

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

DEYSE MELO SANTOS

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO SOBRE OURO

Bagé

2024

DEYSE MELO SANTOS

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO SOBRE OURO

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Gündel

Bagé

2024

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S237e Santos, Deyse Melo

Eletrodeposição de filmes finos de cobalto sobre ouro /
Deyse Melo Santos.

100 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2024.

"Orientação: André Gündel " .

1. Filmes finos de cobalto . 2. Voltametria cíclica . 3.
Eletrodeposição . 4. Caracterização eletroquímica . I. Título.

DEYSE MELO SANTOS

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO SOBRE OURO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 22 de março de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Gündel
Orientador
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Caroline Schmechel Schiavon
(IFSul)

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/03/2024, às 07:45, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/03/2024, às 07:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Caroline Schmechel Schiavon, Usuário Externo**, em 25/03/2024, às 13:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1390026** e o código CRC **DA0728FD**.

Dedico este trabalho às pessoas
mais importantes da minha vida:

Meus pais, José e Neusa, meu
porto seguro.

Minhas irmãs, Daniela, Dayane e
Maria Gabriela pela parceria e
incentivo nos desafios e
conquistas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas bênçãos recebidas todos os dias, em especial, pela realização deste trabalho.

Aos meus pais, José e Neusa, que sempre me motivaram, e entenderam as minhas faltas e momentos de afastamento e reclusão e por acreditaram que educação é o que se pode oferecer de melhor aos filhos. Agradeço à minhas irmãs, Daniela, Dayane e Maria Gabriela que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis desta trajetória, dando-me força e incentivo para que eu conseguisse concluir mais esta etapa. Ao meu cunhado, Tauan que sempre esteve presente nos momentos que precisei de sua ajuda e apoio.

As minhas amigas-irmãs Jussonia e Natcheila que sempre estiveram comigo desde o ensino médio me apoiando e incentivando em todas as minhas escolhas.

Ao meu orientador, professor Dr. André Gündel, obrigada por acreditar na minha capacidade de conduzir esta pesquisa; pelas orientações e disposição em fazê-las com regularidade; pelo acolhimento em Bagé; pelo estímulo e encorajamento na participação de eventos científicos; pela paciência e sinceridade em suas atitudes e, pela oportunidade de aprender em sala de aula e no laboratório com a sua experiência e, principalmente, por acreditar neste mestrado. Obrigada!

Aos professores e pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Dr. André Ricardo Felkl de Almeida, Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa e Dr^a. Caroline Costa Moraes pelas experiências e pelos conhecimentos compartilhados nas salas de aulas e fora delas. Em especial ao professor Dr. Wladimir Hernandez Flores, pelas análises de caracterização de DRX, pela paciência e por sempre estar disponível e acessível para diálogos e interlocuções acadêmicas que contribuíram totalmente na minha formação, pela disponibilidade de compor as bancas de qualificação e defesa.

Agradeço imensamente à professora, Dr^a. Caroline Schmechel Schiavon que, desde a qualificação, esteve disponível para avaliar e qualificar esta pesquisa e que constitui a banca final de avaliação desta tese.

As colegas do curso de mestrado, Thaciana, Tereza e Klayryen pela agradável convivência. Agradeço à Amanda, Nicole e Luiza, que vivenciaram momentos de estudo e de tensão, como a defesa de qualificação e principalmente pelos momentos de descontração. Agradeço especialmente à minha amiga Gih (Gisleine), pela

oportunidade de convívio constante durante esta jornada e pelo companheirismo nas horas vagas. Ela deixou minha trajetória de mestrado mais leve.

Aos funcionários da UNIPAMPA-Bagé, agradeço pelo auxílio durante todos estes dois anos, que sempre estavam presentes, apoiando e facilitando as minhas atividades.

RESUMO

A preparação de filmes finos e ultrafinos de cobalto tem recebido atenção crescente devido às suas importantes propriedades magnéticas, como a anisotropia magnética perpendicular e com aplicações relevantes como o armazenamento de dados, sensores magnéticos e spintrônica. A eletrodeposição tem se mostrado uma técnica importante e alternativa aos métodos físicos para produção de filmes finos, pois permite que o material seja depositado em superfícies não planas a um custo baixo, quando comparado às técnicas de deposição que utilizam vácuo. O objetivo principal deste trabalho é estudar a eletrodeposição de filmes finos e ultrafinos de cobalto sobre três diferentes substratos de ouro (CDtrodo (eletrodo de ouro utilizando discos compactos graváveis (CD) como fonte de ouro), ouro/mica e ouro/silício), avaliando seus efeitos nas propriedades dos filmes depositados. Os substratos foram caracterizados por métodos eletroquímicos, difração de raios X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). Foi adotada a técnica potenciostática com três eletrodos e uma solução base com sulfato de cobalto. A partir da análise de voltamogramas cíclicos foi possível identificar os potenciais de oxidação e redução, permitindo determinar as taxas de deposição para diferentes potenciais. Transientes de correntes permitiram observar os picos de nucleação e demais regimes durante a deposição dos filmes. Resultados obtidos por difração de raios X mostraram que os três substratos apresentaram orientação cristalográfica (111). Imagens das superfícies, obtidas por AFM, demonstraram que todos possuem rugosidades da ordem de nanômetros e cobertura superficial uniforme, sendo desta forma substratos adequados para a deposição de filmes magnéticos. A dependência linear das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, definiu que o processo é quase-reversível controlado por difusão. O processo de oxidação do cobalto na superfície de todos substratos estudados é controlado por difusão, conforme o gráfico do log da corrente de pico de anódica versus o log da velocidade de varredura de potencial.

Palavras chave: Filmes finos de cobalto; voltametria cíclica; eletrodeposição; caracterização eletroquímica.

