

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

ELETRODEPOSIÇÃO DE Co SOBRE n-Si(100) E
CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS FORMADOS

TAÍSE MATTE MANHABOSCO

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

ELETRODEPOSIÇÃO DE Co SOBRE n-Si(100) E
CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS FORMADOS

TAÍSE MATTE MANHABOSCO

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

2005

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciências dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

Banca Examinadora:

Dr. Cássio Stein Moura - Instituto de Física - UFRGS

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini - Instituto de Química - UFRGS

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela

Coordenador do PPGEM

Dedico à minha querida família,
especialmente aos meus pais
Delamir e Leni.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu sincero reconhecimento.

À minha orientadora, Prof Dra. Iduvirges Lourdes Müller, por aceitar-me como sua aluna apesar da proposta de trabalho estar fora de sua alçada e que não fosse por seu otimismo, empenho, incentivo e perseverança, não teria sido realizada.

Ao prof João S (Laboratório de Magnetismo – LAM), por permitir a utilização do AGFM para realização de medidas magnéticas, por suas discussões e sugestões, além dos ensinamentos de magnetismo.

À profa. Emilse por sua atenção, discussões e transmissão de conhecimentos a respeito da eletroquímica.

Ao professor Altair por suas discussões a respeito das análises de difração de raios x.

Às professoras Andréa e Jane por possibilitarem o planejamento e execução de aulas, pelos conselhos e atenção.

À professora Deyse Carpenter, pela proposta inicial de trabalho e fornecimento do semicondutor.

Ao prof Henry B. pela doação de índio metálico.

À Eng. Gelsa Englert, por suas discussões e orientação no trabalho com o microscópio de força atômica.

Ao Físico Ângelo, por sua ajuda e ensinamentos transmitidos referente à utilização do AFGM.

Aos Lacoreanos: Célia, Ivone, Regina e Virgínia.

À minha irmã, Sara, que me acompanhou em parte deste trabalho.

Aos colegas e amigos André, Annelise, Carolina, Janaína e Joseane pelas inúmeras contribuições, apoio e amizade.

Aos bolsistas que e ex-bolsistas do Laboratório: Daniel, Maiquel e Vicente.

À CAPES, pela bolsa concedida, e ao CNPQ, pela ajuda financeira.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	ESTADO DA ARTE.....	4
2.2	SEMICONDUTOR SILICIO	5
2.2.1	Superfície hidrogenada do silício	5
2.3	MODELO DE BANDAS	6
2.3.1	Modelo de bandas para íons e eletrodos	6
2.3.2	Comportamento de eletrodos segundo modelo de bandas.....	8
2.4	ELETRODEPOSIÇÃO	12
2.4.1	Modelo de bandas	12
2.4.2	Modelo eletroquímico	14
2.4.3	Técnicas de deposição.....	20
2.5	MAGNETISMO	23
2.5.1	Conceitos gerais	24
2.5.2	Superparamagnetismo	28
2.5.3	Anisotropia e anisotropia magnética perpendicular	29
2.5.4	Magnetorresistência Gigante	30
2.5.5	Caracterização magnética.....	31
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.1	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	33

3.2	ELETRÓLITOS	34
3.3	APARATO EXPERIMENTAL.....	35
3.4	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	36
3.4.1	Voltametria Cíclica	36
3.4.2	Deposição potencioestática	36
3.4.3	Deposição galvanostática	36
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
3.5.1	Microscopia de Força Atômica.....	37
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
3.5.3	Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado.....	38
3.5.4	Difração de Raios X.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	40
4.1.1	Morfologia	40
4.1.2	Microestrutura.....	40
4.2	VOLTAMETRIA CÍCLICA	41
4.3	DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA	45
4.3.1	Transientes de corrente	45
4.3.2	Nucleação	51
4.3.3	Microscopia de Força Atômica.....	53
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
4.3.5	Difração de Raios X.....	61
4.3.6	Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado.....	63
4.3.7	Considerações da seção 4.3	69
4.4	DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA	70
4.4.1	Transientes de potencial	70
4.4.2	Microscopia de Força Atômica.....	73

4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	76
4.4.4	Difração de Raios X.....	77
4.4.5	Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado.....	78
4.4.6	Considerações da Seção 4.4	79
5	CONCLUSÕES	81
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7	TRABALHOS PUBLICADOS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da densidade de armazenamento de informações de um disco rígido.....	1
Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de passivação por hidrogênio.....	5
Figura 3. Modelo de bandas para a superfície de um (a) metal, superfície de um (c) semicondutor e para uma (b) solução em presença de um par redox. $W(E)$ é a probabilidade de que um estado E_{ox} ou E_{red} esteja flutuando em um nível de energia E . A ordenada apresenta a posição aproximada de E_{ox} e E_{red} no equilíbrio, para mesma concentração de agentes redutor e oxidante.	7
Figura 4. Dobramento das bandas em semicondutores tipo “n” (a) e “p” (b) na presença de pares redox do eletrólito. As curvas $i \times \eta$ são características dos respectivos eletrodos tipo “n” (c) e “p” (d).....	9
Figura 5. Modelo de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo “n” (b) em solução eletrolítica, sem a aplicação de potencial externo. V_s representa a barreira de potencial, V_0 é o potencial do eletrodo de trabalho, V_r o potencial de redox do eletrólito e E_c , E_F , E_v e E_{Redox} são respectivamente as energias da banda de condução, de Fermi, da banda de valência e da energia do par redox. V_0 e V_r são potenciais negativos.	10
Figura 6. Duplas camadas em uma interface sólido/líquido.	11
Figura 7. Modelo de bandas para semicondutor tipo “n” com aplicação de sobrepotencial catódico.....	14
Figura 8. Representação esquemática da barreira de energia para uma reação de redução de um íon metálico.....	15
Figura 9. Vista superior (a) de núcleos randomicamente distribuídos com suas respectivas zonas de difusão representadas por círculos. Vista lateral (b) do crescimento das zonas de difusão e a conseqüente sobreposição das mesmas. A linha tracejada vertical representa a ligação entre colunas adjacentes de difusão e as setas indicam o fluxo difusional das espécies eletroativas.	18
Figura 10. Curvas adimensionais para nucleação instantânea e progressiva.	20
Figura 11: Curva cronoamperométrica típica para a redução de um íon metálico.....	21
Figura 12. Curvas (a) diferença de potencial medida (ΔV) e (b) taxa de nucleação em função do tempo obtidas a partir de deposição galvanostática a uma corrente constante de $6,4\mu A$. Os pontos A e B indicam $\Delta V(t)$ e $I(t)$ a $0,07s$ e $0,293s$, respectivamente.	23

Figura 13. Curva de magnetização (a) e variação térmica da susceptibilidade (b) para uma substância diamagnética.....	25
Figura 14. Momento magnético dos átomos (a), curva de magnetização (b) e $\chi^{-1}(T)$ (c) para uma substância paramagnética.....	26
Figura 15. Momento magnético dos átomos (a), $\chi^{-1}(T)$ (b) e $M(T)$ (c) para uma substância ferromagnética.	26
Figura 16. Curva de magnetização ($M \times H$) típica de um material ferromagnético.....	27
Figura 17. Momento magnético em materiais (a) ferrimagnéticos e (b) antiferromagnéticos. 28	
Figura 18. Sistema multicamada sem (a) e com (b) aplicação de campo magnético externo..	31
Figura 19. Diagrama esquemático de um magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM).....	32
Figura 20. Seqüência de preparação do eletrodo de trabalho.....	34
Figura 21. Sistema utilizado para os experimentos eletroquímicos.	35
Figura 22. Configuração para medidas de magnetização paralela (a) e perpendicular (b).....	38
Figura 23. Topografia da superfície de silício hydrogenada. Imagem 703 x 703 nm.....	40
Figura 24. Análise de difração de raios x para amostra de Si (100) com resistividade $<0,005\Omega\text{cm}$	41
Figura 25. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 10mM de CoSO_4 para eletrodo de silício de menos dopado (50-100 Ωcm) e mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). Velocidade de varredura de 1200mV/min.....	42
Figura 26. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 1 e 10mM de CoSO_4 para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). Velocidade de varredura de 1200mV/min.	43
Figura 27. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 1mM de CoSO_4 para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). Velocidade de varredura de 1200mV/min.	44
Figura 28. Voltametria cíclica em solução-branco para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). A solução-branco era composta de 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl. Velocidade de varredura de 1200mV/min.	44
Figura 29. Polarização catódica em solução-branco e em solução-branco com aditivo (sacarina). A solução-branco era composta de 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl. Velocidade de varredura de 1200mV/min.....	45
Figura 30. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 e substrato de silício de mais alta dopagem.....	46

Figura 31. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 e substrato de silício de mais baixa dopagem.	46
Figura 32. Diagrama de bandas para semiconductor do tipo “n” com maior (a) e menor (b) nível de dopagem. Figuras (c) e (d) correspondem, respectivamente, aos eletrodos (a) e (b) imersos em solução eletrolítica e em equilíbrio com o par redox.	48
Figura 33. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 utilizando substrato de silício com maior nível de dopagem e substrato de cobre.	49
Figura 34. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 1 e 10mM de CoSO_4 e substrato de silício mais dopado.	49
Figura 35. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 sem e com adição de 50g/l de sacarina em substrato de silício mais dopado.	50
Figura 36. Estrutura molecular da sacarina.	50
Figura 37. Transientes de corrente de deposições potenciostáticas a -1000mV e -1050mV, obtidos com silício mais dopado e solução 10mM de CoSO_4 , normalizados em função de I_{max} e t_{max} . As curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva estão representadas pelas linhas contínuas no gráfico.	52
Figura 38. Transientes de corrente de deposições potenciostáticas a -1000mV, -1050mV, -1100mV e -1150mV, obtidos com silício menos dopado e solução 10mM de CoSO_4 , normalizados em função de I_{max} e t_{max} . As curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva estão representadas pelas linhas contínuas no gráfico.	52
Figura 39. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 39s em substrato de silício mais dopado. Imagem 3 x 3 μm	54
Figura 40. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1100mV, a partir de uma solução de 10mM de CoSO_4 , durante 39s em substrato de silício menos dopado. Imagem 3 x 3 μm	54
Figura 41. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício mais dopado. Imagem 3 x 3 μm	55
Figura 42. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício menos dopado. Imagem 3 x 3 μm	55

Figura 43. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1150mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO ₄ , durante 200s em substrato de silício mais dopado.	56
Figura 44. Depósito de cobalto obtido por deposição potenciostática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO ₄ , durante 200s em substrato de silício mais dopado.	56
Figura 45. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ com adição de 10g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm.	57
Figura 46. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ com adição de 20g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm.	57
Figura 47. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ com adição de 50g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm.	57
Figura 48. Evolução do tamanho médio dos núcleos com o aumento da concentração de sacarina na solução de eletrodeposição.	58
Figura 49. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.	60
Figura 50. Imagem ao AFM (modo contato) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.	60
Figura 51. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com menor nível de dopagem.	60
Figura 52. Imagem ao AFM (modo dinâmico) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com menor nível de dopagem.	60
Figura 53. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.	61
Figura 54. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO ₄ durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com menor nível de dopagem.	61
Figura 55. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido potenciostaticamente a -1150mV a partir de uma solução 10mM de CoSO ₄ durante 500s.	63

Figura 56. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido potenciostaticamente a -1150mV a partir de uma solução 10mM de CoSO ₄ com adição de 50g/l de sacarina durante 800s.	63
Figura 57. Curvas de magnetização de filme de cobalto, na configuração (a) paralela e (b) perpendicular, obtidas por AGFM.	64
Figura 58. Representação da hipótese do comportamento do momento magnético, em diferentes domínios, de um depósito de cobalto observado na configuração paralela. ...	65
Figura 59. Representação da hipótese do comportamento do momento magnético, em diferentes domínios, de um depósito de cobalto observado na configuração perpendicular.	66
Figura 60. Curva de histerese de depósitos de cobalto obtidos a partir de eletrólitos com adição de 10g/l (a), 20g/l (b) e 50g/l (c) de sacarina. Campo aplicado paralelo ao plano do filme.....	67
Figura 61. Representação gráfica da evolução do campo coercivo (a) e magnetização remanente (b) com o aumento do tamanho os núcleos de cobalto.	68
Figura 62. Representação gráfica da evolução do campo coercivo (a) e magnetização remanente (b) com a concentração de sacarina adicionada à solução de eletrodeposição.	68
Figura 63. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de aço inoxidável a uma densidade de corrente catódica de 2mA/cm ² em solução de concentração 10mM de CoSO ₄	71
Figura 64. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de Si(100) mais e menos dopado a uma densidade de corrente catódica de 1,5mA/cm ² em solução de concentração 10mM de CoSO ₄	72
Figura 65. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de Si(100) mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO ₄ a diferentes correntes catódicas.	73
Figura 66. Imagem tridimensional (a) e bidimensional (b) de depósito de cobalto obtido por imposição de corrente catódica de 1,5mA/cm ² durante 15s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO ₄ . Imagem (a) 3 x 3 μm.	74
Figura 67. Imagem tridimensional (a) e bidimensional (b) de depósito de cobalto obtido por imposição de corrente catódica de 1,5mA/cm ² durante 30s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO ₄ . Imagem (a) 3 x 3 μm.	75

Figura 68. Depósito de cobalto obtido da imposição de corrente catódica de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO_4	75
Figura 69. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.....	76
Figura 70. Imagem ao AFM (modo contato) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.....	76
Figura 71. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.....	77
Figura 72. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido galvanostaticamente a $-1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ a partir de uma solução 10mM de CoSO_4 durante 1000s.	78
Figura 73. Curvas de magnetização (M x H) de depósitos de cobalto na configuração paralela obtidas por AGFM. As curvas (a) (b) e (c) são respostas de filmes com espessura de 31,8nm, 63,6nm e 84,8nm, respectivamente.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α = coeficiente de transferência anódico

ρ = densidade volumétrica

μ = diferença de energia entre a banda de condução e a energia de Fermi

η = sobrepotencial

χ = susceptibilidade magnética

τ = tempo de transição

τ_0 = frequência de tentativas de saltos

ν_j = fator estequiométrico da reação

A = área do depósito; constante da taxa de nucleação no estado estacionário por sítio

AFM = Atomic Force Microscope (Microscópio de Força Atômica)

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

C = concentração

\hat{c}_j = concentração de equilíbrio

CNTP = condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1atm)

C_{ox} = concentração do agente oxidante

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

D = coeficiente de difusão

dc/dx = gradiente de concentração

E = energia

E_c = energia da banda de condução

E_{cs} = energia da banda de condução na superfície

E_F = energia de Fermi

E_{ox} = nível de energia mais provável para um aceitador de elétrons (agente oxidante)

E_{red} = nível de energia mais provável para um doador de elétrons (agente redutor)

E_{redox} = energia média do par redox

E_v = energia da banda de valência

F = constante de Faraday

GMR = Giant Magneto Resistance (Magnetorresistência Gigante)

H = campo magnético aplicado

h = espessura da camada depositada

H_c = campo coercivo

i = densidade de corrente

i_0 = densidade de corrente de troca

i_1 = coeficiente para corrente catódica

i_a = densidade de corrente anódica

J = fluxo (mol/s.cm^2)

k = constante numérica determinada pelas condições experimentais

K_a = densidade de energia de anisotropia da partícula

K_B = constante de Boltzman

M = magnetização

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

M_0 = valor máximo da magnetização a 0 K

M_R = magnetização remanente

MR = Magnetorresistência

M_S = magnetização espontânea; magnetização de saturação

N = número de núcleos

n = valência da espécie

N_∞ = número máximo de núcleos

n_s = densidade de elétrons superficiais

PMA = Perpendicular Magnetic Anisotropy (Anisotropia Magnética Perpendicular)

PVD = Physical Vapor Deposition (Deposição Física a partir da Fase Vapor)

q = carga do elétron $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$

Q = carga total transferida no processo

SPM = Scanning Probe Microscope (Microscópio de Varredura por Ponta de Prova)

STM = Scanning Tunneling Microscope (Microscópio de Tunelamento)

T = temperatura

t_A = número de transporte da espécie A

T_c = temperatura de Curie

t_m = tempo característico de uma medida

ULSI = Ultra-Large-Scale Integration (integração em ultragrande escala)

V = potencial

v = volume da partícula

V_{ecs} = potencial em relação ao Eletrodo de Calomelano Saturado

V_{fb} = potencial de banda plana

$V_{\text{Me/Me}^+}$ = potencial de equilíbrio do metal

V_s = barreira de potencial na superfície oriunda do dobramento das bandas

VSM = Vibrating Sample Magnetometer (Magnetômetro de Amostra Vibrante)

Z = número de valência do íon

zF = carga molar da espécie

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a eletrodeposição de cobalto, metal que apresenta caráter magnético, sobre um substrato de silício (100) tipo “n”, tendo em vista que a eletrodeposição em um substrato semiconductor apresenta diferenças se comparada à eletrodeposição em um substrato metálico (condutor).

Investigou-se a possível influência do nível de dopagem do semiconductor nas características do sistema eletroquímico e nos depósitos de cobalto. Para isto foram utilizadas amostras de Si (100) tipo “n”, de duas diferentes resistividades: $<0,005\Omega\text{cm}$ e $50-100\Omega\text{cm}$.

Os depósitos de cobalto foram obtidos a partir de duas diferentes técnicas: potenciostática e galvanostática. Foram realizadas curvas de voltametria cíclica em solução contendo íon cobalto e em solução isenta do mesmo. Soluções de duas diferentes concentrações, 1mM e 10mM de CoSO_4 , foram utilizadas nos experimentos. Sacarina foi adicionada eventualmente à solução com o objetivo de refinar o tamanho dos núcleos de cobalto.

A cinética de nucleação foi estudada utilizando os modelos teóricos para nucleação instantânea e progressiva propostos por Scharifker e Hills.

Tanto as curvas de voltametria cíclica quanto as cronopotenciométricas e cronoamperométricas apresentaram comportamento diferenciado quando da utilização de um eletrodo semiconductor com as duas diferentes resistividades. Através da utilização de um eletrodo metálico foi possível verificar as diferenças de comportamento existentes entre um eletrodo condutor e um semiconductor.

Os depósitos de cobalto foram morfológicamente caracterizados por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. A superfície hidrogenada do silício, após a remoção do óxido de silício, foi observada por microscopia de força atômica. A técnica de difração de raios x foi utilizada para a verificação da estrutura do substrato e dos eletrodepósitos de cobalto. A caracterização magnética dos filmes de cobalto foi realizada por um magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM).

Os depósitos de cobalto obtidos potenciostaticamente apresentaram diferenças morfológicas quando obtidos sobre substrato de silício de diferentes resistividades. Apesar das diferenças morfológicas, as curvas de magnetização foram semelhantes. Com relação à microestrutura, houve a ocorrência de orientação preferencial e de ambas as fases do cobalto,

hexagonal compacta e cúbica de face centrada. O aditivo sacarina alterou significativamente a morfologia, microestrutura e comportamento magnético dos depósitos.

Depósitos galvanostáticos não apresentaram diferença morfológica significativa quando obtidos sobre silício de duas diferentes resistividades, porém, são morfológicamente diferentes dos depósitos potencioestáticos. A microestrutura destes depósitos apresentou predominância da fase amorfa. As curvas de magnetização também apresentaram diferenças das curvas obtidas para os depósitos potencioestáticos.

ABSTRACT

In the present work, the cobalt electrodeposition onto n-Si(100) was studied, since the electrodeposition on a semiconductor is quite different from that on a metal.

It was investigated the influence of the doping level on the electrodeposition process and on cobalt deposited layers. Silicon of two different resistivities, $<0,005\Omega\text{cm}$ and $50-100\Omega\text{cm}$, was used.

Two techniques potentiostatic and galvanostatic were used to obtain the deposits. Cyclic voltammograms were also performed. Solutions with 1 or 10mM of CoSO_4 were used to obtain the deposits. Saccharin was sometimes added to the solution in order to decrease the grain size of cobalt electrodeposits.

The nucleation kinetic was studied by the theoretical models for three-dimensional progressive and instantaneous nucleation proposed by Scharifker and Hills.

The cyclic voltammograms, chronogalvanometric and chronopotentiometric transients showed the influence of silicon resistivity. Differences were also observed when a metallic or a semiconductor electrode was used.

The cobalt electrodeposits were characterized by atomic force microscopy and by scanning electron microscopy. The hydrogen-passivated silicon surface was observed by AFM. Phase structure and texture of deposits were determined by x-ray diffractometry. The magnetic behavior of cobalt deposits was studied by alternating gradient field magnetometer (AGFM).

The morphology of the cobalt deposits obtained from potentiostatic deposition was influenced by the silicon resistivity. However, the magnetic behavior was unaffected. The microstructure presented both hexagonal close-packed and face-centered cubic phases. Saccharin showed a strong influence on morphology, microstructure and magnetic behavior of the cobalt deposits.

Galvanostatic deposits morphology was unaffected by the silicon resistivity. However, the morphology is different from those deposits obtained by the potentiostatic technique. The microstructure of the galvanostatic deposits was essentially amorphous. The magnetic behavior was also different from those of the potentiostatic deposits.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos a pesquisa em materiais tem redirecionado seu foco do universo “micro” para o “nano” já que nesta escala, a nanométrica, fenômenos quânticos começam a atuar e possibilitam a obtenção de propriedades diferenciadas daquelas obtidas a partir de um mesmo material, porém estruturado em escala de grandeza superior [1-3].

Para a caracterização e estudo das propriedades obtidas em nível nanométrico, equipamentos e técnicas de caracterização tiveram que ser desenvolvidas e aprimoradas. No início dos anos 80, a pesquisa teve um grande impulso com o advento de duas poderosas ferramentas: o microscópio de tunelamento (STM) [4] e o microscópio de força atômica (AFM) [5].

Um interessante exemplo do avanço proporcionado pelas estruturas nanométricas são os filmes finos magnéticos, candidatos ao armazenamento e leitura de altas densidades de informações. A Figura 1 mostra o expressivo aumento da densidade de armazenamento em discos rígidos nas últimas décadas. Inicialmente, a mídia de gravação utilizava materiais massivos, como as partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersas em uma fita (ligante). Atualmente, este mercado é dominado pelos filmes finos metálicos, como exemplo os filmes de ligas à base de cobalto, devido à sua superior capacidade de armazenamento de dados.

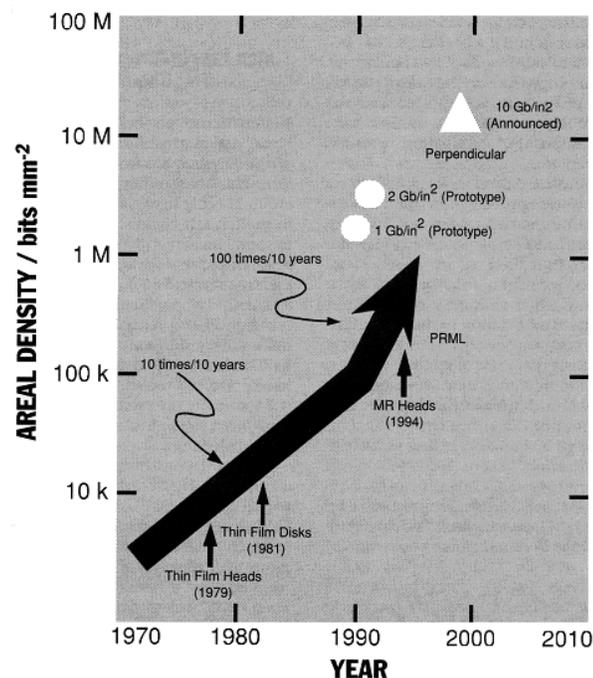


Figura 1. Evolução da densidade de armazenamento de informações de um disco rígido. [3]

A pesquisa no campo dos filmes finos magnéticos intensificou-se desde a descoberta da anisotropia magnética perpendicular (PMA) e da magnetorresistência gigante (GMR). Em 1988 foi observada a presença da GMR em sistemas constituídos de materiais ferromagnéticos e não ferromagnéticos dispostos em camadas alternadas [6].

A anisotropia magnética perpendicular possibilita o armazenamento de ultra-alta densidade de informações, além de favorecer a leitura dos dados armazenados. A magnetorresistência gigante pode ser empregada tanto na fabricação de mídia magnética quanto na fabricação de sensores magnetorresistivos, os quais podem ser usados como cabeça leitora de informações gravadas magneticamente.

Comumente estes filmes são obtidos por métodos físicos como PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) e “sputtering” [7-12], porém estas técnicas apresentam custos elevados e requisições como sistema de vácuo. Uma técnica emergente da primeira parte do século XIX, a eletrodeposição, e que historicamente enfatizava aspectos decorativos e protetores, começou a ser utilizada com eficácia para a obtenção destes filmes [13-19].

Para esta técnica é esperado um futuro promissor devido às suas vantagens como a de poder ser realizada às mais variadas temperaturas, o controle da espessura através da carga utilizada no processo, custos relativamente baixos e não necessitar sistema de vácuo. Além das vantagens citadas, a eletrodeposição é bastante versátil pois diversos parâmetros como a composição da solução, pH, presença de aditivos, temperatura e agitação podem ser modulados à procura de depósitos mais aprimorados. Porém, o rígido controle de todos estes parâmetros pode apresentar-se, também, como um obstáculo.

Atualmente, a eletrodeposição de cobre já é utilizada para a fabricação de interconexões em circuitos integrados, que consistem de finas linhas desse metal conectando dispositivos em um circuito integrado.

Aliando a tecnologia dos filmes finos, a técnica eletroquímica e a tecnologia do silício [20], pode-se obter dispositivos de amplo interesse científico, tecnológico e econômico. Filmes finos magnéticos depositados diretamente sobre silício possibilitariam o processamento de dados em um único dispositivo.

O presente trabalho, visando a integração destas três áreas de conhecimento, propõe uma investigação do processo de eletrodeposição do íon cobalto diretamente sobre a

superfície do silício dopado tipo “n”, variando alguns parâmetros como a resistividade do semicondutor, a técnica de eletrodeposição (galvanostática ou potenciostática), a concentração do íon metálico na solução e a presença de aditivo, verificando a influência destes nas propriedades e morfologia dos depósitos de cobalto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTADO DA ARTE

A eletrodeposição de metais diretamente sobre semicondutor de silício do tipo “n” tem sido pouco estudada [21-30]. O interesse nesta técnica, utilizando como substrato o semicondutor silício, é devido a que ela pode levar à integração do processo de eletrodeposição, de custos relativamente baixos e boa eficiência, com a tecnologia do silício, muito explorada na microeletrônica.

Krumm et al. [29] realizaram um estudo, através de curvas de voltametria cíclica, da eletrodeposição de Tl, Cd e Cu sobre Si(111) tipo “n”. O trabalho realizado mostra a importância da posição relativa do potencial de equilíbrio do metal (V_{Me/Me^+}) em relação ao potencial de banda plana do substrato semicondutor (V_{fb}). Segundo as curvas de voltametria cíclica, sistemas com $V_{fb} > V_{Me/Me^+}$, como n-Si(111)/Tl⁺ e n-Si(111)/Cd²⁺ o processo de eletrodeposição ocorre a pequenos sobrepotenciais catódicos e verifica-se o pico de dissolução do depósito. Em sistemas com $V_{fb} < V_{Me/Me^+}$, um sobrepotencial maior é requerido para a eletrodeposição ocorrer e o pico de dissolução do depósito não é registrado.

