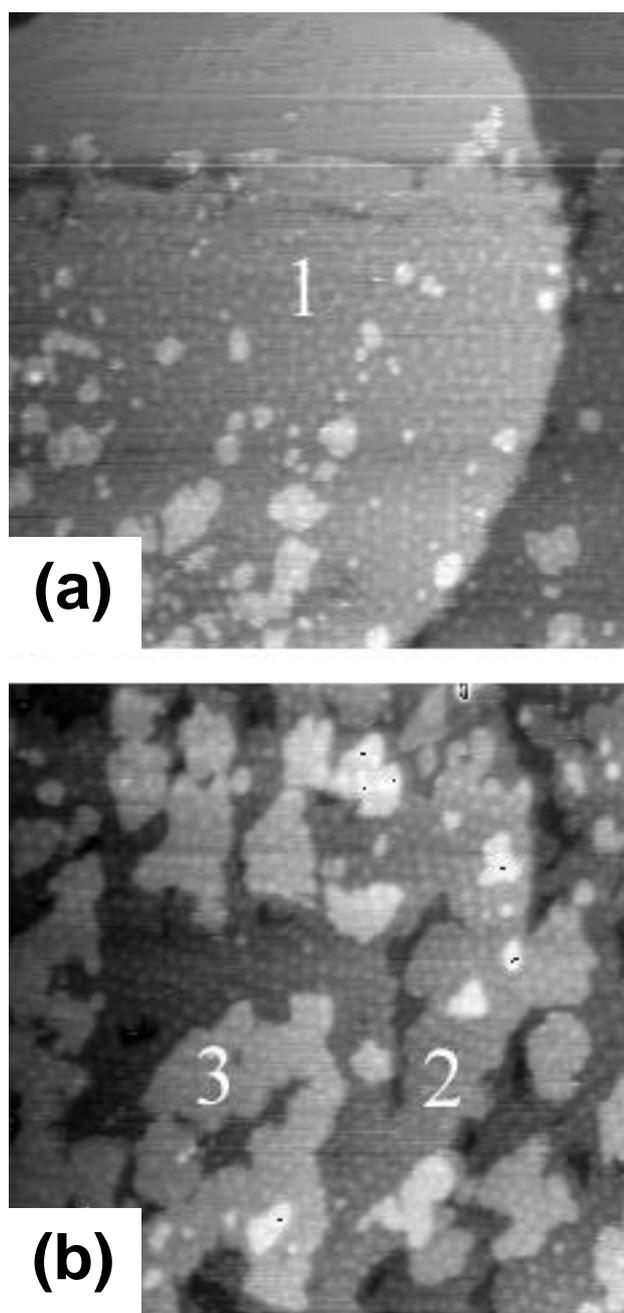


Figura 69: Imagens dos estágios iniciais de crescimento de Ni/Au(111) obtidos por STM "in-situ". Escala: $1100 \times 1000 \text{ \AA}^2$. Extraído de A. Gündel et al. [5].

5.5 *Relação entre magnetização e espessura: uma ferramenta para o estudo da dinâmica da eletrodeposição*

Nesta seção são apresentados resultados da análise do comportamento da magnetização em função da espessura dos filmes, obtidos através das medidas de magnetização "in-situ" realizadas em filmes de Fe, Co e Ni/Au(111). A partir das curvas de magnetização ($M \times H$), pode-se obter uma relação entre a magnetização de saturação M_s (em μV) e a espessura t (em ML, determinada pela técnica de "stripping") dos filmes definida como $R = M_s/t$. A magnetização de saturação M_s foi obtida a partir das curvas de magnetização ($M \times H$) obtidas em diferentes espessuras t .

5.5.1 *Filmes de Co/Au(111)*

A Figura 70 mostra o comportamento de R_{Co} em função do tempo de deposição para filmes de Co/Au(111) para as configurações perpendicular (símbolos fechados) e paralela (símbolos abertos). O potencial de deposição usado foi de -1.3 V em ambas as configurações. Observa-se que a razão R_{Co} satura com tempo de deposição. O valor de $R_{Co} = 27 \mu V/ML$ foi encontrado para $t < 2.5$ s e com o campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra, conforme mostrado na Figura 70. Para tempos de deposição superiores a 10 s, encontra-se $R_{Co} = 37 \mu V/ML$ (configuração paralela). O valor absoluto de R depende da configuração de medida devido ao valor da magnetização depender também da configuração de medida.

A partir dos valores de R , pode-se calcular uma espessura equivalente T , definida como $T = M_s/R$, expressa em ML. A Figura 71 mostra a dependência de t_{Co} (espessura de cobalto obtida por "stripping") e T_{Co} em função do tempo de deposição. Observou-se um casamento quase que perfeito entre as duas curvas, implicando em duas observações importantes:

a) os transientes de magnetização em função do tempo obtidos pelo AGFM "in-situ" podem ser usados para a monitoração das espessuras dos filmes de cobalto em todos os instantes da deposição,

b) o momento magnético permanece constante durante a deposição do cobalto.

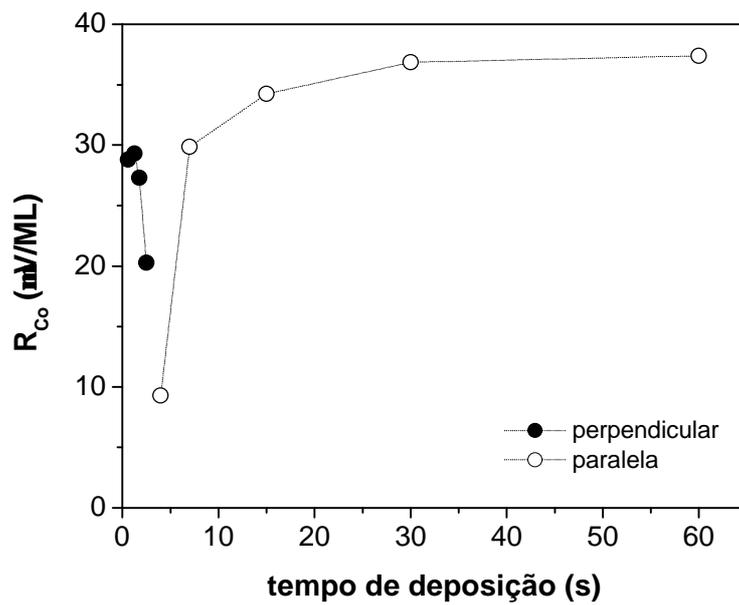


Figura 70: Dependência de R_{Co} com o tempo de deposição para filmes de Co/Au(111) para $U_d = -1.3$ V