ABSTRACT

The preparation of thin and ultrathin cobalt films has received increasing attention due to their important magnetic properties, such as perpendicular magnetic anisotropy, and relevant applications such as data storage, magnetic sensors and spintronics. Electrodeposition has proven to be an important and alternative technique to physical methods for producing thin films, as it allows the material to be deposited on non-planar surfaces at a low cost, when compared to deposition techniques that use vacuum. The main objective of this work is to study the electrodeposition of thin and ultrathin cobalt films on three different gold substrates (CDtrode (gold electrode using recordable compact discs (CD) as a gold source), gold/mica and gold/silicon), evaluating their effects on the properties of the deposited films. The substrates were characterized by electrochemical methods, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The potentiostatic technique was adopted with three electrodes and a base solution with cobalt sulfate. From the analysis of cyclic voltammograms it was possible to identify the oxidation and reduction potentials, allowing the determination of deposition rates for different potentials. Current transients made it possible to observe nucleation peaks and other regimes during film deposition. Results obtained by X-ray diffraction showed that the three substrates presented crystallographic orientation (111). Images of the surfaces, obtained by AFM, demonstrated that they all have roughness on the order of nanometers and uniform surface coverage, thus being suitable substrates for the deposition of magnetic films. The linear dependence of the peak currents as a function of the square root of the scanning speed defined that the process is quasi-reversible controlled by diffusion. The cobalt oxidation process on the surface of all substrates is controlled by diffusion, as shown in the graph of the log of the anode peak current versus the log of the potential sweep speed.

Keywords: Cobalt thin films; cyclic voltammetry; electrodeposition; electrochemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das estruturas morfológicas encontradas em superfícies em geral	19
Figura 2 - Ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos.....	24
Figura 3 - Curva típica de uma medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para um material ferromagnético	24
Figura 4- Modos de crescimento de filmes finos. (a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov	26
Figura 5 - Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito	29
Figura 6- Esquema das condições de deposição do metal	30
Figura 7- Sinal de excitação típico para voltametria cíclica	33
Figura 8 - Transiente de corrente típico de eletrodeposição potencioestática quando o substrato não tem semelhança com o material depositado	35
Figura 9- Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho...	36
Figura 10- Estrutura completa do CD.....	37
Figura 11- Esquema de preparação de CDtrodo.....	38
Figura 12- Técnica potencioestática com três eletrodos	40
Figura 13 - Voltamograma Cíclico obtido para um sistema reversível $O + ne - \rightleftharpoons R$	41
Figura 14- Esquema da Lei de Bragg na difração de raios X. x : distância percorrida a mais pela onda em uma interferência construtiva	44
Figura 15- Difratorômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV	44
Figura 16- Princípio básico de um microscópio de força atômica	45
Figura 17 - Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500	46
Figura 18 – Esquema do magnetômetro de campo de gradiente alternado.....	47
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos da SB, na faixa de potencial: -0,20 a -1,30 V, para diferentes taxas de varredura.....	48
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos da solução base contendo 1 mM de $CoSO_4$, na faixa de potencial: -0,00 a -1,30 V, para taxa de varredura fixa de 50 mV/s	49
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos da solução eletrolítica contendo 1mM de $CoSO_4$, para diferentes taxas de varredura. a CDtrodo. b Au/Mica. c Au/Si	51
Figura 22 - Dependência linear das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si	53
Figura 23 - Gráfico de $\log I_p$ versus $\log v$. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si	54
Figura 24 - Dependência entre a separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e a	

LISTA DE FIGURAS

velocidade de varredura (v). (b) Curva de E_{pc} em função da velocidade de varredura para os substratos. (c) Razão i_{pa}/i_{pc} em função da velocidade de varredura com respectivos ajustes exponenciais.....	57
Figura 25 - Transientes de corrente de deposição de cobalto, para os substratos. (a) CDtrodo usando os potenciais de -0,90, -1,00 e -1,10 V. (b) Au/Mica usando os potenciais de -0,95, -1,05 e -1,15 V. (C) Au/Si usando os potenciais de -0,94, -1,04 e -1,14 V.....	58
Figura 26 - Curvas de dissolução com potencial fixo para diferentes tempos (5, 10, 30, 60, 90 e 120 s). (a) CDtrodo usando o potencial de -1,00 V. (b) Au/Mica usando o potencial de -1,05 V. (C) Au/Si usando o potencial de -1,04 V.....	60
Figura 27 - Curvas de espessura em relação ao tempo de deposição, para diferentes potenciais de deposição.....	61
Figura 28 - Imagem da superfície dos substratos. (a) Imagem bidimensional e (b) tridimensional do CDtrodo, (c) Imagem bidimensional e (d) tridimensional do Au/Mica e (e) Imagem bidimensional e (f) tridimensional do Au/Si.....	63
Figura 29 - Imagem AFM da superfície dos substratos. (a) Imagem bidimensional com corte transversal do CDtrodo e (b) Gráfico representando o perfil da superfície do CDtrodo, (c) Imagem bidimensional com corte transversal do Au/Mica e (d) Gráfico representando o perfil da superfície do Au/mica, (e) imagem bidimensional com corte transversal do Au/Si e (f) Gráfico representando o perfil da superfície e imagem bidimensional do Au/Si.....	65
Figura 30 - Imagem de AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 10 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (f) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$	67
Figura 31 - Imagem de AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 10 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$	69
Figura 32 - Imagem de AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 30 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$	70
Figura 33 - Imagem de AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 30 segundos de deposição fixo,	

LISTA DE FIGURAS

para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10$ V. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15$ V. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10$ V. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15$ V. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10$ V. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,15$ V.....	71
Figura 34 – Tamanho de grãos de Co, 10 segundos de deposição fixo, para três potenciais de deposição (-1,10, -1,15 e -1,20 V) para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si.....	73
Figura 35 – Rugosidades RSM dos filmes de Co eletrodepositados, com tempo de deposição de 10 s e 30s nas dimensões $5 \times 5 \mu\text{m}^2$	74
Figura 36 - Difratogramas de raios X. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si.....	76
Figura 37 - Difratograma de raios X do filme de cobalto. (a) Co/CDtrodo. (b) Co/Au/Mica. (c) Co/Au/Si	78
Figura 38 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas em um AGFM. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (C) Au/Si.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na voltametria cíclica para as soluções base e metálica de Co	42
Tabela 2 – Equações das correntes anódicas e catódicas para os três sistemas estudados. Juntamente com os respectivos coeficientes de correlação	53
Tabela 3 - Resultados encontrados para os valores de ΔE_p	56
Tabela 4 - Taxas de deposição em relação ao potencial de deposição	62
Tabela 5 - Tamanhos de cristalitos a partir da equação de Scherrer para amostras depositadas em substratos diferentes	79

