

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Física

**Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por
Difratometria de Raios-X**

Emerson Mario Boldo

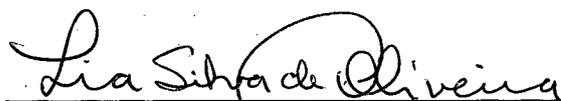
Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, sob orientação da Prof.^a Lia S. de Oliveira

Florianópolis
Junho, 2000

Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difração de Raios-X

Emerson Mario Boldo

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA
especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo
Curso de Pós Graduação em Física - UFSC



Prof.a Dr.a Lia S. de Oliveira - UFSC

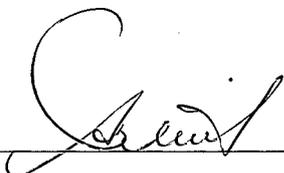
(Orientador)



Prof. Dr. Danilo P. Almeida - UFSC

(Coodenador)

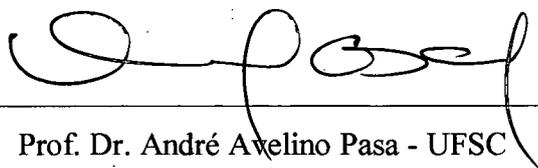
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Altair Soria Pereira - UFRGS



Prof.a Dr.a Maria Luiza Sartorelli - UFSC



Prof. Dr. André Avelino Pasa - UFSC

(suplente)

Agradecimentos

Pela sua dedicação e atenciosa orientação:

- Profa. Lia S. de Oliveira.

Pelas valiosas discussões e sugestões durante o trabalho:

- Prof. André Avelino Pasa.

Pelo aceite para compor a banca e sugestões:

- Prof. Altair Soria Pereira;
- Profa. Maria Luiza Sartorelli.

Pelo apoio logístico:

- Secretárias da coordenadoria de pós-graduação: Sônia e Telma.

Pelo suporte financeiro:

- CAPES;
- Coordenadoria do Curso de Pós Graduação em Física (UFSC);
- CNPq;
- Projeto PADCT III/CNPQ.

E a todos os integrantes do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (UFSC), que após a longa convivência se tornaram verdadeiros amigos.

Sumário

Introdução	1
Capítulo 1 - Eletroquímica	
1.1. Introdução	3
1.2. Eletrodeposição	4
1.3. Voltametria	6
1.4. Nucleação	9
1.5. Eletrodeposição em substrato semicondutor	13
1.5.1. Eletrodeposição de filmes finos em semicondutores	14
1.5.2. Eletrodeposição de multicamadas metálicas	16
Capítulo 2 - Difração de Raios-X	
2.1. Introdução	19
2.2. Produção de Raios-X	19
2.3. Espectro Contínuo	20
2.4. Espectro Característico	20
2.5. Interação dos raios-X com a matéria	22
2.6. Difração de raios-X	25
2.7. Lei de Bragg	26
2.8. Difractometria $\theta - 2\theta$	27
2.9. Difração de raios-X em filmes finos	30
2.10. Difração de raios-X em multicamadas	32
2.10.1. Difractometria de raios-X de alto ângulo	32
2.10.2. Difractometria de raios-X de baixo ângulo	37
2.10.2.1. Correção da Lei de Bragg	39
Capítulo 3 - Experimental	
3.1. Introdução	42
3.2. Eletrodeposição	42
3.2.1. Substratos	42

3.2.2. Célula Eletroquímica _____	42
3.2.3. Soluções _____	43
3.3. Difractometria de raios-X _____	44
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura _____	44
Capítulo 4 - Resultados e discussões	
4.1. Introdução _____	45
4.2. Filmes Finos de Cobre _____	46
4.2.1. Solução 01 _____	46
4.2.2. Solução 02 _____	49
4.2.3. Solução 03 _____	52
4.3. Filme Fino de Níquel _____	58
4.3.1. Solução 04 _____	58
4.4. Filmes Finos de Cobalto _____	63
4.4.1. Solução 05 _____	63
4.4.2. Solução 06 _____	66
4.5. Multicamadas de Cu-Ni-Co/Cu _____	70
4.6. Multicamadas de Co/Cu _____	76
Capítulo 5 - Conclusões _____	80
Apêndice A - Dados cristalográficos dos elementos Cu, Ni, Co _____	82
Apêndice B - Microscopia Eletrônica de Varredura _____	84
Referências _____	86

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é explorar as potencialidades da técnica de difração de raio-X para a caracterização estrutural de filmes finos e multicamadas metálicas produzidas por eletrodeposição.

Foram estudados filmes finos de cobre, níquel e cobalto eletrodepositados sobre silício monocristalino e multicamadas de Ni-Co-Cu/Cu e Cu/Co, eletrodepositadas em silício e cobre.

A difração de raios-X foi empregada na geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) em alto e baixo ângulos. Complementando o estudo, realizou-se uma análise morfológica das amostras, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), objetivando correlacionar os resultados obtidos com a difração de raios-X.

A técnica de difração de raios-X mostrou-se adequada para a caracterização estrutural de filmes finos e multicamadas, principalmente para a obtenção de informações sobre a cristalinidade e textura, no caso dos filmes e qualidade, modulação e espessura no caso das multicamadas.

Abstract

The main objective of this work is to explore the potentialities of the X-ray diffraction for the structural characterization of thin films and metallic multilayers produced by electrodeposition.

Thin films of copper, nickel and cobalt electrodeposited on silicon were studied, as well as multilayers of Ni-Co-Cu/Cu and Co/Cu electrodeposited on silicon and copper.

X-ray diffraction was used in the Bragg-Brentano geometry in large and small angles. Complementing the study, a morphologic analysis of the samples was made using scanning electron microscopy - SEM.

The X-ray diffraction technique was shown to be appropriate for the structural characterization of thin films and multilayers, specially in obtaining information about crystalline structure and texture, in the case of thin films and about quality, modulation and thickness in the case of multilayers.

Introdução

A ciência sempre demonstrou interesse em materiais que apresentam propriedades novas com a possibilidade de interessantes aplicações tecnológicas. Filmes finos e multicamadas metálicas são exemplos de dispositivos que surgiram em consequência da procura destes materiais. Devido à suas propriedades, essas estruturas têm um vasto campo de aplicação em áreas como a Óptica, Magnetismo e Eletricidade.

Existem técnicas bem estabelecidas para a fabricação de filmes finos e multicamadas. Alguns exemplos são: a evaporação por feixe de elétrons, pulverização catódica (*Sputtering*), epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE) e a deposição química por vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD). Todas elas possuem um alto controle sobre os parâmetros da experiência tais como a taxa de deposição (velocidade em que o filme cresce) e a espessura do depósito. Porém, a implementação destas técnicas exige equipamentos de alto custo e um sistema de vácuo, o que torna todo o processo de obtenção dos depósitos muito oneroso.

Uma técnica alternativa que atualmente tem despertado o interesse dos pesquisadores é a eletrodeposição. Estudos recentes mostram a grande potencialidade desta técnica para a produção de filmes finos e multicamadas metálicas [Martins, 1996; Munford, 1998; Fiori, 2000; O'Keeffe, 1998; Hart, 1996]. Além disso, por ser de fácil implementação e não exigir atmosfera ou temperaturas especiais, a eletrodeposição é uma alternativa de baixo custo se comparada com as técnicas usualmente empregadas na produção dessas estruturas.

Após a fabricação dos filmes finos e multicamadas, emprega-se uma gama variada de técnicas de caracterização, que possibilitam investigar as suas propriedades. Essas propriedades podem ser magnéticas, elétricas como a resistividade, ou mesmo mecânicas, como a dureza e a aderência ao substrato. A morfologia superficial dos depósitos, pode ser investigada com técnicas de microscopia. O estudo da estrutura microscópica dos filmes e multicamadas, por sua vez, pode ser realizado através da difratometria de raios-X, técnica essa, tradicionalmente empregada na caracterização de materiais cristalinos.

O presente trabalho explora a potencialidade da difratometria de raios-X para a caracterização estrutural de filmes finos e multicamadas metálicas eletrodepositadas.

Estudou-se filmes de Cu, Ni e Co e multicamadas de Cu-Ni-Co/Cu e Co/Cu visando obter dados sobre o grau de cristalinidade, textura, influência do substrato, no caso dos filmes e modulação, qualidade e espessura no caso das multicamadas. As amostras foram analisadas a partir dos parâmetros de deposição, tais como: a composição das soluções, aditivos e o tempo de deposição.

O estudo foi complementado utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), que fornece dados sobre a morfologia superficial dos depósitos.

Para os filmes eletrodepositados, investigou-se ainda, o tipo de nucleação ocorrida, associando-se esse dado com a morfologia final da película depositada e com os padrões de difração de raio-X.

No capítulo I deste trabalho, descreve-se os aspectos básicos da deposição eletroquímica, bem como o uso da técnica na produção de filmes finos e multicamadas metálicas depositados em substrato semiconductor.

No capítulo II, faz-se uma revisão da técnica de difração de raios X, partindo-se dos aspectos básicos como as propriedades e características da radiação, até a difratometria θ - 2θ , nas configurações normal e de baixo ângulo, muito útil para a caracterização de multicamadas.

No capítulo III descreve-se o instrumental utilizado nos experimentos de eletrodeposição, bem como a composição das soluções utilizadas para a produção dos diferentes depósitos. Os equipamentos utilizados nas técnicas de caracterização também são descritos brevemente neste capítulo.

No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados experimentais, enfocando principalmente os dados obtidos através da técnica de difração de raios-X.

Finalmente, no capítulo V são apresentadas as conclusões.

As referências bibliográficas são citadas ao longo do texto, pelo sobrenome do primeiro autor seguido do ano de publicação, sendo relacionadas por ordem alfabética no fim do trabalho.

Capítulo 1 - Eletroquímica

1.1 Introdução

A deposição eletroquímica desempenha um papel importante na tecnologia moderna. Conhecida pelo homem desde a antigüidade, até pouco tempo atrás a técnica era tradicionalmente associada à metalurgia, onde é empregada no processo de revestimento de materiais com o objetivo de modificar as propriedades químicas ou mecânicas de superfície. Um aplicação muito conhecida é a “cromagem”, onde uma fina camada do metal cromo é depositada sobre a superfície de uma peça, para torná-la mais resistente à corrosão e ao desgaste mecânico.

Recentemente a eletroquímica tem sido estudada objetivando a produção de filmes finos e multicamadas metálicas. Filmes finos são películas delgadas de um material depositadas sobre um substrato. As multicamadas, por sua vez, são estruturas constituídas pela deposição alternada de dois ou mais materiais distintos sobre o substrato. Os filmes finos e as multicamadas metálicas têm uma vasta aplicação em áreas como a óptica, o magnetismo e a microeletrônica. A fabricação de espelhos para laser e contatos em placas de circuito interno, no caso dos filmes, e a produção de sensores e discos de armazenamento de mídia no caso das multicamadas, são apenas alguns exemplos.

A técnica de deposição por eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação às usualmente empregadas na produção de filmes finos e multicamadas metálicas. Podemos citar o baixo custo dos equipamentos para sua implementação, além de ser uma técnica que trabalha a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Porém, a eletrodeposição ainda não oferece um controle tão preciso em escala atômica da composição do material depositado, tal como oferecem algumas técnicas baseadas em fase vapor, como por exemplo, a epitaxia por feixe molecular (MBE).

No entanto, isso não impede que a eletrodeposição seja aplicada em várias áreas avançadas da tecnologia. Interconecções em dispositivos eletrônicos [Stremsdoerfer, 1990], mídia para gravação magnética [Arnoldussen, 1985], sensores magnéticos e "nanofios", baseados em multicamadas metálicas [Liao, 1993; Piraux, 1994], já estão sendo fabricados por eletroquímica.

1.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste na deposição de um material a partir de um eletrólito (solução que contém íons livres do material) sobre um eletrodo, pela transferência de elétrons entre eles.

Um sistema de eletrodeposição simples é exemplificado na figura 1.2. Ele é composto por uma cuba contendo o eletrólito, dois eletrodos e um gerador de corrente ou tensão.

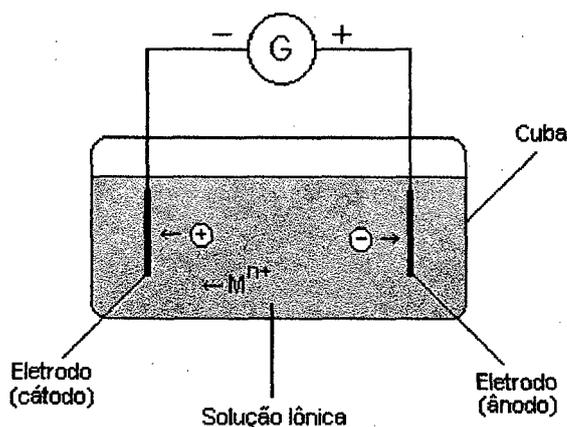
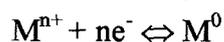


Figura 1.2 - Esquema de uma célula eletroquímica.

Para entendermos os princípios da eletrodeposição, vamos considerar a deposição de um metal a partir de uma solução iônica rica em íons metálicos positivos M^{n+} . Esses íons presentes na solução, serão atraídos pelo eletrodo carregado negativamente (cátodo). Cada íon M^{n+} que chega ao eletrodo negativo necessita de n elétrons para se neutralizar, ou seja, a seguinte reação ocorrerá na superfície do eletrodo:



Ao mesmo tempo, outros n íons negativos serão “coletados” pelo eletrodo positivo (ânodo) e neutralizados, fechando o circuito elétrico.

Se invertermos o sinal dos eletrodos, a reação acima também inverte seu sentido e os íons voltarão para o eletrólito. Tais reações são chamadas de reações de redução,

quando o íon recebe elétrons e torna-se mais negativo e reações de oxidação, quando o íon perde elétrons aumentando seu número de oxidação.

Podemos controlar o processo de eletrodeposição por dois métodos distintos:

1. Estabelecendo na solução uma corrente constante, isto é, a taxa de recombinação dos elétrons com os íons positivos é constante ao longo do tempo. Este método se chama galvanostático, onde o gerador da figura 1.2 representa, então, uma fonte de corrente.
2. Impondo à solução um potencial constante. Neste caso, a corrente é determinada pela dinâmica da reação na superfície do eletrodo no qual o íon se reduz. Os íons positivos se reduzem recebendo elétrons do eletrodo negativo. Cada elemento possui um potencial característico de redução. Portanto, a redução de um íon positivo só ocorre se aplicarmos um potencial superior ao potencial de redução do determinado elemento. Chamamos este método de potenciostático e, neste caso, o gerador representado na figura 1.2 é uma fonte de tensão.

O método potenciostático foi usado nas eletrodeposições realizadas neste trabalho. Neste método, mesmo aplicando-se um potencial constante entre os eletrodos da célula eletrolítica o controle do potencial na solução iônica não é simples. Os íons presentes na solução não estão todos sujeitos ao mesmo valor de potencial aplicado, porque existe uma resistência inerente à solução. Como não conhecemos a resistência associada à solução, não podemos determinar a queda de tensão entre os eletrodos.

Para contornar esse problema, introduzimos na cuba um terceiro eletrodo, chamado eletrodo de referência ou padrão, como representado na figura 1.2.1. Este eletrodo é colocado próximo ao eletrodo de trabalho (onde a deposição se realiza) justamente para minimizar os efeitos de queda de potencial ao longo da solução. Os potenciais de redução e oxidação são agora aplicados e medidos em relação a ele.

Na figura 1.2.1, vemos ainda o contra-eletrodo que fornece elétrons para que ocorra a reação no eletrodo de trabalho, fechando o circuito elétrico da célula.

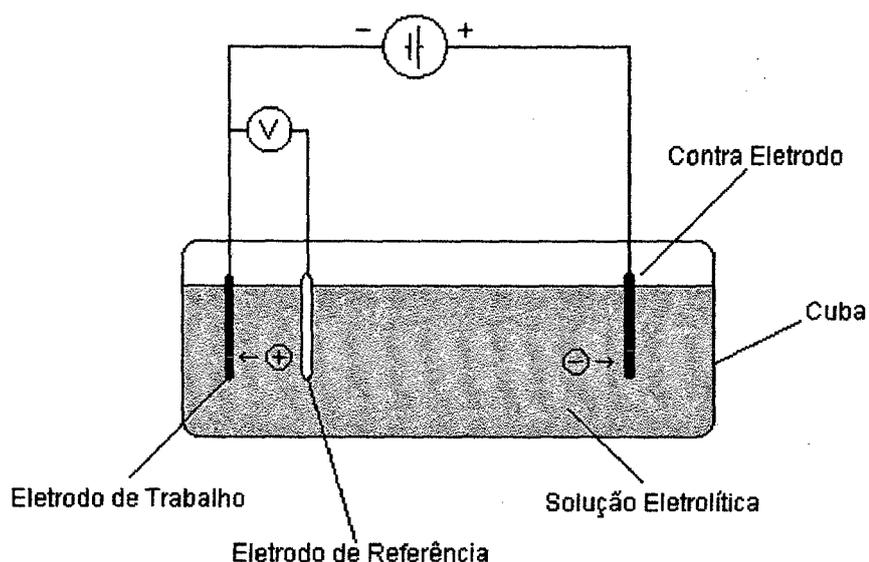


Figura 1.2.1 - Desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos.

1.3 Voltametria

Uma das técnicas utilizadas para determinar o valor do potencial a partir do qual se iniciam as reações de redução e oxidação de um elemento eletroativo chama-se voltametria cíclica. Ela consiste em aplicar uma rampa linear crescente e decrescente de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência da célula e, à medida que o potencial evolui, registrar o valor correspondente da corrente.

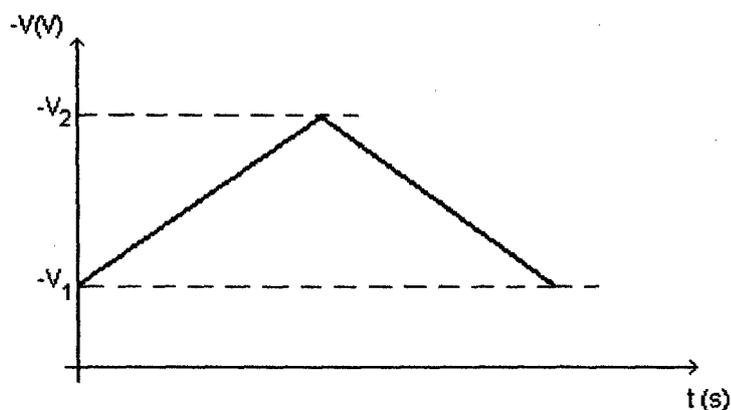


Figura 1.3 - Representação da evolução no tempo do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos da célula eletrolítica durante a voltametria cíclica.

O registro da corrente em função do potencial aplicado durante o experimento de voltametria, chama-se curva voltamétrica ou voltamograma cíclico, figura 1.3.1

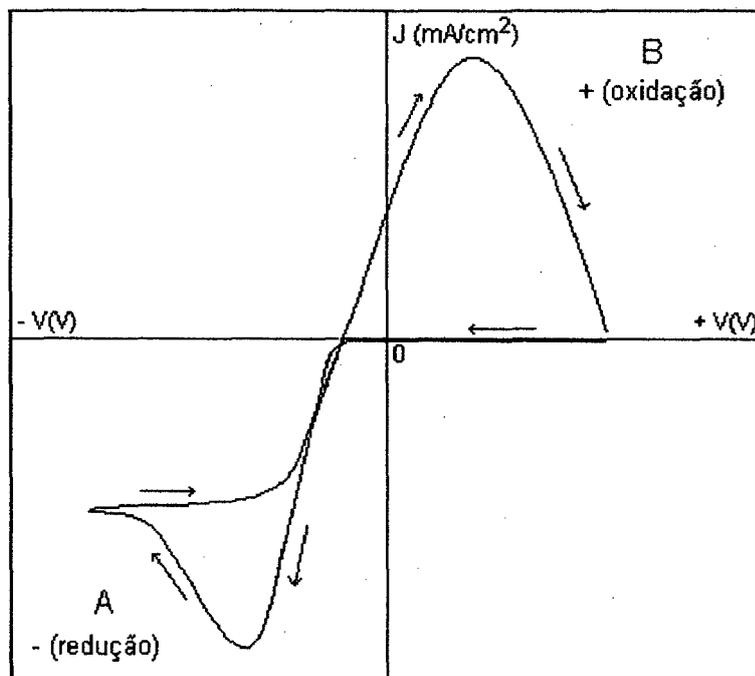


Figura 1.3.1 - Voltamograma de uma solução contendo íons positivos Cu^{2+} e substrato de platina, onde J é a densidade de corrente (mA/cm²) e V a diferença de potencial (V). As setas indicam o caminho da corrente em função da varredura de potencial.

Nos experimentos eletroquímicos, convencionou-se que correntes positivas (anódicas) correspondem a reações de oxidação e conseqüentemente as correntes negativas (catódicas) são correspondentes a reações de redução.

Portanto, para o voltamograma representado na figura 1.3.1, como os íons presentes na solução são positivos, só irão ser atraídos pelo eletrodo de trabalho, para se reduzirem, se este estiver carregado negativamente. Isto ocorre para potenciais negativos em relação ao contra eletrodo (região A). Já na região B indicada na figura, a reação que ocorre no eletrodo de trabalho é a oxidação (dissolução do depósito).

Cada elemento possui um potencial característico em que inicia a redução ou a oxidação. Normalmente estes valores são referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode* - SHE ou *normal hydrogen electrode* - NHE) à temperatura de 25°C.

O eletrodo padrão de hidrogênio é composto por um fio de platina dentro de um tubo contendo gás hidrogênio sob pressão. Em geral, sua utilização não é prática por ser um eletrodo de difícil montagem além do gás hidrogênio ser altamente inflamável. Por isso, foram desenvolvidos vários eletrodos de referência que já possuem um potencial bem definido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, como por exemplo o eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* - SCE) em que $E^0 = +0,244V$ do valor correspondente do eletrodo padrão de hidrogênio.

Para exemplificarmos a deposição de um metal sobre o eletrodo de trabalho, podemos citar o elemento cobalto que se reduz de Co^{2+} para Co^0 com um potencial de $-0.28V$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE). Se desejamos manter a reação de redução na superfície do eletrodo de trabalho, para que neste se forme um filme de cobalto, teremos que aplicar uma diferença de potencial superior à $-0.28V$ entre os eletrodos da célula eletroquímica. Este potencial que aplicamos acima do potencial padrão para a redução ou oxidação do elemento, chama-se sobrepotencial (η). O sobrepotencial se reflete no voltamograma pelo aparecimento de corrente nas regiões de redução e/ou oxidação.

A análise do voltamograma nos permite a escolha de um sobrepotencial adequado para a produção do filme sobre o eletrodo de trabalho. A escolha deste sobrepotencial, que a partir de agora passaremos a chamar de potencial de deposição, está baseada em alguns critérios tais como: a manutenção de uma taxa de deposição razoável e as características morfológicas desejadas para o depósito, como o tamanho de grão e a porosidade. A figura 1.3.2 mostra a influência do sobrepotencial empregado sobre a morfologia do depósito obtido.

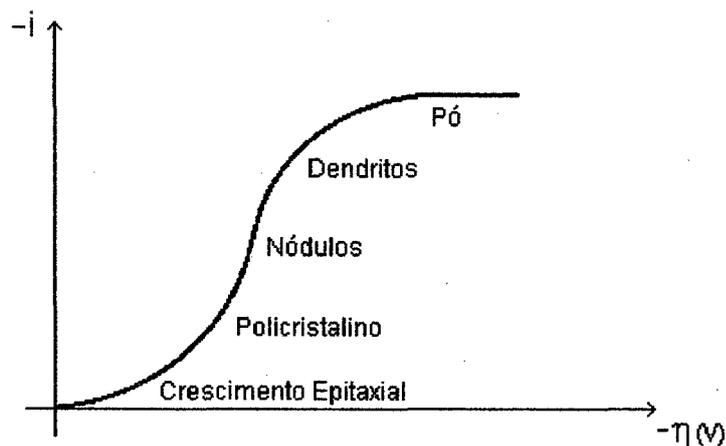


Figura 1.3.2 - Influência do sobrepotencial (η) aplicado na morfologia do depósito formado [Brett, 1993].

Para aplicar o potencial de deposição entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e medir a corrente iônica gerada na célula, utilizamos um potenciostato, aparelho este, composto por uma fonte de tensão variável acoplada a um multímetro e a um amperímetro.

1.4 Nucleação

Na eletrodeposição, o processo de incorporação dos primeiros íons à superfície do eletrodo, formando uma "base" para o crescimento dos grãos, chama-se nucleação.

De um modo geral, a formação de uma nova fase sobre o substrato ocorre do seguinte modo: ao aplicarmos um potencial na célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho torna-se carregado eletricamente, com excesso de cargas positivas ou negativas, dependendo do sinal do potencial aplicado. Os íons de carga oposta, presentes na solução e mais próximos da superfície do eletrodo, serão atraídos a este devido à força elétrica. Ao interagir com o eletrodo, o íon negativo, por exemplo, ganha elétrons tornando-se um átomo neutro que pode difundir livremente sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Neste estado o átomo é chamado de adátomo, o qual pode voltar à solução como um íon ou encontrar um local energeticamente favorável, tal como defeitos superficiais do substrato, para se fixar e formar um núcleo.