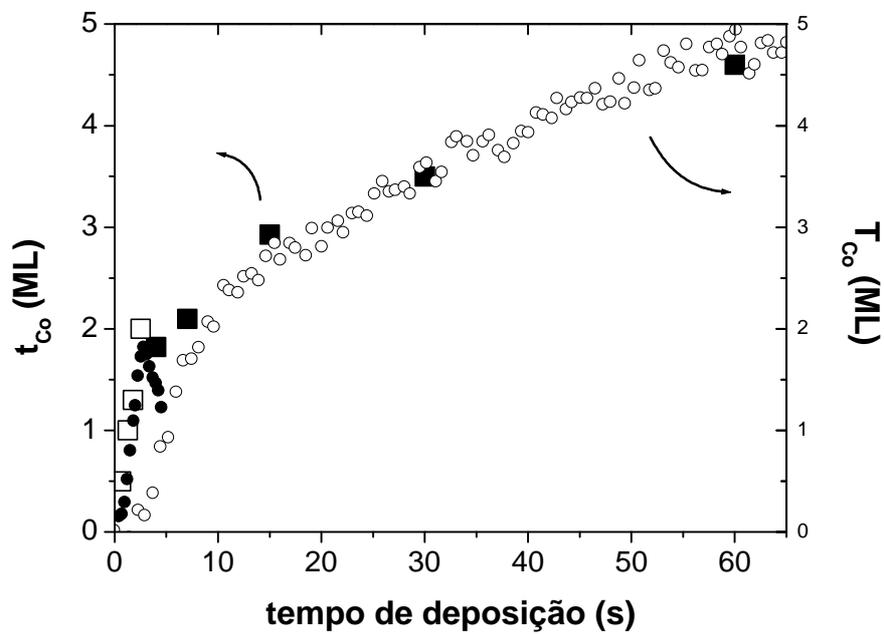


Figura 71: Dependência de t_{Co} e T_{Co} em função do tempo de deposição

A mesma análise foi realizada para outros potenciais de deposição ($U_d = -1.25$ e -1.6 V). A Figura 72 mostra o comportamento de R_{Co} em função destes potenciais. Os valores são semelhantes aos obtidos para -1.3 V e são constantes com o tempo. A Figura 73 apresenta a dependência de t_{Co} e T_{Co} em função do tempo de deposição. Os resultados tem exatamente o mesmo comportamento para -1.25 e -1.6 V, exibindo um bom acordo entre t_{Co} e T_{Co} .

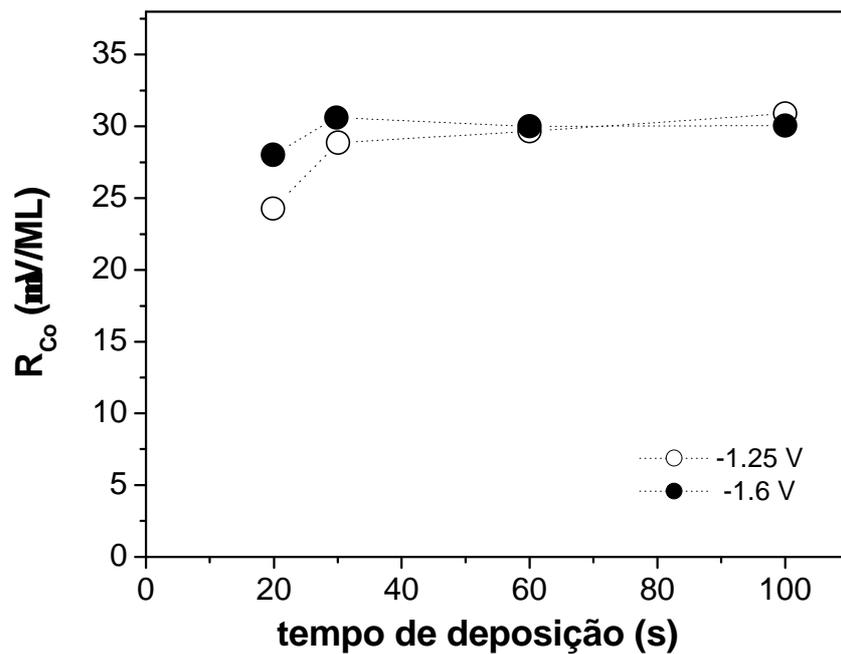


Figura 72: Dependência de R_{Co} com o tempo de deposição para filmes de $Co/Au(111)$ para diferentes potenciais

5.5.2 Filmes de $Fe/Au(111)$

A Figura 74 apresenta a dependência de R_{Fe} para os potenciais de deposição de -1.4 , -1.45 e -1.5 V. Os valores são aproximadamente constantes e apresentam valores de 70, 80 e 60 $\mu V/ML$, respectivamente.

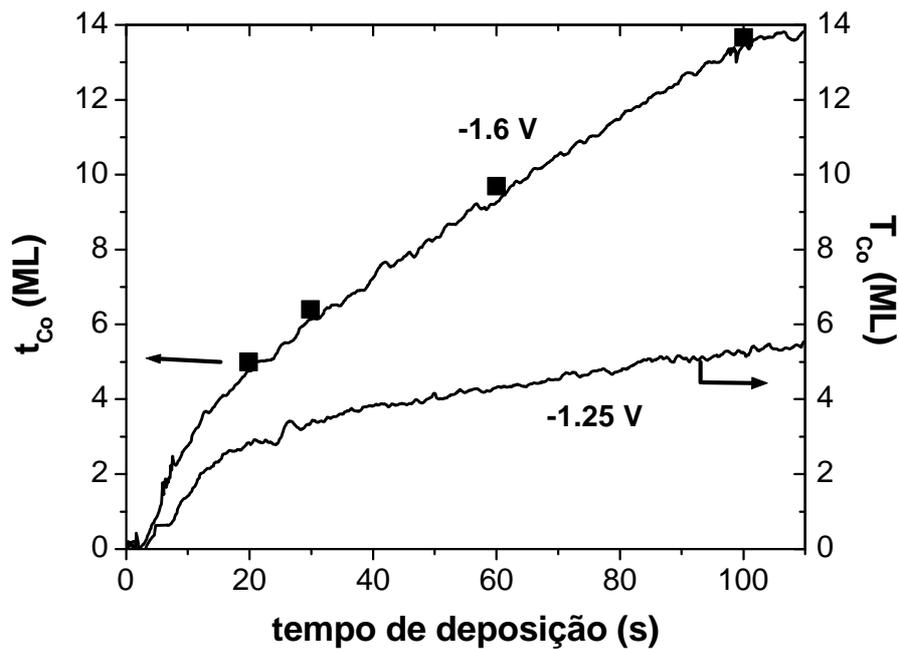


Figura 73: Dependência de t_{Co} e T_{Co} em função do tempo de deposição para diferentes potenciais

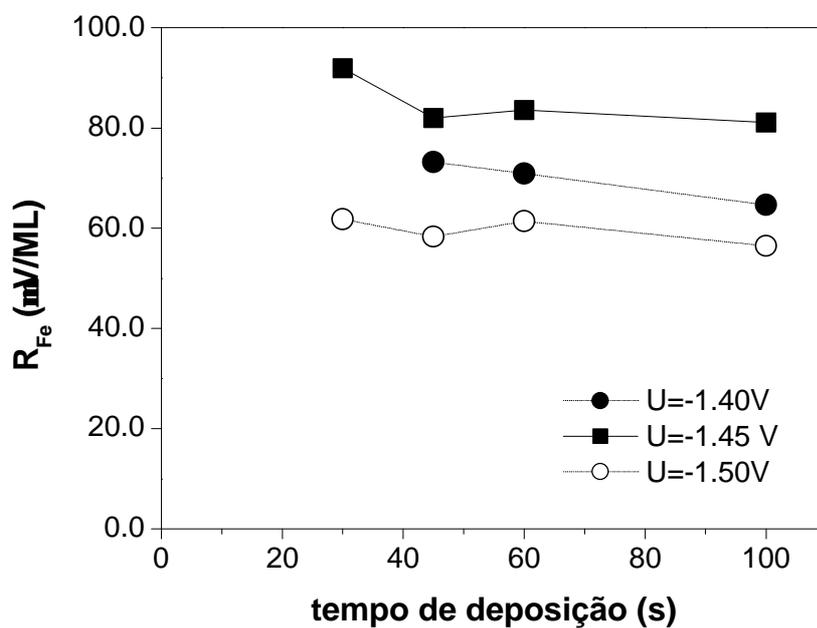


Figura 74: Comportamento de R_{Fe} em função do tempo de deposição para diferentes potenciais de deposição

De posse destes valores, calculou-se as espessuras equivalentes T_{Fe} , da mesma forma como foi feita para os filmes de cobalto. Os valores obtidos juntamente com os valores de t_{Fe} , obtidos por "stripping", estão mostrados na Figura 75.