LISTA DE SIGLAS

AFM - Microscopia de Força Atômica
AGFM - Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado
CDs- Discos Compactos Comerciais
CE- Contra Eletrodo
CFC - Cúbica de Face Centrada
CV - Voltametria Cíclica
CVD - Deposição química de vapor
DC - Corrente Contínua
DRX - Difração de raios X
 E_F - Nível de Fermi
ER - Eletrodo de Referência
ET - Eletrodo de Trabalho
GMR - Magnetorresistência Gigante
 H_c - Campo Coercitivo
HER - Reação de Evolução do Hidrogênio
IHP - Plano Interno de Helmholtz
LabAFM - Laboratório de Microscopia de Força Atômica
LEED - Difração de Elétrons de Baixa Energia
LMMN - Laboratório de Magnetismo e Materiais Nanoestruturados
MBE - Epitaxia por Feixe Molecular
 M_R - Magnetização Remanescente
 M_s - Magnetização de Saturação
OHP- Plano Externo de Helmholtz
OPD - Deposição em Sobre-Potencial
PLD - Deposição por Laser Pulsado
PMA - Anisotropia Magnética Perpendicular
PVD - Deposição Física de Vapor
RMS - Rugosidade Quadrática Média
SB - Solução Base
 T_c - Temperatura Crítica
UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa
UPD - Deposição em Sub-Potencial

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	18
2.1.	Objetivos gerais.....	18
2.2.	Objetivos específicos.....	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	Substrato	19
3.1.1.	Substrato CDtrodo	20
3.1.2.	Substrato Au/Mica.....	21
3.1.3.	Substrato Au/Silício.....	21
3.2.	Substratos de Au(111).....	22
3.3.	Filmes finos e ultrafinos	22
3.4.	Propriedades magnéticas de filmes finos	23
3.4.1.	Ferromagnetismo.....	23
3.4.2.	Anisotropias	25
3.5.	Técnica de eletrodeposição.....	25
3.5.1.	Crescimento de Filmes Finos	26
3.5.2.	Potencial de Nernst e reação óxido-redução	27
3.5.3.	Regimes de deposição.....	28
3.5.4.	Região interfacial.....	28
3.5.5.	Movimento dos íons na solução	29
3.5.6.	Mecanismos de eletrodeposição.....	30
3.6.	Ensaio eletroquímico.....	31
3.6.1.	Taxa de varredura.....	32
3.6.2.	Potencial de deposição	33
3.6.3.	Transiente de corrente.....	34

3.7.	Estado da arte de filmes finos magnéticos	35
4.	METODOLOGIA	36
4.1.	Preparação das soluções	36
4.2.	Preparação dos substratos.....	37
4.2.1.	CDtrodos.....	37
4.2.2.	Au/Mica.....	38
4.2.3.	Au/Si	39
4.3.	Técnica potenciostática	39
4.4.	Técnicas de caracterização	40
4.4.1.	Voltametria cíclica.....	40
4.4.2.	Cálculo de espessura das camadas eletrodepositadas	42
4.4.3.	Difração de raios X	43
4.4.4.	Microscopia de força atômica	45
4.4.5.	Magnetômetro de campo de gradiente alternado	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1.	Caracterização eletroquímica.....	48
5.1.1.	Análises eletroquímica dos substratos.....	48
5.1.2.	Análises eletroquímica dos filmes finos de Co.....	58
5.2.	Caracterização topográfica.....	62
5.2.1.	Análises de AFM dos substratos.....	62
5.2.2.	Análises de AFM dos filmes fino de Co	66
5.3.	Caracterização estrutural.....	75
5.3.1.	Análises de DRX dos substratos.....	75
5.3.2.	Análises de DRX dos filmes finos de Co.....	76
5.4.	Caracterização magnética dos filmes finos de Co	79
6.	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais magnéticos com estruturas nanométricas têm sido usados em diversas aplicações tecnológicas, como dispositivos inovadores baseados em efeitos relacionados ao spin do elétron (spintrônica) para processamento de sinais e armazenamento de dados (SILVA *et al.*, 2023) e também como agentes de contraste para a ressonância magnética (CASPERI *et al.*, 2020), entre muitas outras aplicações (HIROHATA *et al.*, 2020).

O desenvolvimento de novos materiais e compostos metálicos são de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Nesse sentido, é importante ressaltar que os filmes finos metálicos estão presentes em nosso cotidiano, sendo utilizados em diversas aplicações, tais como em dispositivos flexíveis (CORDILL *et al.*, 2022), sensores eletroquímicos e ópticos (HANDOYO; KONDOH, 2020), células solares (MONGA *et al.*, 2023) e entre outras (FANTONI *et al.*, 2018) e muitas vezes passam despercebidos. Esses materiais desempenham funções importantes principalmente em dispositivos eletrônicos, como circuitos integrados, sistemas de armazenamento de dados, como discos rígidos, conexões elétricas que permitem a comunicação entre dispositivos e revestimentos anticorrosivos que protegem as superfícies do ambiente externo (DE MATOS, 2009).

Modificações morfológicas, microestruturais e da composição química destes materiais, comumente obtidas através de diferentes processos de deposição, podem modificar, ou mesmo produzir novos materiais com diferentes propriedades elétricas, mecânicas, magnéticas, bactericidas e ópticas (COMBY-DASSONNEVILLE *et al.*, 2021; GEGOVA-DZHURKOVA *et al.*, 2021). Dentre os diversos métodos químicos e físicos existentes para obtenção de filmes finos metálicos, a eletrodeposição é um dos mais utilizados por apresentar vantagens importantes, tais como: aparato para produção relativamente simples e prático, baixo custo de produção dos filmes em relação a outras técnicas que usam vácuo. Além da alta reprodutibilidade, as espessuras dos filmes eletrodepositados podem ser controladas desde monocamadas até centenas de micrômetros (DE MATOS, 2009).

Outro fator importante a ser considerado no processo de eletrodeposição é o grande número de variáveis de síntese, tais como temperatura, concentração da solução, pH, substratos e potencial de deposição ou corrente aplicada ao sistema, que afetam diretamente as propriedades do material depositado. De maneira geral,

as propriedades dos materiais metálicos dependem não apenas de sua composição ou método de deposição, mas também, dos parâmetros (variáveis síntese) utilizados na produção que influenciam significativamente a formação dessas camadas metálicas (ONUEGBU, *et al.* 2023; LIU *et al.*, 2021). Assim, com conhecimento prévio e detalhado de todas essas variáveis do sistema, é possível obter materiais com características e propriedades específicas para desempenhar determinadas funções de interesse (DE MATOS, 2009; SANTOS, 2014).