Um estudo qualitativo da nucleação de um elemento sobre um substrato, pode ser feito através dos transientes de corrente ou curvas de deposição. Essas curvas são o registro da corrente de íons entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, em função do tempo em que o potencial é aplicado. Uma curva típica é mostrada na figura 1.4:

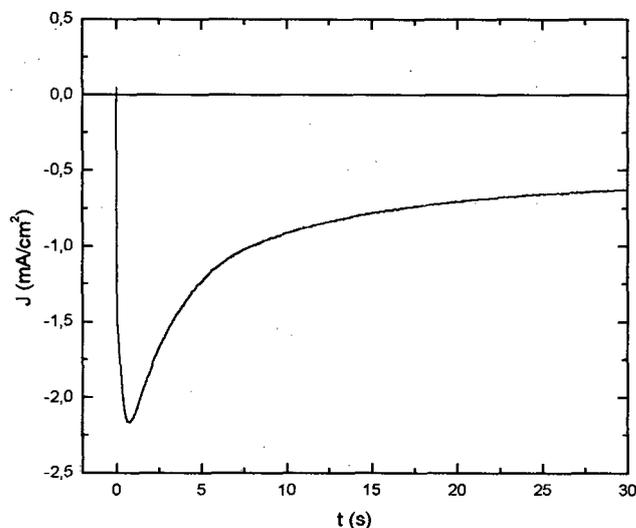


Figura 1.4 - Transiente de corrente.

Observamos na figura, que nos primeiros segundos da deposição, há uma brusca elevação da corrente (em módulo). Isso se deve à redução do grande número de íons presentes imediatamente à frente da superfície do eletrodo, assim que o potencial de deposição é aplicado.

A região da solução, onde estão os primeiros íons a serem consumidos, é conhecida como dupla camada ou camada de Helmholtz. Na figura 1.4.1 temos uma representação esquemática do modelo da camada de Helmholtz para um potencial negativo aplicado ao eletrodo de trabalho.

Enquanto os íons presentes na dupla camada estão sendo reduzidos, diz-se que a corrente entre os eletrodos é controlada por um regime cinético.

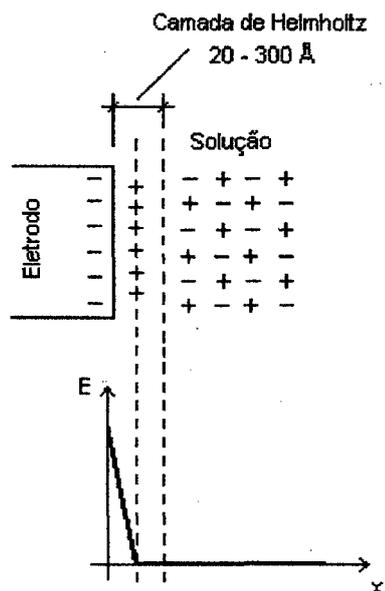


Figura 1.4.1 - Modelo esquemático da dupla camada de Helmholtz (acima). Potencial vs. distância (abaixo).

Após a redução dos íons presentes na região de Helmholtz, a corrente passa a ser governada pela velocidade de difusão dos íons através da solução. A partir daí, a corrente entra no regime chamado de difusivo. Isto significa que a taxa de redução é equilibrada pela chegada dos íons, atraídos pelo potencial aplicado, à superfície do eletrodo, resultando num regime quase estacionário para a corrente.

Podemos classificar a nucleação em dois tipos: instantânea e progressiva. A nucleação instantânea se dá quando todos os locais energeticamente favoráveis da superfície do substrato são nucleados ao mesmo tempo assim que o potencial de deposição é aplicado. Na nucleação progressiva, como o nome sugere, os sítios passíveis de nucleação são preenchidos progressivamente até sua totalidade, gerando núcleos em crescimento de diferentes tamanhos.

A ocorrência de um ou outro tipo de nucleação pode ser influenciada pela composição do eletrólito utilizado e pelo valor do potencial de deposição aplicado na célula. É desejável conhecer o tipo de nucleação porque a estrutura das primeiras camadas influencia na morfologia final do depósito. Um filme resultante de uma nucleação instantânea, por exemplo, tem maior probabilidade de apresentar uma estrutura mais homogênea.

Neste trabalho, nós identificaremos o tipo de nucleação ocorrida na deposição dos filmes finos, tratando os transientes de corrente obtidos de acordo com o modelo de Scharifker e Hills para nucleação instantânea e progressiva [Scharifker, 1982]. Este modelo descreve os transientes de corrente para uma nucleação tridimensional com crescimento governado pelo regime difusivo dos íons, através das seguintes equações normalizadas:

Nucleação instantânea:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{t/t_m}{1.9542} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(t/t_m \right) \right] \right\}^2$$

Nucleação progressiva:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{t/t_m}{1.2254} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(t/t_m \right)^2 \right] \right\}^2$$

onde I_m e t_m são, respectivamente, os valores máximos da corrente e tempo obtidos a partir do transiente de corrente.

Graficamente, as equações do modelo podem ser representadas como mostra a figura 1.4.2:

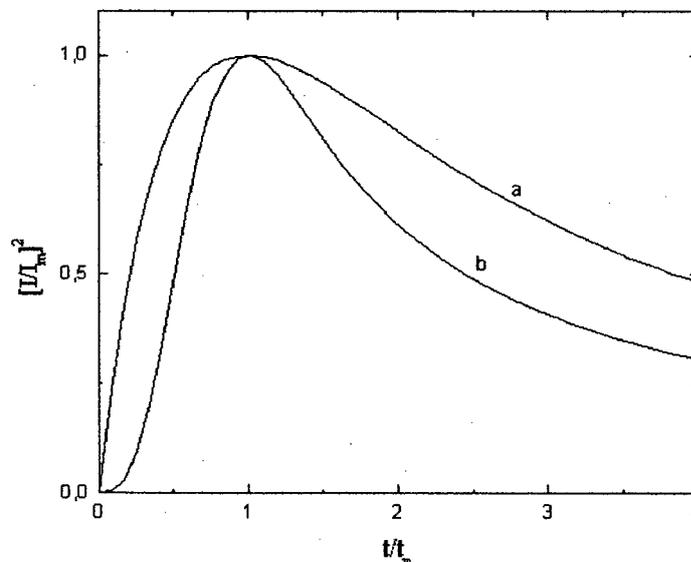


Figura 1.4.2 - Representação gráfica de $[I / I_m]^2$ vs t / t_m para (a) nucleação instantânea e (b) nucleação progressiva.

1.5 Eletrodeposição em substrato semicondutor

Em muitas aplicações os substratos metálicos não são adequados para a produção de filmes finos e multicamadas, devido às suas propriedades físicas e elétricas.

Fisicamente, por exemplo, os substratos metálicos não são "duros" o suficiente, dificultando a obtenção de superfícies planas e livre de defeitos para a deposição. Já no campo das propriedades elétricas, a baixa resistência do metal, não permite o estudo das propriedades de transporte eletrônico exclusivas do depósito em contato com o substrato metálico.

No entanto, isso não acontece quando utilizamos substratos semicondutores. É relativamente fácil obter superfícies de semicondutores (ex.: Si, GaAs) que após um polimento químico e mecânico são planas em nível quase atômico. Uma interface metal-semicondutor é usada na fabricação de dispositivos eletrônicos como o transistor. Outro exemplo é a interface semicondutor-isolante-metal, usada em alguns capacitores.

Os primeiros trabalhos empregando a eletrodeposição para a produção de filmes finos sobre substrato semicondutor datam de 1966, onde investigou-se a formação de barreira Schottky¹ numa junção metal semicondutor, eletrodepositando ouro e cobre sobre n-GaAs [Dörbeck, 1966]. Posteriormente, a eletrodeposição sobre o semicondutor n-GaAs de metais tais como: chumbo, platina, níquel e cobalto, foi estudada visando também a investigação dos contatos Schottky [Reineke, 1987; Allongue 1987; Schlesinger, 1990].

Durante a década de 90, alguns trabalhos sobre a nucleação de níquel, prata e cobre sobre diferentes substratos semicondutores (n-GaAs, n-InP e carbono vítreo) foram publicados [Allongue, 1990 e 1993; Allemand, 1992]. Nestes trabalhos verificou-se que o processo de nucleação era influenciado pelo substrato utilizado.

¹ Quando um metal é colocado em contato direto com um semicondutor, ocorre uma transferência de cargas entre os materiais para que seus níveis de Fermi sejam coincidentes após estabelecido o equilíbrio termodinâmico. No caso de um semicondutor tipo n, por exemplo, haverá um aumento do número de cargas negativas no metal compensada por um aumento de cargas positivas no semicondutor em função dos valores das funções trabalho de ambos. O semicondutor, no entanto, possui uma menor quantidade de portadores de carga gerando um excesso de cargas positivas próximas à superfície de contato. Essa configuração gera uma barreira de potencial conhecida como barreira Schottky [Sze, 1981].

Muito recentemente, no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies da UFSC, realizaram-se estudos sistemáticos objetivando a eletrodeposição de filmes finos de cobre, cobalto e níquel sobre n-Si, monocristalino [Martins, 1996; Munford, 1998; Fiori, 2000].

A eletrodeposição também vem sendo empregada para a produção de multicamadas, porém na maioria dos trabalhos o substrato utilizado é metálico. Alguns exemplos podem ser destacados, como os trabalhos onde foram produzidas multicamadas de Cu/Ni/Co e Cu/Ni/Fe respectivamente, utilizando cobre como substrato [Alper, 1993; Attenborough, 1995].

No entanto, já temos exemplos do uso de substrato semicondutor para a produção de multicamadas metálicas. O'Keeffe e Hart eletrodepositaram, respectivamente, multicamadas de Ni/Co/Cu sobre substratos de n-Si e n-GaAs, ambos semicondutores [O'Keeffe, 1998; Hart, 1996]. Eles tinham como objetivo estudar efeitos magneto-resistivos apresentados pelas multicamadas.

1.5.1 Eletrodeposição de filmes finos em semicondutores

O processo de formação de uma nova fase metálica sobre um substrato semicondutor utilizando a eletroquímica, compreende duas fases distintas, quais sejam: nucleação e crescimento.

Como visto na seção 1.4, quando o potencial de deposição é aplicado entre os eletrodos de trabalho e referência numa célula eletroquímica, os íons presentes na solução e mais próximos da superfície do eletrodo de trabalho, serão os primeiros a se reduzirem nos locais energeticamente favoráveis da superfície do eletrodo. Os núcleos formados pela redução desses primeiros íons serão a base para o crescimento do filme.

Após todos os núcleos terem sido formados levando ao recobrimento da superfície do eletrodo com umas poucas monocamadas atômicas do material, o íon metálico que chega ao eletrodo, agora sob a influência dos processos difusivos através da solução, encontra uma superfície de mesma natureza. A partir desse ponto, a fase de crescimento se inicia, com os íons sendo incorporados ao depósito até a formação do filme com a espessura desejada.

Todo processo pode ser melhor exemplificado, analisando os voltamogramas obtidos a partir de uma solução contendo íons de cobre, mostrado na figura 1.5.1:

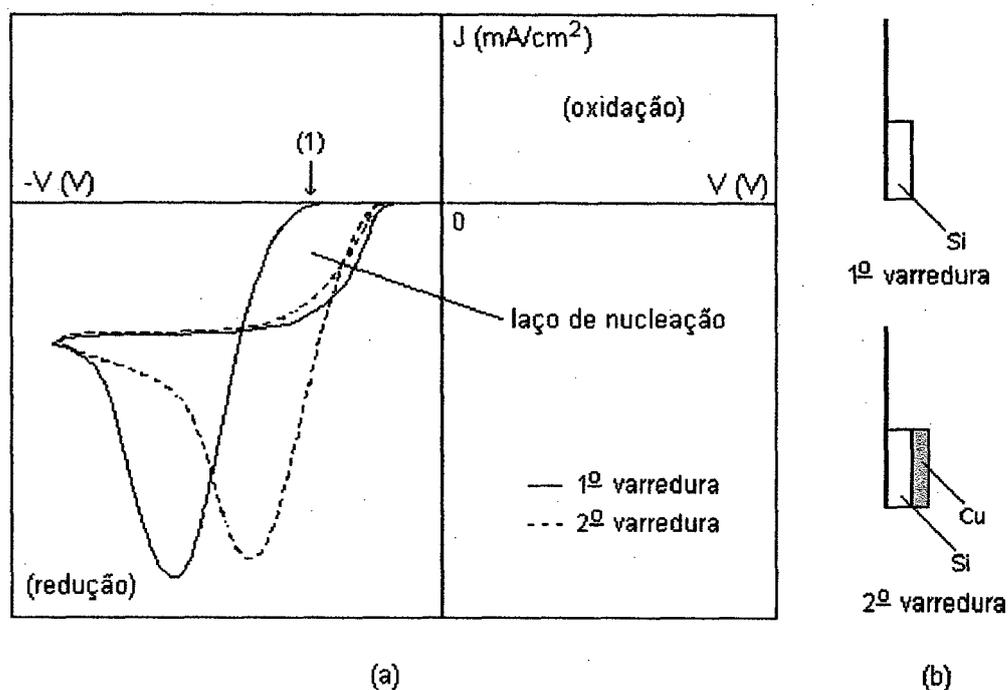


Figura 1.5.1 - (a) Voltamogramas obtidos de solução contendo íons de cobre (Cu^{+2}) e substrato de silício. Primeira varredura (curva cheia), segunda varredura (curva pontilhada). (b) Desenho esquemático mostrando a configuração do eletrodo em ambas as varreduras.

Observando a primeira varredura de potencial, representada pela curva cheia, nota-se que o valor do potencial correspondente ao início da deposição sofre um deslocamento para valores mais negativos (1). Essa energia a mais que foi fornecida ao processo é utilizada para a formação dos núcleos de cobre sobre a superfície silício. Esta "volta" que o voltamograma descreve é conhecida como laço de nucleação.

A segunda varredura de potencial, representada pela curva tracejada, foi obtida sem a retirada do eletrodo da solução. Neste caso, o laço de nucleação desaparece porque agora os íons encontram uma superfície recoberta por um filme de cobre, não necessitando da formação de núcleos. A nova fase metálica já está formada.

Note que a dissolução do depósito não ocorreu, fato esse evidenciado pela ausência de corrente na região de oxidação do voltamograma. Isso se deve à formação da barreira Schottky na junção metal/semicondutor, que impede a retirada do depósito

porque bloqueia a passagem da corrente anódica (sentido metal→semicondutor) que resultaria no processo de oxidação.

O método de eletrodeposição empregado na produção de todos os filmes finos presentes neste trabalho foi o potenciostático, descrito na seção 1.2. Neste método, o tempo que o potencial é aplicado controla a espessura desejada para o filme. Além de fornecer um bom controle sobre os parâmetros da experiência o método potenciostático é ideal para a eletrodeposição seletiva de elementos, pela qual se produz multicamadas a partir de um único eletrólito.

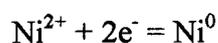
1.5.2 Eletrodeposição de multicamadas metálicas

Multicamadas são estruturas constituídas pela deposição alternada de dois ou mais elementos e, basicamente, o princípio de sua fabricação por eletrodeposição é o mesmo já descrito na seção anterior para a deposição de filmes finos.

O primeiro trabalho onde a eletroquímica foi empregada para a produção de multicamadas metálicas, data de 1921 [Blum, 1921]. Neste trabalho foram depositadas multicamadas compostas por Cu/Ni, Cu/Ag e Cu/Cu, utilizando soluções separadas. Neste método, o eletrodo de trabalho é transferido de uma solução à outra para cada elemento a ser depositado. Uma desvantagem deste tipo de deposição é que podem ocorrer indesejáveis reações na superfície da camada depositada durante a transferência entre os eletrólitos. A limpeza do eletrodo, necessária para evitar a contaminação entre as soluções, também pode modificar a estrutura da superfície do depósito [Ross, 1994].

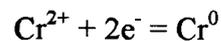
Somente em 1939 multicamadas foram produzidas por eletrodeposição a partir de um único eletrólito [Brenner, 1939]. Este método consiste em empregar uma única solução contendo todos os elementos que desejamos depositar e, portanto, os diferentes íons estarão sujeitos aos potenciais de deposição aplicados à célula. Então, se desejamos um depósito alternado dos diferentes íons, algumas considerações sobre seus potenciais de redução devem ser feitas.

Por exemplo, o potencial para a reação de redução do níquel, dada por:



é igual à $-0,25\text{V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE). Para qualquer valor de potencial aplicado, mais negativo do que $-0,25\text{V}$, a reação acima também ocorrerá.

Suponhamos então, que desejamos produzir por eletrodeposição uma multicamada hipotética de níquel e cromo. O potencial para a reação de redução do elemento cromo, dada por:



é igual à $-0,41\text{V}$ também versus NHE.

Após a imersão do eletrodo na solução contendo íons Ni^{2+} e Cr^{2+} , para qualquer potencial aplicado, com valores entre $-0,25\text{V}$ e $-0,41\text{V}$, só a redução do níquel ocorreria e uma camada deste elemento seria formada. Porém, para valores mais negativos do que $-0,41\text{V}$ estaríamos promovendo ambas as reações. Ao invés de uma camada contendo somente o elemento cromo, nesta região de potencial obteríamos uma camada depositada constituída por uma liga Ni/Cr.

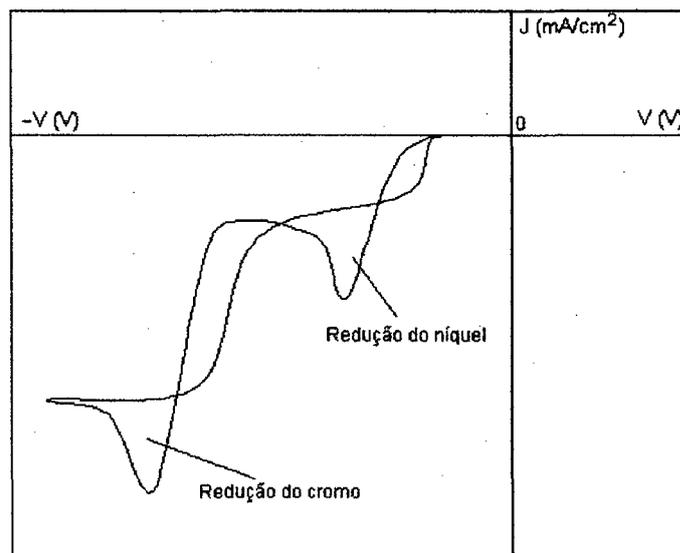


Figura 1.5.2 - Voltamograma típico de uma solução contendo íons de Ni e Cr (sem escala). A redução do níquel ocorre primeiro como indicado. Para valores mais negativos de potencial a redução do Cromo se inicia, porém nesta região ocorre a redução de ambos os elementos.

Na tentativa de minimizar esse problema, devemos preparar uma solução com uma alta concentração do elemento que possui o potencial de redução mais negativo. Como consequência, para obtermos uma camada da mesma espessura desejada anteriormente, podemos diminuir o tempo de aplicação do potencial e, portanto, a contaminação do metal que possui um valor menos negativo para sua redução é menor.

Este foi o método utilizado para a produção das multicamadas estudadas neste trabalho. O potencial é aplicado entre dois valores fixos na forma de uma onda pulsada, selecionando assim, o elemento a ser depositado. O transiente de corrente reflete a forma do potencial, com picos de corrente, como mostrado na figura 1.5.2.1:

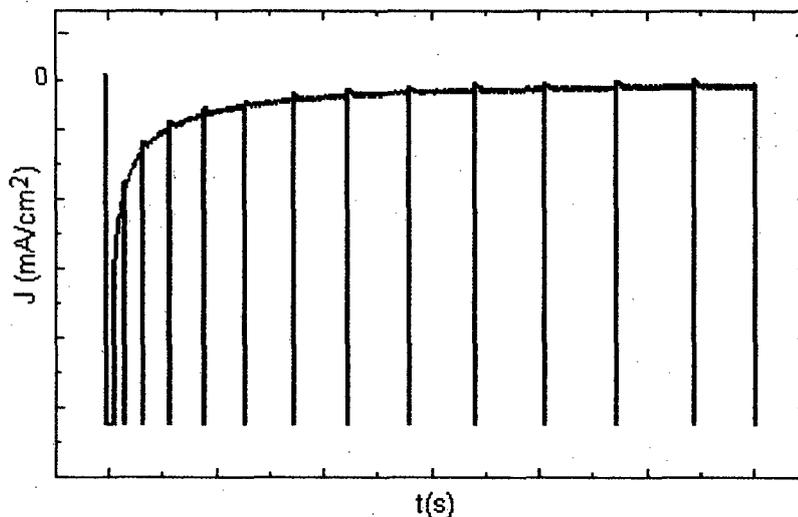


Figura 1.5.2.1 - Transiente de corrente da deposição de uma multicamada a partir de um único eletrólito.

Capítulo 2 - Difração de Raios-X

2.1 Introdução

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. K. Roentgen e receberam esse nome devido ao total desconhecimento de sua natureza naquela época. À medida que algumas de suas propriedades foram sendo descobertas, os raios-X se tornaram alvo de grande interesse por parte dos pesquisadores. Atravessar peças finas de metal e outros objetos “opacos”, afetar filmes fotográficos e posteriormente a difração em cristais, foram algumas das propriedades dos raios-X que despertaram o interesse em seu estudo.

Hoje sabemos que os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 10^2 e 10^{-2} Å aproximadamente. No espectro eletromagnético completo, eles se situam entre a radiação ultravioleta e os raios gama.

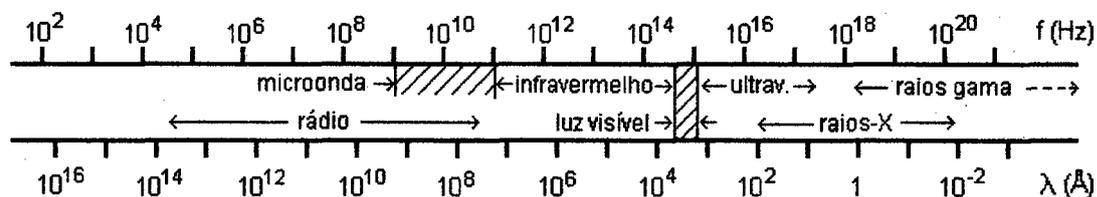


Figura 2.1 - Espectro das ondas eletromagnéticas.

2.2 Produção de raios-X

Raios-X são produzidos quando uma partícula carregada, como um elétron, com energia cinética suficiente é rapidamente desacelerada. Tubos de raios-X são dispositivos utilizados para esse fim. Basicamente, eles consistem de cátodo e um ânodo sujeitos a uma diferença de potencial da ordem de quilovolts. O cátodo funciona como fonte de elétrons e o ânodo como alvo. Os elétrons da fonte (um filamento de tungstênio aquecido, por exemplo) sob a ação do potencial, são atraídos em alta velocidade para o eletrodo alvo, onde se chocam desacelerando seu movimento rapidamente. Com efeito, há emissão de raios-X em todas as direções (efeito Bremsstrahlung).

2.3 Espectro Contínuo

Analisando a radiação proveniente do freamento dos elétrons quando estes se chocam com o alvo, verifica-se que nem todas as ondas geradas possuem o mesmo comprimento de onda. Isso acontece porque os elétrons não desaceleram todos da mesma maneira. Enquanto uns podem parar em um único impacto, convertendo de uma só vez toda sua energia cinética em raios-X, a grande maioria sofre várias colisões com os átomos do alvo até pararem completamente, convertendo parcialmente sua energia cinética a cada choque. O conjunto desses comprimentos de onda, forma o que chamamos de espectro contínuo ou espectro de radiação branca dos raios-X, devido à analogia aos vários comprimentos de onda formadores da luz visível (figura 2.3).

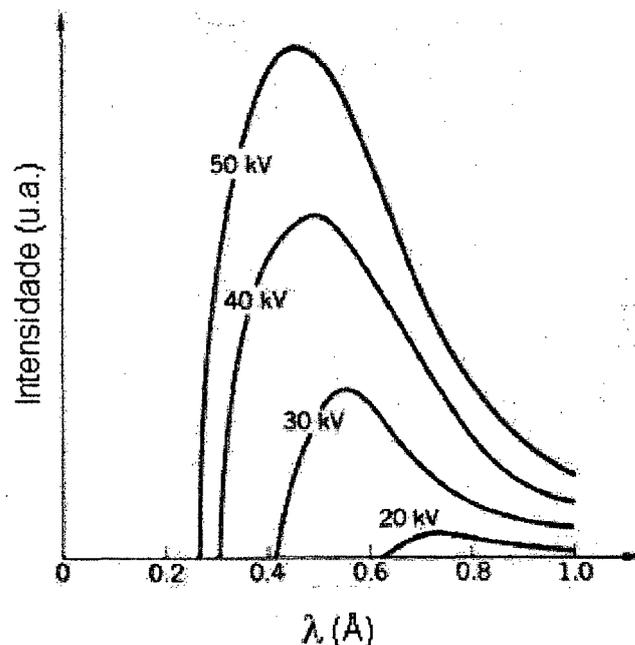


Figura 2.3 - Espectro contínuo de um alvo de tungstênio para diferentes voltagens [Azároff, 1968].

A forma do espectro contínuo de raios-X depende do potencial aplicado no tubo.