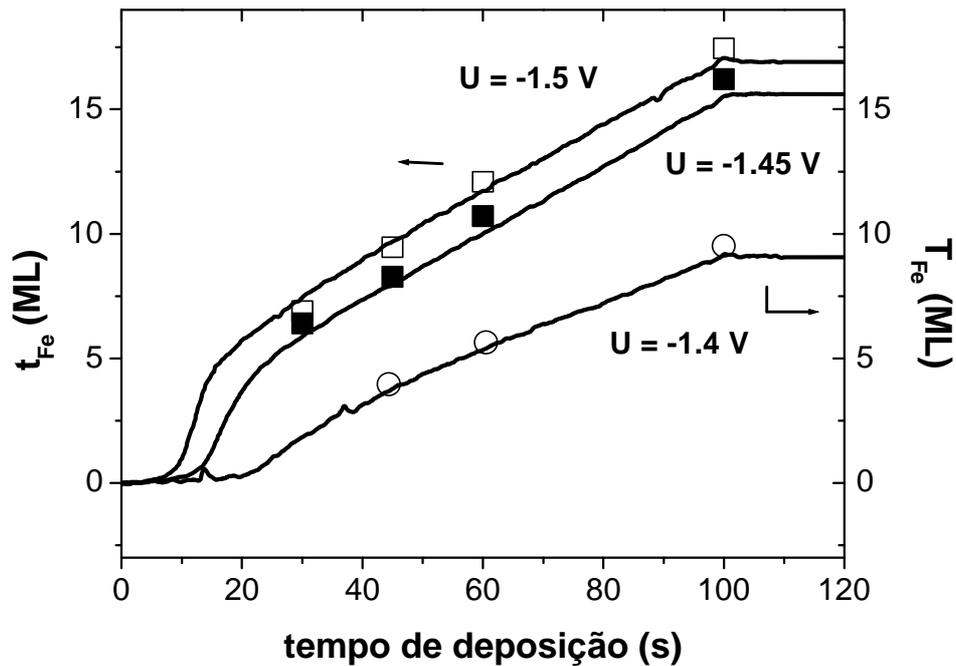


Figura 75: Dependência de t_{Fe} e T_{Fe} em função do tempo de deposição para diferentes potenciais de deposição

Os resultados obtidos para os filmes de Fe/Au(111) se assemelham aos obtidos para os filmes de Co/Au(111). O comportamento entre t_{Fe} e T_{Fe} , conforme mostrado na Figura 75, mostram um bom casamento. Desta forma, como no caso do cobalto, os transientes de magnetização em função do tempo obtidos pelo AGFM "in-situ" podem ser usados para a monitoração das espessuras dos filmes de ferro. Outra informação importante é a de que o momento magnético permanece constante durante a deposição dos filmes de Fe/Au(111).

5.5.3 Filmes de Ni/Au(111)

A mesma análise feita nos filmes de Co e Fe/Au(111) foi realizada nos filmes de Ni/Au(111). A Figura 76 apresenta o gráfico da taxa R_{Ni} em função do tempo de deposição, para o potencial de deposição de -1.4 V. Desta curva obtem-se um valor limite para R_{Ni} de 12.5 $\mu\text{V}/\text{ML}$. Utilizando este valor para o cálculo de T_{Ni} , encontra-se um bom acordo com a curva t_{Ni} obtida por "stripping", para tempos de deposição superiores a 60 s (Figura 77). Para tempos inferiores a 60 s, $t_{Ni} > T_{Ni}$. Esse comportamento difere daqueles encontrados para filmes de Co e Fe.

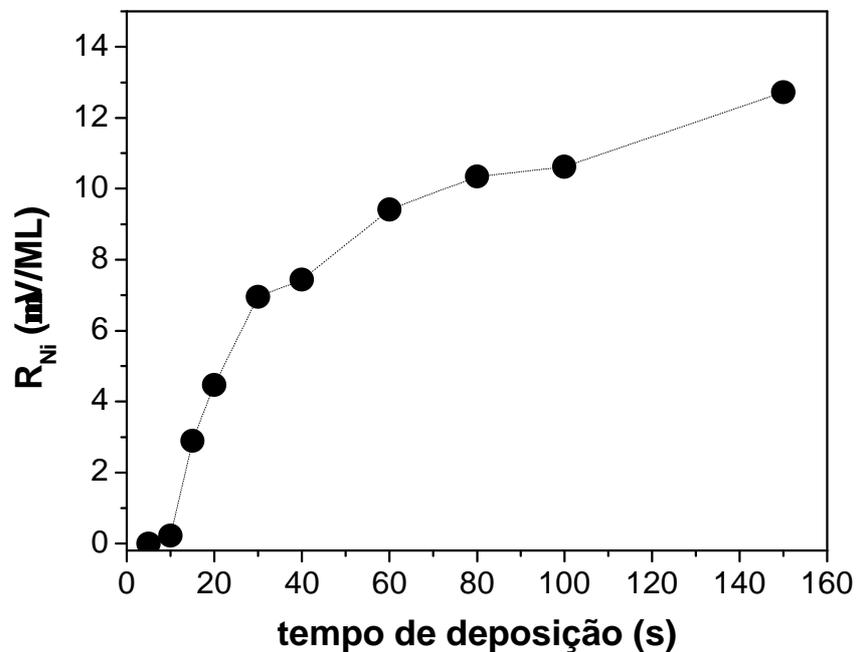


Figura 76: R_{Ni} em função do tempo de deposição para filmes de Ni/Au(111)