Demais trabalhos sobre eletrodeposição em silício estudam a influência de variáveis como a concentração do íon metálico, a composição, o pH e agitação da solução eletrolítica, o potencial e temperatura de deposição. Stiger et al. [23] realizaram um estudo sobre a eletrodeposição de Ag sobre n-Si(100) em que avaliaram a influência do nível de dopagem, porém a avaliação limitou-se à análise das curvas de voltametria cíclica.

A eletrodeposição de cobalto diretamente sobre silício, como realizado nesta dissertação de mestrado, foi realizado por Munford et al.[24]. Os autores fizeram uso de métodos eletroquímicos e avaliaram a morfologia e as propriedades magnéticas dos depósitos obtidos por deposição potencioestática diretamente sobre n-Si(111).

A investigação da cinética e morfologia de depósitos de cobalto em presença de aditivos foi realizada por diversos autores [31-35]. Porém seus estudos restringem-se a depósitos de cobalto eletrodepositados sobre substratos condutores.

Através das referências citadas, verifica-se que o presente trabalho explora dois campos ainda pouco estudados: a influência do nível de dopagem e da adição de sacarina sobre eletrodepósitos de cobalto em substrato de n-Si(100).

2.2 SEMICONDUTOR SILÍCIO

2.2.1 Superfície hidrogenada do silício

Para a fabricação de dispositivos do tipo ULSI (ultra-large-scale integration) em silício, é requerida uma superfície ultralimpa caracterizada como sendo livre de contaminações orgânicas, inorgânicas, óxidos, etc. Para a obtenção de tais superfícies, primeiramente as lâminas de silício passam pela técnica-padrão de limpeza química conhecida comercialmente como RCA [36], destinada a remover contaminações orgânicas e/ou metálicas decorrentes da manipulação ou do processo de produção. Ao final deste processo padrão, a superfície das lâminas fica recoberta por uma fina camada de óxido de silício, sendo esta facilmente removida por imersão da lâmina em solução de ácido fluorídrico.

Através dessa imersão do silício em soluções de ácido fluorídrico, a superfície das lâminas fica terminada por hidrogênio e com rugosidade a nível atômico [37-41]. No primeiro estágio de desbaste das lâminas de silício pelo ácido fluorídrico, ocorre a formação de moléculas de água e a superfície do silício fica terminada por átomos de flúor. Os próximos estágios de desbaste podem ser melhor visualizados pela Figura 2.

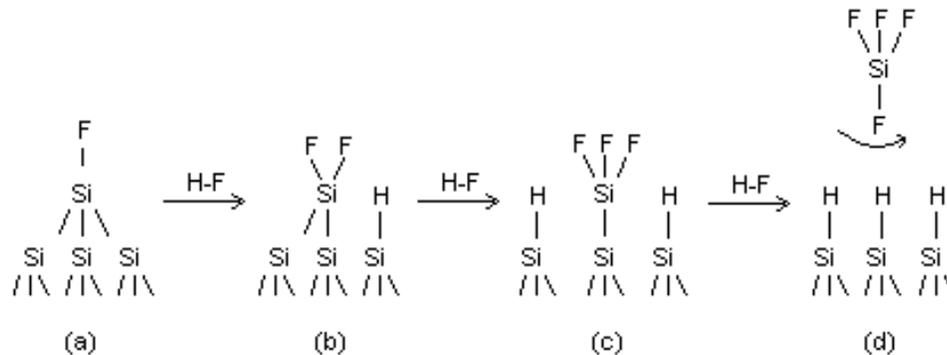


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de passivação por hidrogênio. [40]

Devido à forte eletronegatividade do flúor, ocorre a polarização das ligações Si-Si anteriores à ligação Si-F. Esta polarização permite o ataque seletivo do ácido fluorídrico na ligação Si-Si, levando a uma fluoretação do silício superficial e uma hidrogenação da segunda camada de silício. No final do processo ocorre a formação de uma molécula de SiF_4 e a superfície do silício fica passivada por hidrogênio [40,42].

A ligação Si-H apresenta um caráter bastante estável, protegendo a superfície da oxidação por horas na CNTP (25°C e 1 atm) [41], por isto a superfície é dita passivada. Além do caráter “passivo”, a terminação por hidrogênio confere à superfície um caráter hidrofóbico.

2.3 MODELO DE BANDAS

2.3.1 Modelo de bandas para íons e eletrodos

O modelo de bandas, freqüentemente assim chamado por apresentar ênfase no modelo de “bandas rígidas”, descreve superfícies de eletrodos em termos de estados superficiais e níveis eletrônicos de energia, ignorando detalhes microscópicos como as interações entre os átomos do substrato e as espécies superficiais.

As propriedades de um eletrodo semicondutor podem ser conectadas às propriedades dos íons em solução apenas quando ambos são descritos segundo o modelo de bandas. Por esta razão, a descrição de um eletrodo em termos de níveis de energia é mais utilizada do que a descrição em termos de potencial eletroquímico. Na Figura 3 temos um modelo esquemático dos níveis de energia de íons em solução, juntamente com o modelo de bandas para a superfície de um eletrodo metálico e de um semicondutor tipo “n”.

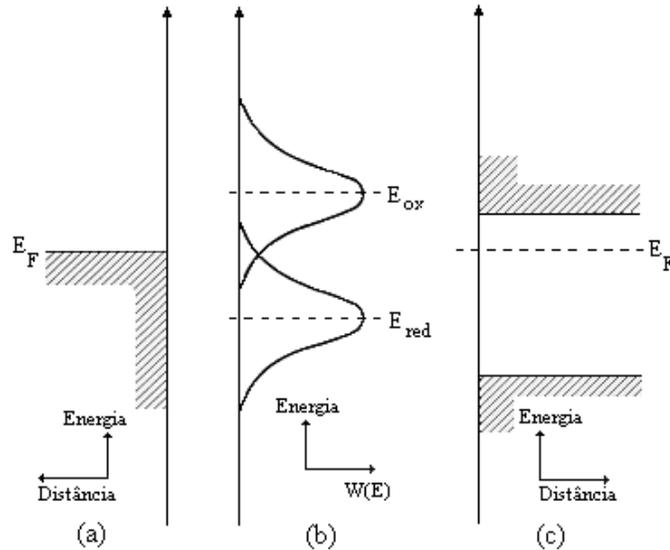


Figura 3. Modelo de bandas para a superfície de um (a) metal, superfície de um (c) semiconductor e para uma (b) solução em presença de um par redox. $W(E)$ é a probabilidade de que um estado E_{ox} ou E_{red} esteja flutuando em um nível de energia E . A ordenada apresenta a posição aproximada de E_{ox} e E_{red} no equilíbrio, para mesma concentração de agentes redutor e oxidante. [43]

A descrição de níveis de energia associados a íons em solução é um pouco mais complexa que o modelo para um semiconductor ou metal devido ao efeito do solvente polar (geralmente a água) que rodeia os íons. Pelo efeito do solvente polar, os níveis de energia de um íon flutuam ao redor de um valor mais provável de energia, sendo que estas flutuações seguem uma lei Gaussiana de distribuição. Nesta distribuição E_{ox} é a energia mais provável para um aceitador de elétrons (agente oxidante) e E_{red} para um doador de elétrons (agente redutor).

No caso de um eletrodo semiconductor tipo “n” ou metálico imerso em uma solução eletrolítica, a transferência de elétrons do eletrodo para o agente oxidante somente ocorre quando o nível de energia do agente oxidante estiver flutuando em um nível de energia ocupado no eletrodo e correspondentemente, a transferência de elétrons para o eletrodo ocorre se o nível de energia do agente redutor estiver flutuando em um nível não ocupado no eletrodo.

Do ponto de vista químico, o nível de Fermi apresentado no modelo de bandas, representa o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido e descreve a ocupação dos níveis de energia no equilíbrio termodinâmico. No caso de um material condutor, o nível de Fermi fica localizado na banda de condução, enquanto que em um semiconductor dopado, o nível de

Fermi fica localizado na região de “gap”, podendo estar situado mais próximo da banda de condução (tipo “n”) ou da banda de valência (tipo “p”) de acordo com a espécie e quantidade de dopante adicionado ao semicondutor.

2.3.2 Comportamento de eletrodos segundo modelo de bandas

Reações que ocorrem em eletrodos condutores imersos em uma solução eletrolítica, com ou sem a aplicação de potencial, são muito bem representados por modelos eletroquímicos. No caso de um eletrodo semicondutor, se torna mais conveniente a utilização do modelo de bandas.

O comportamento de um eletrodo condutor metálico frente a uma solução eletrolítica difere em alguns aspectos do comportamento apresentado por um semicondutor em um mesmo meio. Estas diferenças, que podem ser verificadas através do modelo de bandas, conferem a cada um destes eletrodos características únicas que os diferenciam quanto às propriedades e aplicabilidades.

Ao imergir um semicondutor em uma solução eletrolítica ocorre a formação de uma região de carga espacial caracterizada pelo dobramento das bandas próximo à superfície. Considerando um semicondutor tipo “n”, como o representado na Figura 4 (a), com uma densidade de portadores de carga majoritários (elétrons) em torno de $10^{23}/\text{m}^3$, a espessura da camada de carga espacial é estimada em 1000\AA [44]. Na Figura 4 temos o modelo de bandas para eletrodos semicondutores tipo “n” (a) e tipo “p” (b) na presença de solução eletrolítica a circuito aberto.

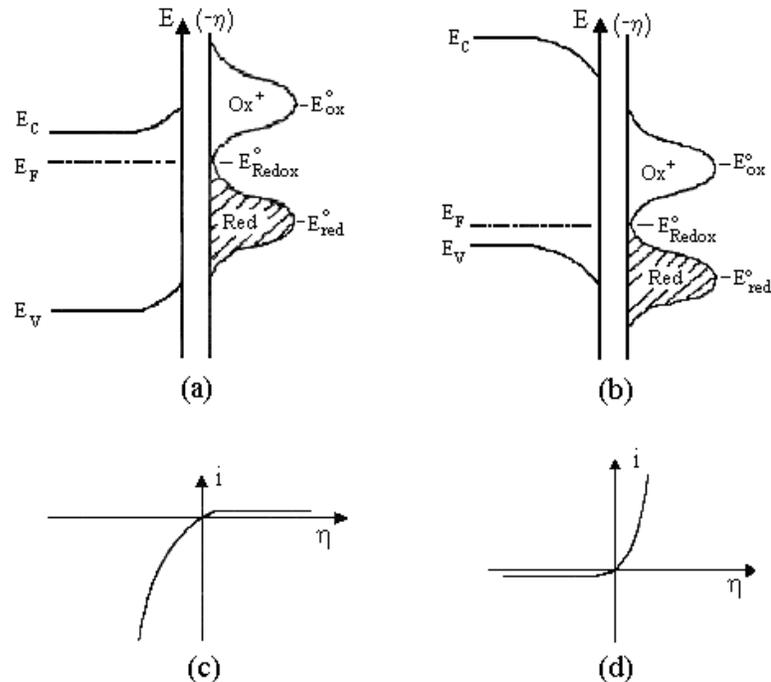


Figura 4. Dobramento das bandas em semicondutores tipo “n” (a) e “p” (b) na presença de pares redox do eletrólito. As curvas i x η são características dos respectivos eletrodos tipo “n” (c) e “p” (d). [45]

Para um eletrodo semicondutor tipo “n”, sem aplicação de sobrevoltagem, o nível de energia de Fermi é usualmente mais alto que a correspondente energia do par redox do eletrólito. Uma vez posto o semicondutor em contato com a solução contendo o par redox, para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido ($E_F = E_{redox}$), surge uma camada de carga espacial com o dobramento das bordas das bandas para cima [46]. Este dobramento das bandas provoca o surgimento de uma diferença de energia (“barreira de energia”), ou potencial, entre a superfície e o volume do semicondutor.

Pela aplicação de um potencial catódico externo, tornando o eletrodo mais negativo que a solução e diminuindo a “barreira de energia”, produz-se uma superfície degenerada pela formação de uma camada de elétrons acumulados próximos à superfície da banda de condução, podendo ocorrer uma corrente catódica. Quando da aplicação de uma sobrevoltagem reversa (anódica), a barreira de energia aumenta e o fluxo de corrente anódica torna-se insignificante, como pode ser verificado na curva i x V da Figura 4 (c).

Em um semicondutor do tipo “p”, ao entrar em contato com uma solução eletrolítica, ocorre o dobramento da borda das bandas para baixo pois o nível de Fermi é usualmente menor que a energia do par redox. Pela aplicação de um potencial mais positivo que a

solução, ocorre a formação de uma camada de acumulação de buracos na banda de valência que possibilita a ocorrência de correntes anódicas (Figura 4 (b) e (c)). Pelo fato de a condução em semicondutores do tipo “p” ocorrer via banda de valência e altas correntes anódicas poderem fluir, este tipo de semicondutor é muito utilizado para o estudo de dissoluções enquanto que semicondutores do tipo “n”, onde a condução ocorre via banda de condução, são mais freqüentemente utilizados para o estudo do processo de eletrodeposição.

Eletrodos semicondutores do tipo “n”, apesar de muito usados para o estudo do processo de eletrodeposição, apresentam aspectos termodinâmicos e cinéticos diferentes daqueles em um eletrodo condutor metálico, o que torna o processo de eletrodeposição diferenciado para os dois eletrodos. Novamente, as diferenças podem ser verificadas segundo o modelo de bandas apresentado na Figura 5. Nesta figura estão representados um eletrodo semicondutor tipo “n” e um eletrodo metálico, ambos em contato com uma solução eletrolítica a circuito aberto e em equilíbrio termodinâmico. No caso dos semicondutores, como já mencionado, ocorre a formação de uma camada de carga espacial. Para eletrodos metálicos, devido à alta densidade de portadores de carga disponíveis no material, a região de carga espacial é sumamente fina e pode ser negligenciada.

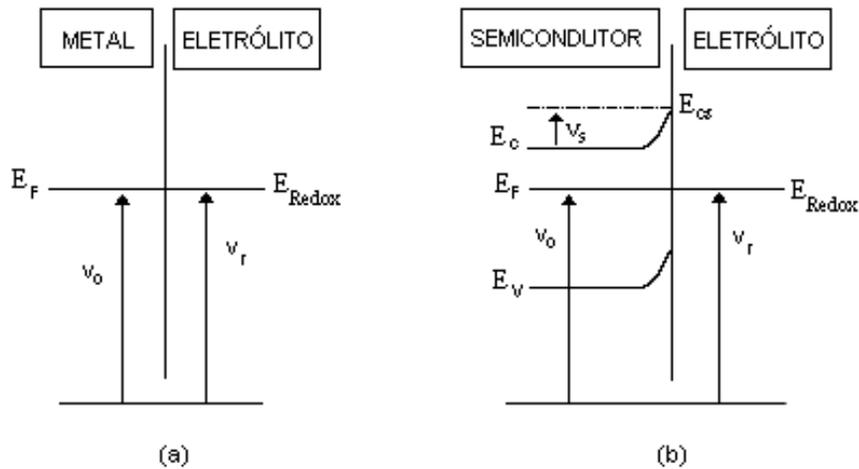


Figura 5. Modelo de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo “n” (b) em solução eletrolítica, sem a aplicação de potencial externo. V_s representa a barreira de potencial, V_0 é o potencial do eletrodo de trabalho, V_r o potencial de redox do eletrólito e E_c , E_F , E_v e E_{Redox} são respectivamente as energias da banda de condução, de Fermi, da banda de valência e da energia do par redox. V_0 e V_r são potenciais negativos. [21]

Outra diferença entre semicondutores e condutores metálicos, e que está relacionado ao exposto anteriormente, é a distribuição de potencial ao longo de uma junção

eletrodo/eletrólito. No caso de um semicondutor imerso em uma solução (Figura 6), ocorre a formação de três duplas camadas: camada de carga espacial, dupla camada de Helmholtz e camada de Gouy-Chapman. A camada de carga espacial, já descrita anteriormente, está situada no sólido enquanto que as demais ocorrem no eletrólito próximo à região de interface eletrodo/eletrólito. A dupla camada de Helmholtz é formada por cargas não solvatadas especificamente adsorvidas (plano interno de Helmholtz) e pelo plano externo de Helmholtz contendo átomos atraídos pelo excesso de carga do semicondutor. Fora da dupla camada existe uma região difusa (camada de Gouy-Chapman) onde há um leve excesso de carga elétrica.

Em um sistema metal/eletrólito ocorre apenas a formação da dupla camada de Helmholtz e da camada de Gouy-Chapman. Assim, um potencial aplicado ao sistema metal/eletrólito será acomodado em duas duplas camadas enquanto que em um sistema semicondutor/eletrólito será acomodado em três duplas camadas.

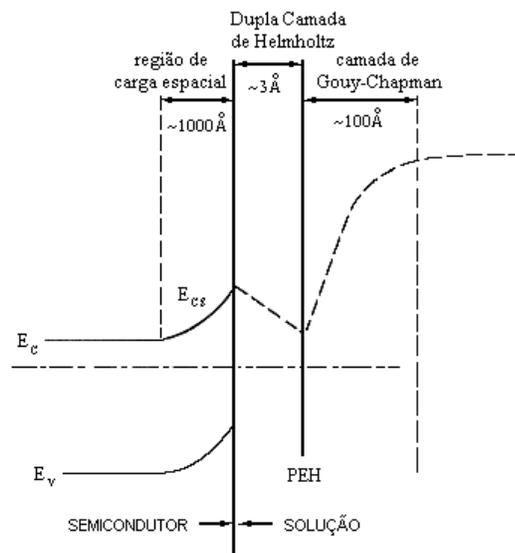


Figura 6. Duplas camadas em uma interface sólido/líquido. [44]

2.4 ELETRODEPOSIÇÃO

Atualmente existe uma ampla pesquisa a respeito de materiais nanoestruturados, os quais podem ser obtidos a partir de diversas técnicas, dentre elas a eletrodeposição. Esta técnica tem sido empregada com bastante êxito, fazendo frente às técnicas mais tradicionais de obtenção de filmes finos como CVD, PVD, sputtering.

Além das vantagens econômicas e da relativa simplicidade dos equipamentos, a eletrodeposição apresenta ainda:

- Processamento a baixas temperaturas, minimizando assim, o problema da interdifusão;
- Controle da espessura do filme através do monitoramento da carga transferida no processo;
- Deposição de filmes de metais, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas;
- Não requer sistema de vácuo;
- Ajuste de diversos parâmetros como pH, composição da solução, temperatura, presença de aditivos, agitação, etc;
- Possibilidade de observação do processo *in-situ*.

Muitos dos estudos eletroquímicos realizados na área da eletrodeposição utilizam como substratos materiais condutores (substratos metálicos). Entretanto, materiais semicondutores, como exemplo o silício tipo “n”, são suficientemente condutores para permitir a eletrodeposição diretamente sobre eles [21-30], aliando assim, a tecnologia da microeletrônica e propriedades magnéticas de interesse tecnológico com a técnica eletroquímica.

2.4.1 Modelo de bandas [44]

Historicamente, o fluxo de corrente através de uma junção eletrodo/eletrolito tem sido descrito em termos de potencial eletroquímico das espécies envolvidas no processo, assumindo-se a existência de uma energia de ativação para a reação. Neste modelo eletroquímico, a origem da energia de ativação não é necessariamente definida, entretanto, o sistema deve chegar a um estado ativado antes da transferência de elétrons ocorrer.

A utilização de um modelo descrito em termos de níveis de energia, proporciona uma origem mais específica para a energia de ativação e se torna mais adequado para descrição de fluxo de corrente em uma junção semiconductor/eletrolito.

Segundo o modelo de níveis de energia, a taxa de transferência de carga entre um eletrodo e a solução é proporcional à probabilidade de que um íon da solução esteja a uma distância da superfície possível para a transferência do elétron e à probabilidade de que o nível de energia do íon em solução esteja flutuando em um nível adequado no sólido correspondente.

Um diagrama de bandas para um semiconductor tipo “n” em presença de par redox e com aplicação de um sobrepotencial catódico está representado na Figura 7. No caso mencionado, para que a transferência de elétrons do semiconductor para o agente oxidante ocorra, e assim a reação de redução proceda, é necessário que o nível de energia associado ao agente oxidante flutue ao redor de um valor equivalente àquele de estados ocupados no semiconductor.

Um potencial catódico aplicado a um sistema como o demonstrado na Figura 7, inicialmente atua na região de carga espacial reduzindo a barreira superficial V_s , oriunda do dobramento das bandas próximo à superfície, e que dificulta a passagem dos elétrons. Se o potencial catódico aplicado for suficiente, sobrepassando o potencial de banda plana (potencial necessário para que todas as bandas estejam planas ou sem curvatura próximo à superfície), a superfície do semiconductor se tornará degenerada, ou seja, possuirá uma densidade de elétrons superior ao seu volume total. Tendo uma superfície degenerada e níveis de energia na solução disponíveis a aceitar elétrons, altas correntes catódicas irão fluir e o processo de redução do cátion irá proceder.

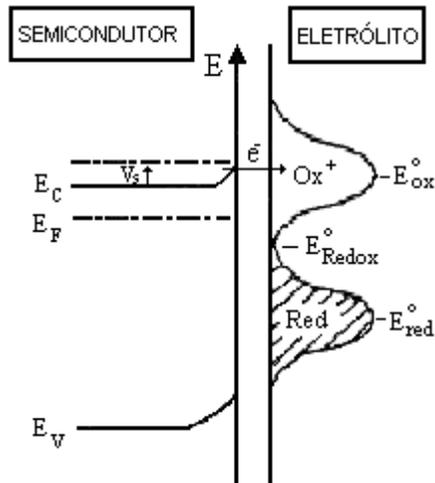


Figura 7. Modelo de bandas para semiconductor tipo “n” com aplicação de sobrepotencial catódico. [44]

2.4.2 Modelo eletroquímico

Em um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica, no equilíbrio dinâmico, com íons metálicos sendo descarregados e átomos metálicos sendo ionizados, existe apenas a densidade de corrente de troca (i_0) que não provoca variações no sistema. Para que reações ocorram efetivamente, o sistema deve ser desviado da sua condição de equilíbrio, adquirindo um caráter irreversível.

Um sobrepotencial aplicado a um sistema, a fim de favorecer reações anódicas ou catódicas, precisa sobrepassar diversas barreiras cinéticas que podem ser vistas como barreiras de potencial ou energia. Na Figura 8 temos um exemplo da barreira de energia a ser sobrepassada para um processo catódico ocorrer.

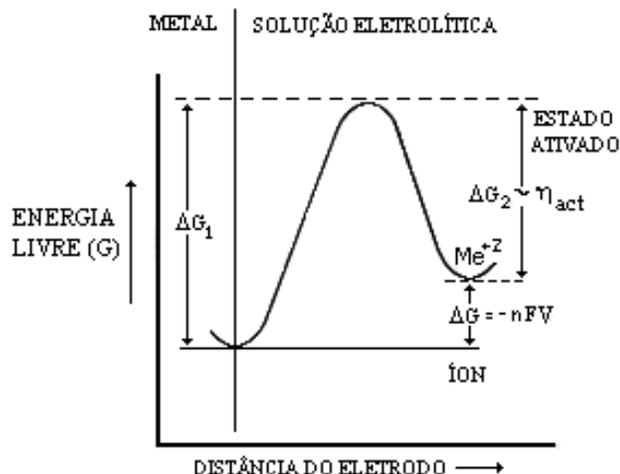


Figura 8. Representação esquemática da barreira de energia para uma reação de redução de um íon metálico. [47]

2.4.2.1 Transferência de carga

As reações eletroquímicas que ocorrem em um eletrodo são compostas de uma série de reações parciais, sendo uma destas, a transferência de carga. Esta reação é caracterizada pela transferência de portadores de carga (íons ou elétrons) de uma fase para outra, através da dupla camada elétrica. A taxa da reação de transferência de carga para um eletrodo metálico é determinada pela diferença de potencial através da dupla camada, pois esta é a única reação diretamente afetada pelo potencial do eletrodo.

O processo de transferência de carga, considerando os aspectos químico e elétrico, para um eletrodo metálico em solução pode ser convenientemente descrito pela equação de Butler-Volmer:

$$\text{Equação 2.1} \quad i = i_0 [e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) F \eta / RT}]$$

onde:

i : densidade de corrente.

η : sobretensão.

α : coeficiente de transferência anódico.

F : constante de Faraday.

Diferentemente dos metais, uma formulação para a transferência de elétrons em um semicondutor tipo “n” é dada pela Equação 2.2. Para estes eletrodos específicos, a corrente é

apresentada como uma função da barreira superficial (V_s) e não como função da sobretensão, utilizada para eletrodos metálicos.

$$\text{Equação 2.2} \quad i = i_1 \exp(-qV_s/KT) - i_a$$

onde:

i_1 : coeficiente para a densidade de corrente catódica.

i_a : densidade de corrente anódica.

q : carga do elétron.

V_s : barreira superficial.

Utilizando o modelo de Gerischer, detalhadamente descrito na referência [44], pode-se determinar uma expressão para a corrente catódica (primeiro termo da equação). Este modelo mais detalhado, em termos de energias flutuantes, propõe uma formulação baseada na variação de i com E_{red} ou E_{ox} considerando que as reações em eletrodos semicondutores ocorrem apenas via banda de condução ou banda de valência.

Pelo modelo mencionado podemos chegar a uma equação simplificada (Equação 2.3) para um processo catódico em um eletrodo semicondutor do tipo “n”, no qual as reações ocorrem via banda de condução.

$$\text{Equação 2.3} \quad i_1 = i_0 \exp[-(E_{\text{cs}} - \mu) - E_{\text{redox}}]/KT$$

onde:

E_{cs} : energia da banda de condução na superfície.

E_{redox} : energia média do par redox.

μ : diferença de energia entre a banda de condução e a energia de Fermi.

Como i_0 é difícil de ser obtido para um semicondutor e não bem definido pela formulação de Gerischer, outros autores propõe expressões para i_1 , como por exemplo, Vanden Berghe e seus colaboradores. Tanto Gerischer quanto Vanden, associam a corrente catódica (i_1) à densidade de elétrons superficiais (n_s), concentração do agente oxidante (C_{ox}), à E_{cs} e E_{ox} .

2.4.2.2 Transporte de massa

À medida que íons são reduzidos no cátodo, a solução na sua vizinhança fica empobrecida dos mesmos. Como resultado, ocorre um gradiente de concentração dos íons a partir do cátodo, que é o responsável pelo surgimento de um processo difusional. Este processo difusional é caracterizado pelo movimento dos íons do seio da solução em direção à região empobrecida.

O fluxo (número de mols de um componente difundindo através de uma seção de 1cm^2 por segundo) das espécies iônicas pode ser calculado pela lei de Fick para a difusão:

$$\text{Equação 2.4} \quad J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

onde:

J: fluxo (mol/s.cm^2).

D: coeficiente de difusão.

dc/dx : gradiente de concentração.

O fluxo de espécies ativas devido a um gradiente de concentração é bem descrito pela lei de Fick. Porém, o movimento destas espécies também ocorre pela aplicação de um campo elétrico, e quando da aplicação deste, a migração deve ser considerada em adição à difusão.