Diante do referido contexto, entender a ciência e a engenharia por trás da formação dos filmes finos e ultrafinos é uma questão chave na nanotecnologia moderna, que irá impactar nas aplicações tecnológicas (SAHU *et al.*, 2017), uma vez que podem apresentar propriedades completamente novas não encontradas em materiais já existentes, abrindo um vasto campo de aplicações tecnológicas (SOUSA, *et al.*; 1994). Filmes finos são películas muito finas de materiais, variando em espessura de nanômetros (10^{-9} m) a vários micrômetros (10^{-6} m) (NEVES, 2021), usados na construção de dispositivos semicondutores, revestimentos ópticos, dispositivos fotovoltaicos etc. Apesar de sua espessura muito pequena, eles são amplamente utilizados para desenvolver aplicações tecnológicas que buscam funcionalidade e baixo custo (SILVEIRA, 2016).

Os filmes ultrafinos por sua vez, tem espessuras inferiores a 100 nm, onde as condições do substrato influenciam nas características do filme (ESTEVES, 2013). Sendo que o comportamento morfológico desses filmes finos em interfaces (região de transição, esta área corresponde à conexão entre o substrato e o filme fino) sólidas é importante para muitas aplicações técnicas, como por exemplo empacotamento eletrônico, litografia, sensores, células solares e revestimentos. Tais aplicações requerem investigação da adesão do filme ao substrato (ESTEVES, 2013).

Os filmes finos magnéticos são de grande interesse tecnológico e científico devido ao seu excelente desempenho em muitas aplicações, como armazenamento magnético, dispositivos spintrônicos e interruptores magneto-ópticos (LI *et al.*, 2020). Estes materiais são de grande importância para o desenvolvimento de novos dispositivos e componentes eletrônicos na indústria moderna. Além disso, materiais em escala nanométrica podem exibir comportamento inatingível na forma de substrato, e apresentam vantagens como diminuição do tamanho, redução de peso, alto desempenho e baixo consumo de energia (AZEREDO, 2022).

Esses materiais apresentam características pioneiras na indústria de

dispositivos spintrônicos, anisotropia magnética, magnetorresistência gigante e a polarização de troca, devido as contribuições de efeitos oriundos da sua superfície e interface (quebras de simetria na rede e rugosidades nas interfaces) que não podem ser desprezadas frente a contribuições do substrato. Em particular, a anisotropia magnética refere-se à propriedade que determina a orientação do eixo de fácil magnetização do sistema (REIS, 2022).

Para utilizar materiais compostos por filmes e substratos, é essencial considerar como o substrato afeta as propriedades finais dos filmes. Portanto, é importante ter conhecimento prévio das propriedades do substrato, como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson (relação entre a deformação transversal relativa e a deformação longitudinal relativa), densidade e espessura, entre outras características (REHDER, 2008).

Substratos de Au(111) são amplamente utilizados para a deposição de filmes finos e ultrafinos, pois suas superfícies podem apresentar grãos planos da ordem de micrômetros. Este tipo de substrato torna-se interessante para a deposição de filmes finos (CAGNON *et al.*, 2001). A importância e o interesse das superfícies Au(111) decorrem do seu papel em diversas aplicações (SPURGEON *et al.*, 2020), por exemplo: na atividade catalítica (Gao *et al.*, 2021) e na utilização em biossensor e na eletrônica molecular (INAYEH *et al.*, 2021).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem o intuito de desenvolver filmes finos magnéticos, material que apresenta uma combinação de propriedades magnéticas de grande interesse tecnológico para armazenamento de dados de alta densidade e analisar os diferentes substratos, bem como estudar os processos de eletrodeposição, otimizar os parâmetros de deposição, tais como estimativa de espessuras e taxas de deposição.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é estudar a eletrodeposição de filmes finos de cobalto em três substratos diferentes: Au/Polycarbonato (CDtrodo), Au/Mica e Au/Si, com foco no estudo dos processos de produções de filmes magnéticos para aplicações tecnológicas.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir substratos de ouro de alta qualidade e baixo custo (CDtrodos);
- Sintetizar e depositar filmes finos de cobalto sobre substratos de CDtrodos, Au/mica e Au/silício por eletrodeposição;
- Analisar a qualidade e as vantagens da utilização do CDtrodos em relação aos outros substratos;
- Efetuar análises eletroquímica, e estudar os mecanismos de transporte de massa e a reversibilidade dos sistemas;
- Realizar a caracterização magnética, estrutural e topografia dos substratos e dos filmes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

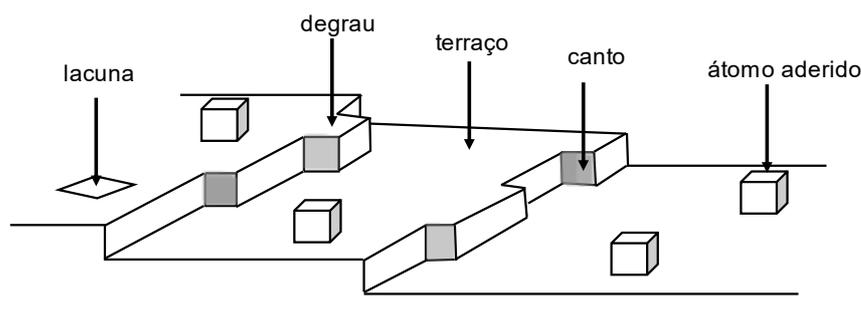
Para entender adequadamente os conceitos utilizados neste trabalho, é necessário detalhar, os aspectos teóricos que descrevem os efeitos relevantes ao tema desta pesquisa. A seguir, serão abordados os principais alicerces teóricos: substrato, substratos de Au(111), filmes finos e ultrafinos, propriedades magnéticas de filmes finos, técnica de eletrodeposição, estudos eletroquímicos e o estado da arte de filmes finos magnéticos enfatizando a definição e importância de cada uma.

3.1. Substrato

O substrato é a superfície que suporta fisicamente o filme. O substrato ideal é aquele que fornece suporte mecânico suficiente para o filme sem afetar suas propriedades (GALEMBECK, 1998).