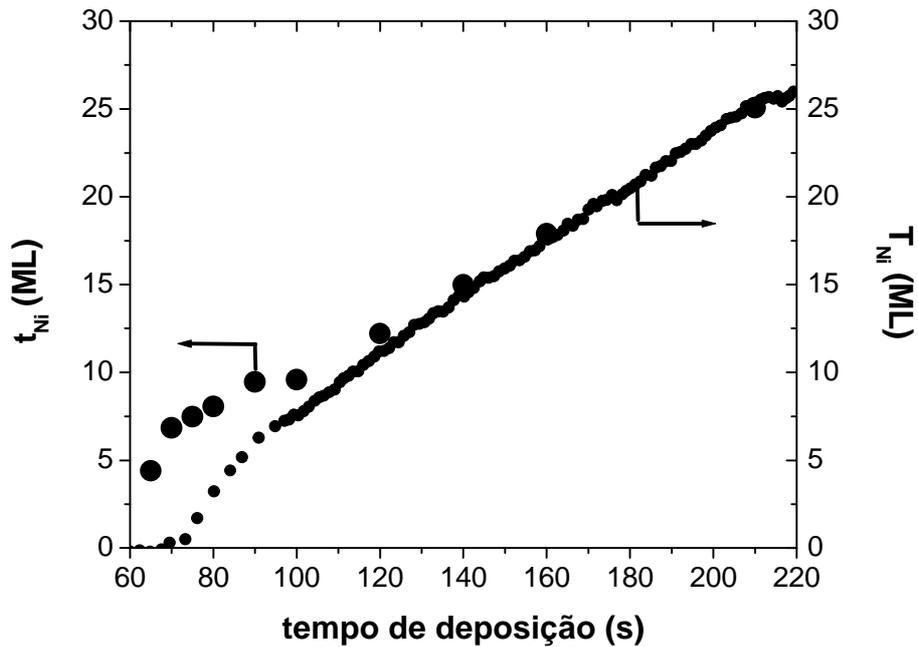


Figura 77: Dependência de t_{Ni} e T_{Ni} em função do tempo de deposição

A Figura 78 mostra o comportamento de R_{Ni} para outros potenciais de deposição: -1.15 e -1.25 V. A Figura 79 mostra o comportamento de T_{Ni} e t_{Ni} para estes potenciais. A discrepância entre T_{Ni} e t_{Ni} é mais pronunciada para potenciais mais positivos. Para -1.25 V, o transiente $T_{Ni}(t)$ quase se sobrepõe a curva t_{Ni} , para tempos de deposição entre 60 e 80 s. Para tempos inferiores a 60 s, os dados divergem. O acordo não é perfeito usando o valor limite de $R_{Ni} = 6.7 \mu\text{V/ML}$, de acordo com a figura. Isso indica que o valor de saturação não foi alcançado. Uma perfeita sobreposição dos dados requer $R_{Ni} = 6 \mu\text{V/ML}$, que é aproximadamente 10 % menor. Para o $U = -1.15$ V, o desvio do comportamento ideal é mais forte, como mostra a figura. Para este caso, R_{Ni} não satura.

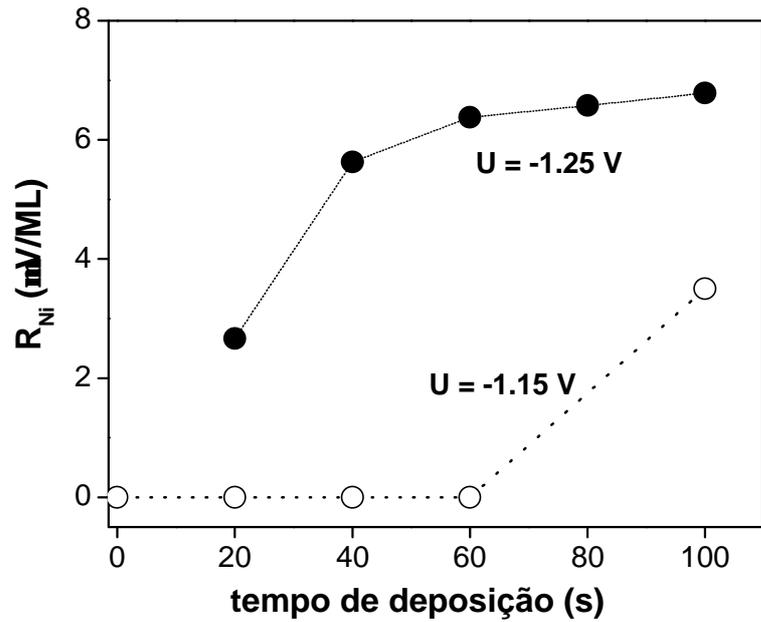


Figura 78: Dependência de R_{Ni} com o tempo de deposição para filmes de Ni/Au(111) para diferentes potenciais

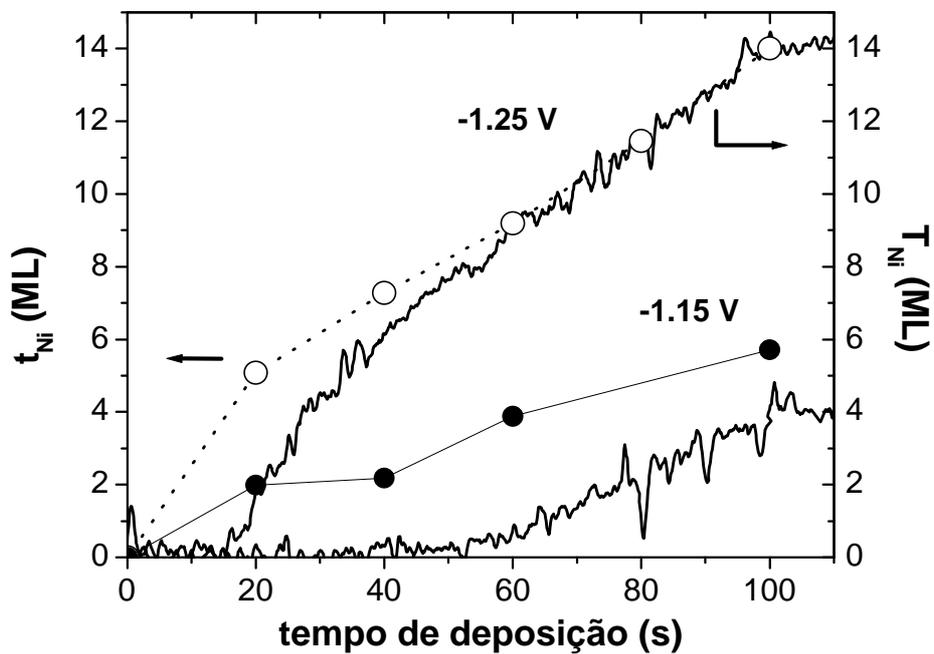


Figura 79: Dependência de t_{Ni} e T_{Ni} em função do tempo de deposição para diferentes potenciais de deposição

Para o potencial de -1.4 V , R_{Ni} satura para tempos de deposição suficientemente longos, conforme observado na Figura 76. Assumindo que ele alcança seu valor massivo e fazendo a hipótese que a absorção de hidrogênio durante a deposição do níquel é responsável por estas observações. Alguns razões podem ser colocadas para isso: a) a adsorção do hidrogênio [71], a adsorção dissociativa do H_2 [72], ou a evolução eletroquímica do hidrogênio são conhecidos por conduzir a incorporação de H em muitos materiais, e no níquel em particular [73], b) o processo deve diminuir e acabar quando a deposição continua, pois a redução de prótons é limitada por difusão, c) as espécies de H incorporadas podem ser re-oxidadas na dissolução das camadas de níquel e c) é bem conhecido que a incorporação do hidrogênio afeta o ferromagnetismo do níquel [73,74,75]. Os últimos dois argumentos podem explicar porque $t_{Ni} > T_{Ni}$. A Figura 80 mostra as curvas de espessura corrigida do níquel (t_{Ni}^{Corr}) juntamente com as espessuras obtidas por "stripping" (t_{Ni}). Os valores de t_{Ni}^{Corr} são derivados de medidas realizadas por RBS. As curvas convergem para uma só, indicando que o processo de incorporação de hidrogênio ocorre apenas durante algum tempo da deposição.