No caso citado, o fluxo de íons em direção a uma seção paralela à superfície do eletrodo, é composto pelo termo da difusão $-D(dc/dx)$ e pelo termo da migração $t_A(i/nF)$.

Assim:

$$\text{Equação 2.5} \quad J = t_A(i/nF) - D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

onde:

t_A : número de transporte da espécie A.

i: densidade de corrente.

n: valência da espécie A.

O número de transporte dificilmente ultrapassa o valor de 0,5. Na presença de concentrações mais elevadas de sais inertes, bases ou ácidos (o chamado eletrólito suporte) o número de transporte aproxima-se de zero e o fluxo é basicamente controlado pela difusão.

A convecção é uma forma de transporte caracterizada pelo movimento da solução relativo ao eletrodo. Próximo ao catodo, a solução torna-se menos densa à medida que o íon metálico é reduzido; isto causa um fluxo ascendente do eletrólito. Este efeito é chamado de convecção natural e que se torna insignificante se for comparado à difusão.

2.4.2.3 Nucleação

Durante o processo de eletrodeposição ocorre a formação de diversos núcleos na superfície do eletrodo de trabalho e que estão associados a um processo de nucleação bi ou tridimensional. O crescimento destes é descrito em termos de controle por transporte de massa, já que a transferência de carga é um processo que ocorre com maior velocidade.

Em muitos experimentos, observa-se que a densidade de núcleos formados rapidamente chega a um limite, um valor constante. Esta condição é considerada uma nucleação instantânea, para diferenciar daquela condição na qual novos núcleos são formados continuamente, denominada nucleação progressiva.

Em tratamentos anteriores assumia-se que os núcleos cresciam independentemente uns dos outros [48]. Através de resultados experimentais [49] foi constatado que os núcleos não podem ser considerados como crescendo individualmente uns dos outros. Assim, pode-se considerar núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície de um eletrodo, crescendo por controle difusional como apresentado pela Figura 9.

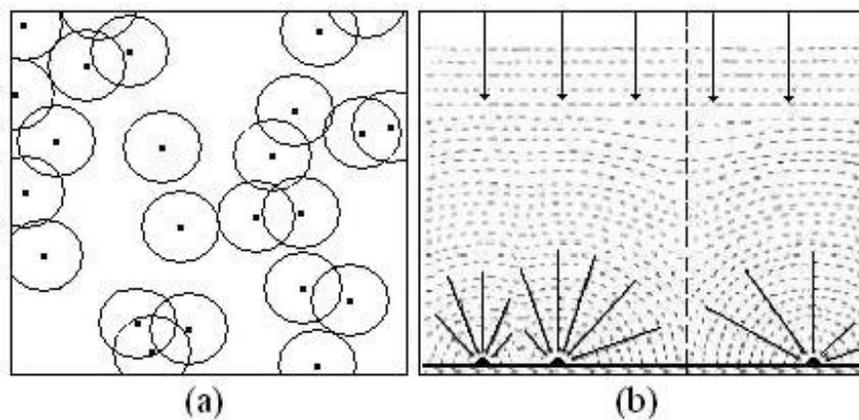


Figura 9. Vista superior (a) de núcleos aleatoriamente distribuídos com suas respectivas zonas de difusão representadas por círculos. Vista lateral (b) do crescimento das zonas de difusão e a conseqüente sobreposição das mesmas. A linha tracejada vertical representa o encontro de colunas adjacentes de difusão, as linhas tracejadas horizontais correspondem a isoconcentrações e as setas indicam o fluxo difusional das espécies eletroativas. [49]

Zonas de difusão semi-hemisféricas, que se formam a partir de cada núcleo, crescem e se sobrepõem, restringindo a reposição de material em planos juntos à superfície do eletrodo. Conseqüentemente, a única fonte de material é aquela em direção perpendicular à superfície

do eletrodo. A lei de conservação de massa requer que a quantidade de material entrando na zona de difusão seja igual a quantidade sendo incorporada. Assim, a corrente é dada por:

$$\text{Equação 2.6} \quad I = (zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}t^{1/2})[1-\exp(-N\pi kDt)]$$

Para a nucleação instantânea $Nt \rightarrow 0$, logo:

$$\text{Equação 2.7} \quad I_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}c\pi^{1/2}Nkt^{1/2}$$

Para a nucleação progressiva $N(t) = A N_{\infty} t$, logo:

$$\text{Equação 2.8} \quad I = (zFD^{1/2}c/\pi^{1/2}t^{1/2})[1-\exp(AN_{\infty}\pi kDt^2/2)]$$

onde:

c: concentração.

zF: carga molar da espécie.

A: constante da taxa de nucleação no estado estacionário por sítio.

N: número de núcleos.

N_{∞} : número máximo de núcleos.

k: constante numérica determinada pelas condições experimentais.

Tanto para a nucleação instantânea quanto para a progressiva, a corrente atinge um máximo (I_{\max}) para um dado tempo (t_{\max}) e então se aproxima da corrente limite de difusão a um eletrodo planar.

As curvas teóricas para a nucleação instantânea e progressiva, representadas na forma adimensional $I^2/I_m^2 \times t/t_m$, estão apresentadas na Figura 10. Este modelo clássico, desenvolvido por Scharifker e Hills [50], é um conveniente critério para identificar comparativamente o tipo de nucleação ocorrida em deposições potencioestáticas, representando os dados experimentais na forma adimensional $I^2/I_m^2 \times t/t_m$.

Existem outras teorias desenvolvidas para avaliar a cinética do processo de deposição [51-53] e que diferem quanto às aproximações e métodos utilizados para obter as respectivas descrições dos transientes de corrente. Algumas das teorias existentes foram avaliadas por Scharifker et al. [54] e, segundo os autores, estas concordam bem para o caso de uma nucleação instantânea mas divergem quando se referem à nucleação progressiva.

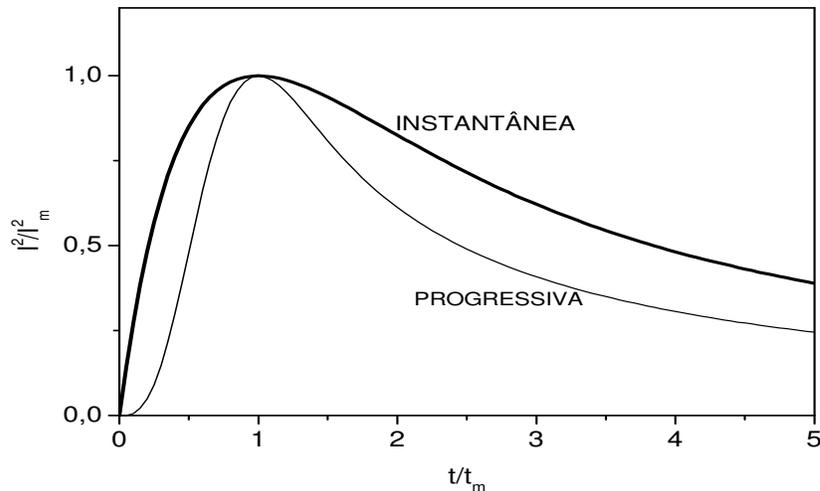


Figura 10. Curvas adimensionais para nucleação instantânea e progressiva. [50]

2.4.3 Técnicas de deposição

2.4.3.1 Deposição potencioestática

No caso da deposição eletroquímica de metais, transientes de corrente são um conveniente meio para se obter informações a respeito da cinética do processo de nucleação. O método de deposição potencioestático requer que uma diferença de potencial constante seja mantida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A corrente resultante como resposta ao potencial aplicado é registrada como função do tempo, denominando-se transiente de corrente, como apresentado na Figura 11 .

Nos transientes de corrente, considerando todos os valores de corrente em módulo, inicialmente ocorre uma corrente de carregamento da dupla camada que decai durante o processo de nucleação e crescimento. A seguir se apresenta um aumento desta corrente catódica ocasionado pelo aumento da área eletroativa, devido ao crescimento de cada núcleo e/ou à formação de novos núcleos. Durante este estágio de crescimento, cada núcleo desenvolve zonas de difusão hemisféricas ao seu redor que crescem e coalescem, dando lugar à difusão perpendicular à superfície do eletrodo. A corrente então decresce e o transiente aproxima-se do correspondente a um processo governado por transporte difusional a um eletrodo plano.

Utilizando a proposta de Scharifker e Hills [50], descrita na seção 2.4.2.3, o mecanismo de nucleação dominante no processo de deposição potencioestático pode ser

identificado através da disposição dos dados experimentais na forma adimensional $I^2/I_m^2 \times t/t_m$.

Pela técnica de coulometria, a espessura dos depósitos pode ser estimada através da carga total utilizada no processo eletroquímico. A espessura da camada depositada (h), pode ser calculada, em cm, pela Equação 2.9, desde que se admita uma eficiência de corrente de 100%.

Equação 2.9
$$h = Q/(Z \cdot q \cdot \rho \cdot A)$$

onde:

Q: carga total transferida no processo (c).

Z: número de valência do íon.

q: carga do elétron $1,6 \times 10^{-19}C$.

ρ : densidade volumétrica; cobalto = $8,97 \times 10^{22}$ átomos/cm³.

A: área do depósito (cm²).

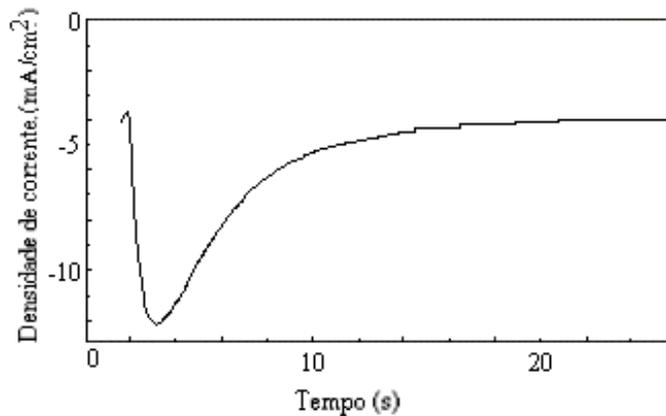


Figura 11: Curva cronoamperométrica típica para a redução de um íon metálico.

2.4.3.2 Deposição galvanostática

Na deposição galvanostática, diferentemente da potenciostática que ocorre a uma supersaturação constante, a redução do íon metálico ocorre pela imposição de uma corrente catódica, sendo a supersaturação variável com o tempo.

Nos instantes iniciais da deposição galvanostática, o potencial muda rapidamente numa direção negativa devido ao carregamento da dupla camada e capacitância dos adátomos até que se chegue a um potencial onde a redução da espécie eletroativa ocorra e, posteriormente, a corrente é quase que inteiramente consumida pelo crescimento destes núcleos estáveis. Quando a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo tende a zero, a difusão se torna insuficiente para suprir a demanda da espécie requerida pela corrente imposta. Neste instante, denominado “tempo de transição” (τ), uma parte da corrente novamente carrega a dupla camada e o potencial muda rapidamente a um valor no qual as reações catódicas possam ocorrer. O “tempo de transição” é inversamente proporcional ao quadrado da densidade de corrente imposta ao sistema segundo a Equação 2.10.

Equação 2.10
$$\tau_j = (\pi/4).D_j.(n.F.\hat{c}_j / i.v_j)^2$$

onde:

\hat{c}_j : concentração de equilíbrio.

v_j : fator estequiométrico da reação.

Através do método galvanostático é possível obter informações a respeito da cinética de nucleação, estudando tanto o número de núcleos quanto o sobrepotencial em função do tempo. Porém o fato de o sobrepotencial variar com o tempo e a nucleação poder proceder inteiramente em condições não estáveis, impõe algumas dificuldades para o tratamento teórico da cinética de nucleação.

Em 1992, Milchev e Montenegro [55] apresentaram uma interpretação teórica para a cinética de nucleação considerando os instantes iniciais de curvas cronopotenciométricas obtidas a partir de deposições de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo.

De acordo com suas interpretações, a máxima diferença de potencial medida não corresponde a um máximo da taxa de nucleação como pode ser verificado pelas curvas (a) e (b) da Figura 12. Este fato pode ser justificado por a diferença de potencial medida $\Delta V(t)$, que representa a diferença de potencial total entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, ser devida à contribuição de três sobrepotenciais: sobrepotencial de nucleação $\eta(t)$, sobrepotencial ôhmico $\eta_{\Omega}(t)$ e de concentração $\eta_d(t)$ como apresenta a Equação 2.11.

Equação 2.11
$$\Delta V(t) = \eta(t) + \eta_{\Omega}(t) + \eta_d(t)$$

Assim, $\eta(t)$ e $\Delta V(t)$ coincidem apenas nos instantes iniciais da transformação de fase, isto é, enquanto $\eta_{\Omega}(t)$ e $\eta_d(t)$ são desprezíveis.

A linha pontilhada apresentada na Figura 12, estimada a partir de diversas aproximações teóricas, apresenta a evolução apenas do sobrepotencial de nucleação com o tempo. Através desta, verifica-se que os valores de sobrepotencial adquiridos de uma deposição galvanostática excedem o sobrepotencial de nucleação, o qual é responsável pelo processo de formação de núcleos.

Devido à maior dificuldade de obter e avaliar resultados experimentais provenientes de deposições galvanostáticas, estudos potencioestáticos da cinética de nucleação são mais amplamente utilizados para avaliar a cinética de nucleação.

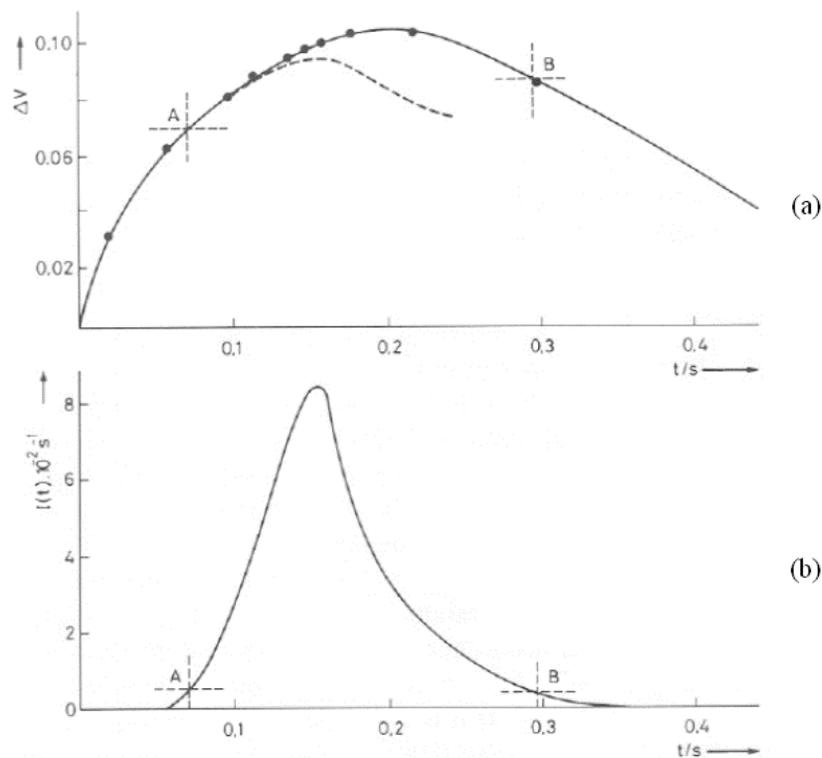


Figura 12. Curvas (a) diferença de potencial medida (ΔV) e (b) taxa de nucleação em função do tempo obtidas a partir de deposição galvanostática a uma corrente constante de $6,4\mu A$. Os pontos A e B indicam $\Delta V(t)$ e $I(t)$ a $0,07s$ e $0,293s$, respectivamente.

2.5 MAGNETISMO

Os primeiros relatos a respeito de propriedades magnéticas têm origem na Grécia antiga pela descoberta da magnetita ($FeO.Fe_2O_3$), sendo sua primeira grande aplicação

tecnológica: a bússola. Desde então, a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico no campo do magnetismo tem crescido expressivamente. Toda esta evolução tem como base um melhor entendimento dos fenômenos magnéticos, a descoberta e desenvolvimento de novos materiais.

O estudo do magnetismo baseia-se em três vertentes: a origem do magnetismo, o entendimento das interações entre os momentos magnéticos e a descrição das propriedades macroscópicas observáveis.

2.5.1 Conceitos gerais

A origem do magnetismo recai sobre o movimento de rotação (momento orbital), sobre o spin (propriedade intrínseca dos elétrons) e sobre a forma como os elétrons interagem uns com os outros. O spin é uma propriedade quântica do elétron, mas pode ser interpretado como se o elétron estivesse em permanente rotação em torno do próprio eixo. Na maior parte dos elementos da tabela periódica o spin total é nulo, pois os elétrons ocupam os orbitais satisfazendo o princípio de Pauli, com os spins antiparalelos aos pares. No caso dos elementos de transição 3d e 4f, o spin total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente.

Uma conveniente maneira de introduzir os diferentes tipos de magnetismo é descrever como os materiais respondem a um campo magnético. Quando da aplicação de um campo magnético, o material pode responder a este, alinhando os dipolos magnéticos na mesma direção do campo aplicado. A Equação 2.12 representa bem esta relação.

$$\text{Equação 2.12} \quad M = \chi \cdot H$$

onde:

M: magnetização.

H: campo magnético aplicado.

χ : susceptibilidade magnética (adimensional).

A susceptibilidade magnética é um parâmetro característico de cada material e pode variar de -10^{-5} , para materiais diamagnéticos, até $+10^{+6}$, para os ferromagnéticos.

Os materiais podem ser classificados em cinco grupos, segundo sua resposta frente a um campo magnético: diamagnético, paramagnético, antiferromagnético, ferrimagnético e ferromagnético. Os dois primeiros grupos não apresentam interações magnéticas coletivas e não são magneticamente ordenados. Os três últimos grupos exibem uma ordem magnética de longo alcance abaixo de uma certa temperatura denominada temperatura de Curie.

Diamagnetismo

Segundo a Lei de Lenz, todas as substâncias são diamagnéticas. Porém, o diamagnetismo só é observado quando não existe outra resposta da substância frente a um campo magnético aplicado externamente como, por exemplo, o paramagnetismo, ferromagnetismo, etc. Em substâncias que apresentam o comportamento diamagnético, a magnetização induzida por um campo externo é extremamente fraca e oposta à direção do campo aplicado.

A susceptibilidade destes materiais, independente do campo magnético aplicado e da temperatura, é geralmente da ordem de 10^{-5} e negativa (Figura 13). Temos como exemplo desta categoria de materiais os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe) e sólidos que formam ligações iônicas como NaCl, KCl, KBr, etc.

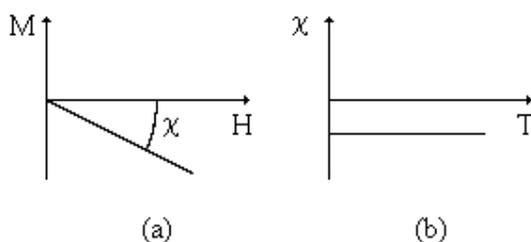


Figura 13. Curva de magnetização (a) e variação térmica da susceptibilidade (b) para uma substância diamagnética

Paramagnetismo

O paramagnetismo de algumas substâncias, como os metais não-magnéticos e materiais que contêm átomos de elementos do grupo de transição do ferro, origina-se do momento magnético permanente de alguns átomos ou de todos os átomos constituintes do material, nos quais os momentos magnéticos têm uma interação desprezível uns com os outros e podem orientar-se livremente em qualquer direção (Figura 14 (a)). Na presença de um campo magnético externo ocorre o alinhamento parcial dos momentos magnéticos na direção do campo, resultando em uma magnetização e susceptibilidade positivas.

A magnetização é diminuída à medida que a temperatura aumenta (Figura 14 (b)), devido a uma maior agitação térmica. Já a susceptibilidade, geralmente da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} à temperatura ambiente, tem seu inverso variando linearmente com a temperatura segundo a lei de Curie (Figura 14 (c)).

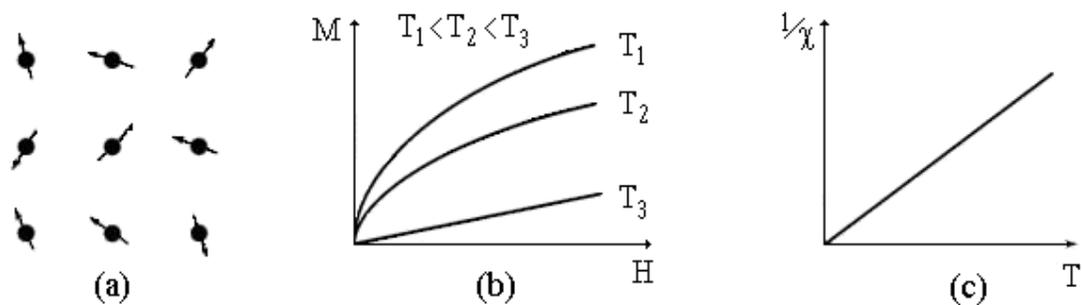


Figura 14. Momento magnético dos átomos (a), curva de magnetização (b) e $\chi^{-1}(T)$ (c) para uma substância paramagnética.

Ferromagnetismo

Nestes materiais, dos quais os mais conhecidos são o ferro, cobalto e níquel, os momentos magnéticos atômicos exibem uma forte interação, com um alinhamento paralelo aos mesmos (Figura 15 (a)), resultando em uma magnetização até mesmo na ausência de campo magnético externo.

A agitação térmica, acima da temperatura de Curie (T_c), leva a uma susceptibilidade similar à do paramagnetismo que é descrita pela lei de Curie-Weiss esquematizada na Figura 15 (b). Abaixo da T_c as interações se sobrepõem à agitação térmica e uma magnetização espontânea (M_s) aparece na ausência de campo. Esta magnetização chega a um valor máximo (M_0) a 0 K e corresponde ao paralelismo de todos os momentos magnéticos (Figura 15 (c)).

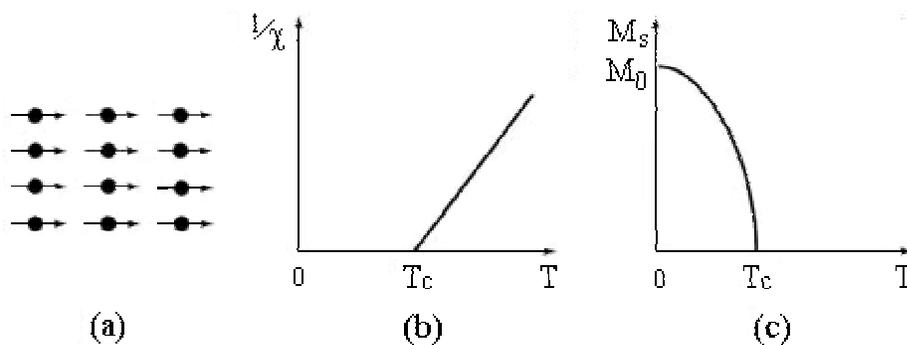


Figura 15. Momento magnético dos átomos (a), $\chi^{-1}(T)$ (b) e $M(T)$ (c) para uma substância ferromagnética.

Apesar da existência de magnetização espontânea abaixo da T_c , um material como um todo pode estar desmagnetizado. Isto ocorre pelo fato de o material estar dividido em

domínios magnéticos sendo que cada domínio apresenta uma direção de magnetização, que no caso de um material desmagnetizado, cancelam uns aos outros. Entretanto, pela aplicação de um campo magnético, a distribuição dos momentos magnéticos nos domínios é modificada.

A variação da magnetização de um material ferromagnético em função do campo externo aplicado pode ser verificado segundo esquematizado na Figura 16, a denominada curva de histerese. Na típica curva de histerese, a magnetização cresce continuamente com o campo aplicado até um valor máximo, valor de saturação (M_s). Outras informações podem ser obtidas da curva como o campo coercivo (H_c), campo necessário para reverter o sentido da magnetização existente no material, e a magnetização remanente (M_R), que corresponde à magnetização para o campo aplicado igual a zero.

Segundo a forma da curva de histerese, pode-se classificar os materiais quanto à sua dureza magnética, ou seja, um material pode apresentar um caráter magnético macio (“soft”) ou duro (“hard”).

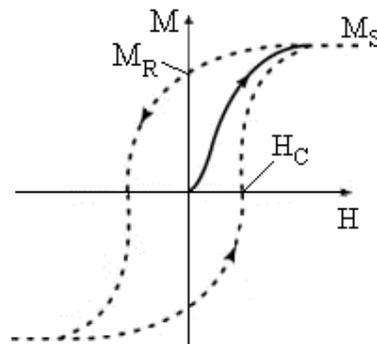


Figura 16. Curva de magnetização ($M \times H$) típica de um material ferromagnético.

Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Microscopicamente, o ferrimagnetismo é semelhante ao antiferromagnetismo devido aos momentos magnéticos estarem distribuídos em duas sub-redes com magnetização paralela e oposta, quando na ausência de campo magnético (Figura 17).

Nos materiais ferrimagnéticos, ao contrário dos materiais antiferromagnéticos, a magnetização das duas sub-redes não é a mesma. As duas sub-redes não mais compensam uma à outra, tendo como resultado um momento magnético líquido. Macroscopicamente, o ferrimagnetismo é então semelhante ao ferromagnetismo, porém com diferente ordem de magnitude.

Os materiais antiferromagnéticos têm magnetização oposta e de mesma magnitude, sendo o momento resultante zero. Materiais como Fe_2TiO_2 , FeTiO_2 e FeS apresentam este tipo de comportamento.

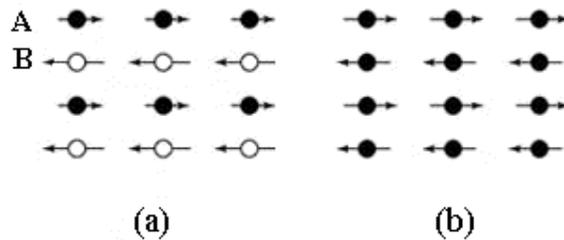


Figura 17. Momento magnético em materiais (a) ferrimagnéticos e (b) antiferromagnéticos.

2.5.2 Superparamagnetismo

Sistemas magnéticos nanoestruturados formados por partículas apresentam propriedades magnéticas de interesse tecnológico como a magnetorresistência gigante [12,18,26] e interessantes características como o superparamagnetismo [56,57]. O comportamento superparamagnético é caracterizado pelo movimento aleatório, em diversas direções espaciais, do momento magnético das partículas. Em termos de aplicação tecnológica, o superparamagnetismo implica em a partícula não ficar estável (guardar um bit de informação) por muito tempo, pois a desordem térmica fará com que esta informação seja perdida.

Considerando um conjunto de partículas não interagindo umas com as outras, podemos associar alguns fatores relacionados à ocorrência do comportamento superparamagnético, como descrito a seguir.

Cada partícula apresenta um tempo de relaxação intrínseco que é correspondente ao tempo para reverter o momento magnético de um estado de mínima energia até outro de mínima energia. O tempo de relaxação de uma partícula é dado pela Equação 2.13.

$$\text{Equação 2.13} \quad \tau = \tau_0 \exp(-E/K_B T)$$

onde:

τ_0 : frequência de tentativas de saltos, geralmente da ordem de 10^{+10}s^{-1} .

K_B : constante de Boltzman.