A parte superficial do substrato tem estruturas morfológicas típicas, que normalmente são sítios de nucleação para os átomos adsorvidos na superfície, e afetam na primeira fase de deposição do filme, a nucleação. A Figura 1 mostra a composição estrutural de um substrato, formada por: terraços, cantos, lacunas, degraus e átomo aderido (STAVALE JUNIOR, 2005).

Figura 1 - Ilustração das estruturas morfológicas encontradas em superfícies em geral



Fonte: Autora (2024)

O substrato é um fator de grande importância na técnica de eletrodeposição, uma vez que induz o crescimento dos cristais em planos preferenciais (SAKITA, 2018). Estudos de Min *et al.* (2006), comprovaram que a estrutura cristalina do substrato exibe grande influência no filme fino, fenômeno conhecido como crescimento epitaxial. A interação entre o filme fino e o substrato no qual é crescido é um fator que afeta significativamente as propriedades magnéticas dos filmes finos. Quando um filme é depositado sobre um substrato específico, ele tende a assumir a

orientação cristalográfica e os parâmetros de rede da superfície em que foi depositado (ARAÚJO JÚNIOR, 2015).

3.1.1. Substrato CDtrodo

A constituição típica dos discos compactos graváveis consiste em uma base de policarbonato sobre o qual é fixada uma camada orgânica fotossensível onde ocorre o processo de gravação, que pode ser composta por: cianina, ftalocianina ou azo compostos. Uma fina camada de material refletor de ouro ou prata com a variação de espessura em torno de 50 e 100 nanômetros (FERNANDES, 2023; SOUZA, 2021), com uma superfície total de cerca de 100 cm² é depositada sobre este filme por processo de *sputtering* (técnica de deposição física de materiais usada para recobrir uma superfície), que é então recoberto por um dos dois filmes poliméricos protetores. O primeiro filme de polímero é utilizado para proteger o material refletor, enquanto o segundo, quando existe, é usado para proteger o logotipo da empresa e/ou outros dados (RICHTER, 2001).

O CDtrodo é um eletrodo proveniente de discos compactos comerciais (CDs) com camada refletora de ouro ou prata por alumínio, constituído por uma base de policarbonato, uma camada fotodegradável e uma fina camada de material refletor. De acordo com os artigos científicos, o CDtrodo de ouro foi estudado e produzido pela primeira vez em 2000 (ANGNES, 2000; FERNANDES, 2023), mas eletrodos de ouro comerciais já eram utilizados porque esse metal apresenta ótima condutividade, porém com alto custo de aquisição. Desta forma o eletrodo produzido a partir de CDs foi pensado como forma alternativa e de baixo custo, com relação aos eletrodos de ouro comerciais (STRATMANN, 2020).

Os eletrodos de ouro são amplamente utilizados em pesquisas eletroquímicas e eletroanalíticas devido à sua alta pureza, ampla faixa de potencial de trabalho e possibilidade de controle e modificação da superfície eletródica (FOGUEL *et al.*, 2009). No entanto, devido aos elevados preços, têm-se analisado métodos alternativos para obtenção destes eletrodos, como por exemplo eletrodos obtidos a partir de discos compactos graváveis. A performance eletroquímica dos CDtrodos de ouro apresenta características comparáveis aos eletrodos convencionais e são muito versáteis. Uma opção atraente é a utilização de eletrodos descartáveis, que compensam problemas causados pela superfície do ouro, como processos tóxicos causados pela formação de óxidos de ouro (FOGUEL *et al.*, 2009).

Devido às diversas vantagens mencionadas, inúmeros estudos foram desenvolvidos utilizando CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho (ET). Estudos de Honeychurch (2017) utilizou eletrodos de ouro e prata como novidade na aplicação de discos compactos e discos versáteis digitais para química eletroanalítica, ressaltando o seu baixo custo, obtendo resultados significativos.

3.1.2. Substrato Au/Mica

Os substratos de mica são conhecidos por seu sistema atômicamente plano. Quando o Au é evaporado sobre o mesmo, apresenta largos terraços monocristalinos na mica, com orientação preferencial (111) (AGUIAR, 2007). A alta qualidade cristalina dos substratos de Au(111) crescidos sobre mica permite a eletrodeposição de filmes finos de Co com anisotropia perpendicular nas primeiras monocamadas (GÜNDEL *et al.*, 2001).

Normalmente esses substratos são obtidos pela técnica de evaporação térmica ou evaporação resistiva que consiste na evaporação do ouro através da passagem de corrente elétrica. Para a deposição de ouro, é adequada a utilização de cadinhos compostos de tungstênio ou tântalo. A câmara é mantida à uma pressão de base, através de um conjunto de bombas mecânica e difusora. A espessura dos filmes evaporados é monitorada por uma balança de um cristal oscilador, através da alteração da massa depositada (GÜNDEL, 2002).

3.1.3. Substrato Au/Silício

O silício monocristalino tornou-se um importante substrato e material estrutural predominante em circuitos integrados e dispositivos devido às suas excelentes propriedades eletrônicas e mecânicas. O Si(100) é usado em semicondutores de óxido metálico complementar devido ao menor estado interfacial e menor carga fixa (XIAO *et al.*, 2017). Devido às suas propriedades elétricas, os substratos de Si(100) são os mais utilizados na indústria microeletrônica. Essas superfícies, apresentam degraus monoatômicos com os átomos de silício nos terraços monoatômicos na superfície Si(100) (MUNFORD, 2002).

A interface Au/Si é um exemplo interessante de crescimento epitaxial porque mesmo com uma incompatibilidade de rede de -24,9% entre o filme de Au e o substrato de Si produz filmes de Au epitaxiais suaves e de alta qualidade (SWITZER, *et al.*, 2016). O sistema Au/Si(100) é um importante sistema modelo para o estudo de

interações metal-semicondutores (CEELEN *et al.*, 1998).

3.2. Substratos de Au(111)

A estrutura cristalina do substrato de Au é do tipo cúbica de face centrada (CFC) com parâmetro de rede de 4,078 Å. Cada átomo de Au tem seus 12 primeiros vizinhos com uma distância de ligação Au-Au de 2,88 Å. Quando a superfície é formada na direção [111], o número de primeiros vizinhos na camada superficial é reduzido de 12 para 9, alterando assim as propriedades eletrônicas e estruturais do material (LIMA, 2015).