2.4 Espectro característico

Quando a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos de um tubo de raios-X é elevada até um certo valor crítico, podemos gerar elétrons acelerados com energia cinética suficiente para interagir com elétrons das camadas mais internas dos átomos do

alvo. Estes elétrons suficientemente energéticos do feixe podem ceder sua energia aos elétrons do alvo, retirando-os de seus níveis atômicos e ejetando-os do átomo. Isto deixa o átomo num estado excitado, fazendo com que elétrons de órbitas mais externas ocupem as lacunas eletrônicas provocadas pelo bombardeio, para que o átomo volte ao seu estado fundamental. Neste processo, o átomo pode emitir um conjunto de fótons com energia igual à da transição eletrônica ocorrida. Como a energia associada à transição eletrônica é característica de cada elemento, o espectro formado por essas emissões é chamado de espectro característico. Ele se sobrepõem ao espectro contínuo, produzindo picos de alta intensidade, como mostrado na figura 2.4:

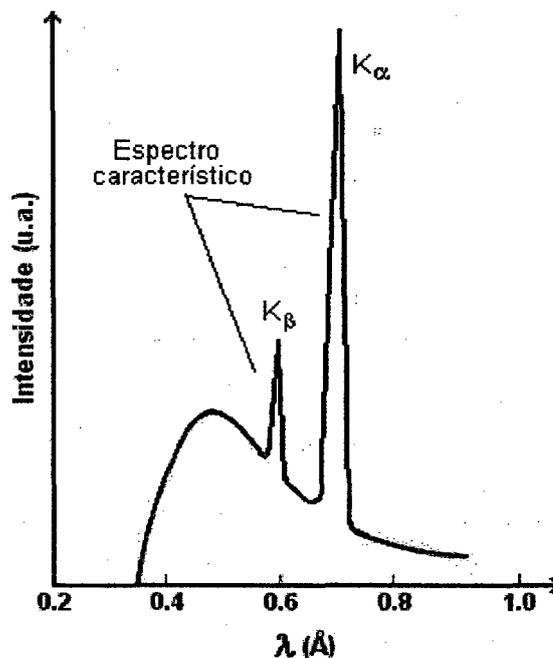


Figura 2.4 - Espectro característico de um alvo de molibdênio [Azároff, 1968].

As diversas emissões características são representadas por letras, que indicam a transição eletrônica que ocorreu no átomo bombardeado, conforme a figura 2.4.1:

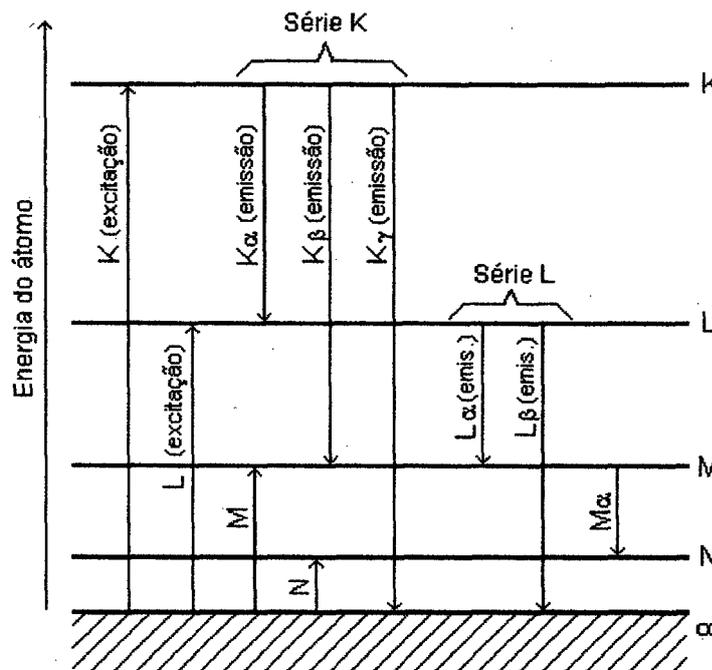


Figura 2.4.1 - Esquema dos níveis de energia de um átomo com $Z \approx 36$. As setas indicam as transições eletrônicas de excitação (\uparrow) e emissão (\downarrow), identificadas com a nomenclatura usualmente utilizada.

É mais provável que a lacuna eletrônica de um átomo excitado seja preenchida por um elétron de um nível imediatamente adjacente. Portanto, as transições designadas pela letra α são mais intensas do que as β e γ , devido à sua maior probabilidade de ocorrência. Por ser a mais intensa, a emissão $K\alpha$ é habitualmente a mais utilizada para os experimentos de difração.

2.5 Interação dos raios-X com a matéria

Quando os raios-X interagem com a matéria eles são parcialmente absorvidos e parcialmente transmitidos.

Portanto, a intensidade dos raios-X diminui quando ele atravessa uma material de espessura X . Esse decréscimo de intensidade é dado pela lei experimental:

$$I_x = I_0 e^{-\mu X}$$

onde, I_o e I_x são as intensidades dos feixes de raios-X incidente e transmitido respectivamente e μ é o coeficiente de absorção linear, que depende da densidade do material e do comprimento de onda do raio-X utilizado.

Como μ é proporcional à densidade, o fator μ/ρ é uma constante do material que independe do seu estado físico. Com este fator, chamado coeficiente de absorção de massa, podemos rescrever a expressão anterior na sua forma usualmente utilizada:

$$I_x = I_o e^{-(\mu/\rho)\rho X}$$

Podemos analisar o comportamento da interação do raio-X com os elementos verificando a maneira com que μ/ρ depende com o comprimento de onda. A figura 2.5 mostra a variação do coeficiente de absorção de massa do níquel em função do comprimento de onda da radiação incidente. A forma da curva apresentada é característica também de outros elementos.

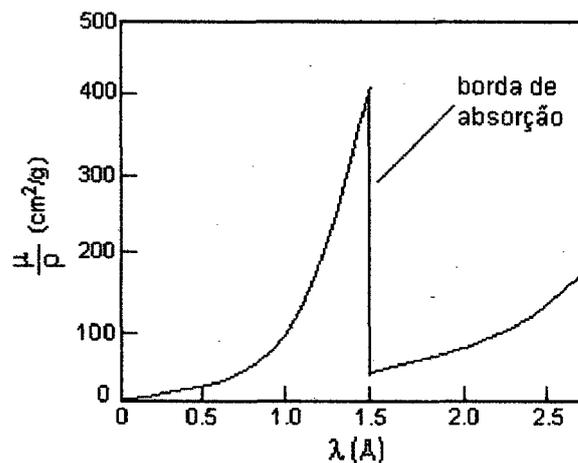


Figura 2.5 - Variação do coeficiente de absorção de massa do níquel em função do comprimento de onda do raio-X incidente.

Observa-se na figura, uma brusca descontinuidade na curva conhecida como borda de absorção. Este ponto indica uma alta absorção de raios-X pelo material, porque neste valor de comprimento de onda, o raio-X possui energia suficiente para retirar um elétron de uma camada eletrônica interna do material.

No coeficiente de absorção de massa estão inseridas as contribuições dos mecanismos de absorção que resultam no decréscimo da intensidade do feixe transmitido. Esses mecanismos são os fenômenos de espalhamento (coerente e incoerente) e a fluorescência.

O espalhamento coerente ocorre quando um raio-X de comprimento de onda λ incide sobre um elétron fortemente ligado. O elétron inicia um movimento oscilatório tornando-se uma fonte emissora de radiação eletromagnética. Não há perda de energia no processo, portanto a radiação emitida pelo elétron terá o mesmo comprimento de onda da incidente.

No espalhamento incoerente também conhecido como espalhamento Compton, os fótons de raio-X com energia $h\nu$ são espalhados elasticamente por elétrons fracamente ligados ou livres. Cada partícula, o elétron e o fóton de raios-X, tem seu momento e energia alterados após a colisão.

A fluorescência, por sua vez, ocorre quando o feixe de raios-X incidente tem energia suficiente para ejetar um elétron de uma camada interna do átomo. Quando volta ao seu estado fundamental o átomo emite um fóton de energia igual à que foi ganha durante a interação. O elétron ejetado neste processo é denominado de fotoelétron e a radiação emitida pelo átomo é chamada de radiação fluorescente a qual possui uma energia bem definida e característica do átomo que a emitiu.

Dentre os fenômenos de absorção o espalhamento coerente é de especial interesse porque é o único capaz de produzir feixes difratados quando o raio-X incide sobre um material cristalino (seção 2.6). Neste caso o espalhamento Compton e a fluorescência produzem um indesejado background (radiação de fundo) que prejudica a qualidade do sinal difratado pelo material cristalino.

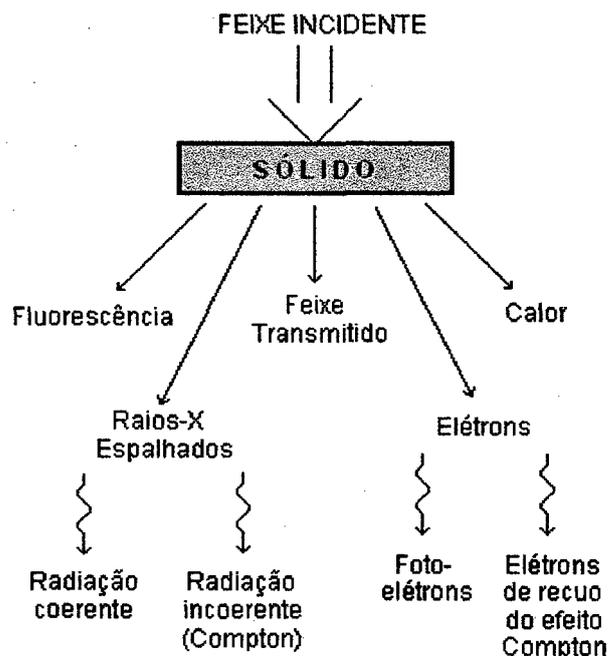


Figura 2.5.1 - Efeitos produzidos pela passagem de raios-X através da matéria. Os elétrons emitidos são os produtos da fluorescência e do espalhamento Compton.

2.6 Difração de raios-X

Suponhamos um feixe paralelo de raios-X incidindo sobre um material cristalino.

O feixe irá interagir com os elétrons dos átomos e será espalhado em todas as direções em função dos processos de interação citados na seção anterior. Somente os raios-X espalhados coerentemente terão o mesmo comprimento de onda após o espalhamento, podendo portanto, se intensificar em certas direções devido à interferência construtiva e se cancelar em outras devido à interferência destrutiva.

A interferência construtiva se dá quando os raios estão em fase e, como resultado, a radiação espalhada nas direções de interferência construtiva se tornará mais intensa. Estes feixes mais intensos são denominados feixes difratados.

A difração de raios-X, portanto, é um conjunto de feixes espalhados numa mesma direção, intensificando uns aos outros, devido à interferência construtiva.

Este fenômeno é largamente empregado no estudo das propriedades estruturais de materiais cristalinos. Como técnica de caracterização, apresenta as vantagens de possuir uma teoria bem estabelecida, ser uma técnica não destrutiva e gerar resultados de fácil interpretação.

2.7 Lei de Bragg

A lei de Bragg descreve a condição necessária para que haja interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos átomos de uma rede cristalina.

Suponhamos que um feixe de raios-X, de comprimento de onda λ , incide sobre um conjunto de planos (hkl) [Kittel, 1978] de uma rede cristalina, caracterizados pela distância interplanar d_{hkl} , como mostra a figura 2.7:

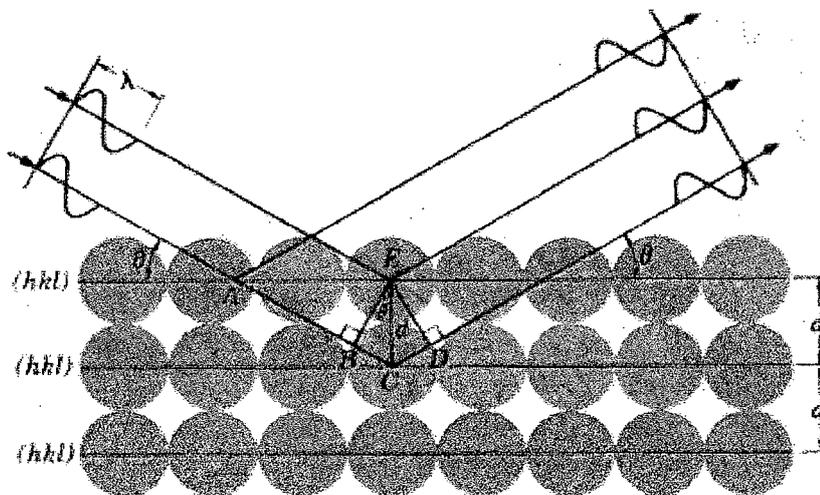


Figura 2.7 - Feixe de raios-X incidente sobre uma rede cristalina caracterizada pela distância interplanar d_{hkl} [Azároff, 1968].

O feixe que penetra no cristal será espalhado pelos elétrons dos átomos que constituem os sucessivos planos da rede. Para que os raios espalhados pelos dois primeiros planos se intensifiquem, isto é, para que interajam construtivamente entre si, é necessário que a diferença de percurso entre os dois seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($n\lambda$) da radiação incidente.

Observa-se na figura 2.7 que a diferença de caminho é dada pelo segmento BCD, que corresponde à $2d_{hkl} \sin \theta$.

Portanto, a condição necessária para que haja interferência construtiva e, conseqüentemente, para que o feixe seja difratado é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

A expressão acima constitui a chamada Lei de Bragg e o ângulo θ que satisfaz essa condição é denominado ângulo de Bragg (θ_{Bragg}) [Cullity, 1978].

2.8 Difratometria $\theta - 2\theta$

Existem vários métodos que utilizam a difração de raios-X para a caracterização de materiais. Dentre eles, o mais adequado para o nosso trabalho é o método difratométrico, largamente empregado para a caracterização de amostras policristalinas. No método difratométrico, utiliza-se um equipamento denominado difratômetro, representado esquematicamente na figura 2.8:

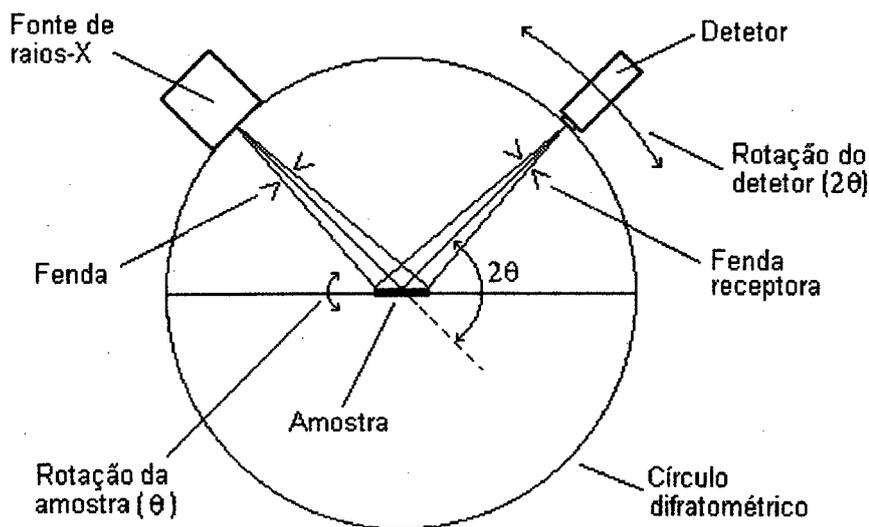


Figura 2.8 - Desenho esquemático de um difratômetro de raios-X na geometria $\theta-2\theta$.

Observa-se na figura 2.8, que o feixe de raios-X proveniente da fonte atinge a amostra posicionada no eixo de rotação do difratômetro. O feixe difratado pela amostra

chega ao detector que faz a contagem direta da intensidade do feixe difratado. Ambos os feixes atravessam fendas, cuja finalidade é diminuir a divergência dos mesmos.

Dependendo do objetivo do experimento, há várias geometrias de fonte, amostra e detector que podem ser utilizadas em um difratômetro. A geometria mais utilizada comercialmente e adotada nos experimentos de difração deste trabalho é a chamada Bragg-Brentano, também conhecida como geometria de difração simétrica. O termo simétrica neste caso, significa que ambos os feixes incidente e difratado fazem o mesmo ângulo em relação à superfície da amostra durante toda a varredura.

Numa das maneiras de implementar a geometria Bragg-Brentano, o detector gira acoplado ao movimento da amostra, ou seja, enquanto a amostra gira de um ângulo θ em torno do seu eixo o detector tem uma rotação de um ângulo 2θ em torno do eixo centrado na amostra. O raio-X difratado é registrado pelo detector gerando um padrão de difração ou difratograma. Portanto, um difratograma é um registro da intensidade do feixe difratado em função da posição (2θ) do detector. Os máximos de intensidade desse padrão, correspondem aos ângulos para os quais a lei de Bragg é satisfeita.

Cada material cristalino que constitui uma determinada amostra, possui uma combinação particular de $2\theta_{Bragg}$ versus intensidade do seu perfil de difração, o que possibilita sua identificação.

O θ_{Bragg} está associado, pela lei de Bragg, com o espaçamento interplanar d_{hkl} e, conseqüentemente, com os parâmetros de rede da célula unitária. Cada tipo de célula tem sua equação que relaciona o espaçamento interplanar com o parâmetro de rede. Por exemplo, o espaçamento interplanar d para os respectivos planos de uma célula cúbica podem ser calculados através da equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

onde a é o parâmetro de rede.

Para uma célula hexagonal a distância interplanar d é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\sqrt{\frac{4}{3}c^2(h^2 + hk + k^2) + a^2l^2}}$$

onde a e c são os parâmetros de rede e h , k e l são os índices de Miller dos respectivos planos [Kittel, 1978].

A intensidade do pico difratado, por sua vez, é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura ($|F|^2$). O fator de estrutura é um parâmetro que representa a resultante do feixe espalhado pelos N átomos que constituem a célula unitária de um cristal e está associado à posição dos átomos na célula ortogonal pela equação:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

onde: f_j^2 é o fator de espalhamento atômico, que representa o espalhamento de cada átomo e (u_j, v_j, w_j) são as coordenadas da posição do átomo j na célula unitária [Cullity, 1978].

Dependendo da estrutura cristalina do material, portanto, só estarão representados no padrão de difração os planos para os quais o fator de estrutura for diferente de zero. Isto estabelece uma espécie de regra de extinção à qual os planos estão sujeitos.

No caso dos elementos que possuem uma rede FCC (cúbica de face centrada), por exemplo, só é permitida a reflexão dos planos identificados pelos índices h , k , l todos pares ou todos ímpares. Para todos os outros, o fator de estrutura é nulo. Tomando uma ordem crescente dos índices, os primeiros planos a difratar, ou seja, os que difratam em ângulos menores são (111), (200), (220) e assim por diante.

No apêndice A, há uma tabela mostrando todas as reflexões com seus respectivos espaçamentos interplanares, posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados para os principais elementos estudados nesse trabalho, referentes à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). As intensidades relativas mostradas na tabela, se referem a amostras policristalinas e são dadas em relação ao pico de maior intensidade.

Se a amostra a ser caracterizada é policristalina, ela possui uma fração igual de todos os planos cristalinos possíveis na sua estrutura randomicamente orientados. O

² O fator de espalhamento atômico descreve a "eficiência" de espalhamento de um determinado átomo em uma dada direção. Ele é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron do átomo. O fator de espalhamento atômico depende do comprimento de onda da radiação incidente e do ângulo em que essa radiação é espalhada, tendo valor igual ao número atômico do átomo se este ângulo for zero.

difratograma desta amostra refletirá essa condição, mostrando todos os picos associados aos planos cristalinos que tem sua difração permitida pela regra de extinção, imposta pelo fator de estrutura.

A intensidade relativa dos picos também é dada principalmente pelo valor do fator de estrutura calculado para o plano cristalográfico correspondente. Outros fatores também influenciam na intensidade dos picos, como por exemplo, a multiplicidade.

Para um material com estrutura cubica, por exemplo, os planos da rede identificados por (100), (100), (010) (010), etc. tem todos o mesmo espaçamento d . Como na difratometria θ - 2θ , as coordenadas variáveis são somente o espaçamento d e o ângulo de Bragg, todos os planos que possuem o mesmo espaçamento terão reflexões superpostas. A multiplicidade, portanto, é o número de reflexões, uma para cada conjunto planos, que estão superpostas num determinado pico observado no difratograma.

Há ainda, outros fatores que influenciam na intensidade difratada dos planos de uma amostra policristalina, como o fator de Lorentz, fator de polarização, temperatura, etc. No entanto, suas contribuições são pequenas e só precisam ser considerados em investigações mais refinadas sobre estrutura cristalina do material.

2.9 Difração de raios-X em filmes finos

A estrutura cristalina resultante de um filme fino é determinada pela técnica utilizada na sua produção e pelas condições de deposição. Diferentes estruturas possuem padrões de difração particulares para um mesmo material depositado, como veremos a seguir.

Com respeito à disposição atômica, podemos classificar um filme depositado em dois tipos: amorfo e cristalino.

O perfil de difração de um filme amorfo apresenta máximos de intensidade, com largura elevada que não são indexados a nenhum tipo de rede cristalina.

Quando o arranjo da estrutura é cristalino, o depósito é formado por grãos que, por sua vez, podem estar orientados randomicamente (policristalino) ou podem apresentar um certo grau de orientação preferencial em alguma direção cristalina, conhecida como textura.

O difratograma de um filme policristalino se assemelha ao de uma amostra em pó do mesmo material, com as intensidades relativas dos picos dependendo principalmente do fator de estrutura. Em relação à posição, os picos podem sofrer alguma variação em relação às amostras em pó, devido a tensões residuais e intrínsecas a que o filme está sujeito [Valvoda, 1996].

No entanto, para os filmes que apresentam textura, há uma intensificação dos picos associados às direções de crescimento preferencial. Isso ocorre neste caso, porque a intensidade do pico no difratograma também é função da fração do volume dos planos orientados na mesma direção.

Um caso extremo, é quando temos um crescimento fortemente preferencial numa única direção particular. Neste caso diz-se que o filme cresceu epitaxialmente e seu difratograma apresenta umas poucas reflexões de diferentes ordens de uma única família de planos, muito semelhante à um perfil de difração de um monocristal, porém com picos um pouco mais largos.

O crescimento epitaxial acontece apenas se o espaçamento interplanar da rede cristalográfica do filme tiver um valor próximo ao da rede do substrato monocristalino. A rede do filme epitaxial, portanto, tem sua orientação definida em relação à rede cristalográfica do substrato [Valvoda, 1996].

Uma característica intrínseca dos filmes finos que também afeta consideravelmente o padrão de difração quando são caracterizados com raios-X é sua espessura. Devido ao filme ser pouco espesso, o raio-X interage com um pequeno volume de material. Consequentemente, o sinal difratado proveniente do filme possui baixa intensidade. Isso obriga, algumas vezes, ao aumento do tempo de exposição da amostra ao feixe de raios-X. Com este procedimento, consegue-se um padrão melhor resolvido, porém, o processo de obtenção do difratograma torna-se mais oneroso devido à maior utilização do tempo de máquina.

A pequena espessura dos filmes finos também implica que o substrato no qual a película está depositada também vai contribuir para a difração, já que o feixe de raios-X incidente atravessa o filme e o espalhamento também acontece nos planos cristalinos do substrato. Dependendo do grau desta interferência, o sinal do substrato pode mascarar

algumas reflexões provenientes do filme, já que ele fica justaposto ao padrão da película no difratograma.

2.10 Difração de Raios-X em Multicamadas

Em geral, para a caracterização de multicamadas empregamos a difração de raios-X de duas maneiras distintas que estão associadas a regiões diferentes no difratograma. Uma é a difração de raios-X de baixo ângulo (LXRD - *Low Angle X-Ray Diffraction*) que corresponde a varreduras com valores de 2θ menores que 15° . Para varreduras com valores de 2θ maiores que 15° estaremos na região da difração de raios-X normal ou difração de raios-X de alto ângulo (HXRD - *High Angle X-Ray Diffraction*). O uso combinado dos dois métodos é conveniente devido às diferentes informações fornecidas por cada uma das técnicas. A difração de raios-X de baixo ângulo fornece informações principalmente sobre as interfaces da multicamada, enquanto que a difração de raios-X de alto ângulo reflete a estrutura interna dos grãos formadores da multicamada.

2.10.1 Difratomia de raios-X de alto ângulo

Os dados provenientes da difração de raios-X em multicamadas são diferentes daqueles vindos de um material homogêneo. Isso acontece porque o feixe incidente interage não somente com os planos da rede dos elementos formadores das camadas, mas também com a periodicidade que a multicamada apresenta. Ou seja, além da interação com os planos atômicos dos elementos individuais o raio-X também interage com a variação da densidade eletrônica entre as camadas dos diferentes materiais que constituem a multicamada, formando um padrão de difração bem característico.

Os difratogramas de multicamadas tomados na região de alto ângulo, apresentam dois tipos de picos (figura 2.10.1).

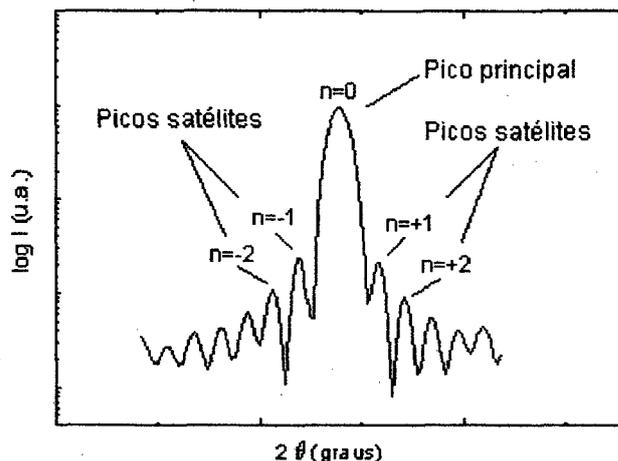


Figura 2.10.1 - Difratograma típico de uma multicamada.

O pico de ordem zero ($n=0$), ou pico principal de Bragg, está associado ao espaçamento médio dos planos atômicos paralelos à superfície da multicamada de todos os elementos que a constituem. Além do pico principal, surgem à sua volta outros picos denominados picos satélites, que são causados justamente pela interação do raio-X incidente com os planos atômicos dos elementos individuais em conjunto com a periodicidade estrutural da multicamada.