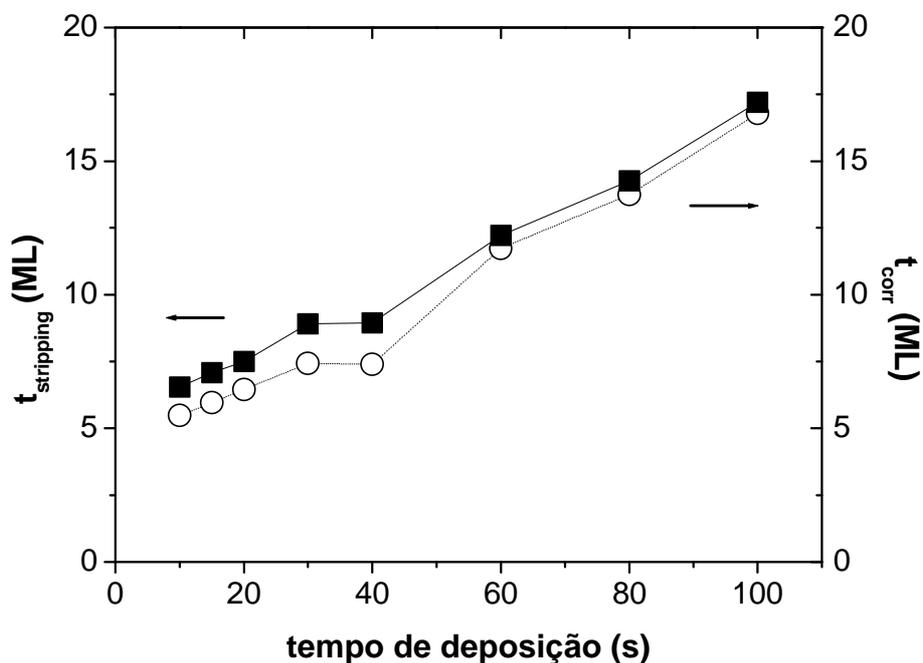


Figura 80: Comparação entre espessuras obtidas por "stripping" (t_{Ni}) e derivadas de medidas RBS (t_{Ni}^{Corr})

A deposição eletroquímica do cobalto é muito similar ao níquel e a afinidade dos dois metais parece ser igualmente alta para o hidrogênio. A principal diferença entre os dois sistemas se origina da cinética da redução de prótons. A rápida cinética desta redução no caso do cobalto é a primeira explicação para a ausência da absorção de hidrogênio neste metal. O rápido consumo de H^+ para formar H_2 acaba limitando a possibilidade da absorção de H no volume.

O controle da espessura e da taxa de deposição em tempo real é uma rotina nas técnicas em vácuo. No ambiente eletroquímico, a cinética, a nucleação e o crescimento de filmes eletrodepositados tem sido tradicionalmente investigados por métodos eletroquímicos padrões, como a cronoamperometria e espectroscopia de impedância [76,77]. A introdução da microbalança a quartzo (EQCM, "electrochemical quartz crystal microbalance") constituiu um grande progresso. A EQCM é seletiva à massa depositada e, no caso ideal, a variação de massa é proporcional a um deslocamento da frequência de ressonância do cristal [78]. A resolução deste método pode ser muito melhor que uma camada atômica de metal (150 ng/cm^2). Entretanto, vários fatores, como a rugosidade da superfície, mudanças na viscosidade do líquido próximo à solução do eletrodo ou "stress" interno, podem complicar a análise dos dados obtidos por EQCM no caso de variações de massa muito pequenas.

A técnica AGFM "in-situ", além da caracterização magnética em tempo real, pode ser usada como um sensor da espessura do metal depositado com resolução comparável ou melhor que a microbalança a quartzo. No caso do cobalto, pode-se estar apto a detectar com o sistema uma massa equivalente de 10 ng/cm^2 . Além disso, o método é sensível somente ao momento magnético, sendo um método interessante para detectar a incorporação de espécies que modificam o magnetismo dos materiais.

5.5.4 Discussão dos resultados

Os resultados obtidos por magnetometria "in-situ" em filmes de Ni/Au(111) não apresentaram a PMA, diferentemente do observado nos filmes de Co e Fe/Au(111). A magnetização das camadas de níquel estão sistematicamente no plano, ou seja, $t^* = 0$. Esse comportamento é consistente com os resultados publicados para filmes de Ni/Au

preparados por outras técnicas [26,27]. Além disso, nenhum sinal ferromagnético foi observado em espessuras inferiores a 3 ML. A degradação das propriedades magnéticas dos filmes de níquel provavelmente se originam devido a co-deposição do hidrogênio, conduzindo ao que se chama de camadas magnéticas "mortas". Medidas de microscopia "in-situ" revelam que a eletrodeposição do níquel inicia com a formação de uma monocamada, diferentemente do observado para o cobalto, e o crescimento continua no modo camada por camada. O padrão de Moiré hexagonal ordenado é claramente resolvido na segunda camada, ao passo que é desordenado na primeira camada. Sua dimensão característica de 21 Å é consistente com a rede do níquel não contraída.

6 Conclusões

Neste trabalho foram estudados o comportamento magnético e estrutural de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni eletrodepositados sobre substratos de Au(111). Diferentes técnicas de caracterização magnética e estrutural foram utilizadas, nas quais se destacam o AGFM “in-situ”, a microscopia de tunelamento “in-situ”, microscopia a efeito Kerr “in-situ”, EXAFS, entre outras. Foi explorada de forma mais abrangente a técnica AGFM “in-situ” e tem se mostrado uma poderosa ferramenta no estudo do comportamento magnético nos estágios iniciais de crescimento de filmes ultrafinos produzidos por eletrodeposição.

Como resultado deste trabalho, 4 artigos foram publicados [4,5,61,34]. A seguir, os principais resultados dos sistemas estudados:

a) Fe/Au(111): Em primeiro lugar, foi observado ferromagnetismo nas camadas de ferro em temperatura ambiente para espessuras inferiores a uma monocamada atômica. Para filmes de Fe/Au(111) crescidos em vácuo, a temperatura de Curie é próxima a temperatura ambiente apenas para filmes com espessuras superiores a 1 ML [43]. Os filmes de Fe/Au(111) apresentaram a PMA em espessuras de 2 ML.

Características anisotrópicas, formando ângulos de 60° e 120° entre elas, foram observadas durante as primeiras varreduras por STM "in-situ". Esse crescimento é lateral e a primeira monocamada de ferro não é completada antes do início da nucleação das ilhas da segunda camada e o padrão de Moiré não foi observado nas camadas de ferro. O crescimento das camadas se dá no modo camada por camada. As alturas das agulhas observadas na primeira camada, entre 2.2 - 2.4 Å, concordam com as observações feitas em filmes de Fe/Au(111) crescidos por MBE. A altura das camadas subsequentes, 2.1 Å, concordam com a distância teórica entre os planos (111) para a fase Fe- γ . Medidas realizadas por EXAFS, confirmaram a formação desta fase, que é somente estável no regime de altas temperaturas ($1185 \text{ K} < T < 1667 \text{ K}$) [79]. Para filmes mais espessos (~5 ML), foi observado uma mistura das fases Fe- $\gamma \rightarrow$ Fe- α e uma conseqüente transição para a estrutura bcc (110), que é a estrutura nativa do ferro à temperatura ambiente. A estrutura foi confirmada por difração de raios-x. Cálculos

realizados utilizando valores medidos da anisotropia magnética mostraram que os efeitos magnetoelásticos são os principais fatores da origem da PMA observada nos filmes de Fe/Au(111). O valor obtido para a anisotropia de superfície ($K_s = 0.34 \text{ erg/cm}^2$) é consistente com os resultados obtidos por técnicas em vácuo. A adição de camada protetora de Cu conduziu a magnetização que originalmente estava perpendicular, ao plano do filme.