As superfícies de Au(111) têm sido extensivamente estudadas experimental e teoricamente nas últimas décadas. Um dos primeiros resultados de identificação atômica de superfícies de Au(111) foram descobertos em 1974 por Perdereau *et al.*, onde foi observada a reconstrução da camada superior da superfície limpa usando a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED).

O interesse em sistemas do tipo Co/Au(111) se deve ao fato de que a combinação de materiais ferromagnéticos com substratos não corrosivos pode desempenhar um papel muito importante na busca por novas mídias de armazenamento de dados (GÜNDEL, 2002; ZEPPENFELD *et al.*, 1998).

3.3. Filmes finos e ultrafinos

O desenvolvimento de filmes finos e ultrafinos está em contínuo progresso, porque permite sua aplicação em muitos campos da ciência e tecnologia, incluindo profissionais das mais amplas áreas do conhecimento, como físicos, biólogos, químicos e engenheiros (BORGES, 2007).

A escala nanométrica representa a região de transição entre fenômenos nos domínios da física clássica e aqueles encontrados no domínio quântico. Assim, as explicações dos fenômenos teóricos devem estar diretamente relacionadas aos princípios físicos básicos fundamentados no limite quântico (PESSOTTO, 2014).

A capacidade de controlar a produção de dispositivos em escala nanométrica abriu um novo mundo da ciência dos materiais, cujos fenômenos são muitas vezes inesperados e surpreendentes. Em relação ao magnetismo, a descoberta da magnetorresistência gigante (GMR) (BAIBICH *et al.*, 1988), levou ao desenvolvimento de modernas cabeças de leitura e gravação de discos rígidos, que aumentaram significativamente a quantidade de informações armazenadas digitalmente

(PESSOTTO, 2014).

3.4. Propriedades magnéticas de filmes finos

Filmes finos magnéticos são aqueles em que as contribuições de efeitos provenientes das superfícies/interfaces não podem ser ignoradas em frente a contribuições do *bulk* (volume) (KITTEL, 1976). As descontinuidades da simetria na rede (NÉEL, 1954) e a rugosidade na interface (BRUNO, 1988) não podem ser desprezadas, já que podem gerar uma relevante propriedade conhecida com anisotropia magnética (tendência à presença de direções preferenciais de magnetização espontânea material) (CHIKAZUMI, 1978; CULLITY, 1972).

Em temperatura e pressão ambiente, existem apenas três metais magnéticos: ferro, cobalto e níquel (números atômicos 26 a 28). Dentre eles, a banda 3d (3-5 eV) de elétrons de condução não se encontra completamente ocupada, porém está polarizada, o que gera duas sub-bandas de spins opostos (spins *up* e *down*). Materiais com números atômicos entre 64 a 69 (gadólíneo, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio), por sua vez, precisam estar em ligas para exibir essa propriedade (HUANG *et al.*, 1994).

A tendência de miniaturização de dispositivos magnéticos para escala nanométrica é um processo incessante para a revolução digital. Isso requer exploração científica e tecnológica contínua de materiais magnéticos. As aplicações potenciais observadas hoje são: mídia de gravação magnética, cabeças de leitura magnetorresistivas, magnetotransistores, diodos de *spin* e componentes ativos para computação quântica. Do ponto de vista das propriedades magnéticas que podem ser utilizadas nos processos industriais atuais, é desejável obter materiais com as seguintes propriedades: magnetização de saturação, polarização de *spin* e anisotropia magnética (FERNANDES, 2010). Nesta perspectiva, é fundamental entender as propriedades magnéticas tais como ferromagnetismo e anisotropias.

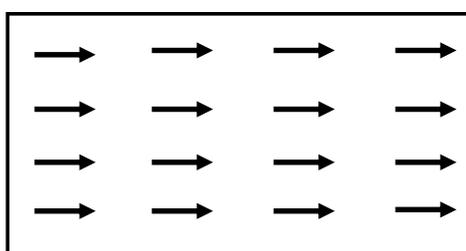
3.4.1. Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos têm magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam magnetização diferente de zero, mesmo na ausência de campos externos. Essa propriedade possibilitou o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações hoje amplamente utilizadas, como em motores elétricos e armazenamento de dados digitais (SILVA *et al.*, 2023; PEREIRA, 2018; PESSOTTO, 2014).

A magnetização diferente de zero resultante é devida a momentos magnéticos

presentes no material, que adquirem uma direção preferencial e produzem uma magnetização diferente e não nula. Para o material em $T = 0\text{ K}$, todos os momentos magnéticos são paralelos (FILHO, 2017), na Figura 2 é possível observar esse ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos. Neste estado, a magnetização do material é máxima. À medida que a temperatura aumenta, os momentos magnéticos ganham energia térmica, o que causa agitação e, como resultado, diminuição da magnetização (COSTA, 2018). Continuando a aumentar a temperatura, uma temperatura crítica (T_c) pode ser alcançada onde a magnetização é nula (sistema desmagnetizado) (PESSOTTO, 2014; GRAF, 2011).

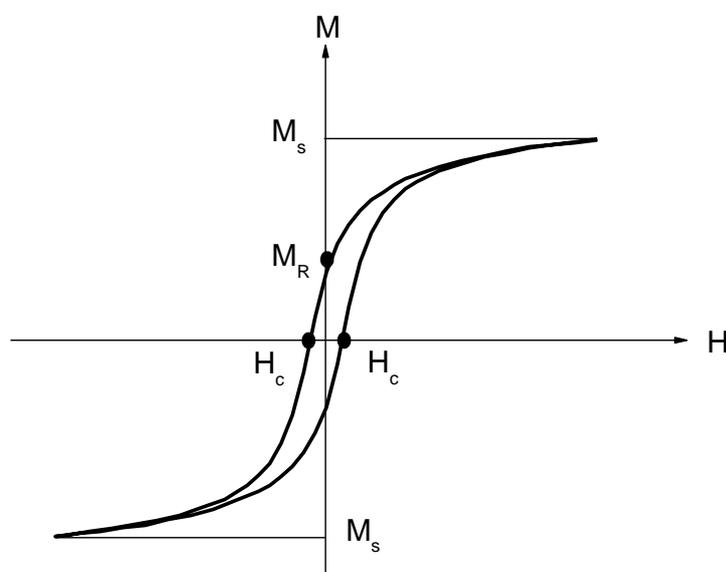
Figura 2 - Ordenamento ferromagnético dos momentos magnéticos



Fonte: Autora (2024)

Para o caso de materiais ferromagnéticos ao medir a magnetização em função do campo magnético aplicado, obtém-se um ciclo característico correspondente à Figura 3, denominada curva de histerese.