É condição necessária para o aparecimento dos picos satélites que o comprimento de coerência (ξ) da multicamada seja maior que seu período Λ (espessura na qual o empilhamento se repete). O comprimento de coerência é definido como a distância mínima sobre a qual as posições atômicas estão quantitativamente correlacionadas, caracterizando uma estrutura modulada na qual o raio-X pode ser coerentemente difratado sem perder sua relação de fase. Se o comprimento de coerência é menor que o período, os picos presentes no difratograma serão os correspondentes ao espaçamento interplanar dos elementos individuais formadores da multicamada. Isso geralmente ocorre quando as camadas são muito espessas, quando um dos materiais é amorfo ou quando a multicamada apresenta elevada desordem [Fullerton, 1992].

Pode-se determinar o período da multicamada sabendo a posição angular dos picos satélites no difratograma.

Supondo uma multicamada constituída pelos materiais A e B (figura 2.10.1.1), o espaçamento médio de sua rede (d_M), pode ser definido como:

$$d_M = \frac{\Lambda}{N_A + N_B}$$

onde N_A e N_B são os números de planos atômicos dos materiais A e B respectivamente numa bicamada e Λ é o período também chamado de modulação. O pico de ordem zero, portanto, está associado a este espaçamento médio e não à distância interplanar de um ou outro material.

O período pode ser expresso em termos do espaçamento interplanar d_A e d_B dos materiais A e B como:

$$\Lambda = N_A d_A + N_B d_B$$

As posições dos picos satélites no difratograma, com ângulos maiores ($n > 0$) e menores ($n < 0$) em relação ao pico de ordem zero ($n = 0$), estão vinculadas ao período e ao espaçamento médio, por:

$$\frac{2 \operatorname{sen} \theta_{\pm n}}{\lambda} = \frac{1}{d_M} \pm \frac{n}{\Lambda}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e n é a ordem do pico satélite que cerca o pico principal.

Da equação anterior o período Λ pode ser determinado usando-se a posição angular dos picos satélites de mesma ordem, como segue:

$$\Lambda = \frac{n\lambda}{\operatorname{sen} \theta_{+n} - \operatorname{sen} \theta_{-n}}$$

ou tomando a posição do pico principal de Bragg e de um satélite à sua volta [Fullerton, 1992]:

$$\Lambda = \frac{n\lambda}{2(\operatorname{sen} \theta_0 - \operatorname{sen} \theta_{\pm n})}$$

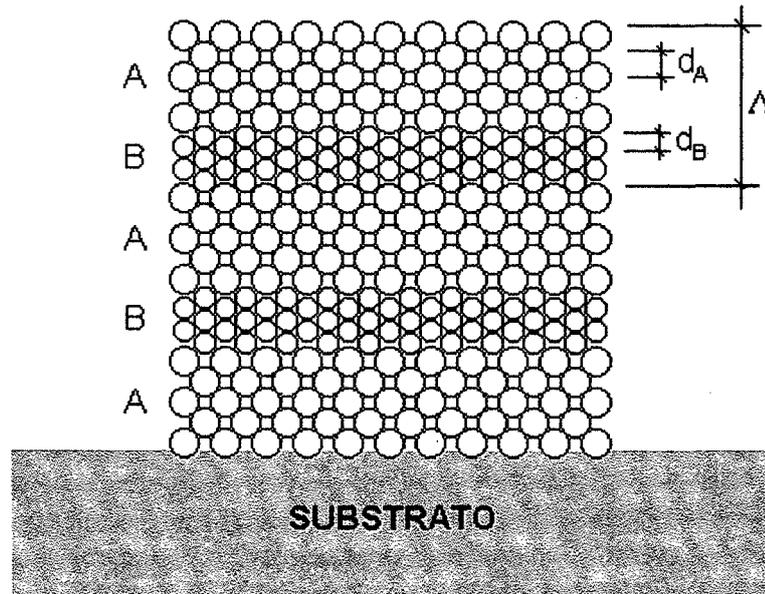


Figura 2.10.1.1 - Esquema de uma multicamada ideal composta por N camadas dos elementos A e B.

A distribuição e a quantidade dos picos satélites no difratograma de uma multicamada também fornece informações estruturais.

Segmüller e Blakeslee [Segmüller, 1976] aplicaram a teoria cinemática de espalhamento para uma multicamada ideal. Esta teoria despreza os efeitos do espalhamento múltiplo que ocorre no interior da multicamada bem como a interferência entre o feixe espalhado e refletido. O modelo também assume que a redução de intensidade do feixe espalhado dentro da estrutura (devido a extinção e absorção) é pequena.

Para uma multicamada ideal, contendo N bicamadas dos materiais A e B, com espaçamentos interatômicos d_a e d_b e fatores de espalhamento atômico f_a e f_b , respectivamente, foi determinada a seguinte expressão para a amplitude de espalhamento:

$$A(q) = \frac{\text{sen}[\pi q(N_a + N_b)N]}{\text{sen}[\pi q(N_a + N_b)]} \left[f_a \frac{\text{sen}\left(\frac{\pi q N_a d_a}{d_M}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi q d_a}{d_M}\right)} + f_b \exp[i\pi q(N_a + N_b)] \frac{\text{sen}\left(\frac{\pi q N_b d_b}{d_M}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi q d_b}{d_M}\right)} \right]$$

onde d_M é o espaçamento interatômico médio da multicamada e q é o vetor de espalhamento normal à superfície na geometria de difração simétrica, com módulo dado por:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

A intensidade difratada pela multicamada é obtida tomando-se o módulo ao quadrado da amplitude:

$$I = |A(q)|^2$$

Este modelo é bastante útil porque revela algumas características gerais, como se observa na figura 2.10.1.2:

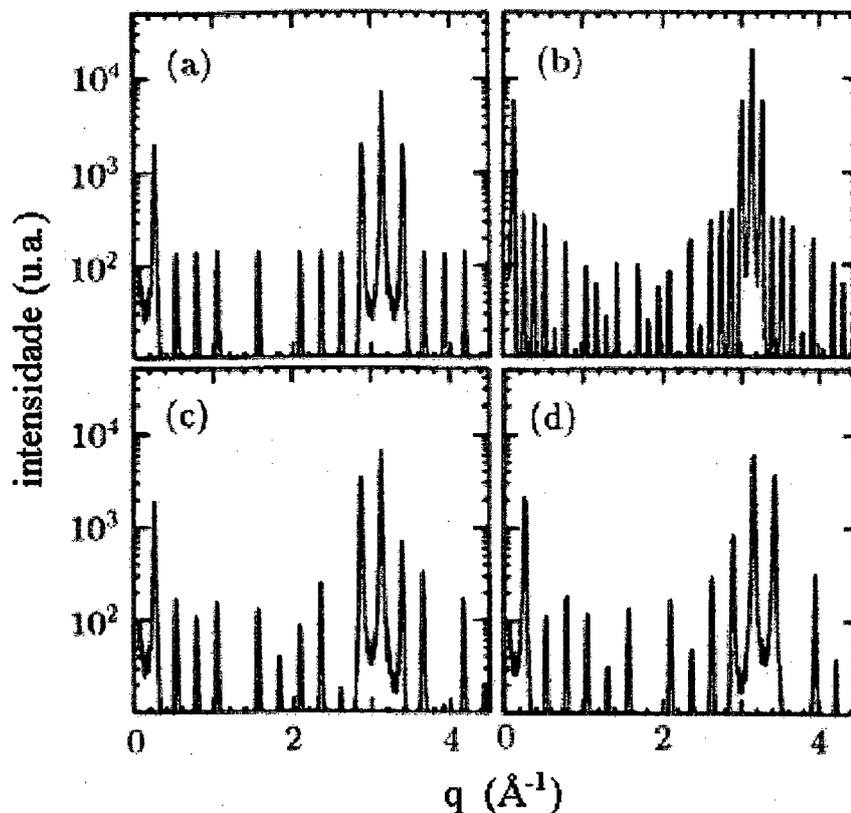


Figura 2.10.1.2 - Intensidades obtidas através do modelo cinemático aplicado a uma multicamada ideal com os seguintes parâmetros: (a) $d_a=d_b=2.0\text{\AA}$, $f_a=0$, $f_b=1$, $N_a=5$, $N_b=7$, $N=10$. (b) Dobrando o período $N_a=10$ e $N_b=14$. (c) e (d) Assimetria dos picos satélites devido a diferentes espaçamentos interplanares das camadas A e B: (c) $d_a=1.95\text{\AA}$, $d_b=2.05\text{\AA}$; (d) $d_a=2.05\text{\AA}$, $d_b=1.95\text{\AA}$. [Clarke, 1994].

A figura mostra as intensidades obtidas aplicando o modelo cinemático numa multicamada com os parâmetros descritos na legenda. Observa-se através dos espectros (a) e (b) que o espaçamento dos picos satélites é inversamente proporcional ao período da multicamada. Além disso, ocorre uma assimetria nos picos devido à introdução de espaçamentos interplanares d_a e d_b diferentes, como pode ser visto nos espectros (c) e (d). Se o elemento que possui f maior, tem o maior espaçamento interatômico, os satélites de ângulos menores em relação ao pico central serão mais intensos e vice versa.

Outros modelos teóricos foram desenvolvidos para melhor descrever as intensidades experimentais e identificar possíveis defeitos na multicamadas.

Basicamente, os principais defeitos que ocorrem quando da fabricação de multicamadas são a rugosidade, interdifusão nas interfaces e flutuações na espessura das camadas.

De um modo geral, a ocorrência de interdifusão e rugosidade entre as camadas gera uma diminuição da intensidade dos picos satélites no difratograma [Chrzan, 1986; Sinha, 1988; Holý, 1994].

As flutuações de espessura resultam no alargamento dos picos satélites. Se o aumento de largura for muito elevado, os satélites podem ficar ocultos em um só pico impedindo a determinação da posição angular dos satélites individuais [Sevenhans, 1986].

Portanto, podemos fazer uma análise quantitativa da multicamada através da observação direta do difratograma. Quanto maior o número de picos satélites presentes no difratograma e mais definidos eles forem melhor é a qualidade da multicamada estudada.

2.10.2 Difratomia de raios-X de baixo ângulo

Se analisarmos a equação de Bragg notamos que para um comprimento de onda fixo, quanto maior for o espaçamento interatômico d da amostra, menor será o ângulo em que a equação de Bragg será satisfeita.

Seguindo este raciocínio, se incidirmos o feixe de raios-X a ângulos pequenos numa multicamada, que é uma estrutura periódica, quando a equação de Bragg for

satisfeita, as reflexões não serão provenientes dos planos interatômicos e sim da modulação da multicamada. Isso porque aqui, como no alto ângulo, o feixe de raios-X "percebe" a variação de densidade eletrônica entre as camadas individuais, tratando as interfaces como novos "planos".

Portanto, se substituirmos a distância interplanar d pelo período Λ na relação de Bragg teremos:

$$n\lambda = 2\Lambda \sin \theta$$

Pela posição dos picos no difratograma o período da multicamada pode ser determinado.

Um difratograma proveniente de uma incidência a baixo ângulo em uma multicamada é bem característico, como mostrado na figura 2.10.2:

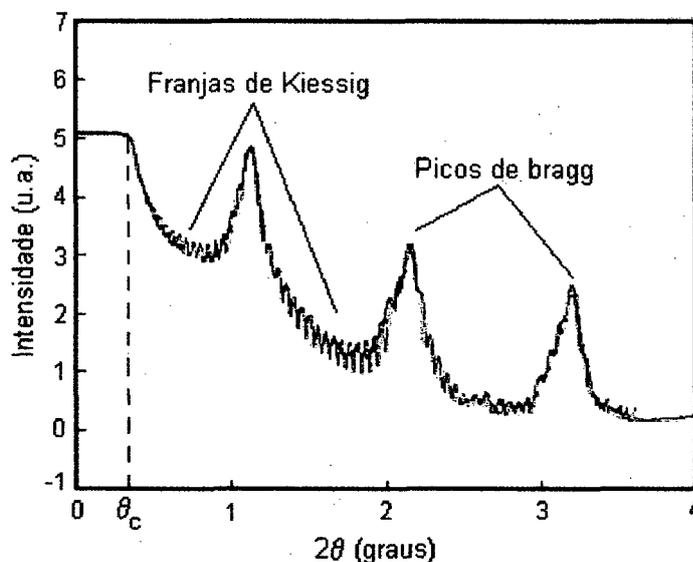


Figura 2.10.2 - Difratograma de baixo ângulo de uma multicamada.

Para ângulos de incidência muito baixos, o raio-X não penetra na amostra sendo totalmente refletido na superfície. Este fenômeno, chamado de reflexão total, ocorre até um ângulo de incidência limiar, denominado ângulo crítico (θ_c). Este ângulo é diferente para cada material e se relaciona com o índice de refração do mesmo pela equação:

$$\theta_c^2 = 2(1 - \mu_r)$$

onde μ_r é o índice de refração do material para raios-X [Klug 1954].

Para ângulos de incidência maiores do que o ângulo crítico, parte do feixe penetra na multicamada e reflexões provenientes da interface das camadas e do substrato ocorrerão. Essas reflexões, somadas àquela que ainda ocorre na superfície da amostra, formarão diversos picos no difratograma conhecidos como franjas de Kiessig [Kiessig, 1931]. Essas franjas geralmente se iniciam a partir do ângulo crítico e se estendem até os primeiros picos de Bragg, podendo em algumas vezes aparecerem sobrepostos. As franjas de Kiessig, portanto, se originam pelo conjunto das reflexões que o feixe de raios-X sofre na superfície da amostra, na interface das camadas e na interface multicamada-substrato. Já os picos de Bragg, são provenientes da difração que ocorre porque as multicamadas são estruturas periódicas e portanto o período Λ satisfaz a equação de Bragg para ângulos de incidência pequenos, como já havíamos comentado no início desta seção.

A análise quantitativa da qualidade das interfaces também pode ser feita observando-se os difratogramas de raio-X na região de baixo ângulo. Essencialmente podemos afirmar que: quanto mais picos de Bragg aparecerem, mais definidas são as interfaces entre os períodos que compõem a estrutura da multicamada; quanto mais franjas de Kiessig surgirem, melhor é a definição da interface entre o filme e o substrato. Por último, a redução rápida da intensidade e o alargamento dos picos de Bragg indica que as interfaces não são abruptas entre os períodos consecutivos da multicamada.

2.10.2.1 Correção da Lei de Bragg para ângulos de incidência pequenos

Quando trabalhamos com ângulos de incidência muito pequenos ($\theta_i < 3^\circ$), o índice de refração dos metais para raios-X é um pouco menor do que 1 (um). Isso nos obriga a fazer uma correção na lei de Bragg para que o desvio do feixe na interface ar/multicamada seja considerado, conforme mostra a figura 2.10.2.1:

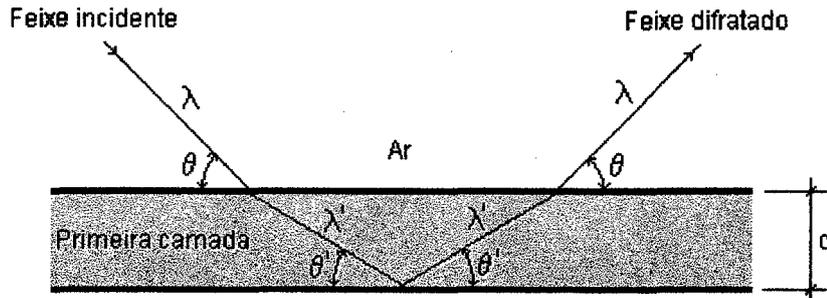


Figura 2.10.2.1 - Esquema da refração do feixe de raio-X incidente numa interface ar/filme metálico.

O índice de refração de um material para raios-X pode ser definido, segundo as leis da ótica, como [Azároff, 1968]:

$$\mu_r = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'}$$

Dentro da multicamada a equação de Bragg torna-se:

$$n\lambda' = 2d \operatorname{sen} \theta'$$

que quando substituída na definição do índice de refração, nos dá:

$$\mu_r = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\lambda}{2\left(\frac{d}{n}\right) \operatorname{sen} \theta'} = \frac{n\lambda}{2d \left[1 - \frac{(\cos^2 \theta)}{\mu_r^2}\right]^{1/2}}$$

Rearranjando os termos da última equação acima, temos:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \left[1 + \frac{(\mu_r + 1)(\mu_r - 1)}{\operatorname{sen}^2 \theta}\right]^{1/2}$$

Como o índice de refração tem um valor próximo da unidade podemos fazer as seguintes aproximações: $\mu_r + 1 \cong 2$ e $\mu_r - 1 \cong 0$. Expandindo o numerador da equação acima em potências de $(\mu_r - 1)$ e desprezando termos de ordem elevada, temos:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \left[1 - \frac{1 - \mu_r}{\operatorname{sen}^2 \theta}\right]$$

Chamando $1 - \mu_r \equiv \delta$ a lei de Bragg passa então a ser escrita como:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \left[1 - \frac{\delta}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right]$$

onde δ é determinado experimentalmente e tem um valor aproximado de 3×10^{-5} rad para a radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Capítulo 3 - Experimental

3.1 Introdução

Como mencionado anteriormente, no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), ao qual este trabalho está vinculado, realizaram-se estudos sistemáticos sobre a eletrodeposição de filmes finos de cobre, cobalto e níquel sobre silício monocristalino [Martins, 1996; Munford, 1998; Fiori, 2000]. O presente trabalho foi realizado paralelamente à esses estudos, beneficiando-se deles para a escolha das soluções mais adequadas para a produção dos filmes finos estudados aqui, os quais foram todos depositados no LFFS.

As multicamadas de Ni-Cu-Co/Cu e Co/Cu, por sua vez, foram depositadas no H. H. Wills Physics Laboratory da Universidade de Bristol, que mantém intensa colaboração com o LFFS, sendo que também era nossa intenção produzir tais estruturas em nosso laboratório.

Neste capítulo, descrevemos brevemente o instrumental utilizado para as deposições bem como o utilizado nas técnicas de caracterização.

3.2 Eletrodeposição

3.2.1 Substratos

Todos os filmes finos foram depositados sobre silício monocristalino com orientação (100), dopado tipo-n e com resistividade igual a $10\Omega\cdot\text{cm}$

Para as multicamadas, além do silício, cobre monocristalino (200) foi usado como substrato.

3.2.2 Célula eletroquímica

Para a deposição dos filmes, utilizamos uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos descrita na seção 1.2. A cuba foi confeccionada em acrílico com capacidade de 250ml de solução e possuía as aberturas necessárias para a introdução dos eletrodos de trabalho (substrato), o contra-eletrodo de platina (material utilizado por ser inerte em relação aos potenciais aplicados) e o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

3.2.3 Soluções

Além dos compostos que fornecem os elementos para a deposição dos filmes de cobre, níquel e cobalto, respectivamente, CuSO_4 , NiSO_4 e CoSO_4 ; as soluções são confeccionadas com aditivos com funções específicas no processo de deposição, que visam a melhora da qualidade dos depósitos. Os compostos sulfato de sódio (Na_2SO_4) e perclorato de sódio (NaClO_4) são adicionados com o intuito de aumentar a condutividade da solução. O ácido fluorídrico (HF) promove uma limpeza *in situ* do substrato, retirando o óxido da superfície do silício imediatamente antes do início da deposição [Efimov, 1963]. O ácido bórico (H_3BO_3) é tradicionalmente empregado na eletrodeposição de metais para melhorar a morfologia de grão [Karwas, 1989].

Para as multicamadas, foram também utilizados como fontes de níquel e cobalto, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2$ e $\text{Co}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2$, respectivamente.

As soluções foram preparadas a partir da dissolução dos compostos em água destilada e deionizada. As composições são descritas a seguir, separadas conforme o produto da deposição:

Filmes Finos de Cobre

Solução 01: 0,013 mol/l CuSO_4 + 0,5 mol/l Na_2SO_4

Solução 02: 0,013 mol/l CuSO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3 + 0,093 mol/l HF

Solução 03: 0,013 mol/l CuSO_4 + 0,34 mol/l NaClO_4

Filmes Finos de Níquel

Solução 04: 1,0 mol/l NiSO_4 + 1,0 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

Filmes Finos de Cobalto

Solução 05: 0,104 mol/l CoSO_4 + 0,5 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

Solução 06: 0,026 mol/l CoSO_4 + 0,5 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

Multicamadas de Cu-Ni-Co/Cu

Solução 07: 0,055 mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2,3 mol/l $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,38 mol/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 mol/l H_3BO_3

Multicamadas de Co/Cu

Solução 08: 0,008 mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,32 mol/l $\text{Co}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2$ + 0,5 mol/l H_3BO_3

3.3 Difratometria de Raios-X

As análises de raios-X realizadas neste trabalho foram obtidas num difratômetro Siemens Kristalloflex modelo 810 com goniômetro D500 e cintilador de NaI pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para a maioria dos difratogramas a radiação utilizada foi a CuK_α correspondendo a um comprimento de onda igual a: $\lambda=1,5418\text{\AA}$. Em alguns experimentos utilizou-se a linha K_α do cobalto de comprimento de onda igual a: $\lambda=1,7902\text{\AA}$.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia foram feitas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Philips modelo XL-30 do Laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica, UFSC.

Mais detalhes e características desta técnica de caracterização podem ser encontrados no apêndice B deste trabalho.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da difração de raios-X, nos filmes finos e multicamadas produzidos a partir das soluções descritas no Capítulo 3.

Para os filmes, investigamos a influência da orientação da rede do substrato no crescimento dos depósitos e a evolução da estrutura do filme em função de sua espessura. Para isso, para cada solução apresentada, foram feitos difratogramas de uma seqüência de amostras produzidas com tempos de deposição crescente.

A análise dos padrões, quanto a intensidade, largura e posição dos picos, foi feita através de um software destinado a esta finalidade (XRDA - X-Ray Diffraction Analysis - V 3.0). Esta análise é realizada ajustando-se os picos através de uma curva Lorentziana³ e comparando as intensidades relativas com as esperadas para amostras policristalinas (tabela apêndice A).

Ainda em relação aos filmes, verificamos o tipo de nucleação ocorrida sobre o substrato (instantânea ou progressiva). Isso foi realizado com os transientes de corrente de cada solução particular, normalizados de acordo com o modelo de Scharifker e Hills (seção 1.4) e as micrografias eletrônicas de varredura, que também proporcionaram uma análise da morfologia dos filmes. Objetivou-se com esse estudo, determinar uma correlação entre o tipo de nucleação e os dados obtidos através da difração de raios-X realizada nos filmes.

As multicamadas metálicas por sua vez, foram caracterizadas, quando possível, quanto aos seus períodos, espessura e qualidade interfacial. Relacionamos a influência desses parâmetros nos difratogramas obtidos com a difração de raios-X em alto e baixo ângulos (seções 2.10.1 e 2.10.2).

³ O ajuste lorentziano é feito usando a seguinte equação:

$$y = y_o + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_o)^2 + w^2}$$

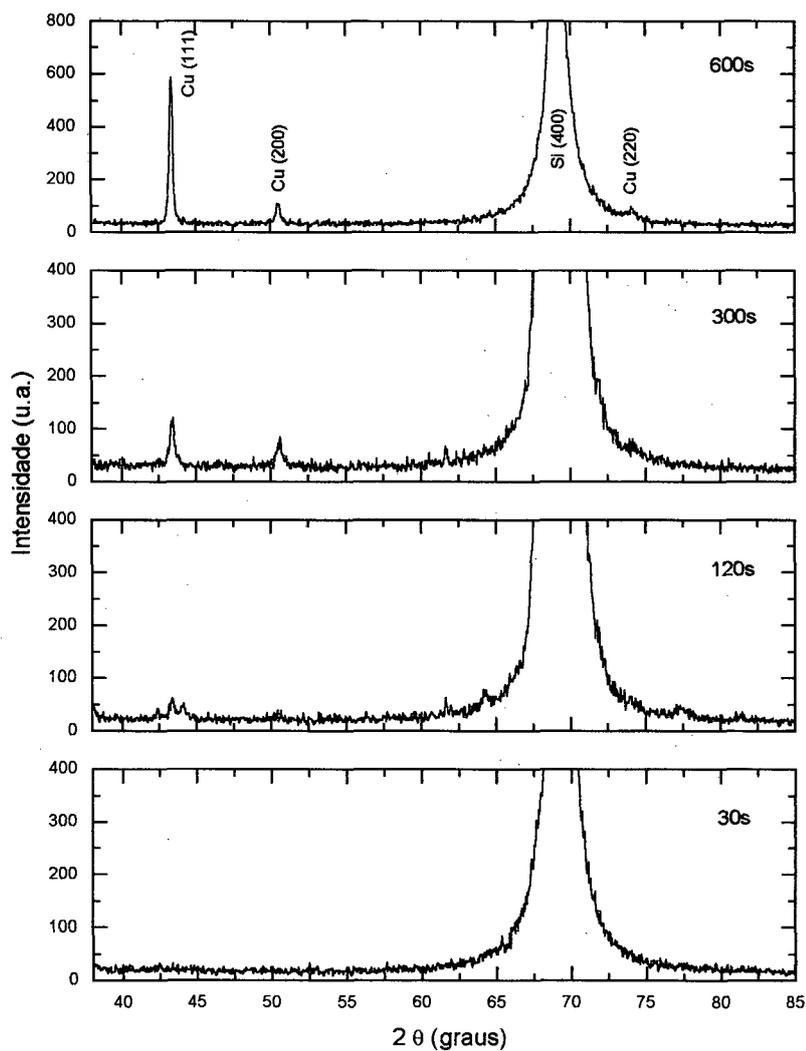
onde y_o é a linha base (offset), A é a área sob a curva, w é a largura do pico a meia altura e x_o é a posição central do pico.