E: barreira de energia.

T: temperatura.

A barreira de energia (E) que separa dois estados de mínima energia é dada pelo produto do volume (v) da partícula pela densidade de energia de anisotropia da partícula (K_a). Se $K_B T \gg E$ (correspondente a altas temperaturas ou pequenos volumes), τ tende a ser menor que o tempo característico de uma medida (t_m), e a partícula apresenta comportamento superparamagnético. Quando $K_B T \ll E$, τ poderá ser maior que t_m , permanecendo a magnetização da partícula bloqueada, ou seja, no mesmo mínimo de energia.

Outro fator associado a este comportamento é o volume crítico, acima do qual a partícula é dita bloqueada, e que é diretamente proporcional à temperatura. Se tivermos uma amostra com partículas de distintos tamanhos, ao elevarmos a temperatura cada vez mais partículas irão apresentar comportamento superparamagnético.

Entretanto, na prática o problema é bem mais complexo, pois existe uma interação significativa entre as partículas e que não pode ser desconsiderada. Dormann, Fiorani e Tronc [58] fazem a análise de dois modelos contraditórios, o modelo de Morup-Tronc (MT) e o modelo de Dormann-Bessais-Fiorani (DBF). O primeiro, válido para fracas interações entre partículas, considera um decréscimo da barreira de energia com o aumento das interações, enquanto que o modelo DBF, válido para fracas e médias interações, leva a um aumento desta barreira. Segundo a análise realizada, o modelo DBF concorda melhor com os dados experimentais avaliados.

2.5.3 Anisotropia e anisotropia magnética perpendicular

A anisotropia pode ser verificada quando um material, ao ser aplicado um campo magnético externo, apresenta uma direção preferencial de magnetização. Quando o eixo de fácil magnetização se encontra perpendicular ao plano do material, é dito que este apresenta anisotropia magnética perpendicular [15,59].

Existem diferentes origens para a anisotropia em um material: magnetocristalina (estrutura cristalina), de forma (formato do grão), tensão (aplicada ou residual). Geralmente, em materiais magnéticos cristalizados, a forma mais comum de anisotropia é a magnetocristalina decorrente da interação spin-órbita. Dependendo da simetria cristalina, pode-se ter um ou mais eixos de fácil magnetização. O cobalto, com estrutura hexagonal compacta, exibe anisotropia magnetocristalina com eixo de fácil magnetização paralela ao

eixo c do cristal, já o cobalto cristalizado com simetria cúbica de face centrada não apresenta uma anisotropia considerável [60].

A anisotropia no plano é amplamente utilizada para a gravação longitudinal, para cabeças magnetorresistivas e indutivas. A anisotropia magnética perpendicular, ou anisotropia fora do plano, teve uma contribuição significativa para a melhora da performance dos materiais. Como exemplos de sua aplicação temos os sensores magnetorresistivos, a mídia de gravação magneto-óptica e a mídia de gravação magnética perpendicular que possibilita o armazenamento de altas densidades de informação. Além disso, a leitura das informações, por meio da rotação Kerr polar, é favorecida por ser maior em sistemas com anisotropia magnética perpendicular se compararmos com sistemas com anisotropia no plano [61].

2.5.4 Magnetorresistência Gigante

A magnetorresistência (MR) é definida como sendo a variação do valor da resistividade elétrica sob a aplicação de um campo magnético externo.

A pesquisa no campo da MR teve um importante crescimento desde que em 1988 foi verificado, com aplicação de um campo magnético, uma variação em torno de 50% na resistividade de um sistema composto de 40 camadas de ferro alternadas com finas camadas de cromo [6]. A este fenômeno, da expressiva variação da resistência pela aplicação de campo, foi atribuído o nome de magnetorresistência gigante (GMR – Giant Magneto Resistance).

A GMR abriu a possibilidade de inovações tecnológicas principalmente na área ligada ao armazenamento e leitura de informações, já que este fenômeno físico possibilita a rápida transformação de uma informação magneticamente gravada em um sinal elétrico.

A Figura 18 representa o efeito GMR observado em sistemas multicamadas e que está relacionado ao acoplamento antiferromagnético (situação de mínima energia) entre camadas magnéticas separadas por um espaçador não magnético. Quando a orientação relativa da magnetização em camadas magnéticas vizinhas passa de antiparalela à paralela, pela aplicação de um campo magnético, a resistência elétrica reduz-se expressivamente.

O acoplamento antiferromagnético de sistemas multicamadas não é o único meio de ocorrência do GMR. Em 1992, a magnetorresistência gigante foi verificada por Berkowitz et al. [12] em sistemas heterogêneos granulares, como Co-Cu e Fe-Ag. Estes sistemas granulares têm a vantagem de serem mais fáceis de produzir, porém os campos magnéticos necessários

para obter boa magnetorresistência são muito elevados, além de apresentarem uma pequena histerese.

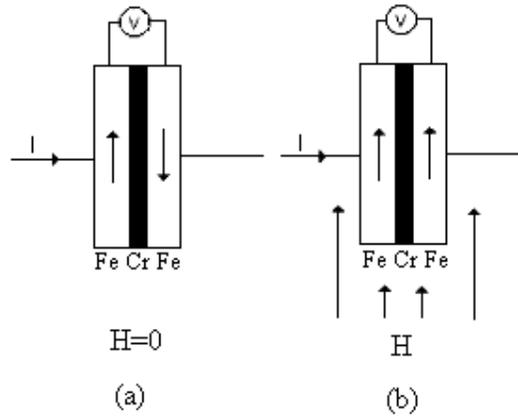


Figura 18. Sistema multicamada sem (a) e com (b) aplicação de campo magnético externo.

2.5.5 Caracterização magnética

Diferentes magnetômetros são utilizados para medir e caracterizar materiais magnéticos. Como exemplo destes temos o magnetômetro de amostra vibrante (VSM - Vibrating Sample Magnetometer) e o magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM - Alternating Gradient Field Magnetometer).

No VSM a amostra, imersa em um campo magnético, vibra e a variação do fluxo magnético causado pelo movimento da amostra induz um sinal de voltagem nas bobinas que é proporcional à magnetização do material.

No AGFM um gradiente de campo alternado é utilizado para aplicar uma força magnética alternada em uma amostra imersa em um campo magnético alternado gerado por um eletroímã. A força magnética alternada, proporcional à magnitude do gradiente de campo magnético e ao momento magnético da amostra, deflete a amostra e esta deflexão é medida por um sensor piezoelétrico e transformada em um sinal elétrico que é enviado a um amplificador “lock-in”. Para melhorar a qualidade do sinal obtido, o gradiente de campo é aplicado na mesma frequência de ressonância mecânica do sistema composto pela amostra, porta amostra, haste e piezoelétrico. Um diagrama esquemático do AGFM pode ser visualizado na Figura 19.

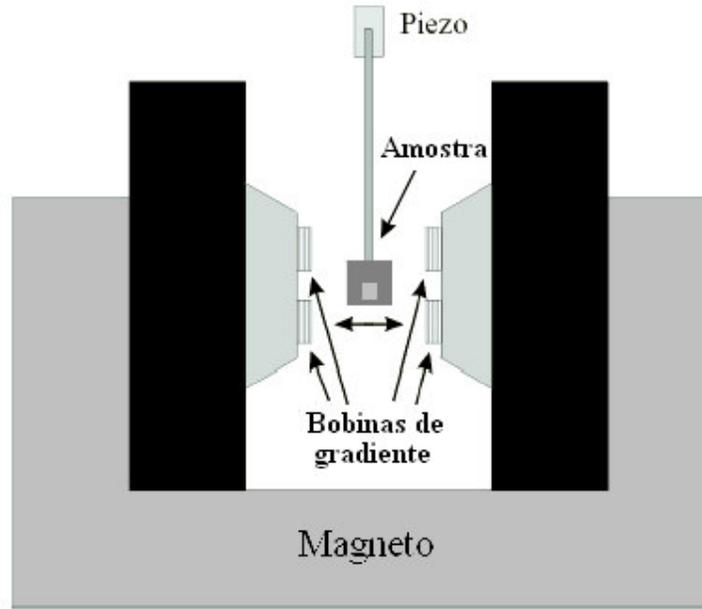


Figura 19. Diagrama esquemático de um magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO (ELETRODO DE TRABALHO)

Para o presente trabalho, foram escolhidos substratos de silício monocristalino com orientação (100) tipo “n” (dopado com As^{+5}) de duas diferentes resistividades: $<0,005\Omega\text{cm}$ e $50-100\Omega\text{cm}$. As lâminas de silício apresentavam uma face polida e outra rugosa.

Amostras de silício foram cortadas em tamanho $8 \times 8\text{mm}$ e limpas através do processo comercial RCA [36]. Este processo de limpeza é de fundamental importância, tanto em um processo de microfabricação quanto em um processo de eletrodeposição, e tem como objetivo eliminar contaminações orgânicas ou metálicas decorrentes da manipulação ou processo de fabricação.

O processo RCA consiste das seguintes etapas sequenciais:

1. Lâminas de silício são mergulhadas durante 10 minutos em solução H_2SO_4/H_2O_2 4:1 a 80°C . Esta solução, usualmente conhecida como “piranha”, é utilizada para remover principalmente resíduos presentes na superfície das lâminas. Após, enxágüe em água corrente por 3 minutos.
2. Imersão das lâminas durante 30 segundos em HF/H_2O 1:10 para a remoção de SiO_2 da superfície do silício. Enxágüe por 3 minutos.
3. Lâminas são colocadas em solução $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ 1:1:5 a 70°C durante 10 minutos com a finalidade de remover possíveis quantidades de gordura ainda presentes e alguns metais. Enxágüe por 3 minutos.
4. Imersão das lâminas em solução $HCl/H_2O_2/H_2O$ 1:1:5 a 70°C por 10 minutos para a remoção específica de metais na superfície das lâminas. Enxágüe por 3 minutos.

Ao final deste processo as lâminas apresentam uma fina camada de óxido na sua superfície. As mesmas foram secas com gás nitrogênio e guardadas.

Para a confecção do eletrodo de trabalho, uma seção $8 \times 8\text{mm}$ de silício foi limpa sequencialmente em: acetona, álcool metílico e água bidestilada. Na face rugosa da lâmina de silício aplicou-se quatro pontos de índio metálico e este foi levado a um aquecedor por 1-2 minutos até o metal fundir ($T_f = 156^\circ\text{C}$). Um suporte, de aço inoxidável AISI 316 ($120 \times 18\text{mm}$), também era aquecido. Ao estarem à mesma temperatura todos os componentes, posicionava-se o silício sobre o suporte, com a face rugosa voltada para baixo. O índio

metálico era responsável por fixar o silício ao suporte e por fazer o contato ôhmico entre os mesmos. A seqüência de preparação está representada na Figura 20.

Novamente limpava-se a lâmina com acetona, metanol e água bidestilada. Uma área circular de exposição ($0,246\text{cm}^2$) foi delimitada com fita adesiva de polipropileno, sendo esta resistente ao ácido fluorídrico.

Anteriormente a cada procedimento eletroquímico, o óxido superficial da lâmina de silício foi removido pela imersão do eletrodo de trabalho em $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 1:10 durante 30 segundos. Ao término da imersão, a superfície do silício apresentava caráter hidrofóbico característico de uma superfície de silício terminada por hidrogênio.

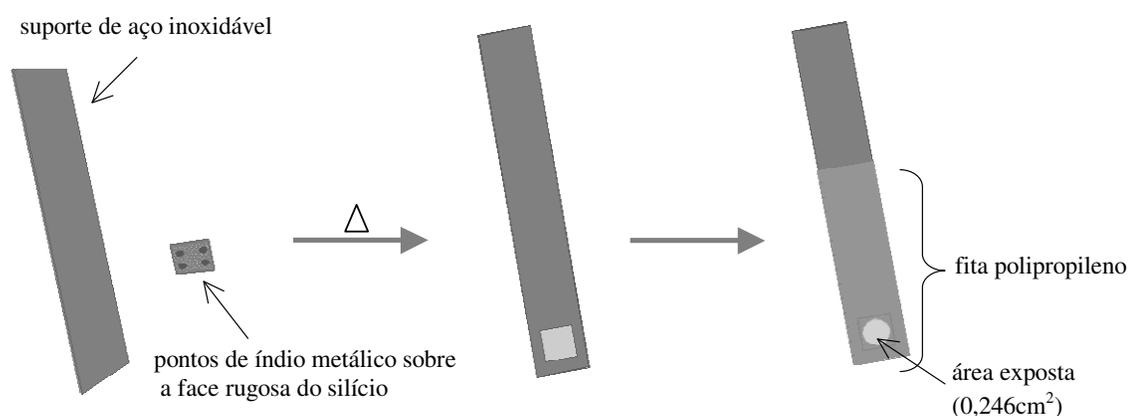


Figura 20. Seqüência de preparação do eletrodo de trabalho.

3.2 ELETRÓLITOS

Os depósitos de cobalto foram obtidos a partir de soluções eletrolíticas de duas diferentes concentrações do íon cobalto. As soluções eram compostas de:

$\text{Co}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 ou 10mM
K_2SO_4	10mM
H_2SO_4	1mM
KCl	0,1mM

As soluções eletrolíticas foram feitas com reagentes de grau de pureza analítico e água bidestilada com condutividade da ordem de $1\text{M}\Omega\text{cm}$. O pH desta solução era de aproximadamente 2,8.

Além dos constituintes básicos, foi adicionado à solução eletrolítica o aditivo sacarina, com grau de pureza comercial, em três diferentes concentrações: 10g/l, 20g/l e 50g/l. Sua escolha se deve a estudos que o indicam como um refinador de grão e um eficiente nivelador e brilhantador [31-33,62].

3.3 APARATO EXPERIMENTAL

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados a $25(\pm 1)^\circ\text{C}$ e na ausência de luz, pelo fato de o silício ser fotossensível. Para tal finalidade, o sistema (célula, eletrodo de referência, contra eletrodo, eletrodo de trabalho) foi colocado em uma gaiola de Faraday que, além de evitar a incidência de luz, limita possíveis interferências externas.

A célula, toda em vidro, foi confeccionada possuindo um capilar de Luggin, com o objetivo de diminuir a queda ôhmica na solução. O contra-eletrodo com área de 9cm^2 era de platina e o eletrodo de referência era o de calomelano saturado. Para garantir as mesmas configurações experimentais, o eletrodo de trabalho era preso a uma rolha, mantendo assim, uma mesma distância do capilar de Luggin, a cada experimento (Figura 21).

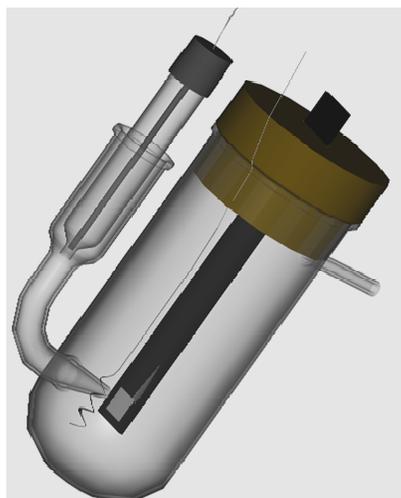


Figura 21. Sistema utilizado para os experimentos eletroquímicos.

3.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.4.1 Voltametria Cíclica

Curvas de voltametria cíclica em solução contendo 1 e 10mM de CoSO_4 foram realizadas para avaliar o sistema e obter potenciais adequados para a eletrodeposição.

Voltametrias de varredura cíclica em solução isenta do íon cobalto também foram efetuadas para a identificação de possíveis reações catódicas ocorrendo paralelamente à redução do íon cobalto.

Inicialmente, na varredura cíclica, o sistema foi polarizado catodicamente até -1300mV ou -1500mV, partindo do potencial de circuito aberto. Posteriormente, foi polarizado anodicamente até potenciais superiores à dissolução do cobalto (um máximo de corrente anódica era atingido em torno de -450mV), voltando novamente ao potencial de circuito aberto. A taxa de varredura utilizada foi de 1200mV/min.

Para a técnica foi utilizado um potenciostato da marca ACM Instruments, modelo GillAC, controlado por sistema computacional.

3.4.2 Deposição potenciostática

Das curvas de voltametria cíclica, os seguintes potenciais para a eletrodeposição foram definidos: -1000mV, -1050mV, -1100mV e -1150mV com relação ao eletrodo de calomelano saturado.

De cada deposição potenciostática, foram adquiridos os transientes de corrente para posterior estudo da cinética de nucleação e estimativa da espessura do depósito por coulometria.

O equipamento utilizado para as deposições potenciostáticas foi o mesmo utilizado para as curvas de voltametria cíclica.

3.4.3 Deposição galvanostática

As deposições galvanostáticas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A.

Diversas densidades de corrente catódica foram utilizadas para a definição das correntes mais adequadas para a obtenção dos depósitos, que foram $1,5\text{mA/cm}^2$ e 2mA/cm^2 . Os transientes de potencial foram registrados.

A espessura dos depósitos também foi estimada por coulometria.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica é uma importante ferramenta para a investigação de estruturas nanométricas e que para este trabalho foi de fundamental importância.

As imagens foram adquiridas operando o equipamento tanto no “modo contato” quanto no “modo dinâmico”.

O microscópio de varredura por ponta de prova (SPM – scanning probe microscope) era da marca SHIMADZU modelo SPM-9500J3 disponível tanto para a microscopia de força atômica quanto para a microscopia de tunelamento.

As sondas para o modo contato, da marca OLYMPUS, apresentavam pontas de nitreto de silício. Também foram utilizadas sondas para o modo contato e dinâmico, da marca NANOSENSORS, com pontas de silício tipo “n”.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

No centro de microscopia eletrônica (CME – UFRGS) foram obtidas imagens dos depósitos de cobalto utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM6060.

Esta técnica foi realizada com a finalidade de comparar as imagens dos depósitos obtidas desta, com as obtidas por microscopia de força atômica. Esta técnica mostrou resolução inferior à microscopia de força atômica, acarretando na não visualização de núcleos de cobalto muito pequenos (com dimensões inferiores a 40nm de diâmetro e 10nm de altura).

3.5.3 Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado

A caracterização do comportamento magnético dos depósitos de cobalto foi realizada utilizando o magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM) do laboratório LAM (Física – UFRGS).

Para as medidas magnéticas, as amostras foram clivadas aproximadamente 2x2mm e fixadas ao porta amostra, que era conectado a um piezoelétrico através de uma haste, com graxa de silicone. A amostra era imersa em um campo magnético DC alternado, produzido por um conjunto de bobinas (bobinas de gradiente).

Para a detecção de magnetização no plano (longitudinal), o campo magnético era aplicado paralelamente ao plano do filme, enquanto que para a detecção de magnetização perpendicular, a campo magnético era aplicado perpendicularmente. A Figura 22 representa o aparato experimental utilizado para a detecção de magnetização longitudinal e perpendicular. Das medidas magnéticas, obteve-se curvas de magnetização versus campo ($M \times H$).

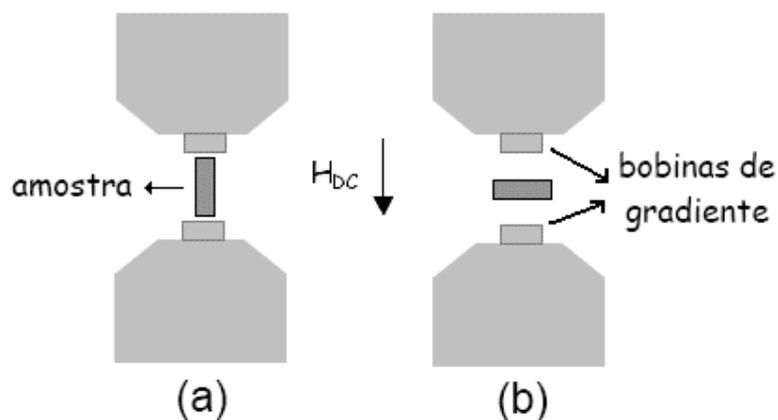


Figura 22. Configuração para medidas de magnetização paralela (a) e perpendicular (b).

3.5.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios x, do laboratório de Análise de Materiais (Física-UFRGS), foi utilizada para avaliar o substrato (silício) e a estrutura dos depósitos de cobalto, que podem ocorrer como estrutura cúbica de face centrada, hexagonal compacta e ainda como estrutura amorfa. Os depósitos analisados foram obtidos potenciostaticamente a -1150mV, a partir de uma solução eletrolítica com e sem adição de sacarina, e galvanostaticamente com densidade de corrente catódica de 2mA/cm^2 , a partir de uma solução sem adição de sacarina.

Todos os depósitos foram realizados sobre silício mais dopado com área retangular exposta de $2,24\text{cm}^2$, sendo a diagonal da área de aproximadamente 2cm.

Devido à ocorrência de orientação preferencial, as amostras foram randomizadas. O ângulo de incidência do feixe foi fixado em 15° para atenuar o sinal do substrato e favorecer o sinal do depósito de cobalto. A varredura foi realizada em ângulo de 40 a 110° já que todos os picos característicos do cobalto encontram-se nesta faixa angular. Como fonte foi utilizando um tubo de radiação K-alfa do cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

A análise dos difratogramas foi realizada através dos programas Pcpdfwin, Philips X'Pert e pcw23.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

4.1.1 Morfologia

A morfologia das lâminas de silício, após a imersão durante 30s em ácido fluorídrico 10%, para a remoção do óxido nativo, foi verificada por microscopia de força atômica operando no “modo contato”. Na Figura 23 apresenta-se a imagem de uma lâmina de silício com superfície hydrogenada. A mesma topografia foi verificada tanto para o silício mais dopado quanto para o silício menos dopado.

Como esperado, a rugosidade das lâminas é a nível atômico e o desbaste das lâminas apresenta uma direção preferencial já que se trata de um monocristal orientado (100), em acordo com Stiger et al. [23]. A rugosidade média quadrática nesta imagem é de 0,313nm e a altura máxima verificada entre um pico e um vale é de 1,59nm.

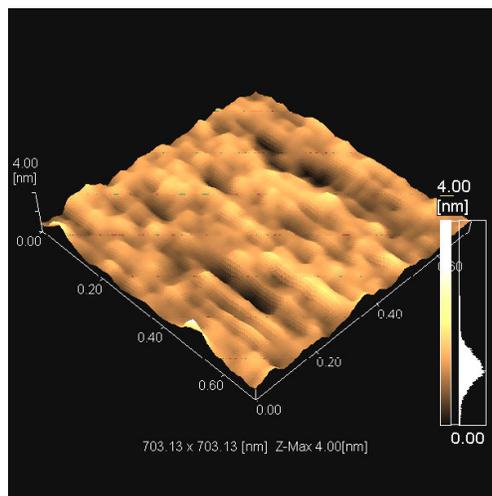


Figura 23. Topografia da superfície de silício hydrogenada. Imagem 703 x 703 nm.

4.1.2 Microestrutura

A avaliação da microestrutura do Si (100) com resistividade 0,005Ωcm foi realizada pela técnica de difração de raios x. O espectro obtido encontra-se na Figura 24.

A existência de um pico bastante intenso em $69,2^\circ$ ($d = 1,35637\text{\AA}$) na direção (400) deve-se à orientação preferencial do silício já que este é monocristalino. Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada.

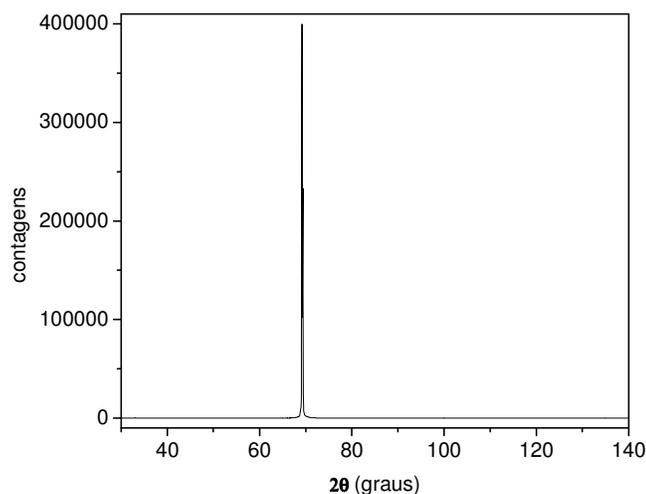


Figura 24. Análise de difração de raios x para amostra de Si (100) com resistividade $<0,005\Omega\text{cm}$.

4.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os gráficos que seguem, mostram os resultados das voltametrias de varredura cíclica realizadas para a caracterização dos sistemas em estudo.

A Figura 25 apresenta curvas de voltametria realizadas em eletrólito contendo 10mM de CoSO_4 para eletrodos de silício menos dopado ($50\text{-}100\Omega\text{cm}$) e mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). As curvas apresentam um pico de corrente catódica, valor negativo de corrente, correspondente à redução do íon cobalto. Posteriormente verifica-se um decréscimo, em módulo, da corrente catódica indicando que, após ter ocorrido nucleação inicial, o crescimento destes núcleos torna-se controlado pela difusão do íon cobalto à superfície do substrato.

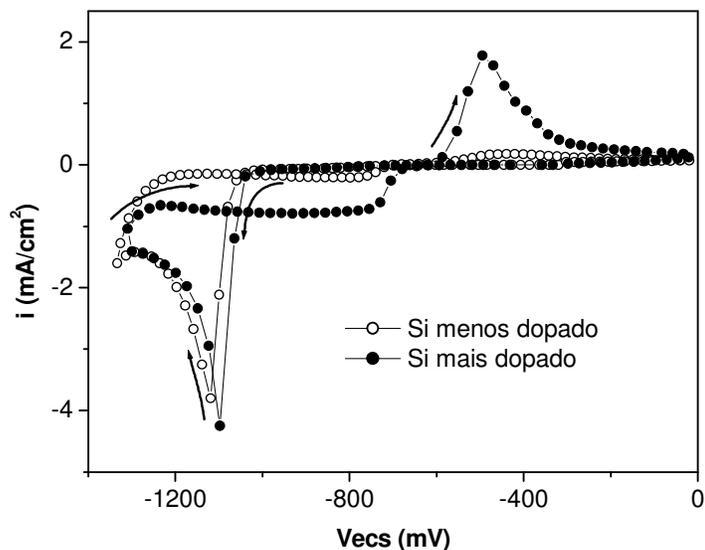


Figura 25. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 10mM de CoSO_4 para eletrodo de silício de menos dopado (50-100 Ωcm) e mais dopado (<0,005 Ωcm). Velocidade de varredura de 1200mV/min.

Ainda, verifica-se um pico de dissolução do cobalto (valores positivos de corrente) em torno de -500mV. Esta reação de dissolução do cobalto, depositado sobre silício tipo “n”, pode ocorrer por dois meios. Um deles seria o potencial de oxidação da espécie ser menor que o potencial de banda plana do semicondutor e o outro, a camada de depleção, dentro do semicondutor, ser tão delgada que a transferência de elétrons ocorre via tunelamento.

Segundo as curvas, existe uma carga catódica maior com relação a anódica, indicando a incompleta dissolução do depósito, o que pôde ser verificado visualmente após o término do experimento por uma quantidade de depósito ainda remanescente na superfície do eletrodo semicondutor.