Figura 3 - Curva típica de uma medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para um material ferromagnético



Fonte: Autora (2024)

Na Figura 3 estão indicados alguns parâmetros importantes, o campo coercitivo (H_c), que é o campo necessário para desmagnetizar o material, a magnetização que ocorre quando o campo aplicado é nulo (magnetização remanescente M_R) e a magnetização de saturação (M_s) (PESSOTTO, 2014).

3.4.2. Anisotropias

A anisotropia magnética é uma das propriedades mais importantes dos materiais magnéticos, um fenômeno no qual a magnetização espontânea (M_s) é preferencialmente orientada ao longo de uma direção específica para cada material. Essa orientação se deve às mudanças da energia interna quando a magnetização aponta em direções diferentes.

A energia de anisotropia magnética é a energia relacionada à orientação da magnetização ao longo do eixo cristalográfico (eixo de fácil magnetização) de um material magnético. Diferentes tipos de anisotropia magnética influenciam as propriedades dos materiais, incluindo a anisotropia cristalina ou magnetocristalina, a anisotropia de forma, a anisotropia de *stress* ou magnetostricção, a anisotropia induzida e anisotropia de troca (*exchange anisotropy*) (PEREIRA, 2016). A anisotropia ainda pode ser induzida por tratamento térmico na presença de um campo magnético aplicado, deformação plástica e irradiação com partículas com elevada energia em um campo magnético aplicado (BORGES, 2007). Entre as anisotropias mencionadas, apenas a anisotropia magnetocristalina é uma propriedade inerente ao material.

Em 1968, a anisotropia magnética perpendicular (PMA) foi observada em filmes finos de Cu(111)/NiFe (GRADMANN; MÜLLER, 1968). Este efeito foi observado em multicamadas de Co/Pd somente em 1985 (GARCIA *et al.*, 1985).

Em geral, o cobalto e o ferro possuem valores constantes de anisotropia superficial positiva independente da técnica de deposição, o que favorece uma direção perpendicular ao plano do filme (BORGES, 2007).

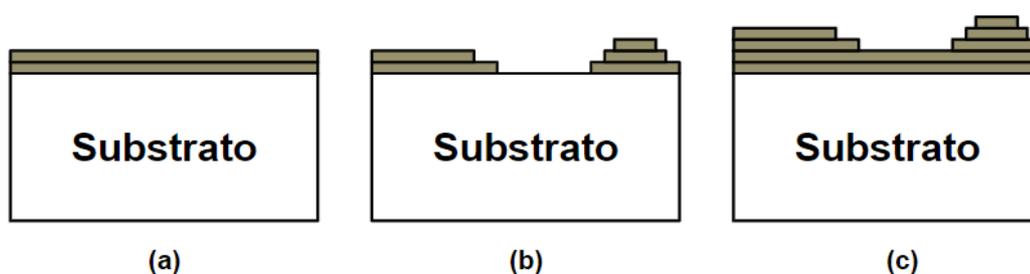
3.5. Técnica de eletrodeposição

As técnicas de eletrodeposição são baseadas em conceitos físico-químicos como duplas camadas eletroquímicas, a região interfacial entre a superfície do metal e o eletrólito, o potencial de Nernst do par óxido-redução e o mecanismo de deposição (HELMHOLTZ, 1879; BRETT; BRETT, 1993; BROCKRIS; REDDY, 1973) que será discutido a seguir.

3.5.1. Crescimento de Filmes Finos

Filmes finos e ultrafinos são geralmente preparados por técnicas de deposição a vácuo, como desbastamento iônico, evaporação térmica, deposição por laser pulsado (PLD, do inglês *Pulse Laser Deposition*), deposição física de vapor (PVD) entre outras e por *dip-coating* que não requer vácuo e *spin-coating* (PEIXOTO, 2021). No entanto, as técnicas de deposição eletroquímica, como a eletrodeposição, têm sido bastante utilizadas, pois permitem a produção de filmes finos em superfícies com o crescimento de nanomateriais de forma versátil e de baixo custo (RUIZ-GÓMEZ *et al.*, 2022). Independentemente da técnica utilizada na formação das estruturas, os filmes podem crescer basicamente de três formas: camadas contínuas (Franck-van der Merwe), ilhas tridimensionais de diferentes formatos (Volmer-Weber) e também em camadas no começo e depois ilhas (Stranski-Krastanov) (BORGES, 2007). A Figura 4 apresenta um esquema destes modos de crescimento.

Figura 4- Modos de crescimento de filmes finos. (a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov



Fonte: Autora (2024)

No modo de Franck-van der Merwe, o filme cresce em camadas sucessivas, os átomos colocados na superfície têm maior afinidade com o substrato do que suas espécies e, portanto, os primeiros átomos condensados formam uma monocamada completa. Sua estrutura pode variar, mas os átomos cobrem toda a superfície do substrato. Este método de crescimento é típico para algumas deposições de metal-metal e semicondutor-semicondutor, por exemplo (BORGES, 2007; OKAZAKI, 2015).

No modo Volmer-Weber, o filme cresce em ilhas tridimensionais de várias formas, pequenos aglomerados se acumulam na superfície do substrato e formam ilhas de material compactado. Isso acontece quando os átomos ou moléculas depositadas estão mais fortemente conectados uns aos outros do que aos átomos do substrato. As condições externas, como a temperatura, não afetam esse tipo de

crescimento. Tal crescimento é característico, por exemplo, na deposição de filme metálico na superfície de um isolante (BORGES, 2007; OKAZAKI, 2015).

O modo Stranski-Krastanov é um modo intermediário, com crescimento do tipo Franck-van der Merwe nas primeiras camadas e depois aparecem ilhas como no regime Volmer-Weber. Ou seja, embora as monocamadas inicialmente crescidas sejam planas, a superfície da amostra torna-se gradualmente rugosa ou irregular, e ilhas se formam à medida que a espessura aumenta (BORGES, 2007; OKAZAKI, 2015).