4.2 Filmes Finos de Cobre

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos com os filmes de Cu eletrodepositados a partir das soluções 01, 02 e 03, apresentadas no capítulo 03.

4.2.1 Solução 01: 0,013 mol/l CuSO_4 + 0,5 mol/l Na_2SO_4

Na figura 4.2.1 estão representados os difratogramas dos filmes finos de Cu obtidos a partir da solução 01 para um potencial de deposição igual à -0.44V ⁴.



**Figura 4.2.1. - Difratogramas dos filmes finos de Cu obtidos a partir da solução 01.
V = - 0.44V.**

⁴ Os potenciais de deposição são determinados através do estudo da solução com a técnica de voltametria (seção 1.3). Todos os potenciais utilizados aqui foram obtidos dos trabalhos realizados no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies já referenciados na Introdução do capítulo 3.

Para investigarmos a evolução da estrutura do depósito em função do aumento da espessura e seu comportamento nos primeiros instantes da deposição, estudamos amostras produzidas em quatro tempos distintos, quais sejam: 30, 120, 300 e 600 segundos.

À medida em que o tempo de deposição e, conseqüentemente, a espessura da amostra aumentam, a qualidade dos padrões melhora, visto que o raio-X interage com um maior volume de filme gerando um sinal difratado mais intenso.

No difratograma superior (600s) da figura 4.2.1, os picos são identificados quanto ao elemento e ao plano cristalino a que pertencem. Os picos do filme de cobre são referentes aos planos (111), (200) e (220). De acordo com a tabela do apêndice A, as intensidades relativas esperadas para estes picos, se o filme fosse policristalino, seriam: 100% (111), 46% (200) e 20% (220), respectivamente. O pico maior, que aparece em todos os difratogramas é o do substrato de silício.

Nota-se que, para essa solução, o filme depositado com 30 segundos não é suficientemente espesso para que haja algum sinal detectável proveniente do cobre. Só a partir de 120 segundos, o pico (111) referente à reflexão mais intensa do cobre aparece.

No difratograma do filme depositado com 300 segundos, o pico associado ao plano (200) tem 54% de intensidade em relação ao pico (111). Isso é próximo da intensidade relativa para um filme policristalino. Porém, na amostra depositada com 600s a relação de intensidades esperada para uma amostra policristalina não está mais presente. O pico referente ao plano (200) tem somente 14% de intensidade em relação ao pico (111). Isso evidencia um crescimento preferencial na direção do plano (111).

A figura 4.2.1.1 mostra as micrografias obtidas com a análise de microscopia eletrônica de varredura, para os filmes finos de cobre obtidos a partir da solução 01. Elas mostram o depósito com uma ampliação de 20.000X.

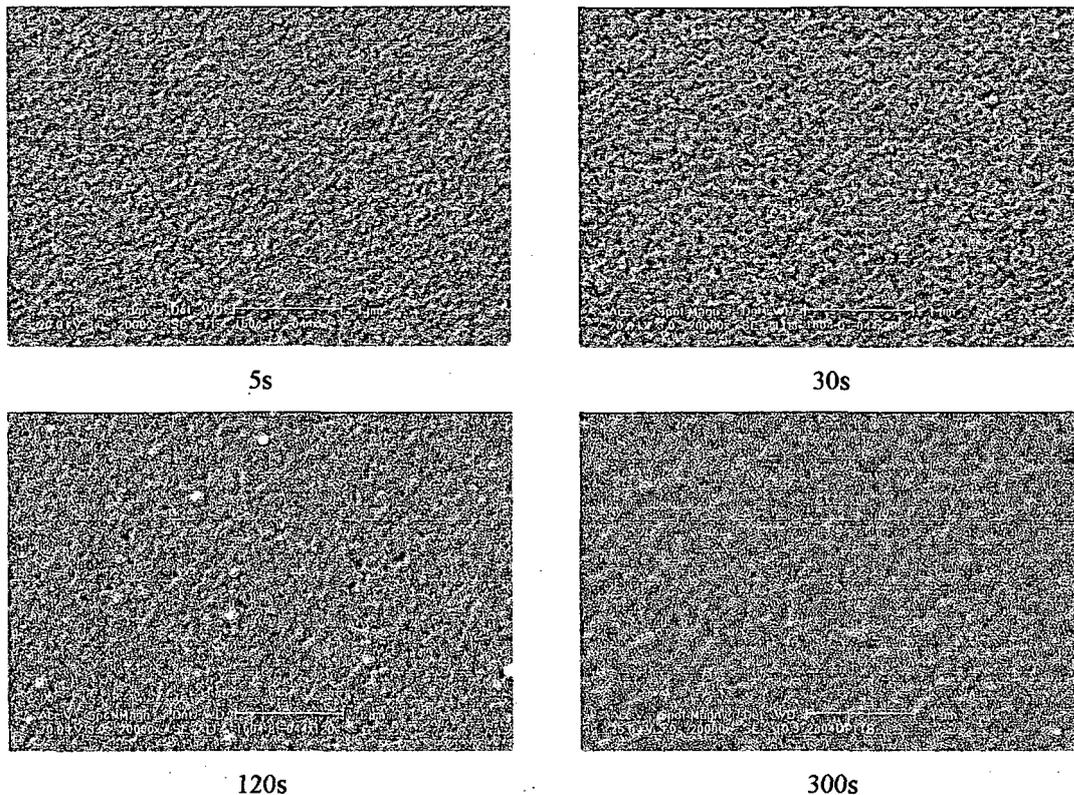


Figura 4.2.1.1 - Micrografias dos filmes de Cu depositados a partir da solução 01. V = - 0.44V. Ampliação 20.000X.

Podemos investigar os primeiros estágios da deposição, analisando a primeira micrografia feita de um filme depositado com um tempo de 5 segundos. O filme é homogêneo possuindo alta densidade de grãos. Estes, por sua vez, têm praticamente o mesmo tamanho ($\sim 500\text{\AA}$), indicando a ocorrência de uma nucleação instantânea. Ou seja, os sítios do substrato energeticamente favoráveis nuclearam todos ao mesmo tempo quando a deposição se iniciou.

Com o aumento do tempo de deposição, o filme se torna mais compacto devido ao crescimento lateral dos grãos sendo que, já a partir de 120 segundos, o substrato possui uma quantidade muito pequena de locais ainda não recobertos pelo filme.

O indício da ocorrência da nucleação instantânea verificada na micrografia, pode ser confirmada com a análise do transiente de corrente para a solução 01, duplamente normalizado, confrontado com as curvas do modelo de Scharifker e Hills, como mostra a figura 4.2.1.2. A curva experimental (curva c), concorda melhor com a curva para a nucleação instantânea do modelo.

Vale lembrar que a curva experimental mostrada se refere à solução e não à uma amostra específica. Para um mesmo potencial de deposição os transientes de corrente de uma solução devem possuir um mesmo valor de I_{max} e t_{max} para qualquer tempo em que a amostra é depositada.

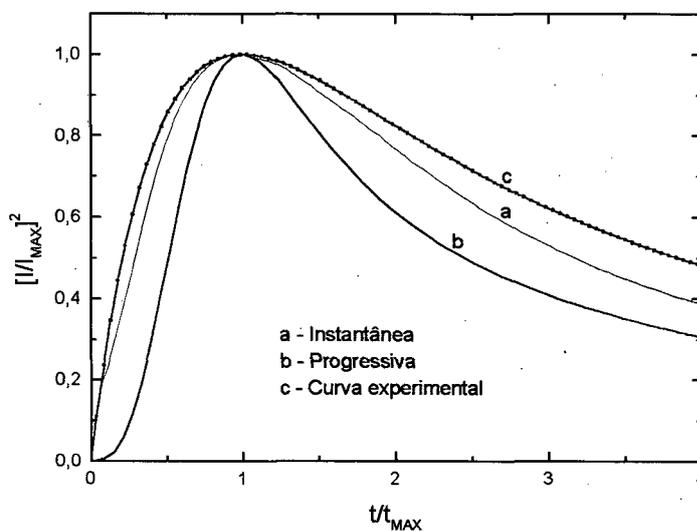


Figura 4.2.1.2 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido a partir da solução 01. $V = - 0.44V$.

4.2.2 Solução 02: 0,013 mol/l $CuSO_4$ + 0,5 mol/l H_3BO_3 + 0,093 mol/l HF

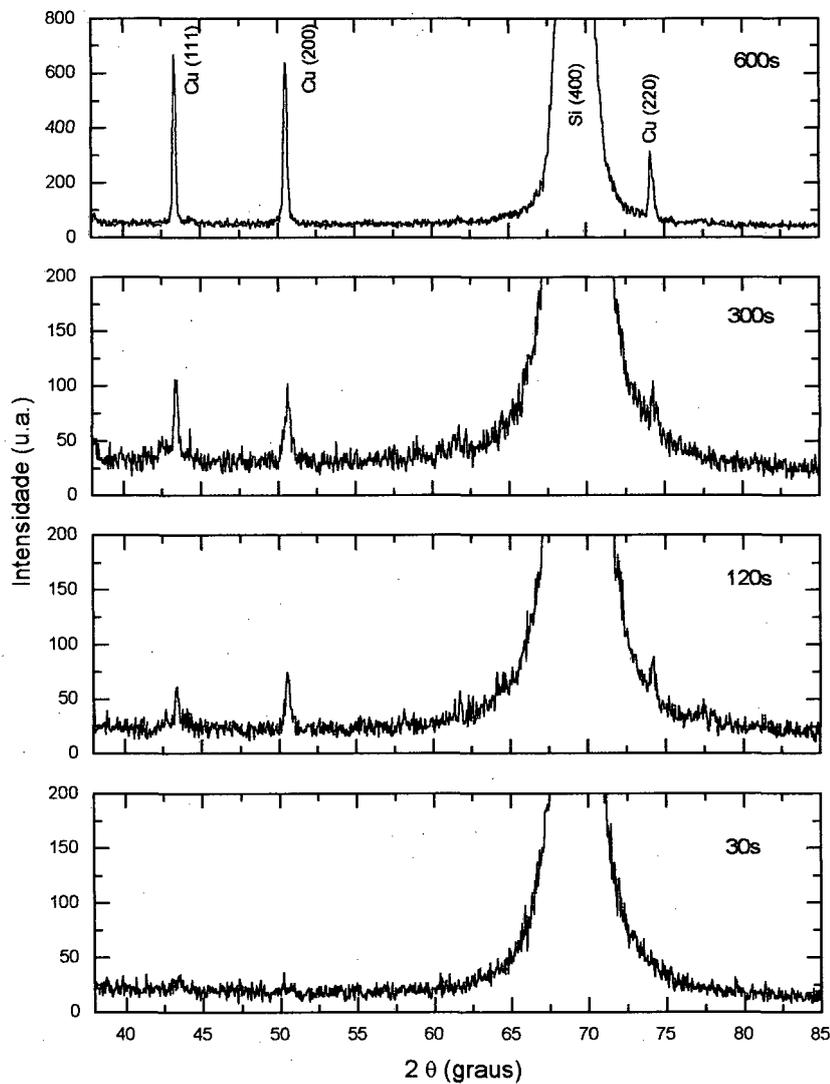
Na figura 4.2.2 estão presentes os difratogramas dos filmes de cobre obtidos a partir da solução 02, para um potencial de deposição igual à $-0.44V$.

Da mesma forma que os difratogramas anteriormente analisados, observa-se o aumento da qualidade dos padrões à medida que a espessura do filme cresce.

Para esta solução, detecta-se a presença dos picos (111) e (200) do cobre já no filme depositado por 30 segundos.

No depósito de 120 segundos, as intensidades relativas dos picos mais intensos referentes aos planos (111) e (200) estão invertidas, se comparadas com aquelas esperadas para um filme policristalino que são: 100% (111) e 46% (200). Neste caso, o

pico (111) tem 65% de intensidade em relação ao pico (200), que agora é o mais intenso com 100%. Isso mostra um crescimento preferencial (textura) na direção (200).



**Figura 4.2.2 - Difractogramas dos filmes finos de Cu obtidos a partir da solução 02.
 $V = - 0.44V$.**

Nos depósitos de 300s e 600s, observam-se intensidades semelhantes para os picos (111) e (200), confirmando a tendência de textura para os depósitos produzidos com essa solução.

A figura 4.2.2.1 apresenta as micrografias realizadas nos depósitos obtidos a partir da solução 02 com diferentes tempos de deposição. A ampliação é de 20.000X.

A primeira micrografia, de um filme depositado com 30 segundos, mostra grãos de tamanhos diferentes, distanciados irregularmente uns dos outros. Além disso, há uma grande área de substrato descoberta. Essas características, descrevem um filme heterogêneo e com baixa densidade de núcleos nos instantes iniciais da deposição.

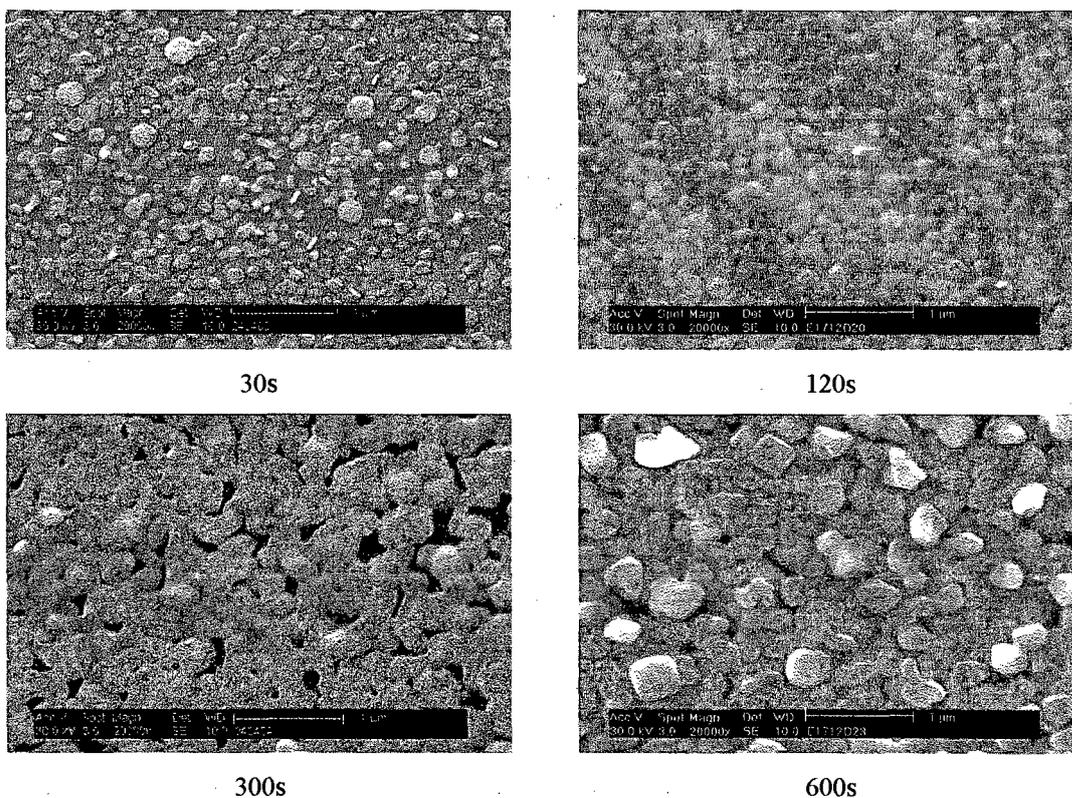


Figura 4.2.2.1 - Micrografias dos filmes de Cu depositados a partir da solução 02. V = - 0.44V. Ampliação 20.000X.

O tamanho diferenciado dos grãos, sugere a ocorrência de uma nucleação progressiva sobre o substrato. Os sítios energeticamente favoráveis para a formação de um novo grão, não nuclearam todos ao mesmo tempo quando o processo de deposição se iniciou na célula eletroquímica.

Para tempos maiores, o filme se torna mais compacto, mas o aspecto não uniforme dos grãos iniciais se propaga, gerando um filme com rugosidade elevada. O

extremo se dá em 600 segundos, com um depósito de crescimento tridimensional elevado, chegando a ter grãos com aproximadamente 5000Å de tamanho.

A figura 4.2.2.2 mostra o transiente de corrente para a solução 02, duplamente normalizado, confrontado com as curvas do modelo de Scharifker e Hills. A nucleação progressiva indicada na micrografia do filme depositado por 30 segundos é confirmada pela concordância entre a curva experimental tratada (curva c) e a curva do modelo para a nucleação progressiva.

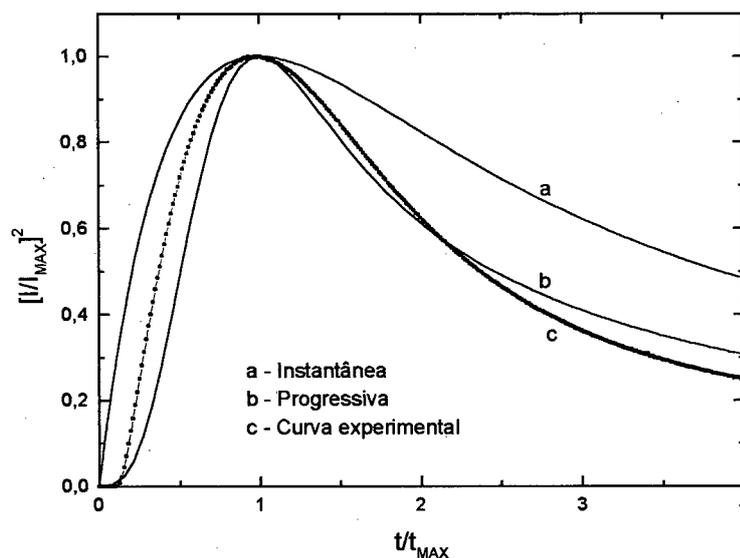


Figura 4.2.2.2 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido a partir da solução 02. $V = - 0.44V$.

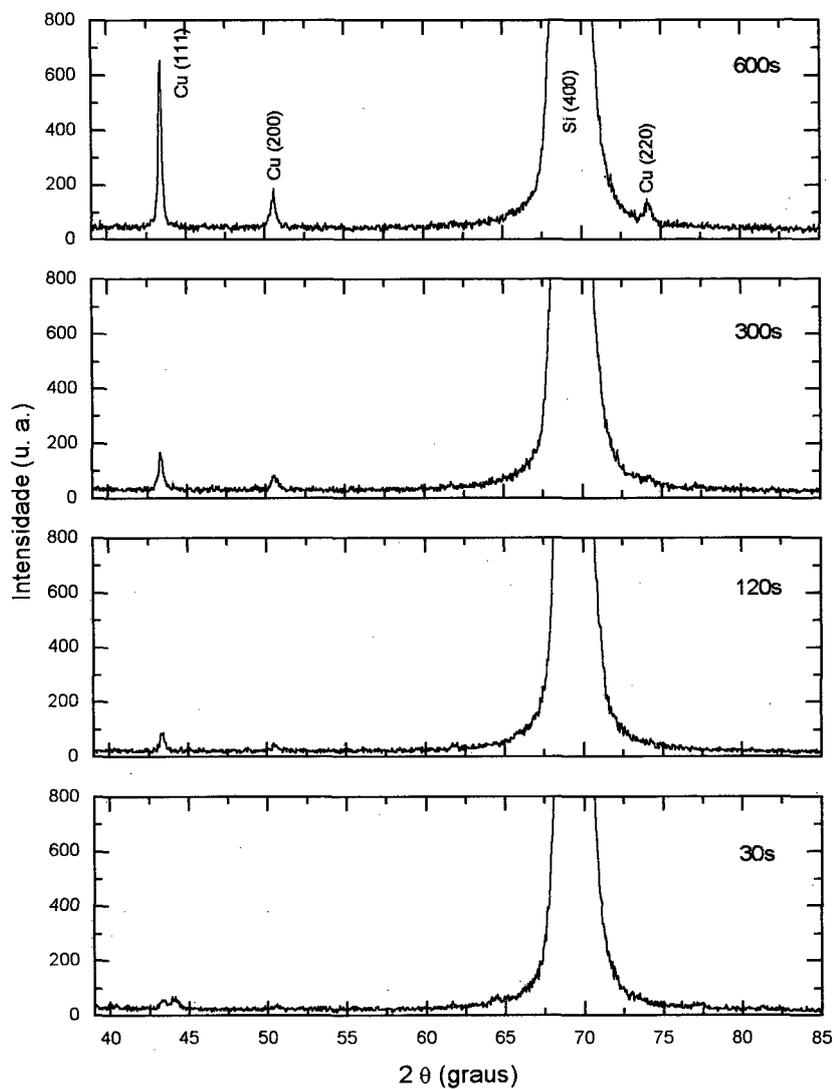
4.2.3 Solução 03: 0,013 mol/l $CuSO_4$ + 0,34 mol/l $NaClO_4$

Na figura 4.2.3 estão representados os difratogramas dos filmes finos de Cu obtidos a partir da solução 03, para um potencial de deposição igual à -0.40V.

Para esta solução, o difratograma do filme depositado por 30 segundos, assim como no caso da solução 02, apresenta um pico referente ao plano (111) do cobre, com intensidade muito reduzida.

Os difratogramas dos filmes de 120 e 300 segundos de deposição apresentam intensidades relativas dos picos referentes aos planos (111) e (200) que indicam um

crescimento policristalino para o filme, pois em ambos os difratogramas, o pico (200) tem aproximadamente 47% da intensidade do pico (111).



**Figura 4.2.3 - Difratogramas dos filmes finos de Cu obtidos a partir da solução 03.
V = - 0.40V**

No depósito de 600s, a estrutura do filme se assemelha com o da solução 01. A intensidade referente ao plano (111) se acentua, indicando um crescimento preferencial nesta direção.

A figura 4.2.3.1 apresenta as micrografias realizadas nos filmes obtidos a partir da solução 03 com a mesma seqüência de tempos de deposição. A ampliação das fotos é de 20000X.

A micrografia do filme de 30 segundos apresenta um filme de aspecto heterogêneo com regiões do substrato ainda descobertas. Não fica claro o tipo de nucleação ocorrida, apesar de existirem algumas regiões com grãos de mesmo tamanho, indicando uma nucleação instantânea.

O filme de 120 segundos apresenta grãos com elevado crescimento lateral. Este aspecto muda para filmes mais espessos, sendo que em 600 segundos a filme apresenta-se compacto com baixo crescimento tridimensional.

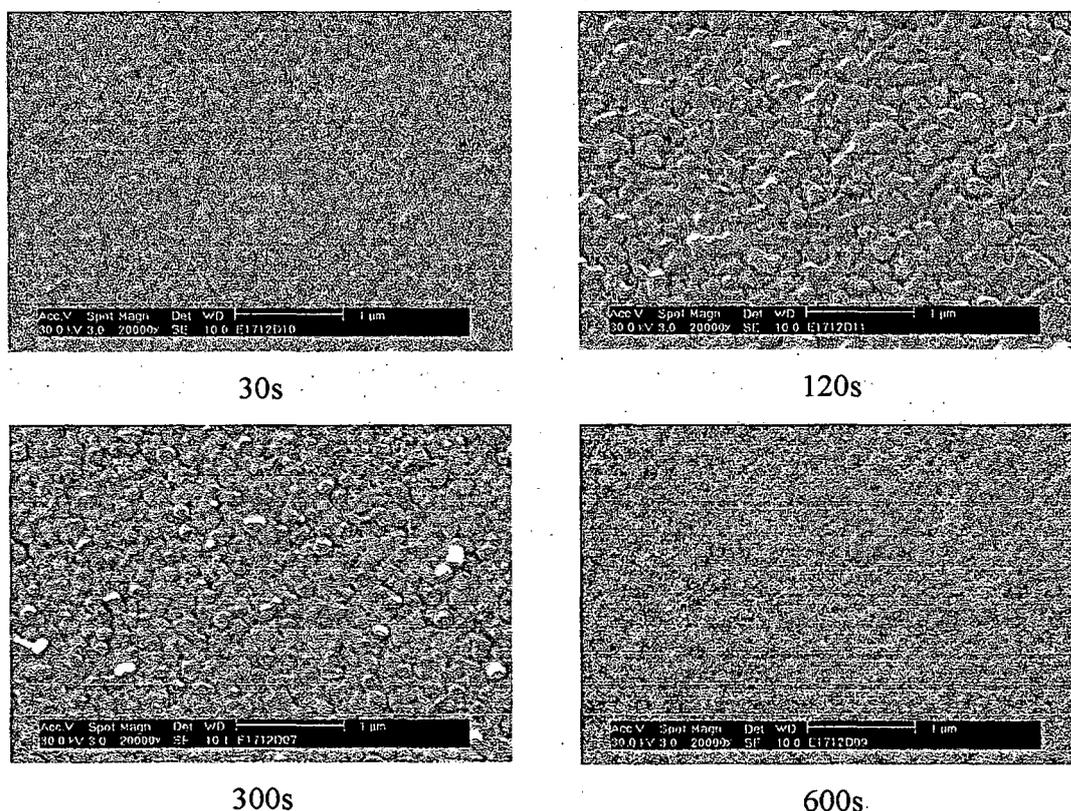


Figura 4.3.3.1 - Micrografias dos filmes de Cu depositados a partir da solução 03. $V = -0.40V$. Ampliação 20000X

A figura 4.2.3.2, mostra o transiente de corrente da solução 03 tratado conforme o modelo de nucleação usado neste trabalho (curva c). A concordância entre as curvas

experimental e a do modelo referente à nucleação instantânea, indica que o processo de nucleação ocorrido foi instantâneo.