b) Co/Au(111): Da mesma forma como foi observado em filmes de Fe/Au(111), os filmes de cobalto também apresentaram a PMA à temperatura ambiente. A evolução da magnetização com a espessura é muito semelhante com o observado com os filmes de ferro. O valor da espessura crítica de $t^* \sim 1.5 \text{ ML}$ foi encontrado. A intensidade da PMA, caracterizada por t^* , se mostrou ser dependente da interface. Para as interfaces solução-Cl/Co e solução-SCN/Co, os valores de t^* encontrados foram 1.5 e 4.5, respectivamente. Neste caso, o efeito dos ânions na solução tem influência na intensidade da PMA. Isso se deve ao fato de que t^* inclui a contribuição de duas interfaces: a interface metal/Au(111) e a interface metal/solução, ou em sistemas em vácuo, a interface metal/vácuo. Filmes com camada protetora de Cu foram estudados. A PMA encontrada nos filmes de Cu/Co/Au(111) é maior que os melhores resultados obtidos para a interface Co/Au, com $t^* = 7.2 [62,2,80]$, sendo inclusive maior que os valores obtidos por MBE. A PMA se deve principalmente a efeitos magnetoelásticos na interface Co/Au. A deposição dos filmes de Co/Au(111) inicia com a rápida nucleação de uma camada biatômica, seguida pelo crescimento no modo camada por camada. Esse modo de crescimento foi observado até aproximadamente 5 ML. Um padrão de Moiré hexagonal de 28 \AA foi resolvido na primeira bicamada de cobalto sugerindo a presença de tensões na interface Co/Au. A altura da bicamada é de 3.4 \AA . A terceira camada tem altura de 2 \AA . Medidas obtidas por EXAFS "ex-situ" em amostras cobertas com Cu, mostram que a estrutura dos filmes é predominantemente hcp, com o eixo c perpendicular ao plano (111) do substrato. A análise da relação entre a magnetização e a espessura dos filmes, mostrou que o momento magnético dos filmes de cobalto permanece constante durante a deposição.

c) Ni/Au(111): Os filmes de Ni/Au(111) não apresentaram a PMA. A magnetização das camadas de níquel estão sistematicamente no plano, ou seja, $t^* = 0$. Esse comportamento é consistente com os resultados publicados para filmes de Ni/Au preparados por outras técnicas [26,27]. Além disso, nenhum sinal ferromagnético foi observado em espessuras inferiores a 3 ML. A degradação das propriedades magnéticas dos filmes de níquel provavelmente se originam devido a co-deposição do hidrogênio, conduzindo ao que se chama de camadas magnéticas mortas. Medidas de microscopia "in-situ" revelaram que a eletrodeposição do níquel inicia com a formação de uma monocamada, diferentemente do observado para o cobalto, e o crescimento continua camada por camada. O padrão de Moiré hexagonal ordenado é claramente resolvido na segunda camada, ao passo que é desordenada na primeira camada. Sua dimensão característica de 21 Å é consistente com a rede do níquel não contraída.

Mostrou-se também que a técnica AGFM "in-situ" pode ser usada como um sensor da espessura do metal depositado com resolução comparável ou melhor que a técnica de microbalança a quartzo. No caso do cobalto, é possível detectar com o sistema uma massa equivalente de 10 ng/cm². Além disso, o método é sensível somente ao momento magnético, sendo um método interessante para detectar a incorporação de espécies que modificam o magnetismo dos materiais.

Como sugestões para a continuidade deste trabalho, destaco: a calibração do AGFM "in-situ", para a obtenção do valor absoluto da magnetização dos filmes estudados; a deposição de metais como o ouro, a prata ou a platina sobre os filmes de ferro, com o objetivo de estudar o efeito da camada protetora nas propriedades magnéticas e buscar a anisotropia magnética perpendicular para uma possível aplicação tecnológica; o estudo do efeito do pH nas propriedades magnéticas e estruturais dos filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111); a utilização de novos substratos e a deposição de ligas e multicamadas magnéticas.

7 Referências

-
- [1] SCHWARZACHER, W.; LASHMORE, D. S. Giant magnetoresistance in electrodeposited films. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 32, n. 4, p. 3133-3153, July 1996.
- [2] BUBENDORFF, J. L.; BEAUREPAIRE, E.; MÉNY, C.; PANISSOD, P.; BUCHER, J. P. Perpendicular magnetization in ultrathin electrodeposited cobalt films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 56, n. 12, p. R7120-R7123, Sept. 1997.
- [3] CAGNON, L.; DEVOLDER, T.; CORTES, R.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CHAPPERT, C.; ALLONGUE, P. Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers. **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 10, 104419 12p., Mar. 2001.
- [4] GÜNDEL, A.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CAGNON, L.; ALLONGUE, P. Magnetic properties of electrodeposited Fe/Au(111) layers: in situ AGFM measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 226/230, p. 1616-1617, May 2001.
- [5] GÜNDEL, A.; CAGNON, L.; GOMES, C.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J.; ALLONGUE, P. In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 3, n. 16, p. 3330-3335, Aug. 2001.
- [6] BADER, S. D. SMOKE. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 100, n. 1/3, p. 440-454, Nov. 1991.
- [7] CAMARERO, J.; MIGUEL, J. J. de; MIRANDA, R.; RAPOSO, V.; HERNANDO, A. Influence of film morphology on perpendicular magnetic anisotropy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 64, n. 12, 125406 6p., Sept. 2001.

-
- [8] CHEN, C. W. Fabrication and characterization of thin films with perpendicular magnetic anisotropy for high-density magnetic recording. **Journal of Materials Science**, London, v. 26, n. 7, p. 1705-1728, Apr. 1991.
- [9] IWASAKI, S.; TAKEMURA, K. An analysis for the circular mode of magnetization in short wavelength recording. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 11, n. 5, p. 1173-1175, Sept. 1975.
- [10] SCHINDLER, W.; KIRSCHNER, J. Ultrathin magnetic films: electrochemistry versus molecular-beam-epitaxy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 55, n. 4, p. R1989-1992, Jan. 1997.
- [11] BRUNO, P., **Anisotropie magnétique et hysteresis du cobalt a l'échelle du plan atomique**: theorie et experience. 1989. 224 f. Thèse (Docteur en Science) - Université de Paris-Sud, Orsay, 1989.
- [12] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley, 1976.
- [13] HUANG, F.; KIEF, M. T.; MANKEY, G. J.; WILLIS, R. F. Magnetism in the few-monolayers limit: a surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111). **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 6, p. 3962-3971, Feb. 1994.
- [14] BROEDER, F. J. A. den; HOVING, W.; BLOEMEN, P. J. H. Magnetic anisotropy of multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 93, p. 562-570, Feb. 1991.
- [15] NÉEL, L. L'approche a la saturation de la magnétostriction. **Journal de Physique et le Radium**, Paris, v. 15, n. 5, p. 376-378, mai 1954.