Avaliando a influência da resistividade do semicondutor, o silício menos dopado desenvolveu uma corrente anódica bem inferior ao silício mais dopado. Stiger et al. [23] verificaram uma situação similar a esta, em que uma corrente anódica foi registrada para um semicondutor mais dopado enquanto que um semicondutor menos dopados não a apresentou. Como explicação para este fato, os autores sugeriram a ocorrência do tunelamento de elétrons ao utilizarem o eletrodo mais dopado, já que a região de carga espacial é bastante delgada, enquanto que, como no semicondutor com baixo nível de dopagem esta região é bastante extensa, o tunelamento seria impedido. Para o caso do semicondutor menos dopado

apresentado na Figura 25, como existe uma pequena corrente de dissolução, a região de carga espacial seria extensa o suficiente para dificultar, porém não impedir totalmente o tunelamento como foi verificado por Stiger et al.

Para um mesmo eletrodo de trabalho e diferentes concentrações do íon cobalto, apresenta-se a Figura 26.

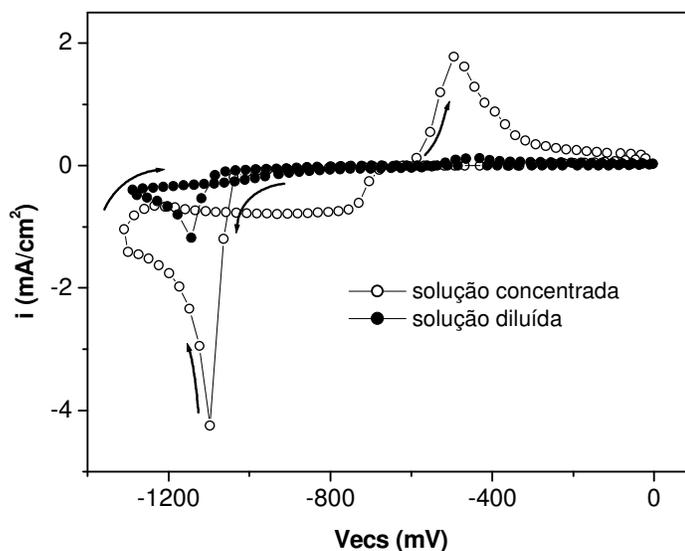


Figura 26. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 1 e 10mM de CoSO_4 para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). Velocidade de varredura de 1200mV/min.

Visualmente as curvas apresentam o mesmo formato, com um pico catódico e a carga anódica inferior à catódica. O aumento da concentração do íon em questão ocasionou uma mudança de aproximadamente 45mV no início do aumento brusco da corrente catódica, cujo valor está de acordo como o valor esperado para um estado estacionário segundo a equação de Nernst (30mV). A corrente catódica de pico atingida pelo sistema é diretamente proporcional à concentração de cobalto no seio da solução.

Se as voltametrias forem realizadas a potenciais mais negativos, novamente ocorre um aumento da corrente catódica, em módulo, como visto na Figura 27. Para relacionar este aumento da corrente como sendo devido à redução de outras espécies constituintes do eletrólito, varredura em solução isenta do íon cobalto foi realizada (Figura 28). A partir de -800mV ocorre uma pequena corrente catódica devido à redução do oxigênio e a potenciais mais negativos que -1200mV verifica-se um significativo aumento da corrente catódica que

foi atribuído à liberação de hidrogênio. Conseqüentemente, devido a estas reações catódicas paralelas à redução do íon cobalto, a eficiência do processo durante a eletrodeposição da espécie é reduzida [25].

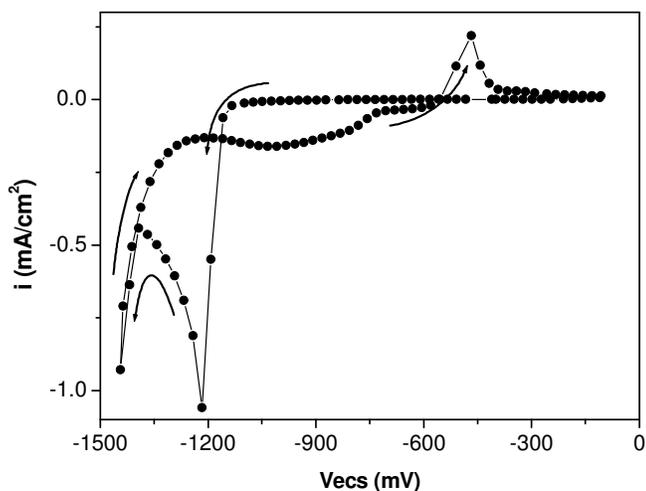


Figura 27. Voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 1mM de CoSO_4 para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). Velocidade de varredura de 1200mV/min.

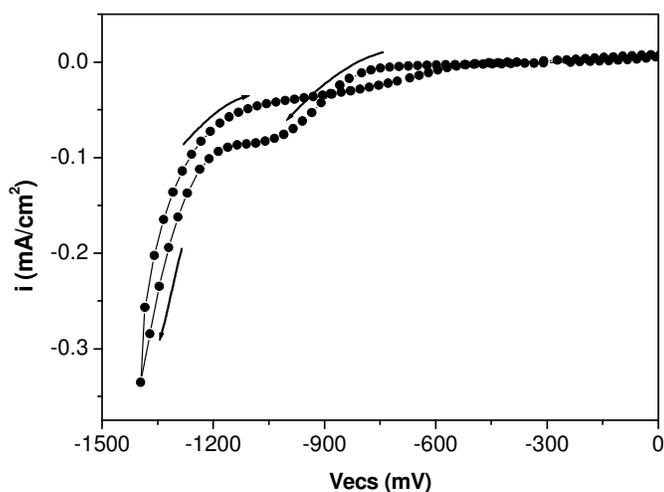


Figura 28. Voltametria cíclica em solução-branco para eletrodo de silício mais dopado ($<0,005\Omega\text{cm}$). A solução-branco era composta de 10mM K_2SO_4 , 1mM H_2SO_4 e 0,1mM KCl . Velocidade de varredura de 1200mV/min.

Da adição de sacarina sódica à solução-branco, um novo estágio foi verificado durante a polarização catódica, como pode ser visto na Figura 29. Considerando que, em ausência do

aditivo orgânico este estágio não está presente, este foi atribuído à redução da sacarina, como também identificado por Ricq et al. [34].

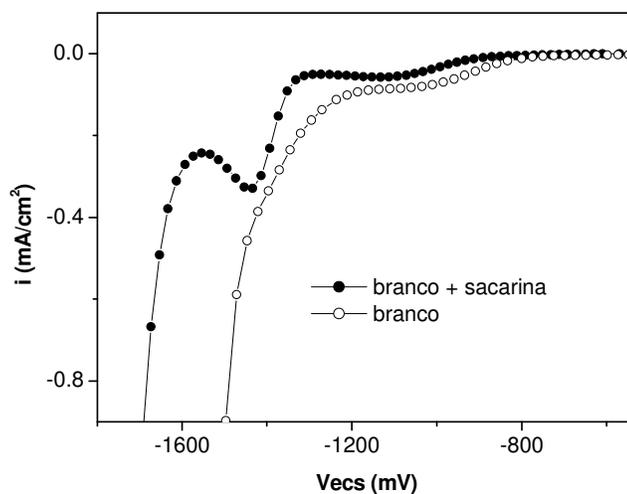


Figura 29. Polarização catódica em solução-branco e em solução-branco com aditivo (sacarina). A solução-branco era composta de 10mM K₂SO₄, 1mM H₂SO₄ e 0,1mM KCl. Velocidade de varredura de 1200mV/min.

4.3 DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

4.3.1 Transientes de corrente (cronoamperometria)

As Figuras 30 e 31 apresentam as densidades de corrente que foram monitoradas em função do tempo em deposições potenciostáticas realizadas a potenciais próximos ao potencial de redução do íon cobalto (-1000mV, -1050mV, -1100mV e -1150mV), utilizando como eletrodo de trabalho silício menos e mais dopado.

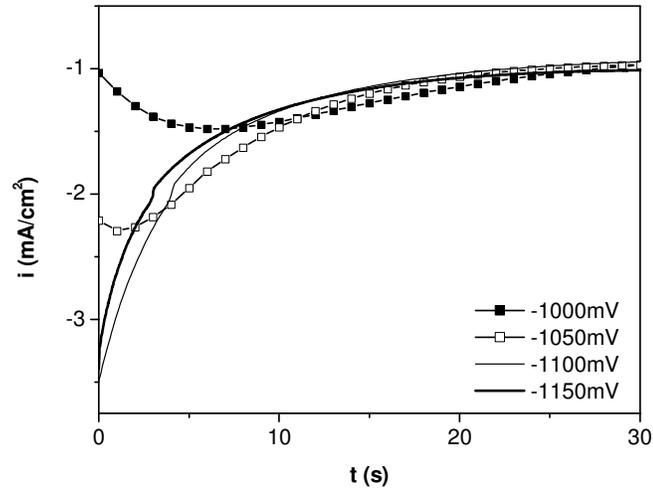


Figura 30. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 e substrato de silício de mais alta dopagem.

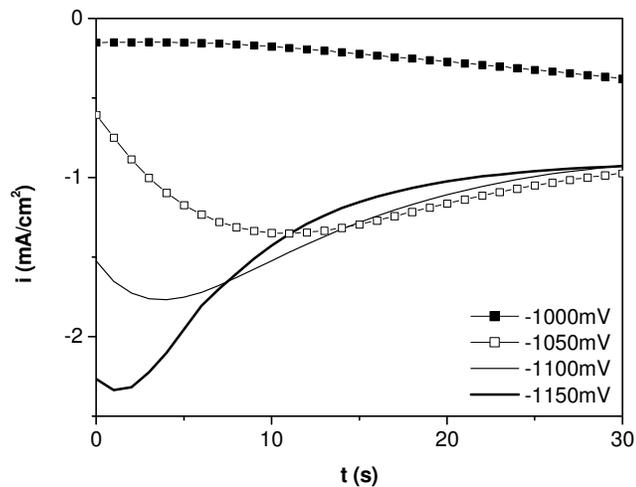


Figura 31. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 e substrato de silício de mais baixa dopagem.

Os transientes de corrente apresentam um aumento da densidade de corrente catódica, em módulo, devido ao aumento da área eletroativa que ocorre ou pelo crescimento dos núcleos em tamanho ou pelo aumento do número de núcleos. Nas curvas obtidas a -1100mV e -1150mV, em silício mais dopado, não pôde ser registrado o aumento da densidade de corrente devido ao tempo de resposta do equipamento ser inferior ao tempo de ocorrência do evento.

O valor máximo de densidade de corrente atingido, assim como o instante de tempo em que ocorre, mostra-se dependente do potencial. Quanto mais negativo o potencial, menor o tempo para o máximo de densidade de corrente e maior o valor em módulo da densidade de corrente observada, pois os íons próximos à superfície são consumidos mais rapidamente à medida que a força motriz do processo (a diferença de potencial imposta) é elevada.

Posterior ao máximo de corrente esta decai em módulo a valores aproximadamente constantes indicando que o processo, após a nucleação inicial, torna-se controlado pela difusão do íon cobalto à superfície do eletrodo.

Analisando a influência do nível de dopagem do semicondutor, observa-se que o silício menos dopado necessita de um maior sobrepotencial para apresentar um comportamento semelhante ao mais dopado. As curvas de voltametria cíclica já anunciavam diferenças no comportamento dos substratos, sendo uma delas relativa ao pico catódico que está situado a potenciais mais negativos para o semicondutor menos dopado. Este fato possivelmente estaria associado ao número de portadores de carga disponíveis no substrato, pois para o processo de eletrodeposição ocorrer os elétrons devem ser levados à superfície, pela aplicação de um potencial, tornando-a degenerada. E, considerando que o silício mais dopado possui um maior número de portadores de carga, poderia-se esperar que a degeneração da superfície ocorra mais facilmente e a queda de potencial através da dupla camada de carga espacial seja menor se comparado ao silício menos dopado.

Ainda, pode-se explicar os resultados através dos modelos de níveis de energia, tendo em mente que quanto maior o nível de dopagem de um semicondutor do tipo “n” mais próximo o nível de Fermi estará da banda de condução (Figura 32 (a) e (b)). Da imersão do eletrodo semicondutor em uma solução eletrolítica, seu nível de Fermi entra em equilíbrio com o nível de energia do par redox da solução, ocorrendo a formação de uma camada de depleção (ausência de elétrons) que no caso do semicondutor menos dopado terá uma maior extensão para dentro do material (Figura 32 (c) e (d)). Aplicando um suficiente sobrepotencial catódico, esta camada de depleção é diminuída até ser suplantada, tornando a superfície degenerada (com oferta de elétrons). Como para um semicondutor menos dopado esta camada de depleção tem uma extensão maior para dentro do sólido, este necessita de um sobrepotencial catódico maior para sua superfície tornar-se degenerada.

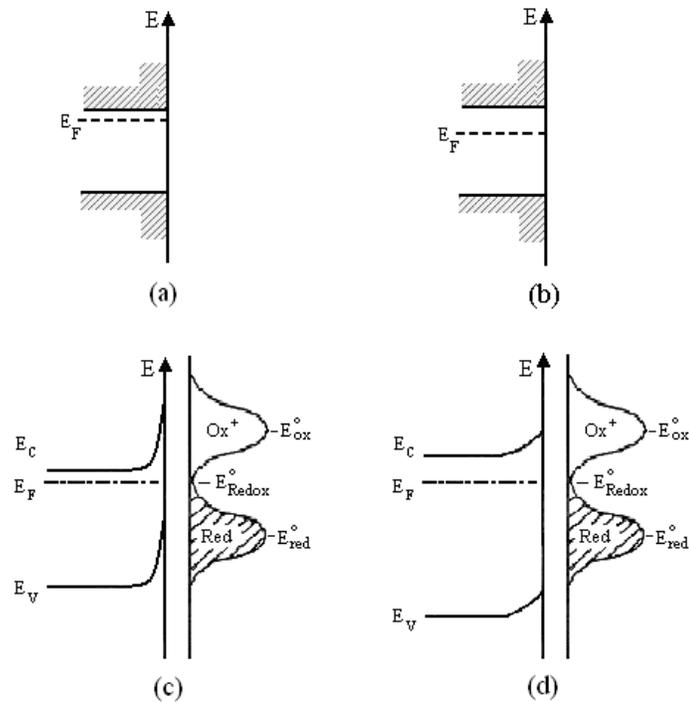


Figura 32. Diagrama de bandas para semiconductor do tipo “n” com maior (a) e menor (b) nível de dopagem. Figuras (c) e (d) correspondem, respectivamente, aos eletrodos (a) e (b) imersos em solução eletrolítica e em equilíbrio com o par redox. [23]

Através da Figura 33 pode-se comparar os transientes obtidos de deposições em substrato semiconductor e em substrato condutor (cobre). Como o substrato metálico possui o nível de Fermi localizado na banda de condução e assim um elevado número de portadores de carga, a região de carga espacial pode ser negligenciada e todo o potencial aplicado é acomodado nas duplas camadas da solução e utilizado para a redução do íon. Devido ao aumento da área eletroativa ser bastante rápido, este fato não pôde ser registrado pelo equipamento utilizado. Já para o substrato semiconductor, o aumento da área eletroativa pôde ser registrado, pois o processo é mais lento. Disto, conclui-se que o sobrepotencial requerido para a eletrodeposição em um material condutor é menor que o requerido para um semiconductor já que o potencial aplicado é acomodado não somente na solução, mas também na região de carga espacial dentro do sólido [21].

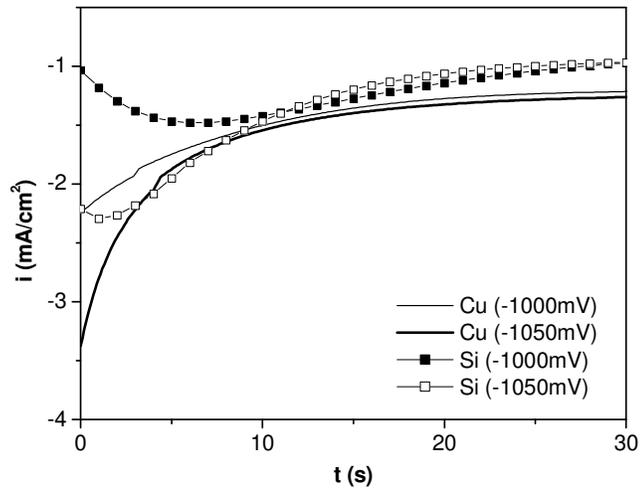


Figura 33. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 utilizando substrato de silício com maior nível de dopagem e substrato de cobre.

Transientes das deposições a partir de solução eletrolítica com 1mM ou 10mM de CoSO_4 estão apresentados na Figura 34. Verifica-se que o aumento da concentração do íon cobalto na solução elevou proporcionalmente a corrente limite de difusão.

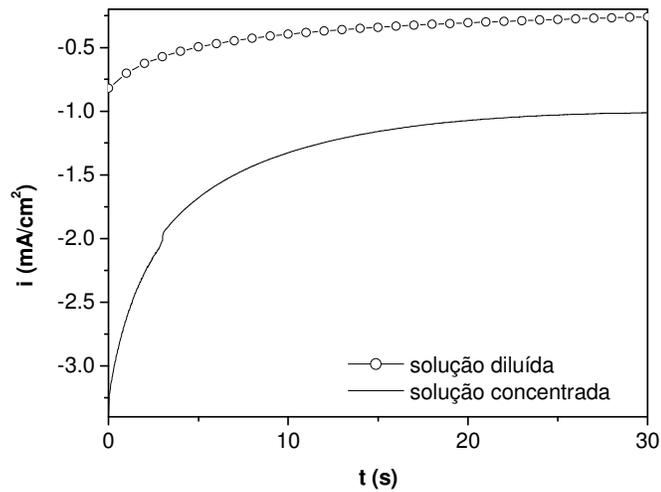


Figura 34. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 1 e 10mM de CoSO_4 e substrato de silício mais dopado.

A influência da adição de sacarina ao eletrólito pode ser vista na Figura 35. Constatase que a adição de sacarina provoca uma diminuição, em módulo, da densidade de corrente catódica desenvolvida pelo sistema, indicando uma diminuição da cinética de deposição em presença desta molécula orgânica. A relação entre a estrutura da molécula (Figura 36) e sua ação na deposição de um metal ainda não é completamente conhecida. Imagina-se que a sacarina adsorva fracamente no cátodo através de uma adsorção física, diminuindo a área eletroativa para o processo de redução. Ainda, um processo de complexação pode ser adicionado a esta adsorção, já que a sacarina pode formar complexo com o cobalto, diminuindo a difusão dos cátions em direção ao cátodo [31,35].

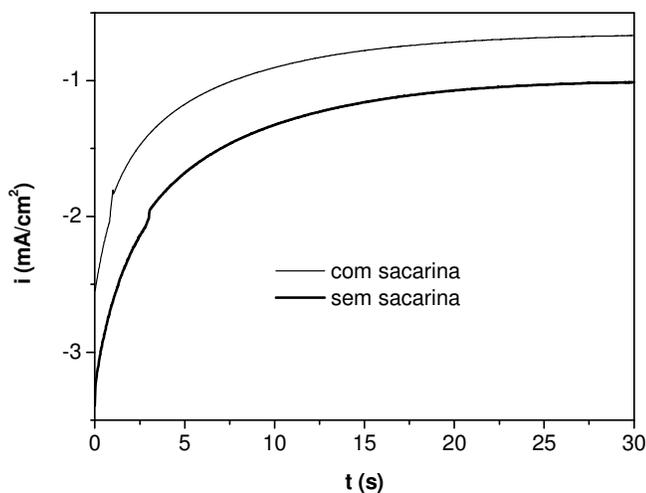


Figura 35. Transientes de corrente obtidos a partir de solução 10mM de CoSO_4 sem e com adição de 50g/l de sacarina em substrato de silício mais dopado.

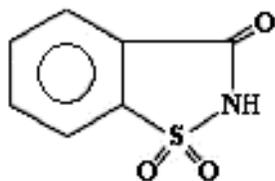


Figura 36. Estrutura molecular da sacarina.

4.3.2 Nucleação

A cinética de nucleação das deposições potenciostáticas foi avaliada segundo a proposta de Scharifker e Hills. Para tal investigação os dados experimentais dos transientes de corrente foram dispostos na forma adimensional $(I/I_{\max})^2 \times t/t_{\max}$ e comparados com os modelos teóricos para a nucleação instantânea e progressiva.

Para o substrato mais dopado, a potenciais mais negativos (-1100mV e -1150mV) não foi possível fazer a análise devido a restrições do equipamento utilizado. Na Figura 37, a curva obtida de uma deposição a -1000mV indica uma tendência à nucleação instantânea. A -1050mV, os dados experimentais desviam significativamente da nucleação instantânea, porém qualquer conclusão a respeito torna-se duvidosa devido a pouca quantidade de dados experimentais disponíveis.

Para o substrato de menor dopagem, os dados experimentais das deposições a -1150mV e -1100mV em silício menos dopado concordam bem com a curva teórica para a nucleação instantânea (Figura 38). Para -1050mV a tendência inicial é a de uma nucleação instantânea, após o máximo a curva desvia em direção à curva teórica da progressiva e posteriormente volta à instantânea. A um sobrepotencial de -1000mV o máximo valor de densidade de corrente atingido corresponde à corrente de difusão, logo, a disposição dos dados na forma adimensional apenas corresponde a valores nos quais $t < t_{\max}$. Com este sobrepotencial aplicado existe uma tendência à nucleação progressiva.

Em ambas figuras verifica-se que as curvas experimentais, representadas na forma adimensional, apresentam variações dependentes do potencial. Fato semelhante foi relatado por Oskam e Searson [27].

De toda a análise realizada podemos apenas concluir, segundo o modelo de Scharifker e Hills, que dados experimentais eventualmente casam exatamente com curvas teóricas [25,27,63] e que para uma análise mais confiável dever-se-ia usar um equipamento mais sensível e preciso, como por exemplo um osciloscópio, para observar com mais detalhe os momentos iniciais das deposições potenciostáticas.

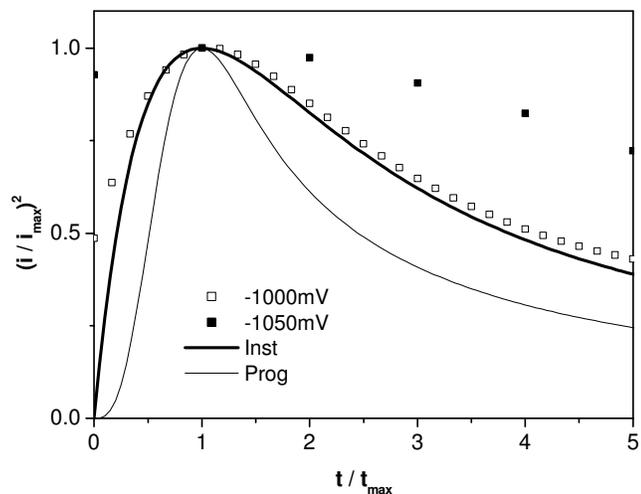


Figura 37. Transientes de corrente de deposições potenciostáticas a -1000mV e -1050mV, obtidos com silício mais dopado e solução 10mM de CoSO_4 , normalizados em função de I_{max} e t_{max} . As curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva estão representadas pelas linhas contínuas no gráfico.

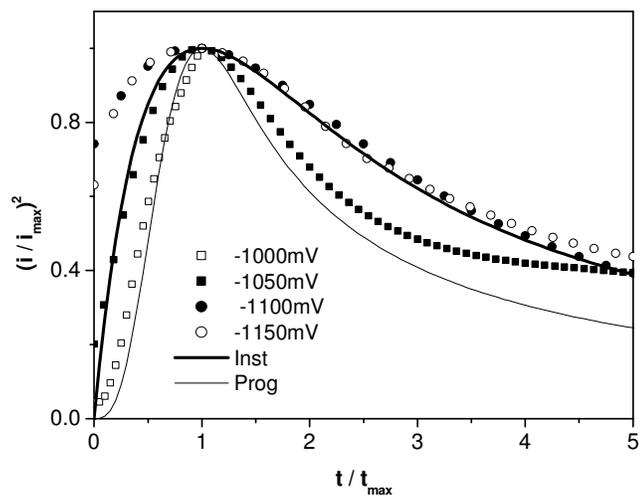


Figura 38. Transientes de corrente de deposições potenciostáticas a -1000mV, -1050mV, -1100mV e -1150mV, obtidos com silício menos dopado e solução 10mM de CoSO_4 , normalizados em função de I_{max} e t_{max} . As curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva estão representadas pelas linhas contínuas no gráfico.

4.3.3 Microscopia de Força Atômica

4.3.3.1 Influência do substrato

Todo o estudo eletroquímico realizado apresentou diferenças entre o comportamento do eletrodo de silício menos dopado e o eletrodo de silício mais dopado. Para verificar a influência do tipo de substrato na morfologia do depósito procedeu-se à caracterização topográfica por microscopia de força atômica operando tanto no modo contato quanto no modo dinâmico.

As Figuras 39 e 40 apresentam a topografia de filmes de cobalto eletrodepositados a -1100mV durante 39s em eletrodo de silício mais e menos dopado, respectivamente. A espessura nominal calculada por coulometria, considerando uma eficiência de 100%, é de aproximadamente 72nm para o depósito da Figura 39 e de aproximadamente 68nm para o depósito da Figura 40. Como a espessura média calculada por coulometria não dá uma descrição adequada da grande heterogeneidade da superfície, realizou-se a análise da altura e tamanho dos núcleos através do programa de análise de perfil disponível no microscópio de força atômica (AFM).

O depósito apresentado na Figura 39 possui núcleos com diâmetro médio em torno de 240nm e altura de 80nm. A rugosidade média quadrática calculada para esta imagem é de 26,75nm. O depósito da Figura 40 apresenta núcleos com diâmetro médio de 340nm, altura média de 145nm e rugosidade média quadrática de 49nm.

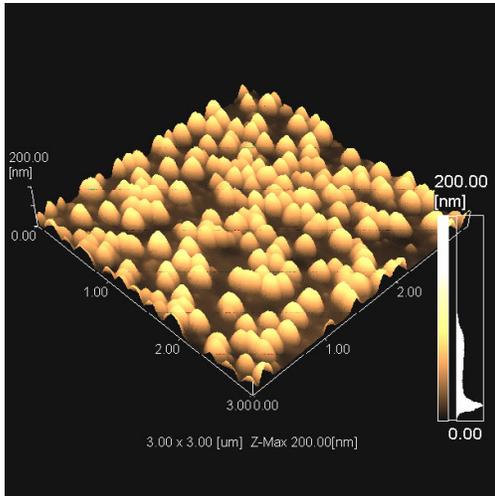


Figura 39. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1100mV , a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 39s em substrato de silício mais dopado. Imagem $3 \times 3 \mu\text{m}$.