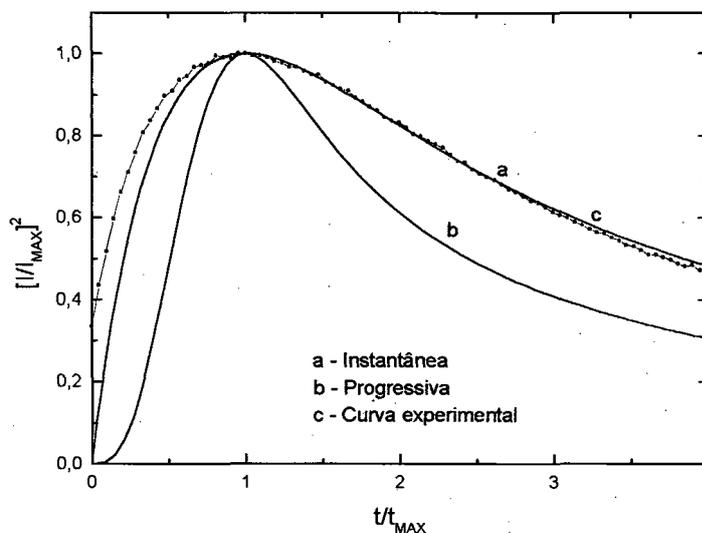


Figura 4.2.3.2 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido a partir da solução 03. $V = -0.40V$

• Discussão

Na seção 4.2, foram apresentados os resultados de difratometria de raios-X para os filmes de cobre depositados a partir das soluções 01, 02 e 03.

Analisando os resultados obtidos para as três soluções, percebe-se que os padrões de raios-X apresentam um comportamento muito semelhante para os filmes depositados a partir das soluções 01 e 03. Em ambos os casos, o filme apresenta-se policristalino até 300s de deposição. Para os filmes mais espessos (600s), a intensidade do pico associado ao plano (111) aumenta em relação ao pico do plano (200) e a diferença de intensidades entre os dois picos, que antes era a de um depósito policristalino, agora mostra um crescimento preferencial na direção (111).

No caso da solução 02, o crescimento preferencial se deu na direção do plano (200). Essa textura mostrou-se mais acentuada no filme de 120 segundos.

Em alguns trabalhos já publicados, observou-se que filmes finos de Cu depositados em silício monocristalino, com diferentes orientações, pelas técnicas de evaporação por feixe de elétrons e epitaxia por feixe molecular (MBE), crescem epitaxialmente sobre o substrato, ou seja, acompanhando a orientação do mesmo [Chang¹, 1990; Chang², 1990 e Demczyk 1996].

No trabalho de Chang¹, por exemplo, verificou-se que o filme de cobre, depositado pela técnica de evaporação por feixes de elétrons sobre silício monocristalino (100), cresce epitaxialmente na direção (200).

Esses trabalhos permitem afirmar que quando se deposita um filme fino de cobre sobre um substrato de silício utilizando uma técnica de fase vapor, como a evaporação por feixe de elétrons ou MBE, que possuem um bom controle do processo de deposição permitindo a escolha de uma baixa taxa de crescimento, o filme irá sempre acompanhar a orientação da rede do substrato e crescer epitaxialmente.

Uma possível explicação para os filmes produzidos a partir da solução 01 e 03 não apresentarem a textura na direção (200), que seria esperada para o filme de cobre crescendo sobre um substrato de silício com orientação (100), pode ser a taxa de deposição mais elevada que a eletrodeposição apresenta⁵.

Os filmes depositados a partir da solução 02, apresentaram um crescimento preferencial na direção (200). Este fato, pode indicar que esta solução produz uma taxa de deposição menor em relação às soluções 01 e 03, para os potenciais de deposição utilizados neste trabalho.

Uma evidência de que a taxa de deposição gerada pelas soluções 01 e 03 pode ser maior, está no fato da nucleação apresentada por ambas ser instantânea, como foi mostrado através do tratamento dos transientes de corrente e das micrografias dos filmes. Uma elevada recombinação de íons no substrato preenche rapidamente os sítios passíveis de nucleação, resultando numa nucleação instantânea. A solução 02, no entanto, apresenta uma nucleação progressiva, que usualmente ocorre quando as taxas de deposição são reduzidas. Isso acontece porque, para o íon que chega lentamente no

⁵ As taxas de deposição usualmente empregadas nas técnicas de evaporação por feixes de elétrons e MBE, são da ordem de 1 a 2 Å/s. A solução de Níquel, por exemplo, para as condições de deposição apresentadas neste trabalho, apresenta uma taxa de deposição da ordem de 40Å/s.

substrato é mais fácil, em termos de energia, se anexar a um grão já formado do que fixar-se num sítio do substrato para formar um novo núcleo.

Uma outra possível explicação para o crescimento preferencial apresentado pelos filmes obtidos a partir da solução 02 é a sua composição. A solução 02 é a única entre as soluções de cobre estudadas neste trabalho que possui HF (ácido fluorídrico). Como comentado no Capítulo 3, o HF promove a limpeza *in situ* do substrato retirando o óxido da superfície do silício. Sabe-se no entanto, que o HF, além de retirar o óxido da superfície, promove também a corrosão do silício enquanto o substrato não está totalmente recoberto pelo depósito [Eddowes, 1990]. Portanto, ao contrário dos outros aditivos presentes nas soluções, como o Na_2SO_4 e NaClO_4 , que agem exclusivamente na cinética da solução, o HF também interage com a superfície do substrato. Essa interação pode gerar uma condição favorável para o aparecimento de textura.

Uma evidência desta afirmação pode ser verificada observando a figura D.1. Ela mostra um difratograma de um filme fino de cobre, produzido a partir de uma solução contendo as mesmas concentrações de CuSO_4 e H_3BO_3 que a solução 02, porém com uma concentração de HF dez vezes maior.

Observa-se na figura um crescimento altamente texturizado na direção (200), que, aparentemente, teve como causa direta a alta concentração de HF na solução.

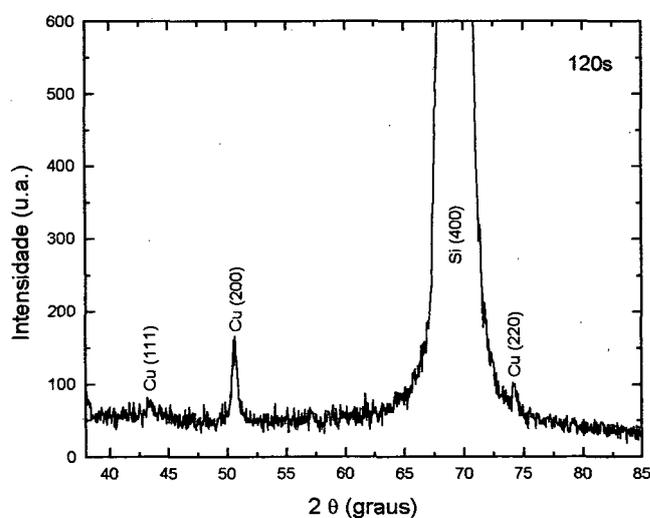
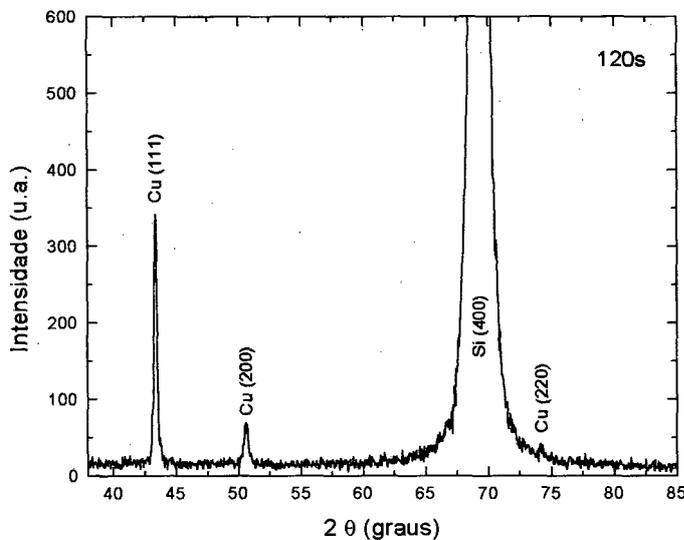


Figura D.1 - Difratograma de um filme fino de Cu obtido a partir da solução 02 modificada. $V = -0,44V$.

Para nos certificarmos, ainda mais, sobre a influência do HF na textura apresentada pelos filmes de cobre depositados a partir da solução 02, produzimos um filme a partir de uma solução com as mesmas concentrações de CuSO_4 e H_3BO_3 que a solução 02, porém sem HF. O resultado da difratometria de raios-X nesse filme é mostrado na figura D.2. A textura na direção do plano (200), que na solução contendo alta concentração de HF era elevada, desapareceu. O difratograma é semelhante aos dos filmes depositados a partir das soluções 01 e 03, mostrando uma textura no plano (111).

Estes dois resultados são uma forte indicação da influência do composto HF, para o favorecimento da textura na direção (200) de filmes de cobre eletrodepositados em silício (100).



**Figura D.2 - Difratograma de um filme fino de Cu obtido a partir da solução 02 sem HF.
V = - 0,44V.**

4.3 Filme Fino de Níquel

Nesta seção, apresentaremos o resultado obtido do filme de níquel eletrodepositado a partir da solução 04 apresentada no capítulo 03.

4.3.1 Solução 04: 1,0 mol/l NiSO_4 + 1,0 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

A figura 4.3.1 apresenta os difratogramas dos filmes finos de níquel depositados a partir da solução 04 com um potencial de deposição igual à -1.0V .

Em relação às soluções destinadas à deposição dos filmes finos de cobre, apresentadas na seção 4.2, a solução 04 possui uma concentração mais elevada do composto que fornece o elemento para a formação do filme (NiSO_4). Isso altera a cinética da solução e promove uma taxa de deposição mais elevada. Por isso, optou-se por uma seqüência de tempos de deposição com intervalos menores, para um acompanhamento mais detalhado da evolução estrutural dos filmes.

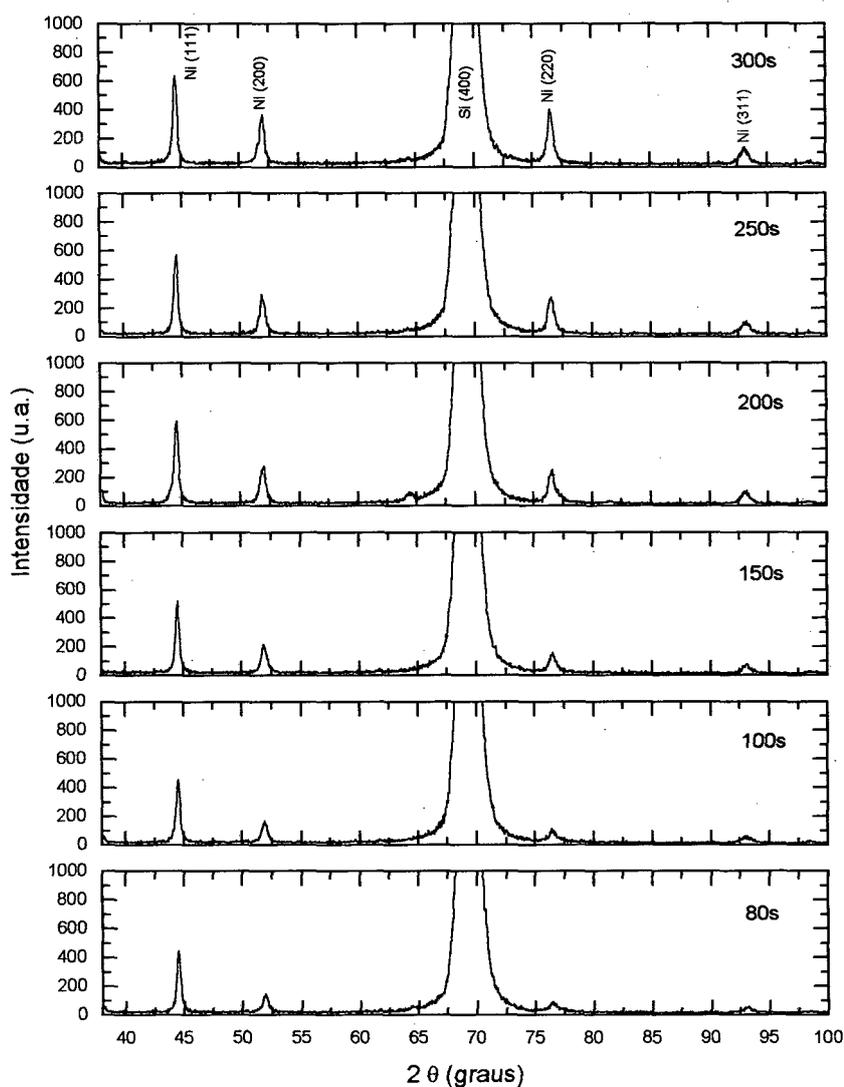


Figura 4.3.1 - Difratomogramas dos filmes finos de Ni obtidos a partir da solução 04. $V = -1.0V$. Os picos do Ni e Si estão identificados no difratograma superior.

Devido à alta taxa de deposição que esta solução apresenta, os filmes têm espessura elevada mesmo para tempos de deposição pequenos. O raio-X, portanto, interage com um maior volume de filme, gerando um sinal difratado que proporciona difratogramas mais definidos, onde aparecem um maior número de picos.

Observando diretamente os difratogramas apresentados na figura 4.3.1 nota-se que as intensidades dos picos (111), (200) e (311) crescem proporcionalmente à medida que o tempo de deposição aumenta. Esse comportamento seria esperado para todos os picos, se os depósitos fossem realmente policristalinos. No entanto, o pico associado ao plano (220) apresenta um crescimento desproporcional de sua intensidade em função do aumento do tempo de deposição, indicando uma textura nessa direção.

Devido à maior quantidade de picos apresentados pelos difratogramas, em consequência dos filmes serem mais espessos, podemos realizar uma verificação mais apurada da textura, usando o fator de orientação $M(hkl)$ [Wisniewski, 1995]. Este fator é empregado para uma análise quantitativa da textura e é definido como:

$$M(hkl) = \frac{[I(hkl) / I(hkl)_{MAX}]_{Medido}}{[I(hkl) / I(hkl)_{MAX}]_{JCPDS}}$$

onde $I(hkl)$ é a intensidade do pico de interesse e $I(hkl)_{MAX}$ é a intensidade do pico que possui 100% de intensidade no padrão da amostra policristalina, que no caso do níquel é o pico associado ao plano (111). No numerador os valores de intensidade são obtidos diretamente dos picos do difratograma após o ajuste dos mesmos e no denominador são utilizados os valores padrão tabelados [JCPDS, 1995].

Na figura 4.3.1.1 estão representados os valores do fator de orientação dos picos referentes aos planos (200), (220) e (311), em função do tempo de deposição.

Observa-se na figura, que as intensidades dos picos (200) e (311) realmente crescem proporcionalmente, visto que os valores dos seus fatores de orientação em função do tempo geram duas retas paralelas.

Os valores de $M(hkl)$ para o pico (220), no entanto, não seguem a mesma proporção à medida que o tempo de deposição aumenta, confirmando o crescimento preferencial nesta direção cristalina, verificada com a observação direta dos difratogramas realizada anteriormente.

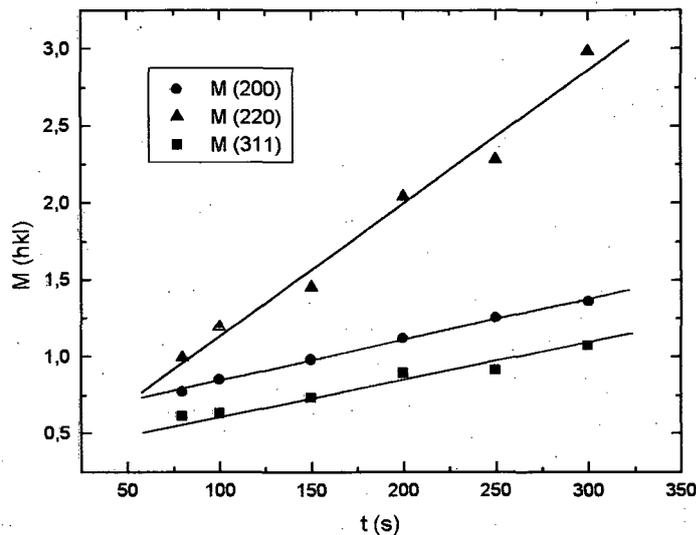
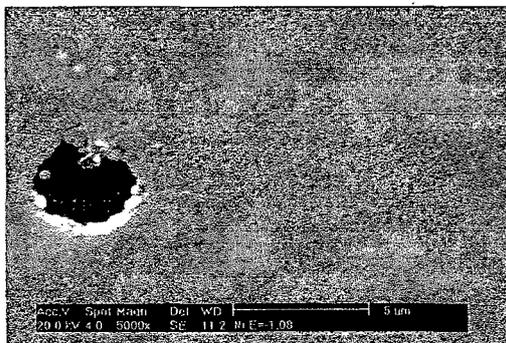


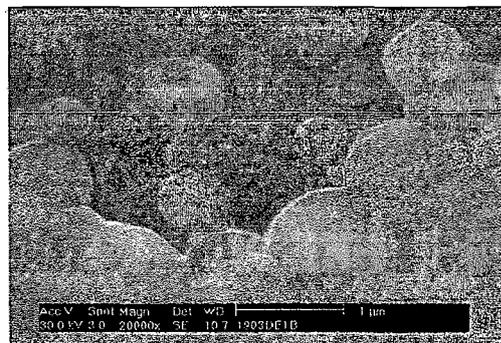
Figura 4.3.1.1 - Fator de orientação M em função do tempo para os picos (200), (220) e (311).

A figura 4.3.1.2, apresenta as micrografias realizadas nos depósitos de níquel com tempo de deposição de 300s. O aumento é de 5000X e 20000X, respectivamente. Focalizou-se um defeito do filme para aumentar o contraste e melhorar a visão do aspecto superficial do depósito.

As micrografias revelam um filme extremamente compacto e uniforme, o que sugere a ocorrência de uma nucleação instantânea sobre o substrato.



5000X



20000X

Figura 4.3.1.2 - Micrografias dos filmes de Ni depositados a partir da solução 04. $V = -1.0V$. O tempo de deposição é de 300s. Ampliação de 5000X e 20000X.

A análise do transiente de corrente da solução de níquel (curva c), confrontado com as curvas do modelo de Scharifker e Hills, sugere a ocorrência de uma nucleação progressiva como mostra a figura 4.3.1.3. O desacordo da curva experimental com a teórica se deve ao fato de que o modelo foi desenvolvido para uma deposição influenciada pelo regime difusivo dos íons através da solução. Devido à alta concentração de níquel, a solução aqui estudada apresenta um regime predominantemente cinético (ver seção 1.4).

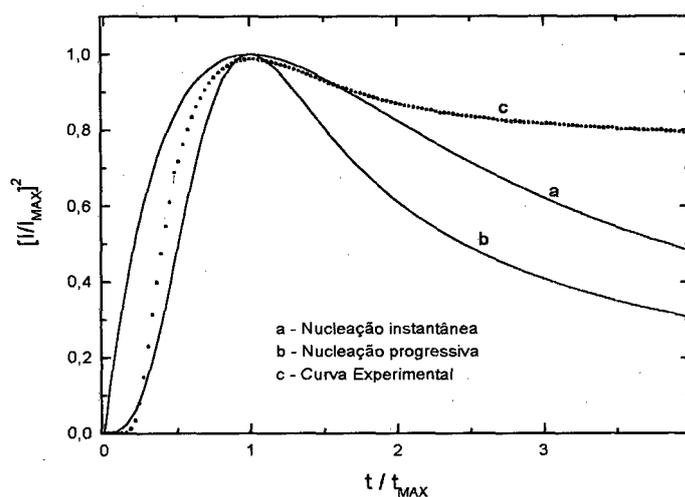


Figura 4.3.1.3 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido partir da solução 04. $V = - 1.0V$.

• Discussão

Os filmes de níquel apresentados nesta seção, apresentaram uma sensível textura na direção do plano (220).

Na literatura não encontramos nenhum trabalho com difratometria de raios-X em filmes finos de níquel, produzidos com qualquer tipo de técnica de deposição. Uma comparação dos nossos resultados com outros trabalhos, que pudesse esclarecer o aparecimento da textura, não pode ser feito.

Outro ponto que chama a atenção é o comportamento distinto dos difratogramas dos filmes de níquel em relação aos padrões dos filmes de cobre, visto que os dois elementos possuem uma rede cristalina muito semelhante. Ambos são FCC e a diferença entre seus parâmetros de rede é de 2,5%.

Devido à essa semelhança, poderíamos esperar uma textura na direção (111) como aconteceu para as soluções de cobre 01 e 03, que também apresentavam uma nucleação instantânea.

Porém, isso não ocorreu, fato que pode ser explicado como uma causa direta da diferença nos parâmetros de deposição, como o potencial empregado e a concentração das soluções.

4.4 Filmes Finos de Cobalto

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos dos filmes de cobalto eletrodepositados a partir das soluções 05 e 06 apresentadas no capítulo 03.

4.4.1 Solução 05: 0,104 mol/l CoSO_4 + 0,5 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

A figura 4.4.1 mostra os difratogramas dos filmes finos de cobalto eletrodepositados a partir da Solução 05, com potencial de deposição igual à $-1,09\text{V}$. Estudou-se filmes depositados com 10, 40, 80 e 160 segundos.

Observando os picos dos difratogramas, verifica-se que os filmes de cobalto aparentemente apresentam duas fases cristalinas, FCC e HCP, concomitantes. Este dado é melhor observado no difratograma da amostra mais espessa, depositada com 160s.

Uma análise mais precisa desse comportamento fica comprometida nos padrões apresentados, porque, em duas posições, os picos de ambas as fases se superpõem no difratograma.

Na primeira posição, onde se encontra o pico identificado como $(002)_{\text{HCP}} + (111)_{\text{FCC}}$, a presença da fase FCC é mais provável porque, de acordo com os valores das intensidades relativas tabeladas para a fase FCC do cobalto (apêndice A), o plano $(111)_{\text{FCC}}$ tem 100% de intensidade nesta posição.

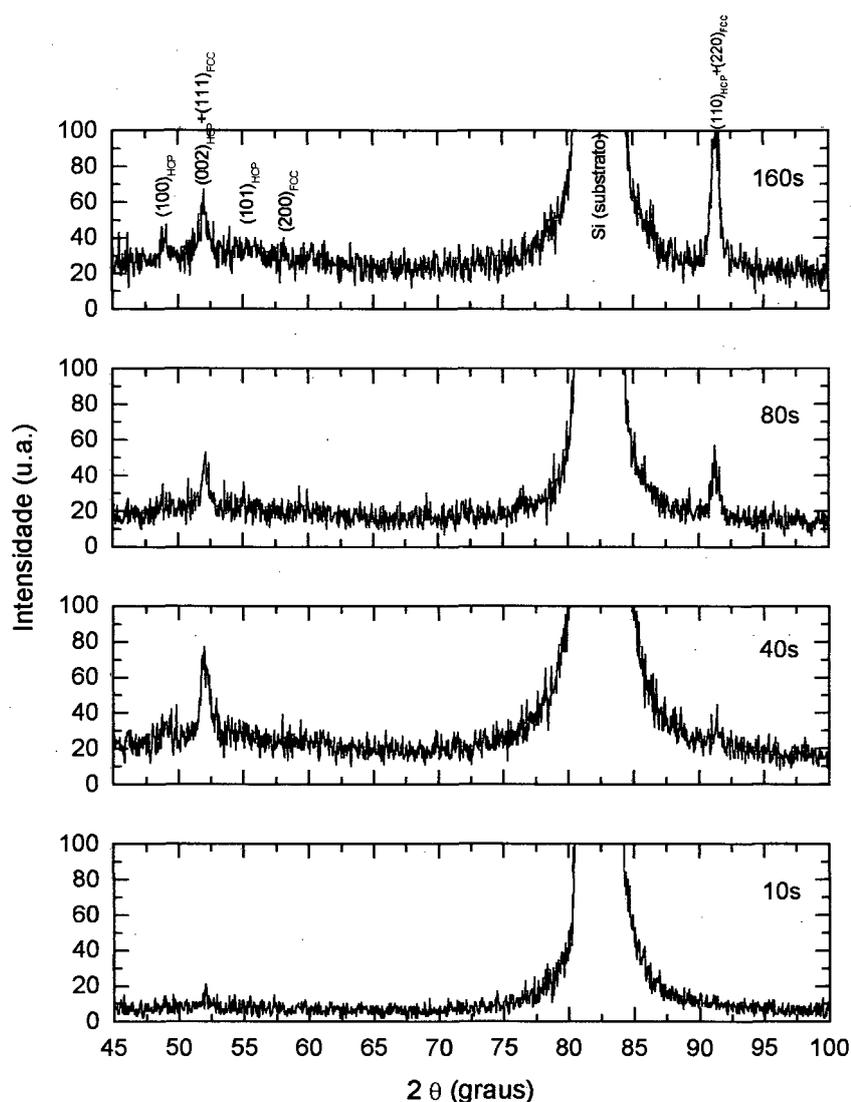


Figura 4.4.1 - Difratogramas dos filmes finos de Co obtidos a partir da solução 05. $V = -1.09V$. Os picos do Co (FCC), Co(HCP) e Si estão identificados no difratograma superior.

O segundo pico, identificado como $(110)_{HCP} + (220)_{FCC}$, provavelmente é formado somente com o sinal difratado proveniente da fase HCP, visto que nesta posição a intensidade relativa tabelada dos picos é de 80% para $(110)_{HCP}$ e 25% para $(220)_{FCC}$. Além disso, o pico $(200)_{FCC}$, que possui um valor tabelado de intensidade relativa igual a 40%, apresenta uma intensidade muito reduzida no difratograma. Com isso, podemos inferir que o pico $(220)_{FCC}$, com uma intensidade relativa tabelada ainda

menor, realmente não contribui com um sinal detectável para a formação do pico $(110)_{\text{HCP}}+(220)_{\text{FCC}}$.