[16] BRUNO, P. Dipolar magnetic surface anisotropy in ferromagnetic thin films with interfacial roughness. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 64, n. 6, p. 3153-3156, Sept. 1988.

[17] GRADMANN, U.; MÜLLER, J. Flat ferromagnetic epitaxial 48Ni/52Fe(111) films of few atomic layers. **Physica Status Solidi**, Berlin, v.27, n. 1, p. 313-324, May 1968.

[18] CARCIA, P. F.; MEINHALDT, A. D.; SUNA, A. Perpendicular magnetic anisotropy in pd/co thin film layered structures. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 178-180, July 1985.

[19] JOHNSON, M. T.; BLOEMEN, P. J. H.; BROEDER, F. J. A. den; VRIES, J. J. de. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 59, n. 11, p. 1409-1458, Nov. 1996.

[20] HEINRICH, B.; CELINSKI, Z.; COCHRAN, J. F.; ARROTT, A. S.; MYRTLE, K. Magnetic anisotropies in single and multilayered structures. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 70, n. 10, p. 5769-5774, Nov. 1991.

[21] SMARDZ, L.; SZYMANSKI, B.; BARNAS, J.; BASZYNSKI, J. Structure and magnetic-anisotropy of Pd/Ni and Cu/M (M = Fe, Co, Ni) superlattices. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 104, n. 3, p. 1885-1886, Feb. 1992.

[22] FRITZCHE, J.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Magnetic anisotropies of Fe(110) interfaces. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 135, n. 3, p. 343-354, Aug. 1994.

[23] KOHLHEPP, J.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Magnetic interface anisotropies of Co/Cu(111) and Co/Au(111) interfaces from ultrathin Co films on

Cu(111). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 121, n.1/3, p. 487-489, Mar. 1993.

[24] McGEE, N. W. E.; JOHNSON, M. T.; VRIES, J. J. de; STEGGE, J. aan de. Localized Kerr study of the magnetic properties of an ultrathin epitaxial Co wedge grown on Pt(111). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 73, n. 7, p. 3418-3425, Apr. 1993.

[25] HILLEBRANDS, B.; KRAMS, P.; FASSBENDER, J.; MATHIEU, C.; GÜNTHERODT, G.; JUNGBLUT, R.; JOHNSON, M. T. Light-scattering investigations of magnetic anisotropies in ultrathin epitaxial Co films. **Acta Physica Polonica A**, Warszawa, v. 85, n. 1, p. 179-193, Jan. 1994.

[26] SCHULZ, B.; BABERSCHKE, K. Crossover from in-plane to perpendicular magnetization in ultrathin Ni/Cu(001) films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 50, n. 18, p. 13467-13471, Nov. 1994.

[27] GRADMANN, U.; BERGHOLZ, R.; BERGTER, E. Magnetic surface anisotropies of clean Ni(111)-surfaces and of Ni(111)/metal interfaces. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 20, n. 5, p. 1840-1845, Sept. 1984.

[28] HEINRICH, B.; COCHRAN, J. F. Ultrathin metallic magnetic films: magnetic anisotropies and exchange interactions. **Advances in Physics**, London, v. 42, n. 5, p. 523-639, 1993.

[29] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.

[30] ALLONGUE, P.; BRUNE, H.; GERISCHER, H. In situ STM observations of the etching of n-Si(111) in NaOH solutions. **Surface Science**, Amsterdam, v. 275, n. 3, p. 414-423, Sept. 1992.

-
- [31] 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.** 2000. vi, 205 p. Thèse (Docteur en Sciences) – UFR Scientifique d’Orsay, Université de Paris-Sud, Orsay, 2000.
- [32] ZIJLSTRA, H. A vibrating reed magnetometer for microscopic particles. **Review on Scientific Instruments**, New York, v. 41, n. 8, p. 1241-1243, Aug. 1970.
- [33] FLANDERS, P. J. An alternating-gradient magnetometer. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3940-3945, Apr. 1988.
- [34] GÜNDEL, A.; CHASSAING, E.; SCHMIDT, J. E. In situ magnetization measurements of Cu/Co multilayers during the process of electrodeposition. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 90, n. 10, p. 5257-5260, Nov. 2001.
- [35] DISHNER, M. H.; IVEY, M. M.; GORER, S.; HEMMINGER, J. C. Preparation of gold thin films by epitaxy growth on mica and the effect of flame annealing. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Woodbury, v. 16, n. 6, p. 3295-3300, Nov./Dec. 1998.
- [36] DEROSE, J. A.; LAMPNER, D. B.; LINDSAY, S. M.; TAO, N. J. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Woodbury, v. 11, n. 4, p. 776-780, Jul./Aug. 1993.
- [37] ZEPPENFELD, P.; DIERCKS, V.; TÖLKES, C.; DAVID, R.; KRZYZOWSKI, M. A. Adsorption and growth on nanostructures surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 132, p. 484-490, June 1998.

[38] VOIGTLÄNDER, B.; MEYER, G.; AMER, N. M. Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 44, n. 18, p. 10354-10357, Nov. 1991.

[39] WOLLSCHLÄGER, J.; AMER, N. M. Heterogeneous nucleation and epitaxial growth of Au on the Co decorated Au(111) surface investigated by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, Amsterdam, v. 277, n. 1/2, p. 1-7, Oct. 1992.

[40] CHAMBLISS, D. D.; WILSON, R. J.; CHIANG, S. Ordered nucleation of Ni and Au islands on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, Woodbury, v. 9, n. 2, p. 933-937, Mar./Apr.1991.

[41] CHAMBLISS, D. D.; WILSON, R. J.; CHIANG, S. Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 66, n. 13, p. 1721-1724, Apr. 1991.

[42] HÖLZLE, M. H.; ZWING, V.; KOLB, D. M. The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111). **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 40, n. 10, p. 1237-1247, July 1995.

[43] XU, J.; HOWSON, M. A.; HUCKNALL, P.; HICKEY, B. J.; VENKATARAMAN, R.; HAMMOND, C.; WALKER, M. J.; GREIG, D. Systematic study of molecular beam epitaxy growth and magnetic properties of Fe on Au(111). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 3908-3910, Apr. 1998.

[44] OKUYAMA, T. Crystallographic and magnetic properties of Fe/Au(001) and Fe/Au(111) superlattice films. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 30, n. 9A, p. 2053-2057, Sept. 1991.

[45] SCHINDLER, W.; SCHNEIDER, O.; KIRCHNER, J. Electrodeposition of ultrathin magnetic films of Fe and Co. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 3915-3917, Apr. 1997.

[46] VOLLMER, R.; DJIKEN, S. Van; SCHLEBERGER, M.; KIRCHNER, J. Dependence of the Curie temperature on the Cu cover layer in x-Cu/Fe/Cu(001) sandwiches. **Physical Review B**, Melville, v. 61, n. 2, p. 1303-1310, Jan. 2000.

[47] ARAKI, S.; TAKAHATA, T.; DOHNOMAE, H.; OKUYAMA, T.; SHINJO, T. Magnetic and structural studies on Au/3d-metal multilayered films with artificial superstructures. In: JONKER, B. T.; HEREMANS, J. P.; MARINERO, E. E. (Eds). **Growth, characterization and properties of ultrathin magnetic films and multilayers**. Pittsburgh: Materials Research Society, 1989. p. 123-128. (Materials Research Society symposium proceedings, 151).