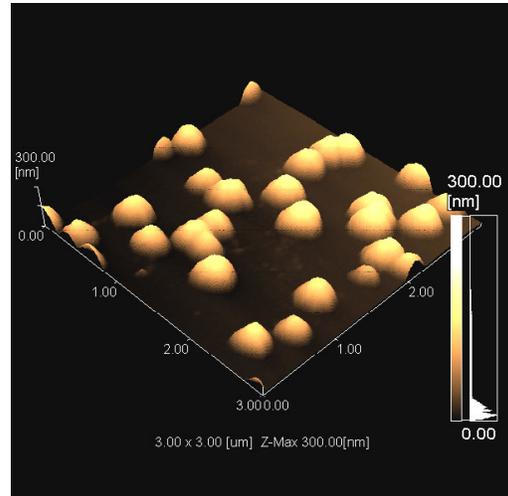


Figura 40. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1100mV , a partir de uma solução de 10mM de CoSO_4 , durante 39s em substrato de silício menos dopado. Imagem $3 \times 3 \mu\text{m}$.

O cobalto deposita como núcleos tridimensionais distribuídos aleatoriamente sobre o substrato semicondutor. Núcleos com dimensões semelhantes são formados aparentemente porque, após nucleação inicial, o processo se dá por crescimento destes em lugar de formar novos núcleos, o que reforça a proposta de nucleação instantânea para as condições em que os depósitos foram obtidos. Núcleos de cobalto apresentam-se em maior quantidade, menores em tamanho e mais homoganeamente distribuídos em substrato semicondutor com maior nível de dopagem. Núcleos de cobalto em substrato menos dopado apresentam uma pequena variação de tamanho.

Depósitos obtidos nas mesmas condições anteriores, porém durante 200s estão apresentados nas Figuras 41 e 42. O depósito sobre superfície de silício mais dopado apresenta as mesmas características do depósito realizado a tempos inferiores: núcleos tridimensionais de tamanhos semelhantes e mais homoganeamente distribuídos e menores que os núcleos em substrato menos dopado. Núcleos maiores, variando um pouco em tamanho e menos bem distribuídos sobre a superfície da lâmina de silício são verificados para substrato menos dopado.

O depósito da Figura 41 tem uma rugosidade média quadrática de $43,7\text{nm}$, núcleos com diâmetro de 300nm e 140nm de altura. Na Figura 42, a rugosidade média quadrática é de 70nm , núcleos com 390nm e 200nm de diâmetro e altura, respectivamente.

Os depósitos com uma maior quantidade de material depositado ajudam a reforçar a idéia de uma nucleação instantânea, pois como os núcleos continuam apresentando dimensões semelhantes imagina-se que o cobalto prefira incorporar-se aos núcleos já formados a formar novos núcleos.

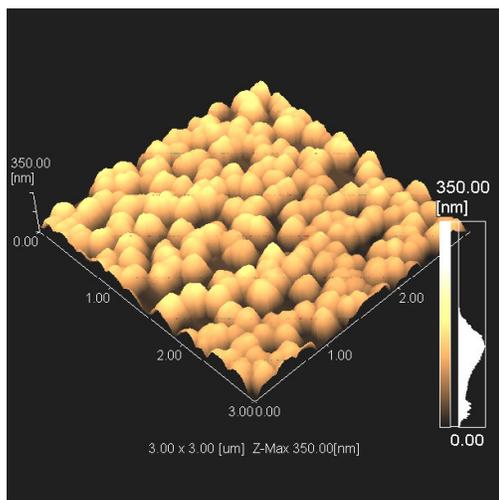


Figura 41. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício mais dopado. Imagem 3 x 3 μm.

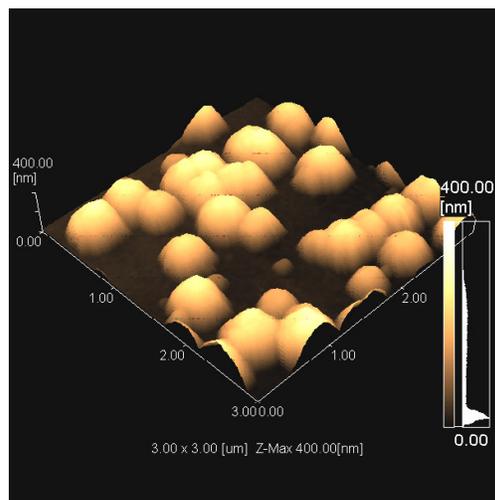


Figura 42. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1100mV, a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício menos dopado. Imagem 3 x 3 μm.

4.3.3.2 Influência do potencial

A influência do sobrepotencial aplicado ao sistema, além das variações provocadas nas curvas cronoamperométricas, pode ser visualizada nas imagens ao AFM (Figuras 43 e 44).

O aumento do sobrepotencial catódico, de -1100mV para -1150mV, provoca uma pequena diminuição no tamanho dos núcleos e um aumento destes em quantidade. Para um sobrepotencial de -1100mV, os núcleos apresentam diâmetro médio de 300nm e altura de 140nm, enquanto que para um potencial de -1150mV, o diâmetro é de aproximadamente 260nm e a altura de 135nm.

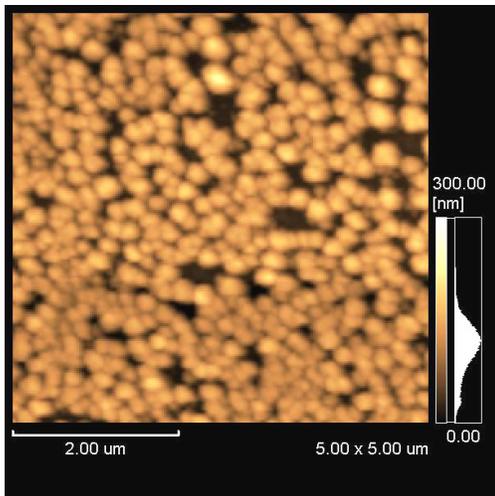


Figura 43. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1150mV , a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício mais dopado.

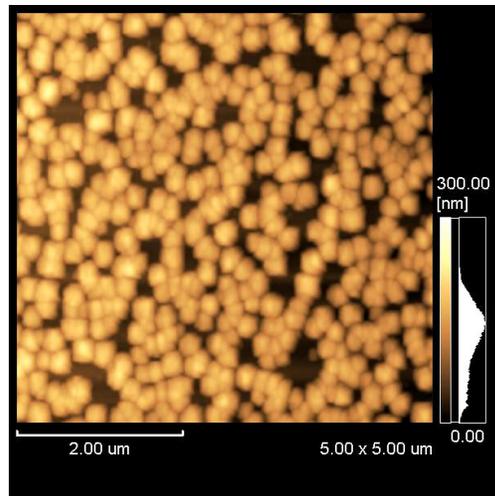


Figura 44. Depósito de cobalto obtido por deposição potencioestática a -1100mV , a partir de uma solução com 10mM de CoSO_4 , durante 200s em substrato de silício mais dopado.

4.3.3.3 Influência do aditivo sacarina

A adição de sacarina à solução eletrolítica provocou alterações tanto nos transientes de corrente quanto na morfologia do depósito. Neste trabalho foram utilizadas três diferentes concentrações de sacarina (grau de pureza comercial): 10g/l , 20g/l e 50g/l , e a morfologia dos depósitos correspondentes está apresentada na Figura 45, Figura 46 e Figura 47, respectivamente. Os depósitos foram realizados pela aplicação de um potencial de -1150mV durante 45s, pois a quantidade de carga transferida no processo assemelha-se mais com a carga transferida durante 39s utilizando uma solução isenta de aditivo já que a sacarina provoca uma redução na corrente de difusão.

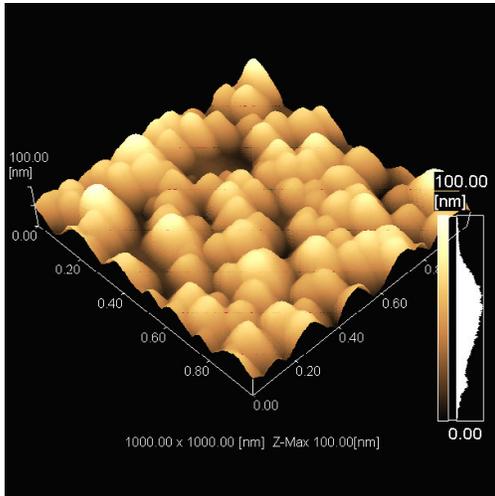


Figura 45. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 com adição de 10g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm .

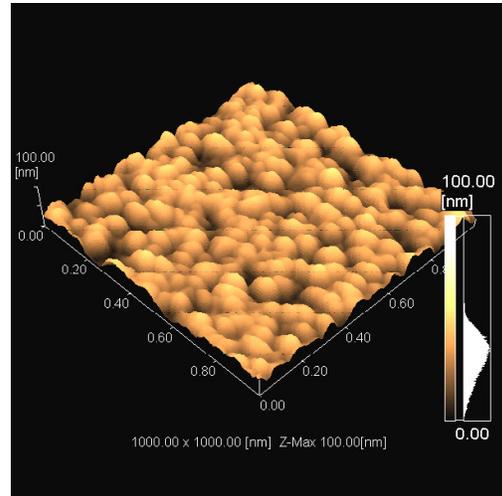


Figura 46. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 com adição de 20g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm .

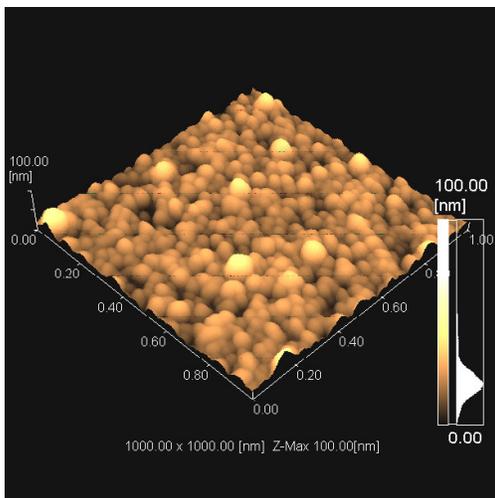


Figura 47. Depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 com adição de 50g/l de sacarina durante 45s a -1150mV. Imagem 1 x 1 μm .

Visualmente foi verificada uma alteração na aparência do depósito que se torna mais brilhante (aparência metálica) à medida que a concentração de sacarina é elevada. A aderência do depósito ao substrato, que é uma questão bastante crítica na utilização prática de revestimentos e depende de diversos fatores como, por exemplo, a correta limpeza da superfície, potencial aplicado e solução eletrolítica utilizada [28,64], é melhorada quando da utilização do aditivo, sendo o depósito obtido a partir de uma solução com adição de 50g/l de

sacarina consideravelmente aderente. Cabe ressaltar que nenhum método normalizado foi utilizado para avaliar a aderência dos filmes; esta foi apenas avaliada empiricamente através de uma abrasão mecânica.

Com a adição de sacarina ao eletrólito, núcleos de diferentes tamanhos foram registrados, o que indica uma possível nucleação progressiva. Pelas imagens, todas em mesma escala, é saliente a mudança na morfologia do depósito à medida que a concentração do aditivo é alterada. A adição de 50g/l de sacarina ao eletrólito proporciona um depósito com núcleos de dimensões bastante reduzidas, cobrindo toda a superfície do substrato. Para as concentrações de 10g/l e 20g/l, os depósitos ainda apresentam regiões com ausência de núcleos.

Como a determinação dos tamanhos de núcleos fica limitada devido à união destes e à diversidade de tamanhos, apenas se pode sugerir um valor médio para o tamanho destes núcleos. Depósitos obtidos a partir de eletrólito com 10g/l de sacarina apresentam núcleos com diâmetro médio de 120nm, enquanto que, quando da adição de 20g/l e 50g/l ao eletrólito, os núcleos de cobalto apresentam diâmetro médio de aproximadamente 80nm e 30nm, respectivamente. O gráfico da Figura 48 apresenta a evolução do tamanho médio dos núcleos com o aumento da concentração de sacarina. A rugosidade média quadrática foi avaliada segundo o programa de análise de partículas do microscópio e corresponde, para as imagens apresentadas, aproximadamente a 17nm, 10nm e 6,8nm para a Figura 45, Figura 46 e Figura 47, seqüencialmente.

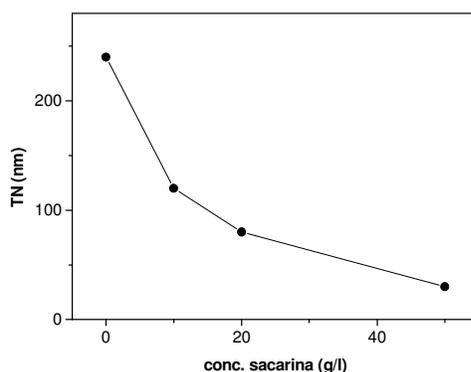


Figura 48. Evolução do tamanho médio dos núcleos com o aumento da concentração de sacarina na solução de eletrodeposição.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como a microscopia de força atômica atualmente utiliza um sistema ótico [65] para a aquisição de dados, qualquer discrepância no ajuste do sistema e/ou sondas com pontas danificadas podem fornecer imagens não compatíveis com a real topografia do sistema investigado. Portanto, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como uma ferramenta complementar para comparar as imagens obtidas desta com as imagens obtidas por microscopia de força atômica.

As imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) vieram confirmar as imagens obtidas ao microscópio de força atômica (AFM), porém as imagens só puderam ser adquiridas em duas dimensões. A comparação das imagens no eixo Z (perpendicular ao substrato) não pôde ser realizada devido à reduzida espessura do depósito.

As imagens apresentadas nas Figuras 49 e 50 foram adquiridas da mesma amostra confeccionada a partir de uma solução 10mM de CoSO_4 por 39s a -1150mV em silício mais dopado. O depósito neste tipo de substrato, como já comentado anteriormente, apresenta-se como núcleos homogeneamente distribuídos sobre a superfície do eletrodo e com dimensões inferiores às apresentadas pelos núcleos da Figura 51 e Figura 52, obtidos sobre substrato menos dopado utilizando as mesmas condições experimentais da outra amostra.

As Figuras 51 e 52 são imagens adquiridas ao MEV e ao AFM, respectivamente. Novamente as imagens ao MEV confirmam as imagens ao AFM, com núcleos em menor quantidade, maiores em tamanho e não tão homogeneamente distribuídos como os núcleos do depósito em silício mais dopado.

As Figuras 53 e 54 mostram as imagens ao MEV de depósito em silício mais e menos dopado já apresentadas, mas com uma área investigada maior. Destas constata-se que não existem aberrações microscópicas nos depósitos obtidos.

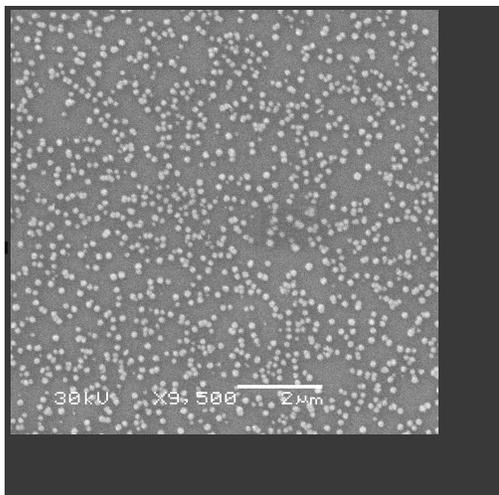


Figura 49. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.

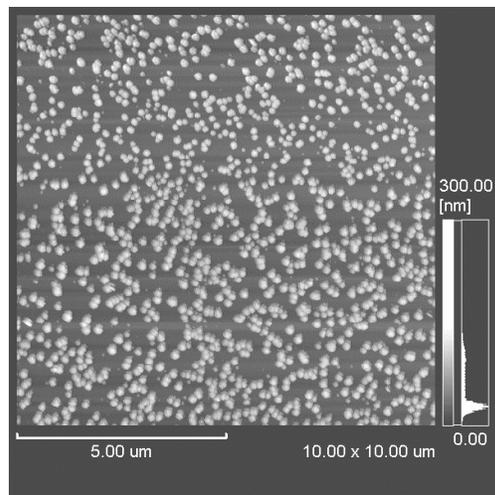


Figura 50. Imagem ao AFM (modo contato) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.

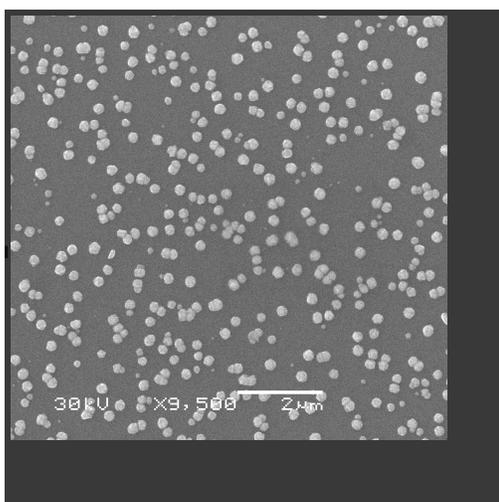


Figura 51. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com menor nível de dopagem.

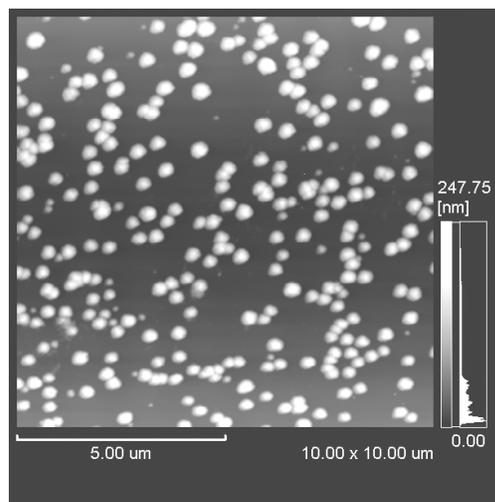


Figura 52. Imagem ao AFM (modo dinâmico) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor com menor nível de dopagem.

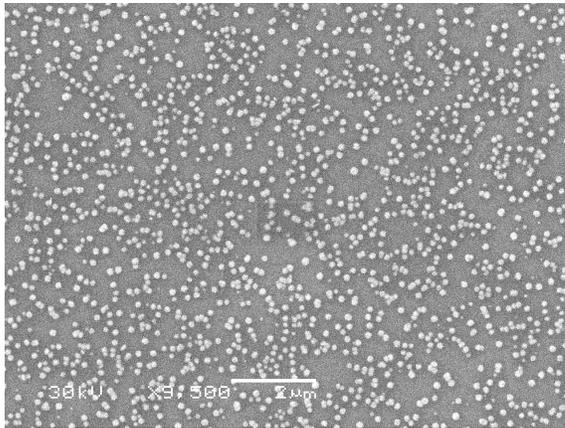


Figura 53. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor mais dopado.

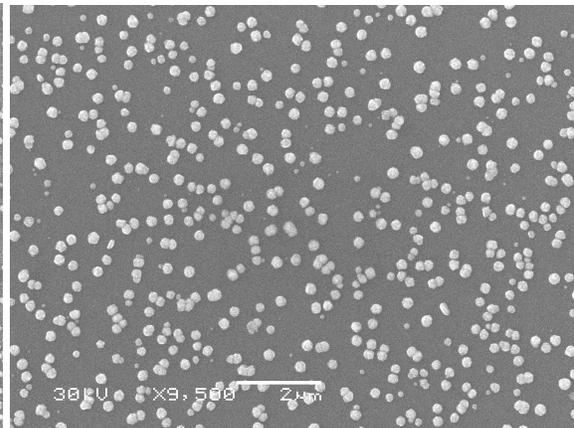


Figura 54. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 39s a um sobrepotencial de -1150mV em substrato semiconductor menos dopado.

4.3.5 Difração de Raios X

Na Figura 55 está apresentado o espectro de difração de raios x para uma amostra obtida por deposição potencioestática a -1150mV durante 500s em substrato mais dopado, com área retangular de aproximadamente $2,24\text{cm}^2$, o que equivale a uma espessura nominal de aproximadamente 70nm.

A Figura 56 mostra o espectro de um depósito obtido a partir de uma solução com adição de sacarina. Para a confecção do filme analisado, foram utilizadas as seguintes condições: deposição potencioestática a -1150mV; substrato de silício mais dopado; tempo de 800s para equivaler, em espessura, ao depósito obtido sem a presença do aditivo; área de aproximadamente $2,24\text{cm}^2$.

Nos espectros apresentados observa-se a ocorrência de alargamento nos picos de difração possivelmente devido às dimensões dos depósitos, que são de ordem de nanômetros. O alargamento dos picos em materiais nanoestruturados é decorrente das pequenas dimensões do cristal, por não existir uma periodicidade de longo alcance na rede cristalina.

Além do alargamento dos picos, pode-se observar a existência de orientação preferencial já que os picos diferem em intensidade, e outros não são verificados, do previsto para uma distribuição randômica. Esta orientação preferencial é resultado de um grande número de variáveis, sendo uma delas a tendência de continuar o reticulado do substrato

(epitaxia). Outros fatores que podem estar ligados à ocorrência de orientação preferencial são a composição de eletrólito, material do substrato e as condições de deposição [31,66-69].

O eletrólito utilizado, a base de sulfato de cobalto e pH ácido, as condições de eletrodeposição e o substrato utilizado deram origem a um depósito de cobalto composto pelas estruturas hexagonal compacta e cúbica de face centrada (Figura 55). Para a identificação destas fases, as fichas de referência utilizadas foram: 15-0806, para estrutura cúbica de face centrada e 05-0727, para estrutura hexagonal.

Devido ao fato de alguns picos da fase hcp e fcc localizarem-se em ângulos muito próximos e a espessura do depósito analisado ter dimensão muito pequena, estes picos ficaram inseridos em um único pico no espectro, que apresentou uma maior intensidade e maior alargamento.

Da estrutura hexagonal compacta são identificados os picos (100), (002), (101), (110) e (112). Comparando as relações de intensidade entre os picos hcp deste espectro com as relações de intensidade entre os picos hcp do espectro apresentado na Figura 56, os picos (002), (110), (112) neste espectro tem uma relação de intensidade maior com os demais e, considerando que há a ocorrência da fase fcc, este aumento da intensidade estaria relacionada à presença dos picos (111), (220) e (311) da fase fcc. Em $51,5^\circ$ ocorre o pico (200) referente somente à fase fcc. Esta mescla de estruturas é também verificada por outros autores [68-70].

A adição de sacarina ao eletrólito provocou grande alteração na estrutura do depósito como pode ser verificado na Figura 56. Neste espectro do material, identificam-se claramente picos relativos à estrutura hexagonal compacta com orientação (100), (002), (101), (110), (112) e (201).

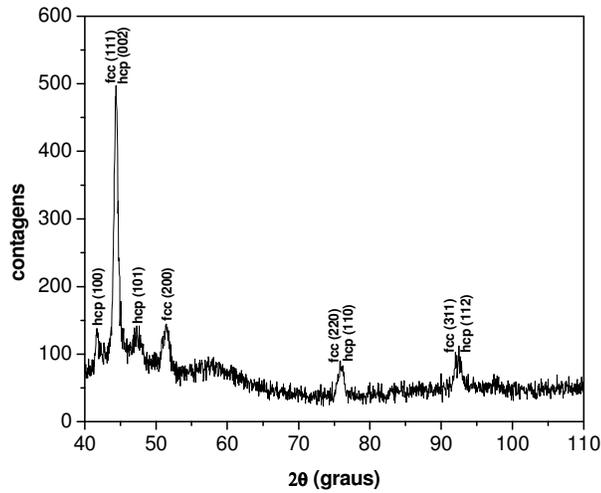


Figura 55. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido potenciostaticamente a -1150mV a partir de uma solução 10mM de CoSO_4 durante 500s.

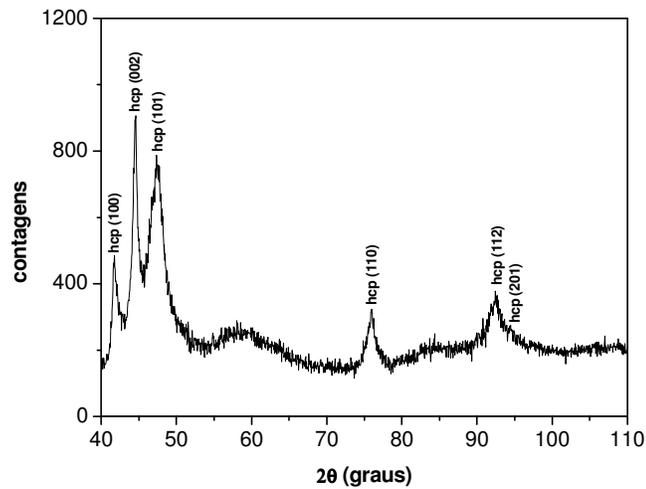


Figura 56. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido potenciostaticamente a -1150mV a partir de uma solução 10mM de CoSO_4 com adição de 50g/l de sacarina durante 800s.

4.3.6 Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado (AGFM)

As propriedades magnéticas dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre substrato de silício de duas diferentes resistividades foram investigadas com o magnetômetro de campo de

gradiente alternado (AGFM). As medidas de magnetização foram realizadas tanto na configuração paralela quanto na perpendicular.

Curvas de magnetização para um filme de cobalto eletrodepositado sobre silício mais dopado e com espessura média calculada de aproximadamente 70nm estão apresentadas na Figura 57, sendo que a curva (a) foi obtida de uma medida em configuração paralela e a curva (b), em configuração perpendicular.

Apesar de todas as diferenças verificadas entre depósitos realizados sobre substrato de silício mais e menos dopado, a resposta magnética dos filmes foi praticamente a mesma.

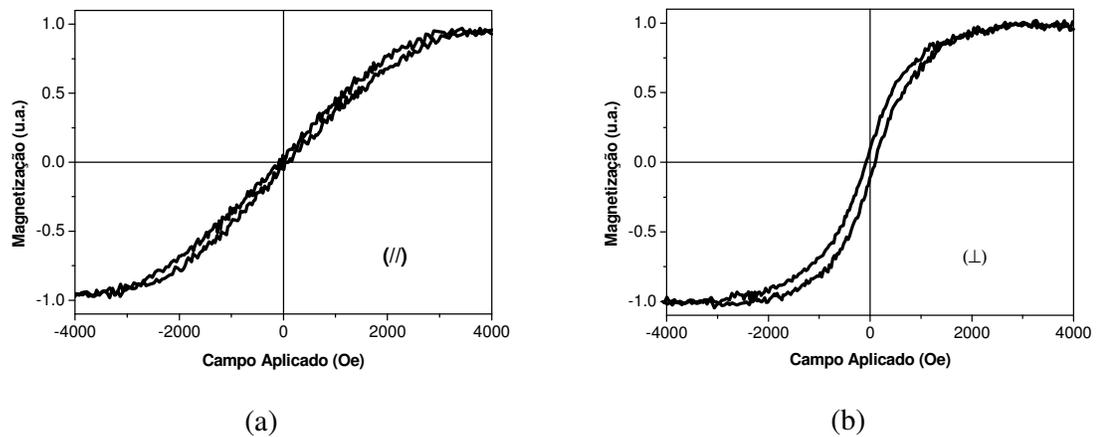


Figura 57. Curvas de magnetização de filme de cobalto, na configuração (a) paralela e (b) perpendicular, obtidas por AGFM.

A curva de magnetização que foi obtida de uma medida em configuração paralela praticamente não apresenta histerese e tem uma resposta linear em pequenos campos. Aparentemente, esta curva é característica de um comportamento superparamagnético já que a magnetização, quando na ausência de campo externo, é praticamente nula ($M_R=0,025u.a.$). Entretanto, os núcleos do depósito, com diâmetro em torno de 200nm, são muito grandes para a existência do comportamento superparamagnético que ocorre em sistemas com núcleos de diâmetro da ordem de poucas centenas de angstroms, a temperatura ambiente [71].