Por outro lado, se o pico $(110)_{\text{HCP}}+(220)_{\text{FCC}}$ é formado somente pelo sinal difratado proveniente do plano $(110)_{\text{HCP}}$, isso indica uma textura do filme de cobalto nesta direção, visto que, se o depósito fosse policristalino, o pico com 100% de intensidade relativa da fase HCP seria o $(101)_{\text{HCP}}$, que apresenta um sinal difratado muito fraco nos difratogramas.

As micrografias apresentadas na figura 4.4.1.1 mostram um filme de cobalto depositado a partir da solução 05, com tempo de deposição igual à 160 segundos. O aumento é de 5000X e 20000X respectivamente.

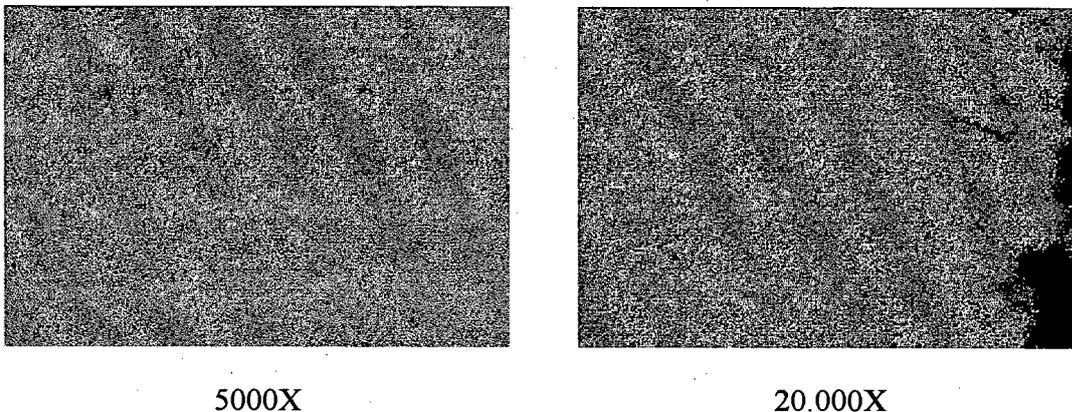


Figura 4.4.1.1 - Micrografias dos filmes de Co depositados a partir da solução 05. $V = -1.09V$. O tempo de deposição é de 100s. Ampliação de 5000X e 20000X.

O depósito de cobalto apresenta-se compacto de aspecto granular. O tamanho dos grãos é homogêneo ($\approx 1000\text{Å}$), indicando a ocorrência de uma nucleação instantânea do filme de cobalto sobre o substrato.

Esta hipótese é comprovada com o tratamento do transiente de corrente mostrado na figura 4.4.1.2. A curva experimental para a solução de cobalto empregada concorda muito bem com a curva teórica para a nucleação instantânea.

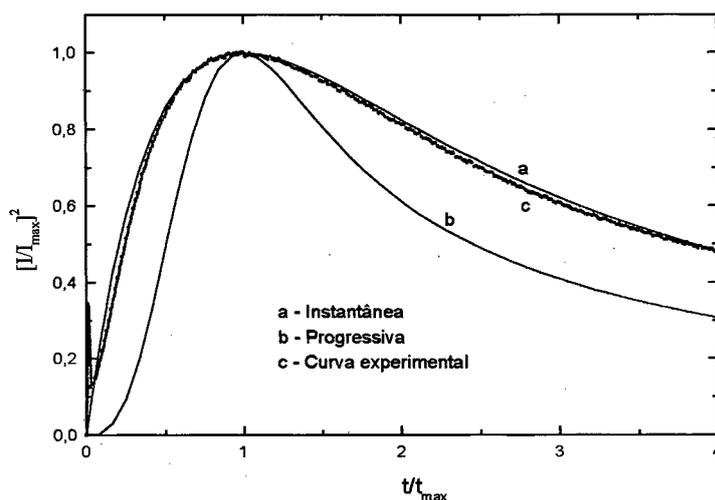


Figura 4.4.1.2 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido a partir da solução 05. $V = -1.09V$

4.4.2 Solução 06: 0,026 mol/l $CoSO_4$ + 0,5 mol/l Na_2SO_4 + 0,5 mol/l H_3BO_3

Na figura 4.4.2 estão representados os difratogramas dos filmes finos de cobalto eletrodepositados a partir da Solução 06, com potencial de deposição igual à $-1,06V$.

Por ser essa solução menos concentrada do que a estudada na seção anterior, optamos por tempos de deposição maiores para que os filmes produzidos pelas duas soluções possuíssem espessuras semelhantes para cada tempo analisado.

Nota-se, pela observação dos difratogramas, que aqui também, aparentemente, existem duas fases cristalinas, FCC e HCP, simultâneas no filme de cobalto. Além disso, o comportamento dos padrões, tanto na forma, como na relação entre as intensidade dos picos, é muito semelhante para ambas as soluções. As conclusões apresentadas para os difratogramas dos filmes produzidos a partir da solução 05 também pode ser empregadas aqui. Ou seja, o pico identificado como $(002)_{HCP} + (111)_{FCC}$ é provavelmente formado pelo sinal proveniente do plano $(111)_{FCC}$. Por sua vez, o pico $(110)_{HCP} + (220)_{FCC}$ é formado somente pelo sinal difratado do plano pertencente à fase HCP (110), indicando um crescimento preferencial na direção deste plano.

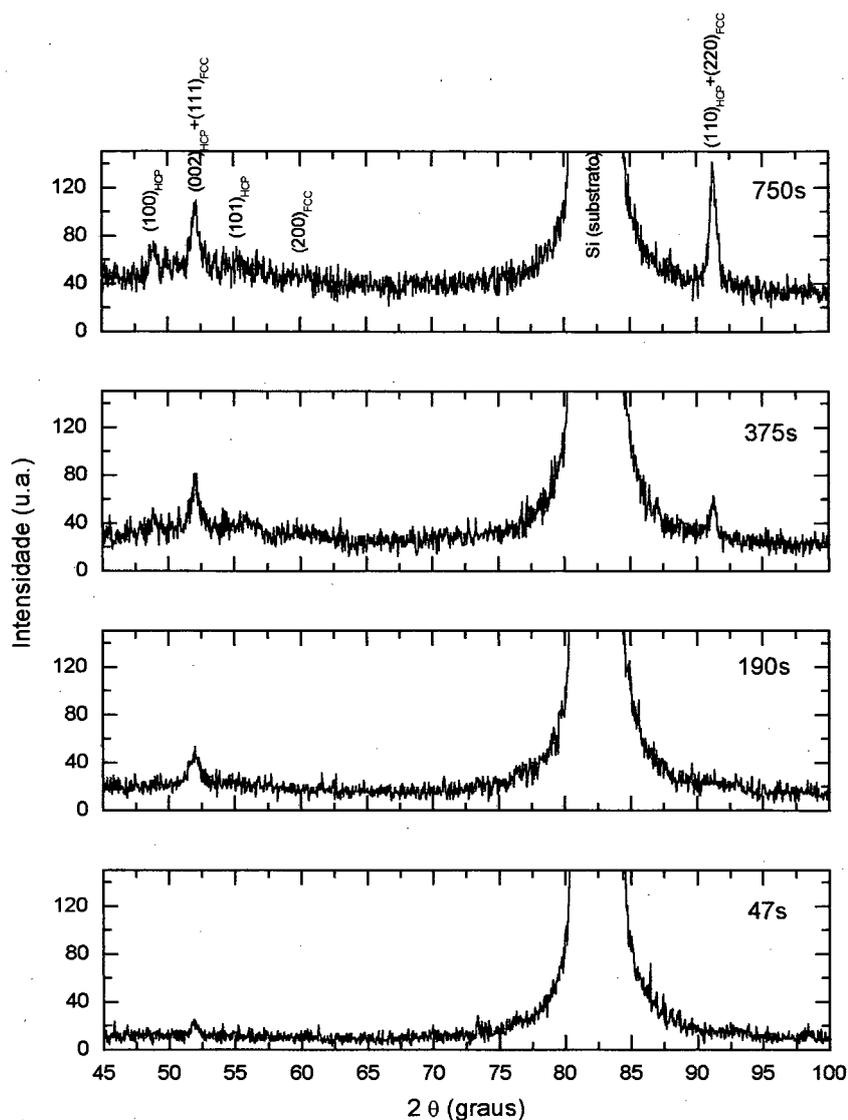


Figura 4.4.2 - Difratomogramas dos filmes finos de Co obtidos a partir da solução 06. $V = -1.06V$. Os picos do Co(FCC), Co(HCP) e Si estão identificados no difratograma superior.

A figura 4.4.2.1 mostra as micrografias do filme de cobalto depositado a partir da solução 06, com tempo de deposição igual à 300 segundos. O aumento é de 5000X e 20000X respectivamente.

O depósito apresenta-se com uma estrutura granular, compacta, porém não muito homogênea. Na micrografia com aumento de 20.000X nota-se grãos de tamanhos ligeiramente diferentes.

Já na foto de aumento menor (5000X), onde uma maior área do filme é focalizada, observa-se elevada quantidade de defeitos, provocada pela formação de bolhas de hidrogênio durante o processo de deposição [Munford, 1998].

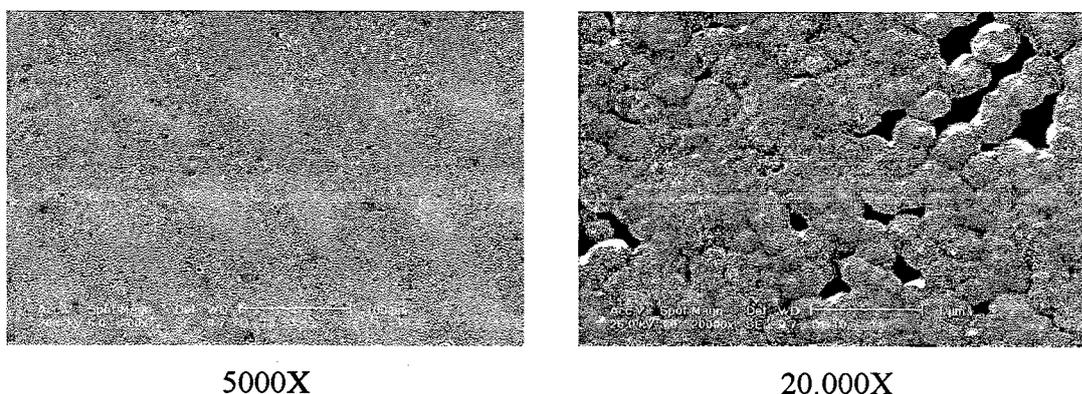


Figura 4.4.2.1 - Micrografias dos filmes de Co depositados a partir da solução 06. V = - 1.06V. O tempo de deposição é de 100s. Ampliação de 5000X e 20000X.

A figura 4.4.2.2 mostra o transiente de corrente para a solução 06 confrontado com as curvas do modelo proposto para a nucleação instantânea e progressiva. A curva experimental tratada concorda muito bem com a curva teórica para a nucleação progressiva, indicando o tipo de nucleação ocorrida.

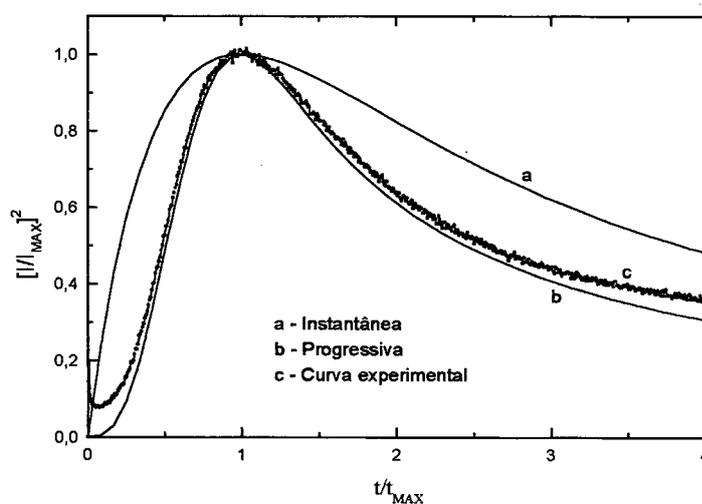


Figura 4.4.2.2 - Transiente de corrente, duplamente normalizado, obtido a partir da solução 06. V = -1.06V.

•Discussão

Os difratogramas dos filmes de cobalto, depositados a partir das soluções 05 e 06, são muito semelhantes, tanto na forma como na relação de intensidades que os picos apresentam.

Ambos evidenciam que os filmes de cobalto possuem duas fases cristalinas, FCC e HCP, concomitantes. Este resultado é bastante interessante visto que a fase cúbica do cobalto só é estável a temperaturas acima de 417°C.

Um fato que fortalece a hipótese de que os filmes aqui estudados possuam realmente as duas fases cristalinas do cobalto simultaneamente, são os trabalhos já publicados que também observam esse comportamento [Matthews, 1968; Wisniewski, 1995]. Esses trabalhos mostram que as duas fases do cobalto coexistem, sendo que a fase cúbica apresenta-se em grande quantidade em relação à fase hexagonal no início do processo de deposição, diminuindo com o aumento da espessura do filme. O substrato cúbico é que induz o aparecimento da fase FCC do cobalto, que, como já comentado, é instável a temperatura ambiente.

Com essas informações podemos concluir que os picos que aparecem nos difratogramas das soluções 05 e 06 para os primeiros tempos de deposição (10 e 47 segundos, respectivamente), correspondem exclusivamente ao plano (111)_{FCC}.

A transição da fase cúbica para a fase hexagonal, que para filmes mais espessos é dominante, ocorre devido a falhas de empilhamento geradas por discordâncias resultantes do tensionamento da rede.

A análise dos transientes de corrente para as duas soluções de cobalto mostrou que elas possuem tipos de nucleação distintos. A solução 05 apresentou uma nucleação instantânea, enquanto que a solução 06 apresentou uma nucleação progressiva. Apesar das micrografias mostrarem morfologias superficiais diferentes para os depósitos, a ocorrência de uma ou outra nucleação não alterou o comportamento dos difratogramas, que se apresentaram muito semelhantes para ambas as soluções.

4.5 Multicamadas de Cu-Ni-Co/Cu

Nesta seção apresentaremos os resultados das multicamadas de Cu-Ni-Co/Cu produzidas por eletrodeposição a partir da solução 07. Como explicado na seção 1.5.2, essas multicamadas são produzidas pelo método de potencial pulsado a partir de uma única solução que contém todos os elementos que desejamos depositar. Com isso, pretende-se depositar multicamadas formadas com camadas individuais do elemento Cu e da liga Ni/Co. Como o Cu é mais eletronegativo dos que os outros dois elementos, quando aplicamos o potencial de deposição da liga também estamos promovendo a deposição de Cu, tornando a contaminação inevitável. Para minimizarmos essa contaminação, a solução é preparada com uma baixa concentração do composto que fornece os íons de Cu, como veremos a seguir.

- **Solução 07: 0,055 mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2,3 mol/l $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0,38 mol/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 mol/l H_3BO_3**

A partir da solução 07 foram preparadas as seguintes multicamadas destinadas à caracterização por difração de raios-X:

- **Amostra 01 - 20 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (20Å)] sobre Si (100)**
- **Amostra 02 - 50 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (20Å)] sobre Si (100)**
- **Amostra 03 - 20 x [Cu (50Å)/Cu-Ni-Co (50Å)] sobre Si (100)**
- **Amostra 04 - 200 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (30Å)] sobre Cu (200)**

O valor antes dos colchetes indica o número de repetições de cada bicamada e o valor em ângstrom dentro dos parênteses, após os elementos, representa a espessura projetada para cada camada individual. Também é indicado o substrato utilizado para cada amostra.

- **Difratometria de baixo ângulo:**

A figura 4.5 mostra os resultados de difratometria de baixo ângulo para as quatro multicamadas depositadas a partir da solução 07:

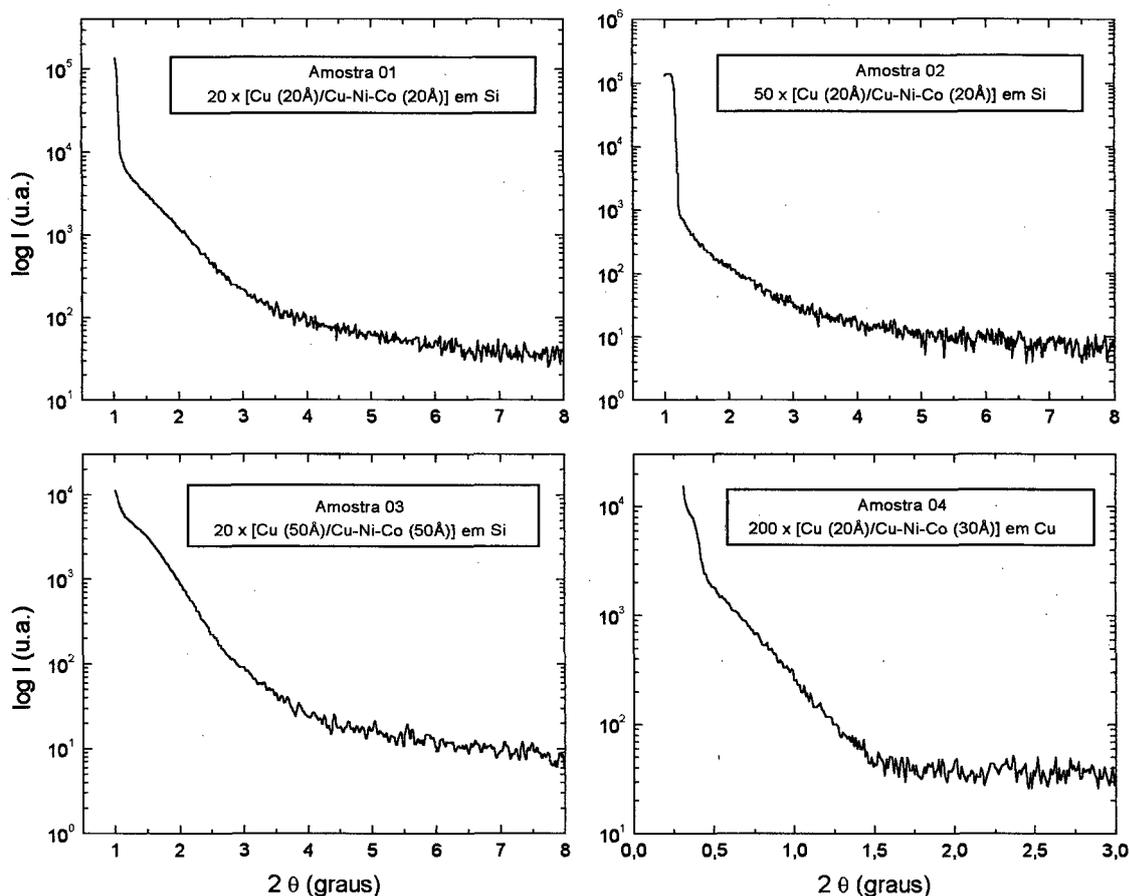


Figura 4.5. - Difratogramas de baixo ângulo das multicamadas produzidas por eletrodeposição a partir da solução 07.

Observa-se na figura 4.5, que os difratogramas de baixo ângulo das quatro amostras não apresentaram os picos de Bragg esperados para uma estrutura periódica.

Para as amostras 01 e 02, ambas com um período de 40\AA , a posição angular prevista do pico de Bragg de primeira ordem ($n=1$) seria de, aproximadamente, $2\theta = 2,4^\circ$. Por sua vez, para as amostras 03 e 04, com períodos de 100\AA e 50\AA , eram esperados picos de primeira ordem nas posições angulares de $2\theta = 1,2^\circ$ e $2\theta = 1,9^\circ$, respectivamente⁶.

⁶ As posições angulares foram calculadas para as multicamadas “ideais”, tomando o período projetado para cada uma das estruturas e usando a equação de Bragg corrigida para ângulos pequenos (seção 2.10.2.1). Sabe-se, no entanto, que a eficiência em relação à espessura da camada depositada, utilizando-se a técnica de eletrodeposição, tem valores entre 50% a 80%. As multicamadas caracterizadas aqui, portanto, terão períodos menores que os projetados. Com isso, as posições angulares dos picos de Bragg de primeira ordem seriam ligeiramente superiores ao valor calculado, mas estariam dentro do intervalo de varredura dos difratogramas.

No entanto, como pode-se observar nos difratogramas, nenhuma variação de intensidade pode ser notada próxima das posições calculadas.

Como visto na seção 2.10.2, o sinal difratado na região de baixo ângulo se origina principalmente da interface entre os períodos da multicamada, cujas espessuras satisfazem a lei de Bragg para ângulos pequenos. Portanto, analisando os resultados obtidos, podemos inferir que as multicamadas aqui caracterizadas possuem interfaces pouco definidas e com alto grau de rugosidade.

Também contribui para o não aparecimento de picos de Bragg nos difratogramas de baixo ângulo, o fato de que os fatores de espalhamento atômico dos elementos Cu, Ni e Co terem valores muito próximos ($f_{\text{Cu}} = 29$, $f_{\text{Ni}} = 28$ e $f_{\text{Co}} = 27$) [Cullity, 1978]. Quanto maior a diferença entre os fatores de espalhamento dos elementos que formam as camadas individuais, melhor se caracteriza a interface entre eles. No caso das multicamadas estudadas nesse trabalho, portanto, fica prejudicado o aparecimento dos picos de Bragg nos difratogramas, devido à semelhança entre os fatores de espalhamento dos elementos formadores das camadas individuais.

Uma diferença considerável entre os fatores de espalhamento atômico dos elementos que formam uma multicamada, fazendo com que a interface entre eles fique bem caracterizada, é o elemento preponderante para a qualidade do sinal difratado na região de baixo ângulo. Isso pode ser observado na figura 4.5.1. Ela mostra um difratograma de baixo ângulo de uma multicamada de Fe/Hf produzida pela técnica de evaporação por feixe de elétrons com 8 repetições de período.

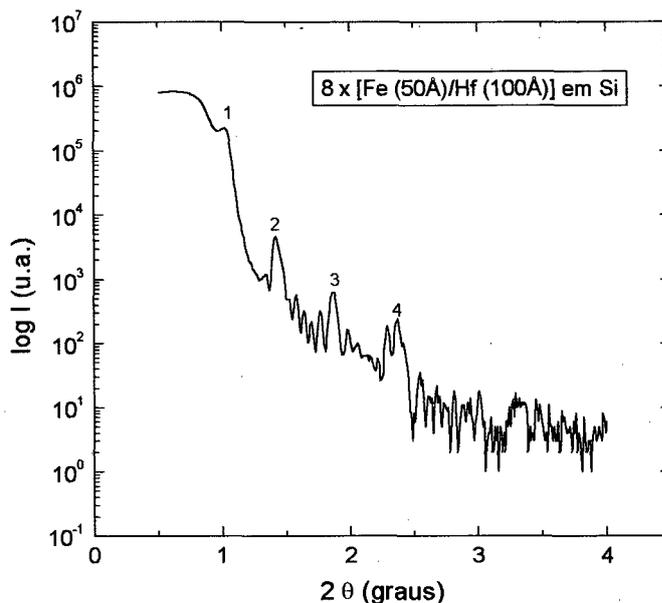


Figura 4.5.1 - Difratograma de uma multicamada de Fe/Hf, produzida pela técnica de evaporação por feixe de elétrons

Embora o número de repetições com a qual a multicamada foi produzida seja pequeno, seu difratograma de baixo ângulo apresentou um padrão com picos de Bragg visíveis até 4° ordem. Contribuiu para esse resultado, principalmente, a elevada diferença entre os fatores de espalhamento atômico entre elementos Fe e Hf ($f_{\text{Fe}} = 26$, $f_{\text{Hf}} = 72$) [Cullity, 1978] e a boa qualidade das interfaces obtida pela técnica de evaporação por feixe de elétrons.

• **Difratometria de alto ângulo:**

Na figura 4.5.2 estão representados os resultados de difratometria de alto ângulo para as amostras depositadas a partir da solução 07. Para uma melhor visualização, são mostrados somente intervalos de varredura em 2θ , entre 40° e 60° e a escala da intensidade é logarítmica, para evidenciar os possíveis satélites da estrutura periódica.