[48] OHRESSER, P.; SHEN, J.; BARTHEL, J.; ZHENG, M.; MOHAN, CH. V.; KLAUA, M.; KIRCHNER, J. Growth, structure and magnetism of fcc Fe ultrathin films on Cu(111) by pulsed laser deposition. **Physical Review B**, Melville, v. 59, n. 5, p. 3696-3706, Feb. 1999.

[49] BRUNO, P. Magnetic surface anisotropy of cobalt and surface roughness effects within Néel's model. **Journal of Physics F: Metal Physics**, Bristol, v.18, n. 6, p. 1291-1298, June 1988.

[50] CHAPPERT, C.; BRUNO, P. Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 64, n. 10, p. 5736-5741, Nov. 1988.

[51] JONGE, W. J. M. de; BLOEMEN, P. H. J.; BROEDER, F. J. A. den. Experimental investigations of magnetic anisotropy. In: BLAND, J. A. C.; HEINRICH,

B. (Eds). **Ultrathin magnetic structures I**. Berlin: Springer-Verlag, Berlin, 1994. p. 65-90.

[52] CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism**. New York: Robert E. Krieger, 1978.

[53] CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Reading: Addison-Wesley, 1972.

[54] SHEN, J.; OHRESSER, P.; MOHAN, Ch. V.; KLAUA, M.; BARTHEL, J.; KIRSCHNER, J. Magnetic moment of fcc Fe(111) ultrathin films by ultrafast deposition on Cu(111). **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 80, n. 9, p. 1980-1983, Mar. 1998.

[55] PESCIA, D.; STAMPANONI, M.; BONA, G. L.; VATERLAUS, A.; WILLIS, R. F.; MEIER, F. Magnetism of epitaxial fcc iron films on Cu(001) investigated by spin-polarized photoelectron emission. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 58, n. 20, p.2126-2129, May 1987.

[56] STROSCIO, J. A.; PIERCE, D. T.; DRAGOSET, R. A.; FIRST, P. N. Microscopic aspects of the initial growth of metastable fcc iron on Au(111). **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Woodbury, v. 10, n. 4, p. 1981-1985, July/Aug. 1992.

[57] VOIGTLANDER, B.; MEYER, G.; AMER, N. M. Scanning tunneling microscopy of surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111) - strain relief mechanisms and growth-kinetics. **Surface Science**, Amsterdam, v. 274, n. 2, p. L541-L545, Aug. 1992.

[58] REHR, J. J. Recent developments in multiple-scattering calculations of XAFS and XANES. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 32, p. 8-12, 1993. Suppl. 32-2.

[59] NAKAHARA, S.; MAHAJAN, S. Influence of solution pH on microstructure of electrodeposited cobalt. **Journal of the Electrochemical Society**, Hooksett, v. 127, n. 2, p. 283-288, 1980.

[60] TOCHISKII, T. A.; BOLTUSHKIN, A. V.; SHADROV, V. G. Internal stresses in electrolytic films based on nickel and cobalt. **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 31, n. 12, p. 1299-1301, Dec. 1995.

[61] CAGNON, L.; GÜNDEL, A.; DEVOLDER, T.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; ALLONGUE P. Anion effect in Co/Au(111) electrodeposition: structure and magnetic behavior. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 164, n. 1/4, p. 22-28, Sept. 2000.

[62] BEAUVILLAIN, P.; BOUNOUH, A.; CHAPPERT, C.; MÉGY, R.; OULD-MAHFOUD, S.; RENARD, J. P.; VEILLET, P. Effect of submonolayer coverage on magnetic-anisotropy of ultrathin cobalt films m/Co/Au(111) with m=Au, Cu, Pd. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 76, n. 10, p. 6078-6080, Nov. 1994.

[63] CHILDRESS, J. R.; CHIEN, C. L.; JANKOWSKI, A. F. Magnetization, Curie temperature, and magnetic anisotropy of strained (111) Ni/Au superlattices. **Physical Review B**, Woodbury, v. 45, n. 6, p. 2855-2862, Feb. 1992.

[64] GRADMANN, U. Magnetic surface anisotropies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 54, n. 7, p. 733-736, Feb. 1986.

[65] ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Surface magnetism of oxygen and hydrogen adsorption on Ni/Au(111). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3664-3666, Apr. 1988.

-
- [66] GYORGY, E. M.; DILLON, J. F.; McWHAN, D. B.; RUPP Jr., L. W.; TESTARDI, L. R.; FLANDERS, P. J. Magnetic properties of compositionally modulated Cu-Ni thin films. **Physical Review Letters**, New York, v. 45, n. 1, p. 57-60, July 1980.
- [67] XIAO, G.; CHIEN, C. L. Magnetic properties of [100] oriented Cu-Ni superlattices. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 61, n. 8, p. 4061-4063, Apr. 1987.
- [68] PECHAN, M.; SCHULLER, I. K. Interfacial anisotropy in magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, New York, v. 59, n. 1, p. 132-135, July 1987.
- [69] PECHAN, M. J. Temperature dependence of interface anisotropy in Ni/MO multilayers. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 64, n. 10, p. 5754-5756, Nov 1988.
- [70] MÖLLER, F. A.; KINTRUP, J.; LACHENWITZER, A.; MAGNUSSEN, O. M.; BEHM, R. J. In situ STM study of the electrodeposition and anodic dissolution of ultrathin epitaxial Ni films on Au(111). **Physical Review B**, Woodbury, v. 56, n. 19, p. 12506-12518, Nov. 1997.
- [71] JOHNSON, A. D.; MAYNARD, K. J.; DALEY, S. P.; YANG, Q. Y.; CEYER, S. T. Hydrogen embedded in Ni-production by incident atomic-hydrogen and detection by high-resolution electron-energy loss. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 67, n. 7, p. 927-930, Aug. 1991.
- [72] KRESSE, G. Dissociation and sticking of H₂ On the Ni(111), (100), and (110) substrate. **Physical Review B**, Melville, v. 62, n. 12, p. 8295-8305, Sept. 2000.

[73] RAMESH, A.; GIVINDARAJU, M. R.; JILES, D. C.; BINER, S. B.; RODERICK, J. M. Hydrogen charging in nickel and iron and its effect on their magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 79, n. 8, p. 5453-5455, Apr. 1996.

[74] BLUM, J. K.; GÖPEL, W. Influence of hydrogen chemisorption on magnetism of thin nickel films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 42, n. 1, p. 7-15, 1977.

[75] YU, J. -Z.; SUN, Q.; WANG, Q.; KAWAZOE, Y. Effect of hydrogen on the magnetism and its solubility in ferromagnetic nickel. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v. 40, n. 11, p. 1244-1248, Nov. 1999.

[76] BROCKRIS, J. O'M; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1973.

[77] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemistry**. Chichester: John Wiley, 1985.

[78] SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wagung dünner schichten und zur mikrowagung. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 155, n. 2, p. 206-222, Mai 1959.

[79] HEINZ, K.; MÜLLER, S.; HAMMER, L. Crystallography of ultrathin iron, cobalt and nickel films grown epitaxially on copper. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 11, n. 48, p. 9437-9454, Dec. 1999.

[80] BUBENDORFF, J. L.; BEAUREPAIRE, E.; MÉNY, C.; PANISSOD, P.; BUCHER, J. P. Overpotential driven perpendicular magnetization of electrodeposited ultrathin cobalt films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 83, n. 11, p. 7043-7045, June 1998.