Assim, formulou-se uma hipótese para o comportamento apresentado por este material ferromagnético quando da aplicação de um campo magnético externo paralelo à superfície do filme (configuração paralela). Primeiramente foi considerado que o momento magnético é representado por um único vetor situado espacialmente em uma posição correspondente a um cone formado a partir de uma das extremidades do vetor. A Figura 58 apresenta graficamente,

em diferentes domínios, a hipótese formulada com o momento magnético representado por um vetor cheio e sua componente no eixo x, por um vetor pontilhado. Na ausência de campo aplicado ($H=0$) a componente dos vetores no eixo x anulam-se, resultando em um momento magnético total nulo. Aplicando um campo H_1 ($H>0$), os momentos magnéticos tendem a alinhar-se na direção do campo aplicado e a componente destes, no eixo x, não mais se anulam, resultando em uma magnetização M_1 . O máximo de magnetização (M_S) ocorre quando o campo magnético aplicado é suficiente para que idealmente todos os momentos magnéticos estejam alinhados na sua direção ($H=H_S$). Ao retirar-se o campo ($H=0$), os momentos magnéticos voltam a anular-se.

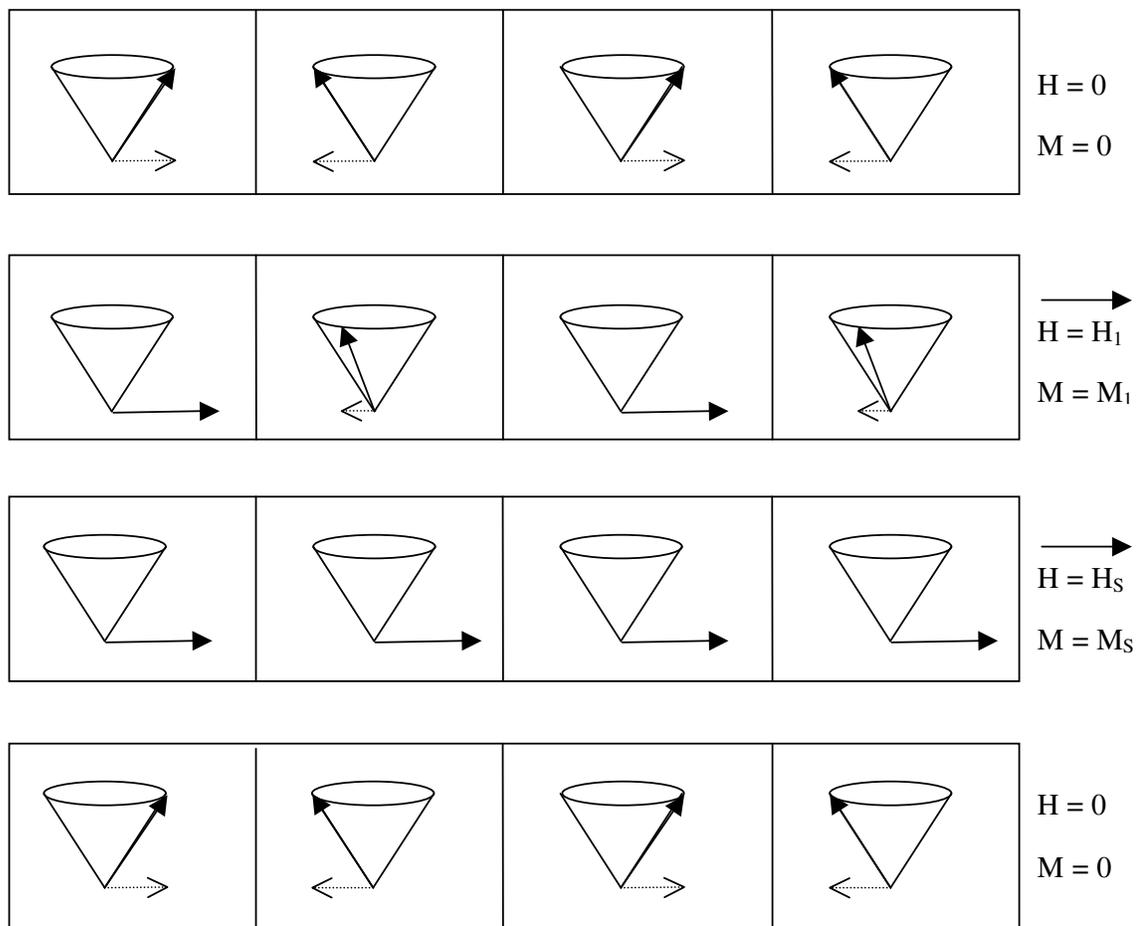


Figura 58. Representação da hipótese do comportamento do momento magnético, em diferentes domínios, de um depósito de cobalto observado na configuração paralela.

A curva de magnetização do mesmo depósito, porém obtida de uma medida magnética em configuração perpendicular, apresenta magnetização remanente de 0,1u.a. na ausência de

campo externo. Para este comportamento propõe-se a hipótese esquematizada graficamente na Figura 59. Segundo esquematizado, quando $H=0$ existe a componente dos vetores dos momentos magnéticos no eixo y que se somam resultando em $M \neq 0$. Quando $H=H_S$, idealmente ocorre o alinhamento total dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado, que neste caso é perpendicular ao plano do filme. Ao retirar o campo magnético, o momento magnético total continua diferente de zero.

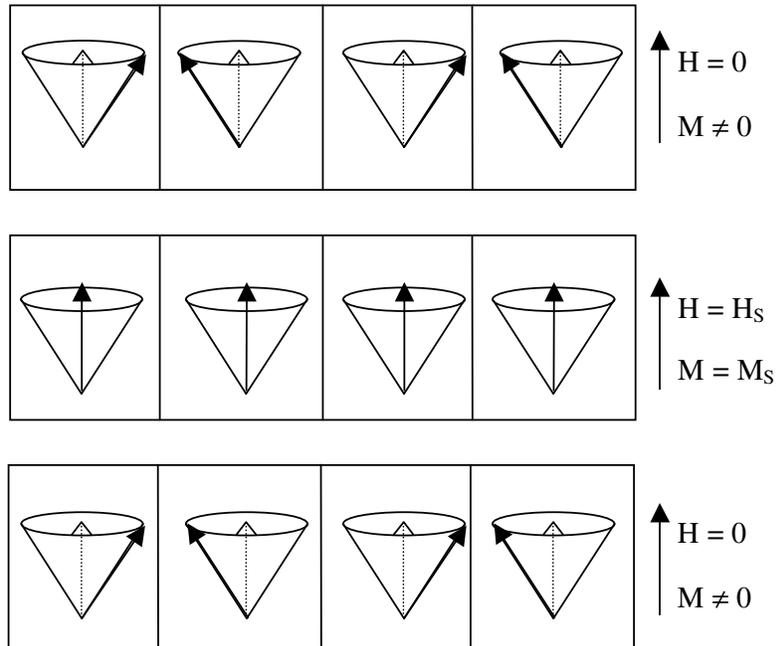


Figura 59. Representação da hipótese do comportamento do momento magnético, em diferentes domínios, de um depósito de cobalto observado na configuração perpendicular.

Devido ao comportamento magnético do depósito de cobalto ser diferente quando um campo é aplicado na direção perpendicular e quando aplicado paralelamente ao plano do filme, o material pode ser considerado anisotrópico.

O comportamento magnético dos depósitos foi significativamente alterado quando estes foram obtidos a partir de uma solução eletrolítica com adição de sacarina. A Figura 60 apresenta as curvas de magnetização, adquiridas em uma configuração paralela, dos depósitos de cobalto obtidos a partir de um eletrólito com adição de 10g/l (a), 20g/l (b) e 50g/l (c) de sacarina.

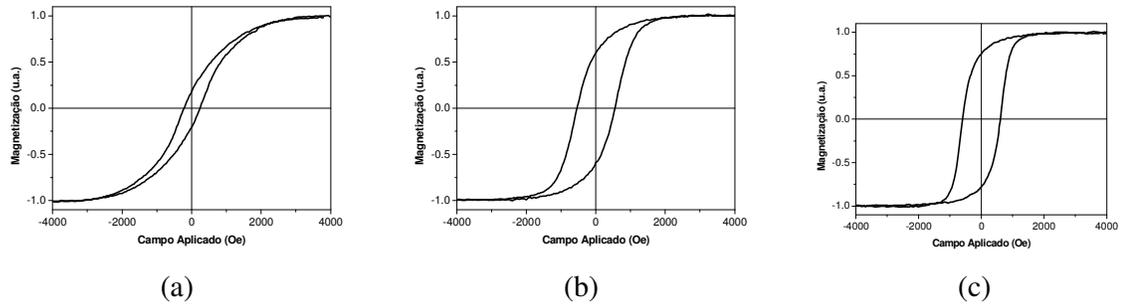


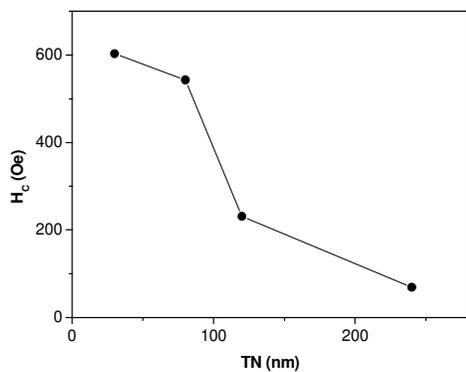
Figura 60. Curva de histerese de depósitos de cobalto obtidos a partir de eletrólitos com adição de 10g/l (a), 20g/l (b) e 50g/l (c) de sacarina. Campo aplicado paralelo ao plano do filme.

À medida que a concentração de sacarina aumentou e o tamanho dos núcleos decresceu, as curvas tornaram-se mais quadradas, o campo coercivo e magnetização remanente aumentaram e a reversão da magnetização ocorreu de forma mais abrupta. Esta dependência do comportamento magnético com o tamanho dos núcleos pode estar relacionado à presença de paredes de domínio.

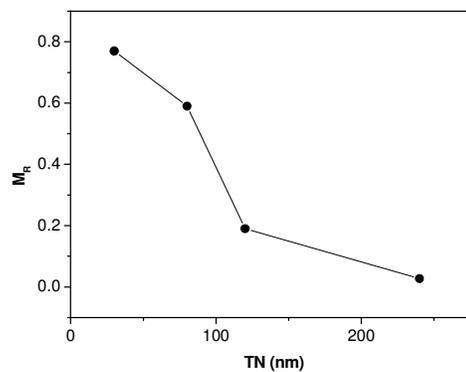
Cabe ressaltar que as paredes de domínio são fronteiras que separam os momentos magnéticos dentro de um cristal e as fronteiras de grão, separam os momentos magnéticos entre os cristais. Quando um campo magnético externo é aplicado, os momentos magnéticos separados pelas paredes de domínio respondem mais facilmente ao campo.

Considerando o caso (c) da Figura 60, em que as partículas de cobalto eram de dimensões bastante reduzidas, possivelmente houve a predominância de fronteiras de grão. Assim, o campo magnético aplicado teve que ser bastante elevado para alinhar os momentos magnéticos em sua direção. As partículas de maiores dimensões, que provavelmente possuíam uma maior quantidade de paredes de domínio, responderam magneticamente a campos externos menores, como apresentado na Figura 60 (a).

A evolução do campo coercivo e da magnetização remanente com o aumento do tamanho de grão estão apresentados nos gráficos (a) e (b) da Figura 61. Na Figura 62 temos a evolução de H_C e M_R com a concentração de sacarina na solução de eletrodeposição.

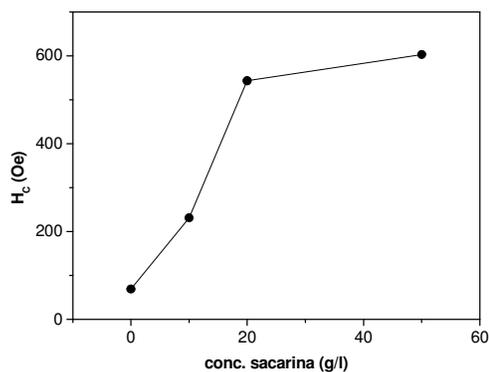


(a)

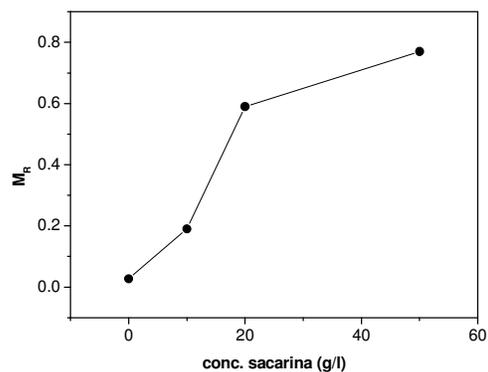


(b)

Figura 61. Representação gráfica da evolução do campo coercivo (a) e magnetização remanente (b) com o aumento do tamanho os núcleos de cobalto.



(a)



(b)

Figura 62. Representação gráfica da evolução do campo coercivo (a) e magnetização remanente (b) com a concentração de sacarina adicionada à solução de eletrodeposição.

A variação mais significativa de H_C e M_R ocorreu quando a concentração de sacarina passou de 10g/l para 20g/l. Adicionando 50g/l de sacarina ao eletrólito foram obtidos os maiores valores de H_C e M_R . Este valor bastante elevado da magnetização remanente significa uma difícil desmagnetização ou, em termos tecnológicos, a possibilidade de o sistema manter as informações gravadas. Uma aplicação para este tipo de depósito seria sua utilização na mídia magnética.

4.3.7 Considerações da seção 4.3

Neste capítulo destinado ao estudo da eletrodeposição potenciostática verificou-se as diferenças, já anunciadas pelas curvas de voltametria cíclica, no comportamento dos substratos de diferentes resistividades.

O potencial de redução do íon cobalto em substrato de silício de menor nível de dopagem, segundo curvas de voltametria cíclica, localiza-se a potenciais mais negativos. Fazendo correlação com as curvas cronoamperométricas, estas mostram que o silício menos dopado necessita de um maior sobrepotencial catódico para apresentar um comportamento semelhante ao silício mais dopado. Esta ocorrência, como já discutida anteriormente, foi atribuída ao nível de dopagem do semicondutor.

Imagens de microscopia de força atômica e de varredura eletrônica apresentaram claramente as diferenças entre os depósitos realizados sobre substrato semicondutor de maior e menor nível de dopagem. Núcleos em menor quantidade e maiores em tamanho foram obtidos utilizando-se substrato menos dopado, enquanto que núcleos com menores tamanhos e em maior quantidade foram obtidos com o uso de um substrato de maior nível de dopagem. Apesar das diferenças morfológicas apresentadas pelos depósitos de cobalto obtidos sobre silício mais e menos dopado, o comportamento magnético foi semelhante. A microestrutura era composta das fases hcp e fcc.

A adição de sacarina ao eletrólito provocou significativas mudanças tanto na morfologia do depósito quanto nas propriedades do mesmo. Visualmente, os depósitos apresentaram aparência mais metálica e a aderência melhorou. Morfologicamente, a sacarina adicionada a uma concentração de 50g/l proporcionou a obtenção de depósitos bastante compactos e com núcleos de pequenas dimensões cobrindo totalmente a superfície do eletrodo. Quanto à microestrutura, a sacarina promoveu a formação de cobalto com apenas estrutura hexagonal compacta. Relativo ao comportamento magnético, quanto maior a concentração do aditivo na solução eletrolítica e conseqüentemente menor o tamanho dos núcleos, maior a magnetização remanente e o campo coercivo. Esta evolução do comportamento magnético, possivelmente, está relacionado ao aumento das fronteiras de grão e diminuição das paredes de domínio à medida que o tamanho dos núcleos diminui.

Avaliando-se as questões de aderência, tamanho de grão, coercividade e remanência, o depósito obtido a partir de uma solução de eletrodeposição com 50g/l de sacarina seria o mais indicado para a mídia de gravação longitudinal.

Segundo o estudo realizado pode-se indicar alguns parâmetros como influentes nas características do sistema, propriedades ou morfologia dos depósitos de cobalto: o tipo de substrato (condutor ou semicondutor), a resistividade do substrato semicondutor, o potencial de deposição e a presença de aditivo.

4.4 DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

4.4.1 Transientes de potencial (cronopotenciometria)

Nas curvas cronopotenciométricas, obtidas a partir do monitoramento do potencial durante a deposição galvanostática, há a ocorrência de um patamar de potencial correspondente ao consumo de carga para a nucleação e crescimento. Como consequência do consumo da espécie eletroativa (íon cobalto), sua concentração na superfície do eletrodo tende a zero. Neste momento - o chamado "tempo de transição" - parte da corrente é utilizada para carregar novamente a dupla camada de Helmholtz e é observado um rápido aumento do sobrepotencial catódico que é necessário para suplantar a demanda de íons na superfície e o processo catódico proceder. A Figura 63, adquirida durante a eletrodeposição do íon cobalto em eletrodo de aço inoxidável a uma densidade de corrente catódica de $2\text{mA}/\text{cm}^2$, apresenta bem este comportamento.

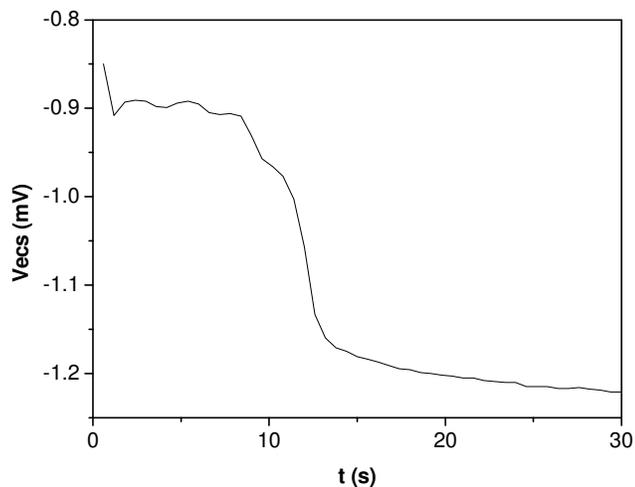


Figura 63. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de aço inoxidável a uma densidade de corrente catódica de $2\text{mA}/\text{cm}^2$ em solução de concentração 10mM de CoSO_4 .

No caso do eletrodo de silício, devido a todas as características particulares de um eletrodo semicondutor, as curvas cronopotenciométricas obtidas da deposição a uma densidade de corrente de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ apresentam alguns aspectos diferenciados que podem ser visualizados nas curvas da Figura 64.

Fazendo uma comparação entre as curvas da Figura 63 e da Figura 64, mesmo a diferentes densidades de corrente, mais uma vez é confirmada a diferença existente entre um eletrodo metálico e um semicondutor, sendo que o eletrodo semicondutor necessita de um sobrepotencial maior para apresentar comportamento semelhante ao de um eletrodo metálico. Entre os eletrodos semicondutores de diferentes resistividades, quanto menor o nível de dopagem, maior o sobrepotencial requerido para assegurar a corrente imposta. Assim, durante uma eletrodeposição por imposição de corrente catódica, quanto menor o número de portadores de carga disponíveis no substrato maior será o sobrepotencial necessário para a ocorrência do evento.

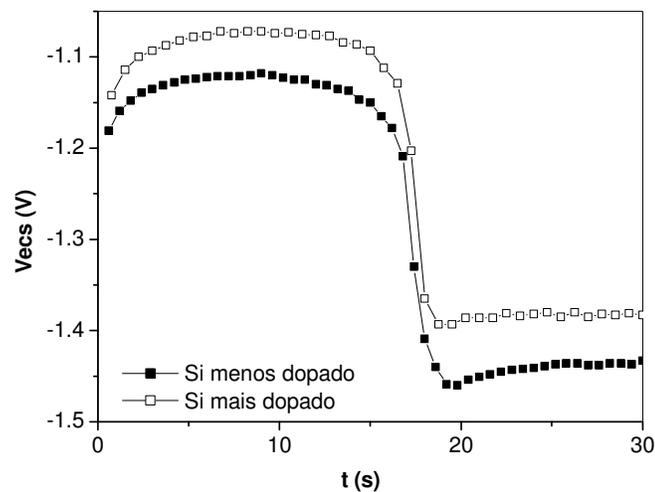


Figura 64. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de Si(100) mais e menos dopado a uma densidade de corrente catódica de $1,5\text{mA/cm}^2$ em solução de concentração 10mM de CoSO_4 .

A determinação da densidade de corrente catódica a ser aplicada para a obtenção dos depósitos foi definida a partir de diversas deposições às mais variadas correntes cujas curvas cronopotenciométricas encontram-se na Figura 65. O principal critério utilizado para a escolha da corrente foi o sobrepotencial desenvolvido durante a aplicação da corrente. Como as correntes catódicas mais elevadas, 4mA/cm^2 e 8mA/cm^2 , obrigam o sistema a impor elevado sobrepotencial, estas não foram utilizadas para a obtenção de depósitos já que a evolução de hidrogênio é bastante significativa. Observa-se ainda que quanto mais negativa a densidade de corrente imposta menor o “tempo de transição”, de acordo com a equação teórica para τ , que o relata como sendo proporcional ao inverso do quadrado da densidade de corrente.

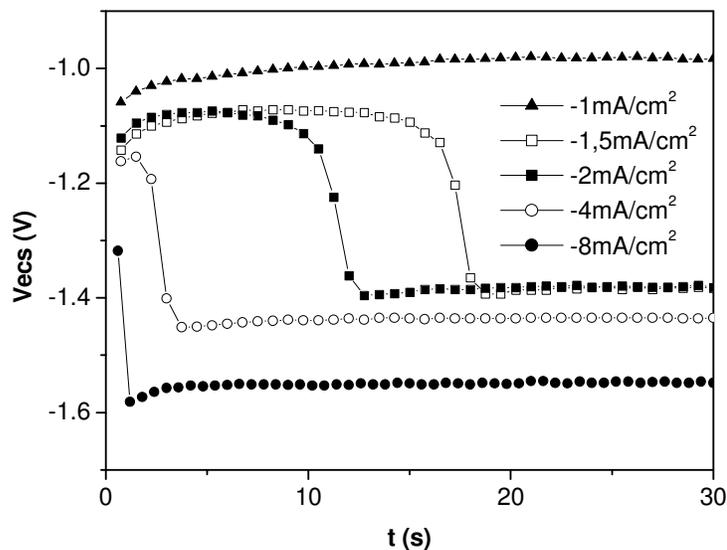


Figura 65. Curva cronopotenciométrica obtida da deposição de cobalto em eletrodo de Si(100) mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO_4 a diferentes correntes catódicas.

4.4.2 Microscopia de Força Atômica

Como o objetivo desta seção do trabalho era a verificação da influência da técnica de deposição nas propriedades e morfologia dos depósitos de cobalto, não foi realizado um estudo mais aprofundado a respeito da influência do substrato em depósitos obtidos galvanostaticamente. Imagens para comparação das deposições galvanostáticas em silício mais e menos dopado foram realizadas, porém os depósitos não apresentaram diferença significativa. Uma possível hipótese seria a de que, como em uma deposição galvanostática a corrente é imposta, o sistema é obrigado a ocorrer a uma taxa pré-determinada. Considerando a hipótese como sendo verdadeira, em uma deposição por imposição de corrente o substrato não teria tamanha importância na morfologia do depósito como na deposição potenciostática.

A Figura 66 apresenta imagens, em duas e três dimensões, de depósito de cobalto eletrodepositado durante 15s, tempo inferior ao “tempo de transição”, enquanto que a Figura 67 apresenta imagens de um depósito obtido a tempo posterior ao τ (30s). Ambos depósitos foram obtidos a partir de solução eletrolítica com 10mM de CoSO_4 em silício de maior dopagem por imposição de corrente catódica de $1,5\text{mA/cm}^2$. Somente a título de informação, o tempo de 30s para deposição galvanostática com aplicação de $1,5\text{mA/cm}^2$ é equivalente a carga transferida, em coulombs, durante os 39s de deposição potenciostática a -1150mV .

Depósitos obtidos a tempos inferiores ao τ , em que o potencial apresenta-se na faixa de -1100mV, apresentam núcleos de cobalto isolados e com alguma variação de tamanho. Posteriormente ao τ , em que o potencial muda bruscamente a valores em torno de -1400mV, o depósito apresenta diversos núcleos de pequenas dimensões dentre núcleos maiores. Os pequenos núcleos apresentam, em média, um diâmetro de 30nm enquanto que os núcleos maiores têm núcleos em torno de 230nm.

Destas observações imagina-se que estes pequenos núcleos se formem somente após o “tempo de transição”, podendo-se assim supor a existência de uma nucleação progressiva ou em duas etapas.

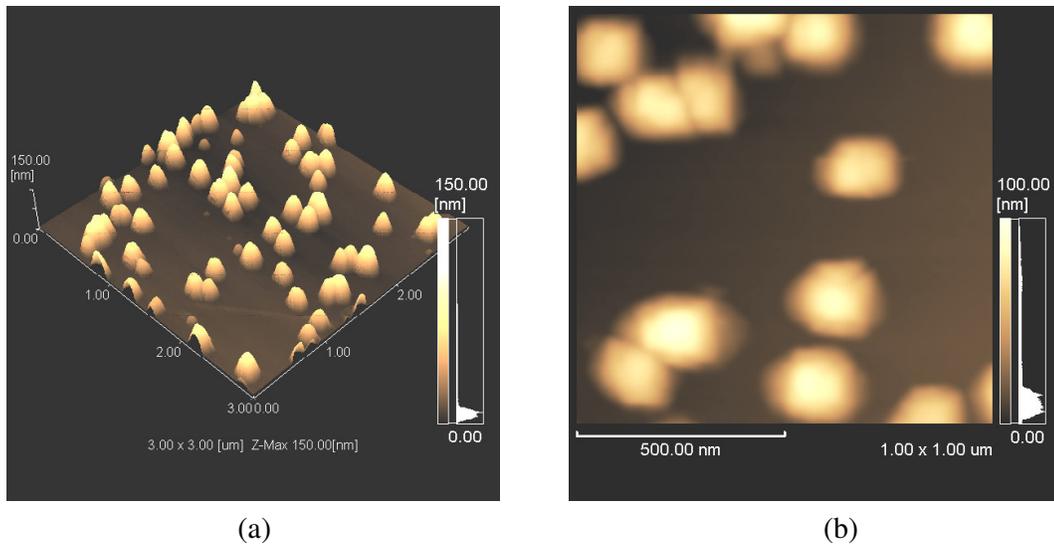


Figura 66. Imagem tridimensional (a) e bidimensional (b) de depósito de cobalto obtido por imposição de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 15s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO_4 . Imagem (a) $3 \times 3 \mu\text{m}$.