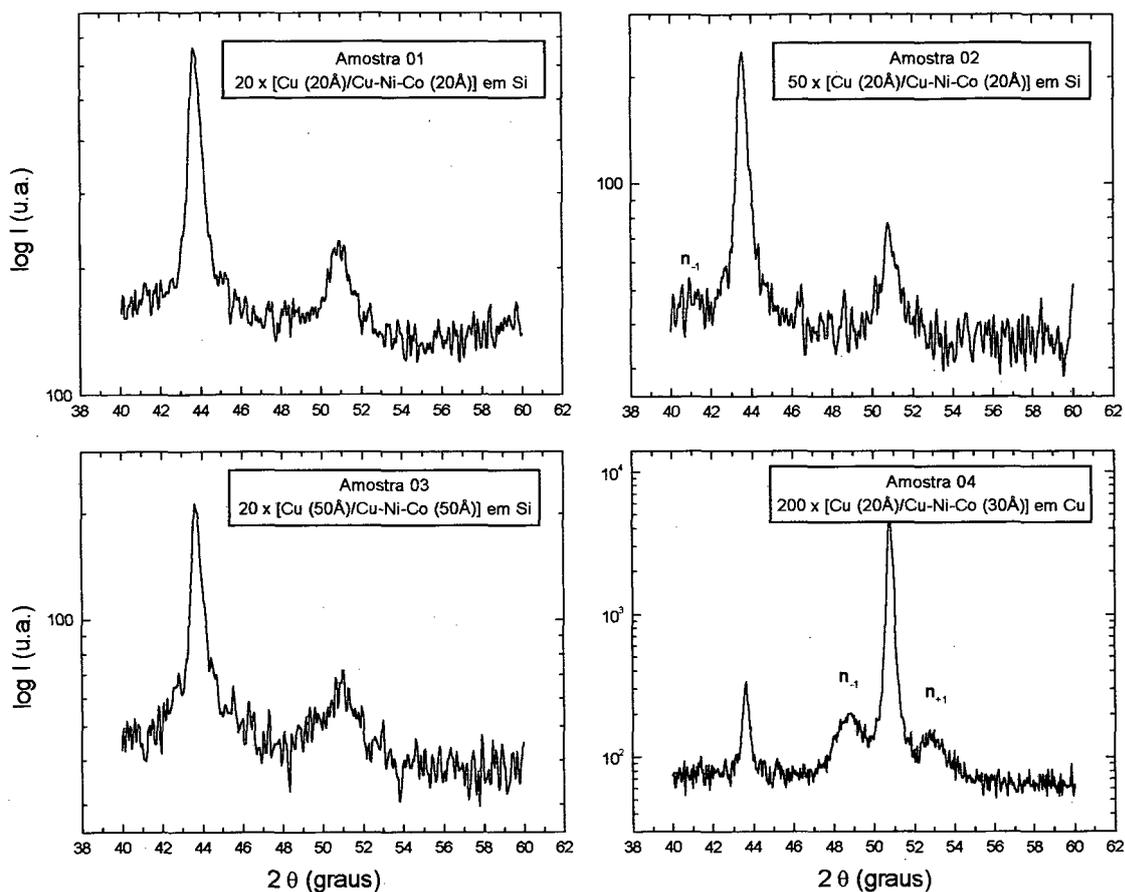


Figura 4.5.2 - Difratomogramas de alto ângulo das multicamadas produzidas por eletrodeposição a partir da solução 07.

Como cada difratograma apresentou características diferentes, vamos analisá-los individualmente.

- **Amostra 01 - 20 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (20Å)] sobre Si**

O difratograma da amostra 01 não apresentou os picos satélites esperados para a sua estrutura periódica.

Vários fatores podem ter contribuído em conjunto para esse comportamento. Primeiramente, as interfaces entre os sucessivos períodos podem não estar suficientemente definidas. Como já foi citado na seção 2.10.1, interfaces não definidas fazem com que a intensidade dos picos satélites seja diminuída.

O fato dos fatores de espalhamento atômico terem valores semelhantes para os elementos constituintes da multicamada, aqui, como no baixo ângulo, também contribui para uma interface má caracterizada.

Soma-se a esse dois pontos, o baixo número de repetições que essa multicamada possui. Quanto menor o número de períodos com os quais o raio-X interage, mais fraco é o sinal difratado proveniente da multicamada, dificultando a localização de satélites de baixa intensidade em meio ao *background* do difratograma.

• **Amostra 02 - 50 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (20Å)] sobre Si**

A amostra aqui analisada difere da amostra 01 por ter um maior número de repetições. Como o raio-X interage com um maior número de períodos, essa característica melhora o sinal difratado, como pode ser observado pelo pequeno satélite de primeira ordem (n_1) que aparece no padrão da amostra 02.

Calculando o período da multicamada, utilizando a posição angular do pico satélite e do pico principal (n_0) (seção 2.10.1), obtemos o seguinte resultado:

$$\Lambda = 30\text{Å}$$

o que dá uma eficiência para a espessura depositada de 75%.

Como só o satélite à esquerda do pico principal apareceu no difratograma, configura-se uma assimetria da intensidade dos picos satélites. Como comentado na seção 2.10.1, isso sugere uma flutuação de espessura dos períodos da multicamada, que geralmente são causadas por uma taxa de deposição não constante durante o processo de crescimento.

• **Amostra 03 - 20 x [Cu (50Å)/Cu-Ni-Co (50Å)] sobre Si**

A amostra 03 possui um período projetado de 100Å. Já mencionamos na seção 2.10.1 (Figura 2.10.1.2) que o espaçamento entre os picos satélites é inversamente proporcional ao período da multicamada. O aumento do período, portanto, diminui o espaçamento entre os picos satélites.

Sabemos também, que interfaces pouco definidas causam o alargamento dos picos satélites. Esse fato, em conjunto a maior proximidade desses picos causada pelo período maior, impede a determinação exata da posição angular de cada um deles, tornando impossível o cálculo do período desta amostra. Todos os possíveis satélites ficam mascarados no difratograma.

• **Amostra 04 - 200 x [Cu (20Å)/Cu-Ni-Co (30Å)] em Cu**

Dentre as amostras analisadas, a amostra 04 é a que apresentou um difratograma com picos satélites mais visíveis, muito provavelmente devido ao grande número de repetições com que ela foi produzida. Neste caso, o raio-X interage com um maior número de períodos gerando um sinal difratado de melhor qualidade. Sabe-se também que em alguns sistemas, à medida que o número de períodos aumenta, a rugosidade entre as interfaces diminui e isso também contribui para uma melhor qualidade do sinal difratado proveniente da multicamada [Hart, 1996].

Pela posição angular dos picos satélites, calculamos o período da multicamada (seção 2.10.1), obtendo o seguinte resultado:

$$\Lambda = 42\text{Å}$$

o qual concorda muito bem com o valor projetado para o período (50Å), em se tratando de uma multicamada produzida por eletrodeposição.

Os picos satélites, apresentam uma assimetria nas suas intensidades, indicando a presença de flutuações de espessura entre as camadas.

4.6 Multicamada de Cu/Co

Nesta seção apresentaremos o resultado de uma multicamada de Cu/Co produzida por eletrodeposição a partir da solução 08. Da mesma forma que as multicamadas anteriormente estudadas, esta também foi produzida pelo método do potencial pulsado (seção 1.5.2). Para minimizar a contaminação do cobre na camada de cobalto, a solução também é preparada com uma baixa concentração do composto que fornece o elemento mais eletronegativo (Cu), em relação ao que fornece o cobalto.

- **Solução 08:** 0,008 mol/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,32 mol/l $\text{Co}(\text{H}_2\text{NO}_3\text{S})_2$ + 0,5 mol/l H_3BO_3

A partir desta solução a seguinte amostra foi produzida:

Amostra 05 - 10 x [Cu (77Å)/Co (44Å)] sobre Si (100)

Esta amostra, portanto, possui 10 repetições de bicamada, com espessuras individuais projetadas para cada camada iguais à: 77 Å para a camada de Cu e 44 Å para a camada de Co.

- **Difratometria de baixo ângulo:**

A figura 4.6, mostra o difratograma da região de baixo ângulo para a amostra 05.

Observando o difratograma da figura 4.6 notamos que os picos de Bragg referentes à estrutura periódica da multicamada não apareceram. A posição angular prevista para o pico de primeira ordem seria de, aproximadamente, $2\theta = 1,1^\circ$.

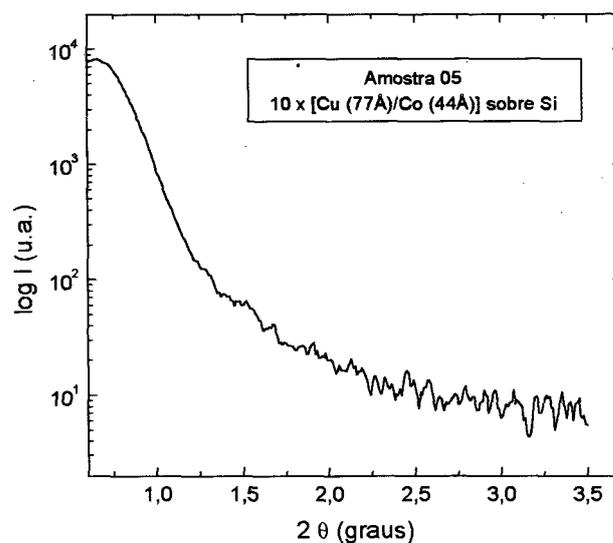


Figura 4.6 - Difratograma de baixo ângulo da multicamada de Cu/Co

Sendo o sinal da difração na região de baixo ângulo proveniente principalmente da interação dos raios-X com as interfaces entre as camadas, o não aparecimento dos picos de Bragg no difratograma da amostra 05 para esta região, sugere uma rugosidade elevada nas interfaces. Também contribui para a ausência de satélites no difratograma o baixo número de repetições (somente 10) que a multicamada aqui estudada apresenta. Isso faz com que o raio-X interaja com um pequeno volume de multicamada, diminuindo o sinal difratado proveniente da estrutura modulada.

• **Difratometria de alto ângulo:**

Na figura 4.6.1 está representado o difratograma da região de alto ângulo para a amostra 05, produzida a partir da solução 08.

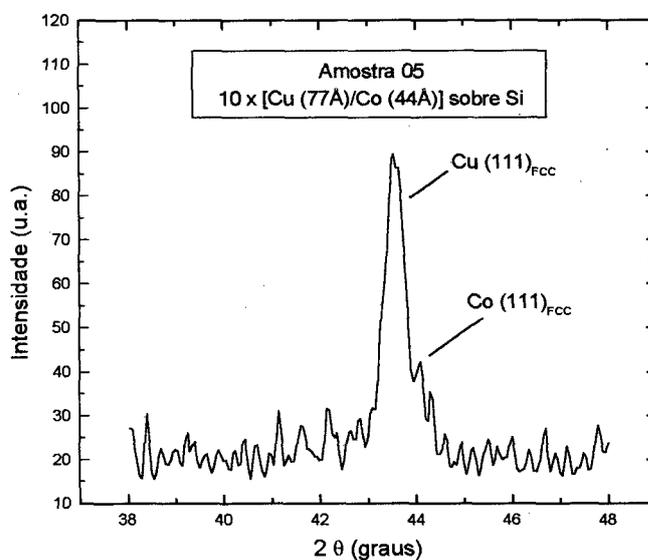


Figura 4.6.1 - Difratograma de alto ângulo da multicamada de Cu/Co.

O difratograma da amostra 05 revela que a multicamada de Co/Cu não cresceu coerentemente. Nota-se a presença de dois picos cujas posições angulares, obtidas após o ajuste, mostram que eles pertencem aos elementos individuais e não ao espaçamento

médio da multicamada. Como indicado no difratograma, os picos pertencem aos planos $\text{Cu (111)}_{\text{FCC}}$ e $\text{Co (111)}_{\text{FCC}}$.

Observa-se também que só a fase cúbica do cobalto está presente no depósito, visto que os picos da fase hexagonal (100), (002) e (101), que possuem posições angulares previstas dentro do intervalo de varredura do difratograma, não estão presentes. Como aconteceu com os filmes finos de cobalto (seção 4.4), aqui também o aparecimento da fase cúbica, instável a temperatura ambiente, foi influenciado pela rede cúbica do material no qual o cobalto se deposita. Alguns trabalhos mostram que o cobalto realmente acompanha a fase cúbica do cobre quando da deposição de multicamadas de Cu/Co [Bödeker, 1993; Tochitskii, 1992]. Como a espessura das camadas é pequena não há a transição para a fase hexagonal que é dominante para depósitos mais espessos.

Capítulo 5 - Conclusões

5.1 Filmes Finos

O uso da técnica de difração de raio-X, na geometria θ - 2θ , para a caracterização de filmes finos eletrodepositados, mostrou-se eficiente no que se refere à obtenção de informações sobre a cristalinidade dos depósitos, identificação de fases estruturais e de crescimento preferencial.

Há no entanto, um limite inferior para espessura do filme, a partir do qual se consegue obter informações através da difratometria de raios-X na geometria θ - 2θ .

A partir dos dados obtidos através dos difratogramas dos filmes finos caracterizados neste trabalho, complementados pelas informações provenientes da microscopia eletrônica de varredura e dos transientes de corrente, chegamos às seguintes conclusões:

- Os filmes finos de cobre fabricados a partir das soluções 01 e 03 cresceram policristalinos até o tempo de 300 segundos e apresentaram textura na direção (111) para os depósitos mais espessos, com tempo de deposição de 600 segundos.
- Os filmes de cobre produzidos a partir da solução 02, apresentaram um crescimento preferencial na direção (200), sendo que essa textura foi mais acentuada no depósito de 120 segundos. Há fortes indícios que o composto HF age favorecendo o aparecimento dessa textura.
- Os filmes de níquel apresentaram uma textura na direção (220). Observou-se que essa textura é maior, quanto mais espesso é o filme.
- Os filmes de cobalto depositados a partir das soluções 05 e 06, possuem duas fases distintas, FCC e HCP, concomitantes. A fase cúbica domina para tempos pequenos de deposição e há uma transição para a fase hexagonal para tempos maiores. Uma textura na direção $(110)_{\text{HCP}}$ foi observada.

5.2 Multicamadas

O uso da difração de raios-X para a caracterização das multicamadas eletrodepositadas neste trabalho, apontou defeitos nos depósitos e permitiu, quando possível, o cálculo do período, mostrando bom acordo com os valores projetados.

Através dos difratogramas de baixo e alto ângulo, podemos enunciar as seguintes conclusões:

- As multicamadas produzidas por eletrodeposição estudadas neste trabalho apresentaram interfaces pouco definidas e com alto grau de rugosidade.
- Há uma dependência entre a qualidade do sinal difratado, e o aumento do número de repetições com o qual a multicamada é produzida.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros e questões em aberto

- Uso da técnica de difratometria em ângulo rasante para melhorar o sinal difratado proveniente dos filmes finos, principalmente para os filmes de cobalto.
- Investigação do mecanismo causador da textura na direção (220) dos filmes finos de níquel.
- Um estudo sobre a influência dos potenciais de deposição na estrutura dos filmes finos eletrodepositados.
- Uma análise mais sistemática sobre a influência da espessura das camadas individuais que constituem as multicamadas, bem como o número de repetições do período.

Apêndice A - Dados cristalográficos dos elementos Cu, Ni, Co.

Informações referentes à difratometria do pó para a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) [JCPDS, 1995].

Elemento	h k l	d (Å)	2 θ (°)	I/I _{max} (%)
Cu (FCC) a = 3,6150Å	1 1 1	2,0880	43,289	100
	2 0 0	1,8080	50,434	46
	2 2 0	1,2780	74,133	20
	3 1 1	1,0900	89,934	17
	2 2 2	1,0436	95,143	5
	4 0 0	0,9038	116,923	3
	3 3 1	0,9293	136,514	9
	4 2 0	0,8033	144,723	8

Elemento	h k l	d (Å)	2 θ (°)	I/I _{max} (%)
Ni (FCC) a = 3,5236 Å	1 1 1	2,0340	44,546	100
	2 0 0	1,7620	51,892	42
	2 2 0	1,2460	75,445	21
	3 1 1	1,0624	93,044	20
	2 2 2	1,0172	98,556	7
	4 0 0	0,8800	122,102	4
	3 3 1	0,8089	144,970	14
	4 2 0	0,7880	156,098	15

Elemento	h k l	d (Å)	2 θ (°)	I/I _{max} (%)
Co (FCC) a = 3,544Å	1 1 1	2,0461	44,27	100
	2 0 0	1,7720	51,58	40
	2 2 0	1,2530	75,94	25
	3 1 1	1,0686	92,35	30
	2 2 2	1,0231	97,79	12

Elemento	h k l	d (Å)	2θ (°)	I/I _{max} (%)
Co (HCP) a = 2,507Å c = 4,069Å	1 0 0	2,1711	41,60	20
	0 0 2	2,0345	44,53	60
	1 0 1	1,9155	47,46	100
	1 0 2	1,4846	62,57	-
	1 1 0	1,2535	75,90	80
	1 0 3	1,1503	84,16	80
	2 0 0	1,0856	90,49	20
	1 1 2	1,0672	92,50	80
	2 0 1	1,0489	94,61	60
	0 0 4	1,0173	98,55	20

Apêndice B - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Quando uma radiação é empregada para formar a imagem de um objeto, o valor limite do poder de resolução é definido pelo comprimento de onda da radiação. No microscópio eletrônico, ao invés de luz visível, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons altamente energético, permitindo um poder de resolução bem mais elevado que na microscopia óptica.

A figura A.C mostra um esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura. Um canhão de elétrons produz um feixe que é focalizado sobre a amostra através de lentes magnéticas. Essas lentes são bobinas devidamente polarizadas com a função de convergir o feixe de elétrons.

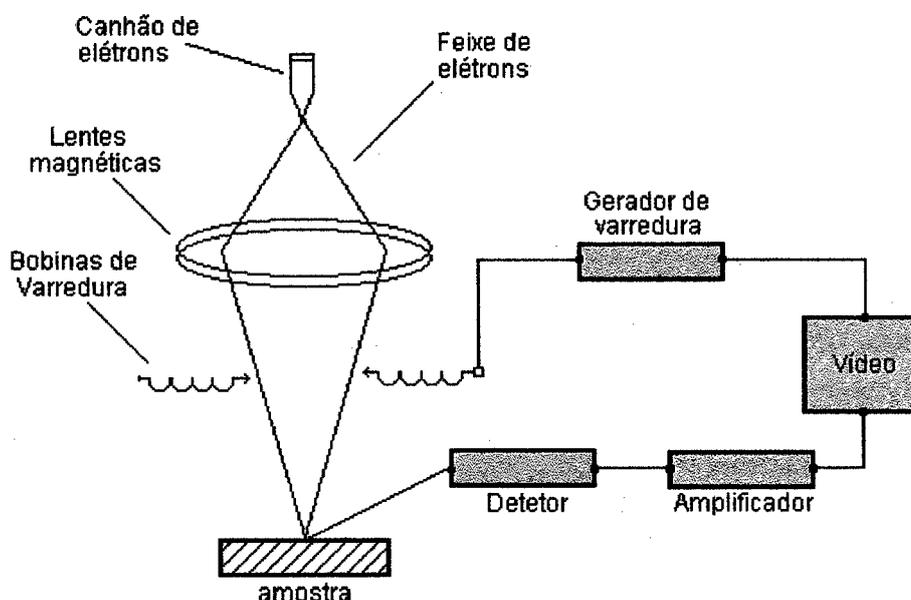


Figura A.C - Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura

Dos fenômenos que ocorrem da interação do feixe de elétrons com a amostra, dois são de especial importância para a formação da imagem: a) o espalhamento elástico que resulta nos elétrons retro espalhados (backscattering) e b) o espalhamento inelástico onde há a transferência de energia para os elétrons ligados na amostra a ponto de ejetá-los (elétrons secundários). Estes elétrons provém de regiões superficiais da amostra. Tipicamente a região de escape tem profundidade inferior à um micron.

Os elétrons refletidos pela amostra portanto, são coletados por um detetor e o sinal correspondente depois de amplificado é apresentado numa tela, formando assim a imagem.

Um dos efeitos resultantes da retirada de um elétron de uma camada atômica é a fluorescência (vide seção 2.5.) que é característica de cada elemento. Portanto, se tivermos um detetor de raios-X acoplado ao microscópio podemos identificar os elementos da amostra. Esta análise chama-se Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

Para obtermos uma imagem da superfície precisamos fazer com que o feixe de elétrons se desloque sobre a superfície da amostra de um modo ordenado. Para isso fazemos uma varredura e sincronizamos esta varredura com a imagem da tela. No caso, isso é conseguido por meio de um gerador de varredura que ao mesmo tempo alimenta algumas bobinas, responsáveis pela deflexão do feixe de elétrons, e sincroniza a varredura na tela de imagem.

Referências:

Allemand, L.; Forment, M.; Maurin, G. e Souteyrand, E. - **Microsc. Microanal. Microstruct.** - **3**, 401 (1992)

Allongue, P. e Souteyrand, E. - **J. Vac. Sci. Technol. B** - **5**, 1644 (1987)

Allongue, P. e Souteyrand, E. - **J. Electroanal. Chem.** - **286**, 217 (1990)

Allongue, P. e Souteyrand, E. - **J. Electroanal. Chem.** - **362**, 79 (1993)

Alper, M.; Attenborough, K.; Hart, R.; Lane, S. J.; Lashmore, D. S.; Younes, C. e Schwarzacher, W. - **Appl. Phys. Lett.** - **63**, 2144 (1993)

Arnoldussen, T. C. e Rossi, E. M. - **Annu. Rev. Mater. Sci. - Materials for Magnetic Recording** - **15**, 379 (1985)

Attenborough, K.; Hart, R.; Lane, S. J.; Alper, M. e Schwarzacher, W. - **J. Magn. Magn. Mat.** - **148**, 335 (1995)

Azároff, L. V. - **Elements of X-Ray Crystallography** - McGraw-Hill, Inc., New York (1968)

Blum, W. - **Trans. Am. Electrochem. Soc.** - **40**, 307 (1921)

Bödeker, P.; Abromeit, A.; Bröhl, K.; Sonntag, P.; Metoki, N. e Zabel, H. - **Phys. Rev. B** - **47**, 2353 (1993)

Brenner, A. - **PhD thesis** - Universidade de Maryland (1939)

Brett, C. M. A. e Brett, A. M. O. - **Electrochemistry: Principles, Methods and Applications** - Oxford University Press Inc., New York (1993)

Chang¹, C.; Liu, J. C. e Angiello, J. - **Appl. Phys. Lett.** - **57**, 2239 (1990)

Chang², C. - **J. Appl. Phys.** - **67**, 566 (1990)

Chrzan, D. e Dutta, P. - **J. Appl. Phys.** - **59**, 1504 (1986)

Clarke, R. e Lamelas, F.J. - **Ultrathin Magnetic Structures I** - Springer - Verlag, Berlin (1994)

Cullity, B. D. - **Elements of X-Ray Diffraction** - 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., London (1978)

Dörbeck, F. H. - **Solid-State Electronics** - **9**, 1135 (1966)

Eddowes, M. J. - **J. Electroanal. Chem.** - **280**, 287 (1990)

Efimov, E. A. e Erusalimchik, I. G. - **Electrochemistry of Germanium and Silicon** - Medical & Technical Sumaries Inc., Washington, D. C. (1963)

Fiori, M. A. - **Eletrodeposição de Filmes Finos de Níquel em Silício tipo-n Monocristalino** - Dissertação apresentada na UFSC, Departamento de Física, (2000)

Fullerton, E. E.; Schuller, I. K.; Vanderstraeten, H. e Bruynseraede, Y. - **Phys. Rev. B** - **45**, 16 (1992)

Hart, R. - **Electrodeposition of Metallic Multilayers and Single Crystal Films on GaAs** - Tese apresentada na Universidade de Bristol, Inglaterra (1996)

Holý, V. e Baumbach, T. - **Phys. Rev. B.** - **49**, 10671 (1994)

JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Powder Diffraction File** - International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania (1995)

Karwas, C. e Hepel, T - **J. Electrochem. Soc.** - **136**, 1672 (1989)

Kiessig, H. - **Ann. Phys.** - **10**, 769 (1931)

Kittel, C. - **Introdução a Física do Estado Sólido** - 5ªed. Guanabara Dois – Rio de Janeiro (1978)

Klug, H. P. e Alexander, L. E. - **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials** - John Wiley & Sons, Inc., New York (1954)

Liao, S. H. e Anderson, S. E. - **J. Electrochem. Soc.** - **140**, 208 (1993)

Martins, L. F. O. - **Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino** - Dissertação apresentada na UFSC, Departamento de Física, (1996)

Matthews, J. W. - **Phil. Mag.** - **18**, 1149 (1968)

Munford, M. L. - **Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino** - Dissertação apresentada na UFSC, Departamento de Física, (1998)

O'Keeffe, A. P.; Kasyutich, O. I.; Schwarzacher, W.; de Oliveira, L. S. e Pasa, A. A. - **Appl. Phys. Lett.** - **73**, 7 (1998)

Piaux, L.; George, J. M.; Despres, J. M.; Leroy, C.; Ferain, E.; Legras, R.; Ounadjela, K. e Fert, A. - **Appl. Phys. Lett.** - **65**, 2484 (1994)

Reineke, R. e Memming, R. - **Surf. Sci.** - **192**, 66 (1987)

Ross, C. A. - **Annu. Rev. Mater. Sci.** - **24**, 159 (1994)

Scharifker, B. e Hills, G. - **Electrochimica Acta.** - **28**, 879 (1982)

- Schlesinger, R.; Rogaschewski, S. e Janietz, P. J. - **Phys. Stat. Sol.** - **120**, 687 (1990)
- Segmüller, A. e Blakeslee, A. E. - **J. Appl. Cryst.** - **6**, 19 (1973)
- Sevenhans, W.; Gijs, M.; Bruynseraede, Y.; Homma, H e Schuller, I. K. - **Phys. Rev. B** - **34**, 5955 (1986)
- Sinha, S. K.; Sirota, E. B.; Garoff, S. e Stanley, H. B. - **Phys. Rev. B.** - **38**, 2297 (1988)
- Stremsdoerfer, G.; Wang, Y.; Clechet, P. e Martin, J. R. - **J. Electrochem. Soc.** - **137**, 3317 (1990)
- Sze, S. M. - **Physics of Semiconductor Devices** - 2º Edição, Wiley, New York (1981)
- Tochitskii, T. A.; Kasyutich, O. I. e Fedosyuk, V. M. - **Sov. Phys. Solid State** - **34**, 711 (1992)
- Valvoda, V. - **Thin Film Characterisation by Advanced X-Ray Diffraction Techniques** - Laboratori Nazionali de Frascati - Italy (1996)
- Wisniewski, C., Denicoló, I., Hummelgen, A. - **J. Eletrochem. Soc.** - **142**, 11 (1995)