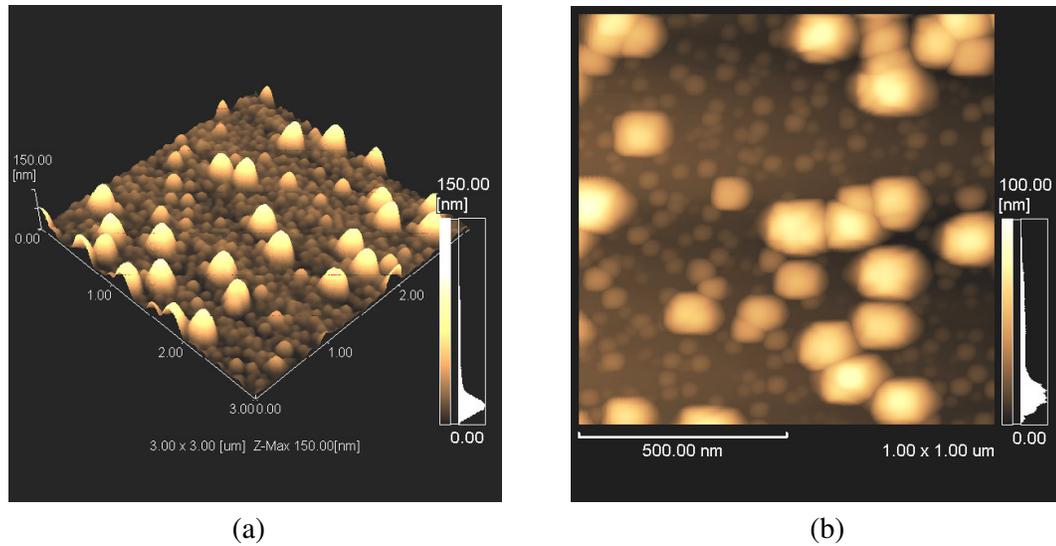


Figura 67. Imagem tridimensional (a) e bidimensional (b) de depósito de cobalto obtido por imposição de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO_4 . Imagem (a) $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Na Figura 65 apresentada anteriormente, observa-se que a curva cronopotenciométrica de uma deposição a $1\text{mA}/\text{cm}^2$ não apresenta, durante os 30s registrados, a variação abrupta de potencial que caracteriza o τ . O depósito obtido nestas condições está apresentado na Figura 68 e verifica-se que este contém apenas núcleos de cobalto com dimensões maiores distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do semiconductor mais dopado. Esta imagem reforça a idéia de que os núcleos de pequenas dimensões estariam se formando a partir do momento em que o potencial catódico atinge valores mais elevados em módulo.

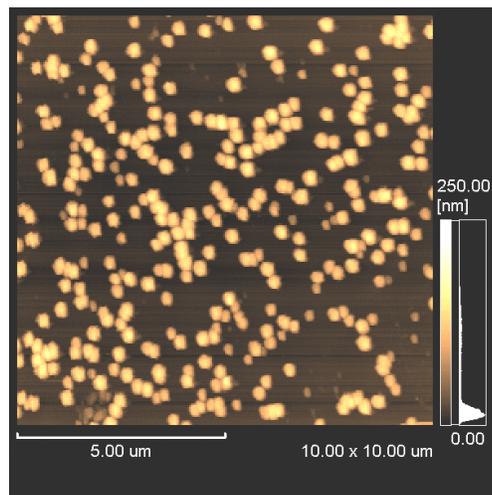


Figura 68. Depósito de cobalto obtido da imposição de corrente catódica de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 30s em substrato de silício mais dopado a partir de solução 10mM de CoSO_4 .

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 69 e 70 temos imagens ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ao microscópio de força atômica (AFM), respectivamente, do mesmo depósito de cobalto da Figura 67, agora apresentados em duas dimensões.

Utilizando o MEV foi observado os núcleos de maiores dimensões distribuídos aleatoriamente sobre o substrato, porém não foi possível verificar a existência dos núcleos de pequenas dimensões. Mesmo com um aumento superior ($\times 33.000$), Figura 71, os núcleos de pequenas dimensões não puderam ser registrados. Disto, conclui-se que, das técnicas utilizadas, a mais adequada para a verificação dos depósitos foi a microscopia de força atômica.

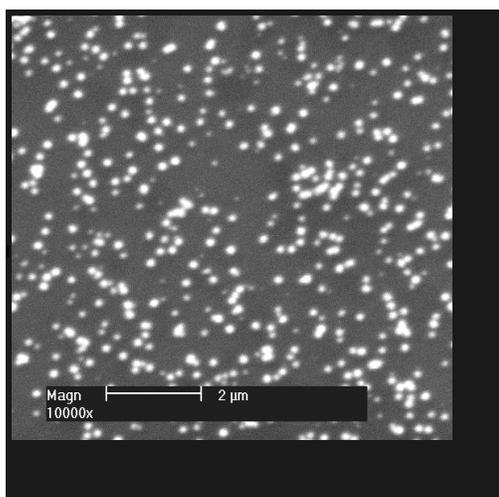


Figura 69. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.

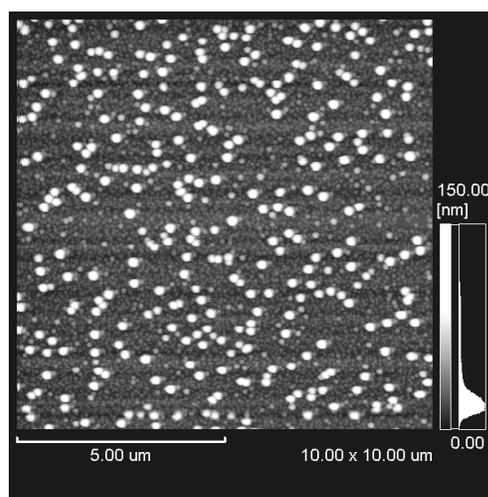


Figura 70. Imagem ao AFM (modo contato) de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.

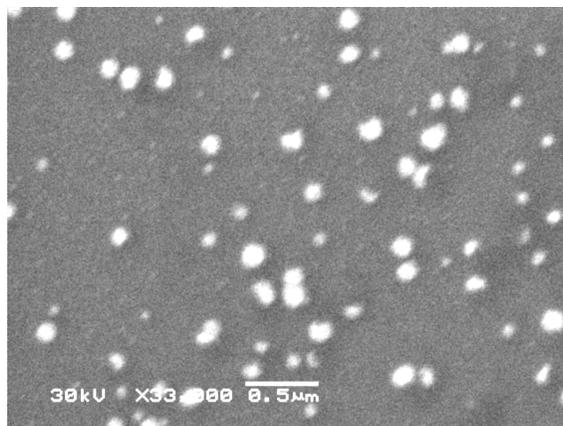


Figura 71. Imagem ao MEV de depósito de cobalto obtido a partir de solução 10mM de CoSO_4 durante 30s com aplicação de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ em substrato semiconductor com maior nível de dopagem.

4.4.4 Difração de Raios X

Depósitos obtidos galvanostaticamente a uma densidade de corrente catódica de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 1000s, o que equivale a aproximadamente 200nm, sobre silício mais dopado foram analisados por difração de raios x segundo apresentado na Figura 72.

Verifica-se a existência de apenas um pico de baixa intensidade relativo a uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com orientação (111). Segundo o espectro apresentado, os depósitos obtidos por eletrodeposição galvanostática são caracterizados pela ausência de centros espalhadores periódicos, consistindo em uma estrutura predominantemente amorfa. A ausência de picos cristalinos foi tomada como indicação da estrutura amorfa já que a região alargada, em torno de 60° , foi também apresentada pelos demais espectros correspondentes a fases cristalinas.

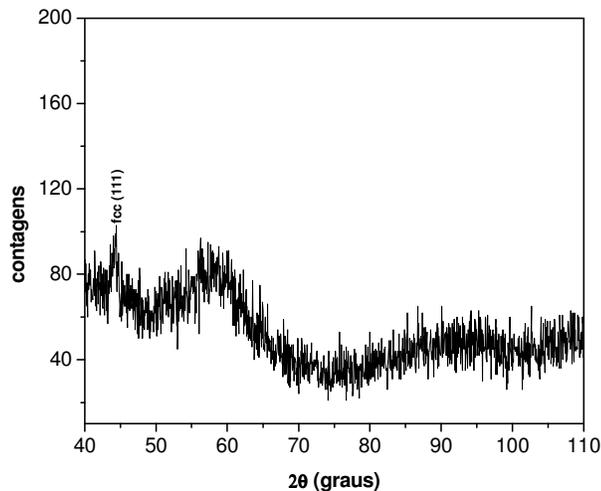


Figura 72. Espectro de difração de raios x para depósito de cobalto obtido galvanostaticamente a $-1,5\text{mA/cm}^2$ a partir de uma solução 10mM de CoSO_4 durante 1000s.

4.4.5 Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado (AGFM)

Os depósitos de cobalto foram avaliados segundo o seu comportamento magnético em um arranjo experimental de configuração paralela. As respostas magnéticas dos depósitos obtidos por deposição galvanostática a $1,5\text{mA/cm}^2$ durante 15s, 30s e 40s estão apresentadas na Figura 73 (a), (b) e (c), respectivamente. Os tempos utilizados equivalem a uma espessura nominal de 31,8nm, 63,6nm e 84,8nm, calculadas por coulometria.

As curvas de histerese apresentadas na Figura 73 são curvas referentes a um material ferromagnético. Verifica-se que a região central das curvas de magnetização apresenta uma inclinação diferenciada maior do total da curva e que se torna mais acentuada à medida que a espessura do depósito aumenta. Para o depósito obtido durante 15s esta inclinação é quase imperceptível.

Avaliando a morfologia dos depósitos de cobalto e as curvas de magnetização dos mesmos, supõe-se que os núcleos de pequenas dimensões formados após o τ , em que o potencial atinge valores mais negativos, são os responsáveis pela inclinação central das curvas de magnetização. Isto porque, segundo as imagens de microscopia de força atômica, os depósitos obtidos a tempos inferiores ao chamado “tempo de transição” apresentam apenas núcleos grandes, enquanto que a tempos superiores os depósitos são compostos de núcleos grandes e diversos núcleos pequenos que se formam após o tempo de transição.

Correlacionando a forma das curvas de magnetização com a microestrutura, a existência de duas estruturas cristalinas poderia explicar a existência de uma região central com inclinação diferenciada do restante da curva de magnetização. Com os dados apresentados não se pode concluir se a região central das curvas de magnetização, supostamente ocasionada pelos núcleos de pequenas dimensões, ocorre devido à fase cristalina ou amorfa, assim como o restante da curva.

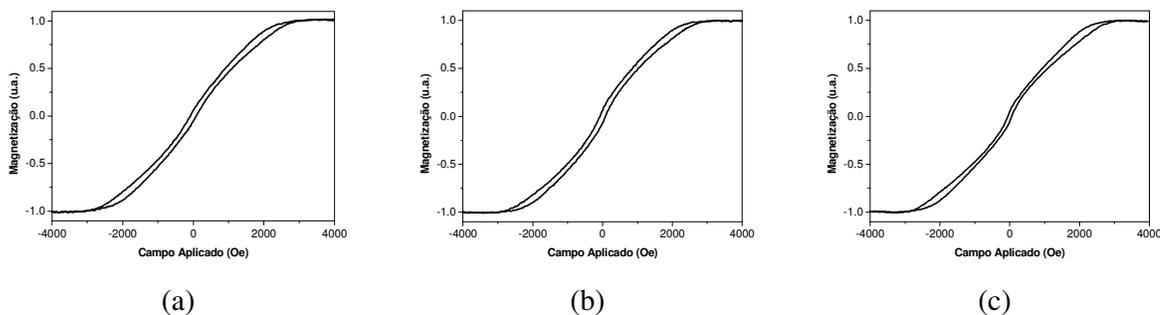


Figura 73. Curvas de magnetização ($M \times H$) de depósitos de cobalto na configuração paralela obtidas por AGFM. As curvas (a) (b) e (c) são respostas de filmes com espessura de 31,8nm, 63,6nm e 84,8nm, respectivamente.

4.4.6 Considerações da Seção 4.4

Curvas cronopotenciométricas, assim como as cronoamperométricas e curvas de voltametria cíclica, confirmam o comportamento diferenciado dos substratos de maior e menor nível de dopagem.

A eletrodeposição de cobalto por imposição de corrente a um eletrodo de trabalho semiconductor exige que o sistema atinja valores de sobrepotencial mais elevados que o correspondente para um eletrodo condutor.

Avaliando as curvas cronopotenciométricas e as imagens dos depósitos obtidos antes e após o tempo de transição, supõe-se que a formação dos núcleos de pequenas dimensões, distribuídos dentre os núcleos maiores, estariam ocorrendo após o tempo de transição devido ao rápido aumento do sobrepotencial. Estas observações e posteriores conclusões a respeito da cinética de deposição somente foram possíveis através da utilização de microscopia de força atômica, já que para este caso, em que ocorre a formação de núcleos de pequenas dimensões, a microscopia de varredura não foi capaz de registrar a existência destes.

Correlacionando as imagens ao AFM, a existência de duas estruturas cristalinas e a forma das curvas de magnetização, pode-se supor que a região central das curvas de magnetização é devido à existência dos grãos pequenos com uma microestrutura amorfa ou fcc. O restante do comportamento da curva magnética seria devido aos núcleos de maior tamanho com uma microestrutura amorfa ou fcc.

5 CONCLUSÕES

O trabalho realizado confirma a possibilidade de se obter filmes metálicos em substrato semiconductor por eletrodeposição a partir de solução aquosa, sem a necessidade de uma prévia aplicação de filme condutor, como já citado por diversos autores [24-26,29,30,72].

Através do estudo realizado pode-se chegar a algumas hipóteses e conclusões:

O cobalto deposita-se como núcleos tridimensionais distribuídos sobre a superfície do substrato semiconductor. Além da redução do cobalto, ocorre a liberação de gás hidrogênio.

Depósitos de cobalto obtidos potenciostaticamente sobre o semiconductor mais dopado apresentaram uma maior quantidade de núcleos, mais homogeneamente distribuídos sobre a superfície do substrato e com menores dimensões, se comparado aos depósitos obtidos em substrato menos dopado. Apesar de todas as diferenças morfológicas, o comportamento magnético dos depósitos obtidos sobre os substratos de duas diferentes resistividades foi o mesmo.

O estudo da cinética de nucleação indicou uma tendência à nucleação instantânea, que pôde ser comparada através da morfologia dos depósitos já que estes apresentam núcleos com dimensões semelhantes.

O depósito de cobalto, obtido potenciostaticamente, apresentou orientação preferencial e uma mescla das estruturas cristalinas hexagonal compacta e cúbica de face centrada. Depósito com apenas estrutura hexagonal compacta foi obtido quando se adicionou sacarina à solução de eletrodeposição.

A adição de sacarina alterou significativamente a morfologia e as propriedades do depósito. O aumento da concentração de sacarina provocou uma diminuição no tamanho dos núcleos e uma maior cobertura da superfície do substrato. No comportamento magnético do filme ocorreu um aumento do campo coercivo e da magnetização remanente.

Apesar de o nível de dopagem do semiconductor influir nas curvas cronopotenciométricas, este não apresentou influência na morfologia dos depósitos obtidos galvanostaticamente assim como verificado nas deposições potenciostáticas.

Depósitos galvanostáticos apresentaram dois conjuntos de núcleos, um de maiores dimensões, formados anteriormente ao “tempo de transição” (primeiro patamar apresentado nos transientes de potencial), e outro com menores dimensões formados posteriormente a esta transição (segundo patamar), o que pode indicar uma nucleação progressiva ou em duas

etapas. A microestrutura de depósitos galvanostáticos é predominantemente amorfa, com apenas um pico cristalino referente a uma estrutura fcc. O comportamento das curvas magnéticas, com uma região central de inclinação diferenciada, pôde ser explicada pela presença de dois conjuntos de grãos, um com estrutura amorfa e outro com estrutura fcc.

Concluindo, pode-se citar alguns parâmetros como influentes nas características do sistema, morfologia e/ou propriedades dos depósitos: material do substrato (condutor ou semiconductor); nível de dopagem do semiconductor; potencial aplicado para a eletrodeposição; concentração do íon cobalto; presença de aditivo e técnica de eletrodeposição (potenciostática ou galvanostática).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Eletrodeposição de multicamadas alternadas de Co/Pt ou Co/Pd sobre silício;
2. Análise da morfologia dos depósitos por microscopia de força atômica *in-situ*;
3. Caracterização magnética dos depósitos com AGFM *in-situ*;
4. Eletrodeposição de cobalto em silício (111) com terraços monoatômicos livres de defeitos (pites);
5. Estudos das propriedades magnéticas de outros metais, com comportamento ferromagnético, eletrodepositados sobre silício;
6. Utilização de osciloscópio para estudo mais confiável a respeito da cinética de nucleação;
7. Avaliação do comportamento magnético, em configuração perpendicular, de depósitos de cobalto obtidos a partir de solução eletrolítica com adição de sacarina;
8. Determinação da quantidade de material depositado para avaliar a eficiência da corrente catódica, via nanobalança;
9. Utilização de outros aditivos para a obtenção dos depósitos;
10. Realização de medidas de magnetorresistência.

7 TRABALHOS PUBLICADOS

1. Manhabosco, T. M.; Englert, G.; Carpenter, D.; Muller, I. L. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO ELETRODEPOSITADO SOBRE SILÍCIO DE DIFERENTES RESISTIVIDADES, 59° CONGRESSO ANUAL DA ABM INTERNACIONAL, São Paulo, Julho de 2004.
2. Manhabosco, T. M.; Englert, G.; Muller, I. Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em n-Si(100), XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Agosto de 2004.
3. Manhabosco, T. M.; Englert, G.; Muller, I. Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em n-Si(100), XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McHenry, M. E.; Laughlin, D. E. NANO-SCALE MATERIALS DEVELOPMENT FOR FUTURE MAGNETIC APPLICATIONS. **Acta MATERIALIA**, v. 48, p. 223-238, 2000.
2. Switzer, J. A.; Sheppard, K. G. Thinking Really Small. **The Electrochemical Society Interface**, p. 26-30, summer 1995.
3. Osaka, T.; Homma, T. Thin Films. **The Electrochemical Society Interface**, p. 42-46, summer 1995.
4. Binnig, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, p. 57-61, 1982.
5. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch.. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930-933, March 1986.
6. Baibich, M. N et al. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.
7. Ingvarsson, S. et al. Thickness-dependent magnetic properties of Ni₈₁Fe₁₉, Co₉₀Fe₁₀ and Ni₆₅Fe₁₅Co₂₀ thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 251, p. 202-206, 2002.
8. Kitada, M. ANNEALING BEHAVIOUR AND MAGNETIC PROPERTIES OF Co/Pt AND Fe/Pt BILAYER THIN FILMS. **Thin Solid Films**, v. 146, p. 21-26, 1987.
9. Kobayashi, Y. et al. Hall effect and thermoelectric power in Co/Cu(Mn) multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 238, p. 84-90, 2002.
10. Kubinski, D. J.; Holloway, H. Structure and giant magnetoresistance of granular Ag-Co and Ag-Ni alloys grown epitaxially on MgO{100}. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 2, p. 782-789, 1995.
11. Oepen, H. P.; Lutzke, W.; Kirschner, J. Magnetization reversal in ultrathin Co/Cu(001)-microstructures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 251, p. 169-177, 2002.
12. Berkowitz, A. E. et al. Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 25, p. 3745-3748, 1992.

-
13. Zangari, G. et al. Coercivity and microstructure in Co-Pt and Co-Pd thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 133, p. 511-515, 1994.
 14. Shima, M. et al. Magnetic Properties of Ultrathin Laminated Co/Cu Films Prepared by Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 9, p. C439-C444, 2002.
 15. Jyoko, Y.; Schwarzacher, W. Characterization of electrodeposited magnetic Co/Pt multilayered nanostructure. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 371-378, 2001.
 16. Zambelli, T. et al. Cu Electroplating on H-Terminated n-Si(111). **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 9, p. C614-C619, 2001.
 17. Georgescu, V.; Mazur, V.; Pushcashu, B. Microstructural characterisation of electrodeposited Co/Pt multilayers. **Materials Science and Engineering B**, v. 68, p. 131-137, 2000.
 18. Jyoko, Y.; Kashiwabara, S.; Hayashi, Y. Preparation of Giant Magnetoresistance Co-Cu Heterogeneous Alloys by Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. L193-L195, 1997.
 19. Jyoko, Y.; Schwarzacher, W. Characterization of Electrodeposited Magnetic Co/Pt and CoNi/Pt Nanostructures. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 8, p. 377-380, 2000.
 20. Huff, H. R. Silicon Materials Science and Technology VIII. **The Electrochemical Society Interface**, p. 40-43, spring 1998.
 21. Allongue, P.; Souteyrand, E. Metal electrodeposition on semiconductors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 286, p. 217-237, 1990.
 22. Gao, L. J. et al. Characterization of Permalloy thin films electrodeposited on Si(111) surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 11, p. 7595-7599, June 1997.
 23. Stiger, R. M. et al. Investigations of Electrochemical Silver Nanocrystal Growth on Hydrogen-Terminated Silicon(100). **Langmuir**, v. 15, p. 790-798, 1999.

-
24. Munford, M. L. et al. Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. C274-C279, 2002.
25. Pasa, A. A.; Schwarzacher, W. Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on Silicon. **Physica Status Solidi**, v. 173, n. 73, p. 73-84, 1999.
26. Pattanaik, G. R.; Pandya, D. K.; Kashyap, S. C. Preparation of Cu-Co Alloy Thin Films on n-Si by Galvanostatic DC Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 7, p. C363-C369, 2002.
27. Oskam, G.; Searson, P. C. Electrochemistry of Gold on n-Si(100). **Journal of Electrochemical Society**, v. 147, n. 6, p. 2199-2205, 2000.
28. Mundford, M. L. **ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOESTRUTURAS METÁLICAS EM SILÍCIO MONOCRISTALINO** Florianópolis, 2002. 76p. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM, Curso de Pós-Graduação em Física da UFSC.
29. Krumm, R. et al. Nucleation and growth in electrodeposition of metals on n-Si(111). **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3255-3262, 2000.
30. Rashkova, B. et al. Electrodeposition of Pb on n-Si(111). **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3021-3028, 1998.
31. Lallemand, F. et al. Kinetic and morphological investigation of CoFe alloy electrodeposition in presence of organic additives. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 314-323, 2004.
32. Mockute, D.; Bernotiene, G.; Vilkaite, R. Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 160, p. 152-157, 2002.
33. Kelly, J. J.; Bradley, P. E.; Landolt, D. Additive Effects during Pulsed Deposition of Co-Cu Nanostructures. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 2975-2980, 2000.

-
34. Ricq, L. et al. Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film. **Surface and Coatings Technology**, v.138, p. 278-283, 2001.
35. Osaka, T. et al. Effects of Saccharin and Thiourea on Sulfur Inclusion and Coercivity of Electroplated Soft Magnetic CoNiFe Film. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 9, p. 3295-3299, 1999.
36. Kern, W.; Puotinen, D. A. Cleaning Solutions Based on Hydrogen for use in Silicon Semiconductor Technology. **RCA Review**, v. 31, n. 2, p. 187-206, June 1970.
37. Foley, E. T.; Kam, A. F.; Lyding, J. W. Cryogenic UHV-STM study of Hydrogen and Deuterium Desorption from Si(100). **Physical Review Letters**, v. 80, n. 6, p. 1336-1339, February 1998.
38. Hoffmann, P. M.; Vermeir, I. E.; Searson, P. C. Electrochemical Etching of n-Type Silicon in Fluoride Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 2999-3002, 2000.
39. Kang, J. K.; Musgrave, C. B. The mechanism of HF/H₂O chemical etching of SiO₂. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 1, p. 275-280, January 2002.
40. Trucks, G. W. et al. Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 4, p. 504-507, July 1990.
41. Morita, Y.; Tokumoto, H. Ideal hydrogen termination of Si(001) surface by wet-chemical preparation. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 18, p. 2654-2656, October 1995.
42. Smith, R. L.; Collins, S. D. Porous silicon formation mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 8, p. R1-R22, April 1992.
43. Morrison, S. R. **The Chemical Physics of Surfaces**. New York: Plenum Press, 1977. 415p.
44. Morrison, S. R. **Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes**. New York: Plenum Press, 1980. 401p.
45. Gerischer et al. Study of Solid Surfaces by Electrochemical Methods. **Advances in Physics**, v. 27, n. 3, p. 437-498, 1978.

-
46. Villullas, H. M. et al. **ELECTROQUÍMICA: Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario**. Argentina: Universidad Nacional de Córdoba, 2000. 300p.
47. Panossian, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1ªed. São Paulo: IPT, 1993. v.1, 280p.
48. Hills, G. J.; Schiffrin, D. J.; Thompson, J. Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. **Electrochimica Acta**, v. 19, p. 657-670, 1974.
49. Gunawardena, G. et al. Electrochemical Nucleation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 138, p. 225-239, 1982.
50. Scharifker, B.; Hills, G. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF MULTIPLE NUCLEATION. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 879-889, 1983.
51. D'Ajello, P. C. T.; Munford, M. L.; Pasa A. A. Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 9, p. 4267-4272, 1999.
52. D'Ajello, P. C. T. et al. Reaction-Diffusion Interplay in Electrochemical Deposition Processes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 12, p. 4562-4566, 2000.
53. Kruijt, S. et al. Distribution of the nucleation rate in the vicinity of a growing spherical cluster. : Part 2. Theory of some special cases and experimental results. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 371, p. 13-26, 1994.
54. Scharifker, B. R. et al. On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 3, p. 1005-1012, 1999.
55. Milchev, A; Montenegro, M. I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 333, p. 93-102, 1992.
56. Chien, C. L. Granular magnetic solids. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 8, p. 5267-5272, 1991.
57. Morup, S.; Tronc, E. Superparamagnetic Relaxation of Weakly Interacting Particles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 20, p. 3278-3281, 1994.

-
58. Dormann, J L.; Fiorani, D.; Tromc, E. On the models for interparticle interactions in a nanoparticle assemblies: comparison with experimental results. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 202, p. 251-267, 1999.
59. Bubendorff, J. L. et al. Perpendicular magnetization in ultrathin electrodeposited cobalt films. **Physical Review B**, v. 56, n. 12, p. R7120-R7123, 1997.
60. A. den Broeder, F.J.; Hoving, W.; Bloemen, P.J.H. Magnetic anisotropy of multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 93, p. 562-570, 1991.
61. Osgood III, R. M. et al. Second-order magneto-optic effects in anisotropic thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 182, p. 297-323, 1998.
62. Peykova, M. et al. Galvanostatic studies of the nucleation and growth kinetics of copper in the presence of surfactants. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2595-2601, 1995.
63. Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., Palomar-Pardavé, M. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The upd-opd transition onto gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 545, p. 39-45, 2003.
64. Silva, R. C. et al. Magnetic properties and magnetoimpedance in electrodeposited amorphous CoP layers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272, p. 1460-1462, 2004.
65. Alexander, S. et al. An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 1, p. 164-167, 1989.
66. Nakano, H. et al. Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 43-48, 2002.
67. Cavallotti, P. L. et al. Electrodeposition of magnetic multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 105, p. 232-239, 1998.
68. Vicenzo, A.; Cavallotti, P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4079-4089, 2004.
69. Gómez, E.; Vallés, E. Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 693-700, 2002.

-
70. Armyanov, S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3323-3335, 2000.
71. Knobel, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-395, 2000.
72. Gomes, C. R.; Kieling, V. C. Effect of Solution Composition in Nickel Electrodeposition on Silicon Surfaces. **METAL FINISHING**, p. 49-51, January 1998.