3.5.2. Potencial de Nernst e reação óxido-redução

Quando um eletrodo de metal ou semicondutor é imerso em uma solução aquosa que contém íons M^{Z+} , ocorre a reação de óxido-redução através da transferência de elétrons para a interface eletrodo/eletrólito. A reação é chamada de oxidação quando o íon é reduzido. O agente oxidante captura elétrons e neste caso a reação é chamada de redução (DURAND, 2021). A deposição de material metálico sobre um substrato metálico é uma reação de redução. O potencial de Nernst é o potencial onde se observa o equilíbrio do par oxidação-redução, que é obtido pela Equação 01:

$$E\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) = E_0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right), \quad (01)$$

sendo que o termo $E_0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right)$ é o potencial padrão de oxidação-redução, R a constante do gás perfeito, T a temperatura em Kelvin, F a constante de Faraday, n é o número de elétrons trocados para reduzir o oxidante, M^{Z+} é a concentração do íon e M é a concentração do metal.

A equação de Nernst pode ser utilizada para calcular o potencial de cada eletrodo, o que fornece a diferença de potencial na célula eletroquímica.

Essas células podem ser galvânicas ou eletrolíticas. As células galvânicas convertem espontaneamente a energia obtida numa reação química em corrente elétrica, já na eletrolítica é necessário fornecer energia elétrica, por meio de uma fonte de tensão externa à célula para direcionar as reações nos eletrodos e transformar a energia elétrica em energia química (DA SILVA, 2018). Neste trabalho, a célula utilizada foi eletrolítica.

3.5.3. Regimes de deposição

O sentido da reação de óxido-redução é determinado pelo potencial de Nernst. No momento em que se aplica no eletrodo de trabalho um potencial E_a , têm-se a Equação 02:

$$E_a < E \left(\frac{M^{Z+}}{M} \right). \quad (02)$$

Neste caso, a deposição ocorre no regime de deposição em sobre-potencial (OPD, do inglês *over potential deposition*) (GÜNDEL, 2002). Quando a deposição está sobre-tensão (n) é dada pela Equação 03:

$$n = E_a - E \left(\frac{M^{Z+}}{M} \right) \leq 0. \quad (03)$$

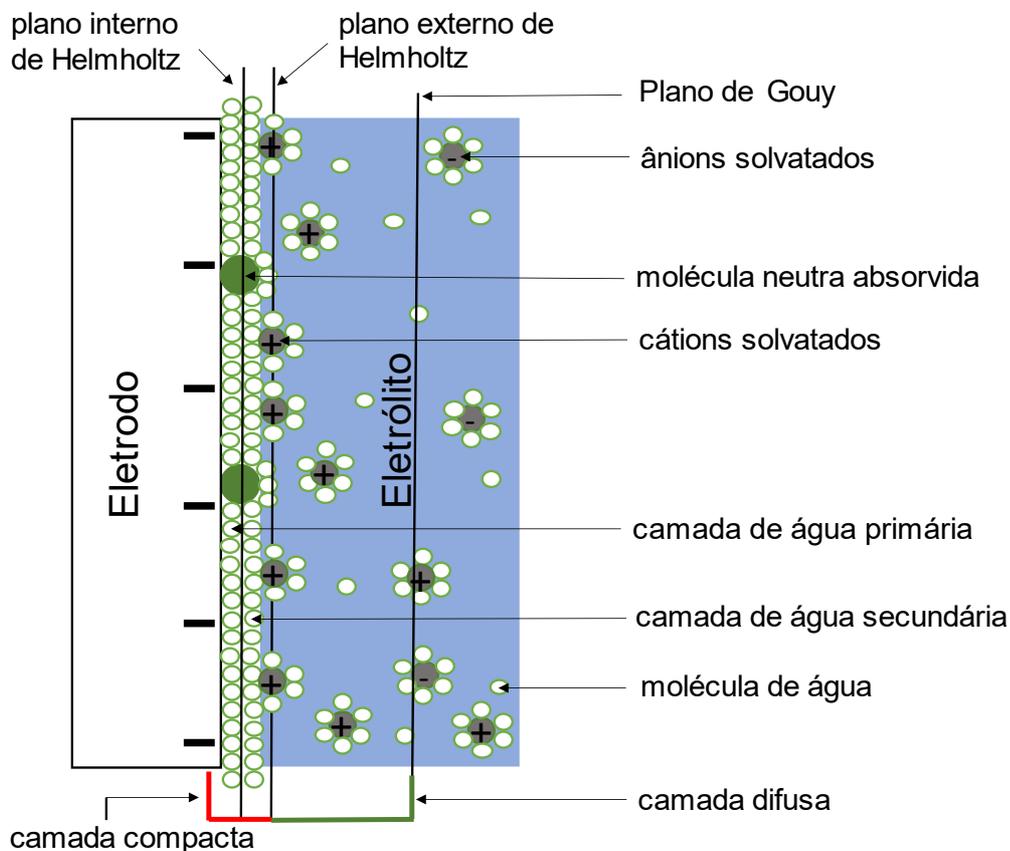
Para o caso de $E_a < E \left(\frac{M^{Z+}}{M} \right)$ temos um sistema de deposição em sub-potencial (UPD, do inglês *under potential deposition*).

Neste sistema, poderá ou não ser possível depositar o material, porque esse tipo de deposição requer uma maior energia de ligação metal-substrato em relação à ligação metal-metal, além de uma grande diferença de eletronegatividade (predisposição de um átomo para atrair elétrons para próximo de si ao formar uma ligação com outro elemento) ou transferência de carga parcial do átomo para o substrato.

3.5.4. Região interfacial

O modelo de dupla camada eletroquímica está representado na Figura 5, onde indica que, em referência ao eletrodo, os íons em solução podem ocupar três regiões distintas com espessuras de 5 a 20 Å. Admitindo que não há absorção específica, podemos fracionar as camadas eletroquímicas em dois planos diferentes: o primeiro é o plano interno de Helmholtz (IHP), uma camada de moléculas neutras (um plano imaginário que passa pelo centro das moléculas) em contato com o eletrodo; o outro é o plano externo de Helmholtz (OHP), que ocorre quando é aplicado um potencial ao eletrodo. Toda a região que se estende deste plano interno até o centro da solução é chamada de camada de difusão. É caracterizada por um gradiente de concentração iônico determinado pelo campo gerado no eletrodo (CAVALCANTE, 2015).

Figura 5 - Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito



Fonte: Adaptada de Cavalcante (2015)

Como a dupla camada é formada na interface eletrodo/eletrólito pelo arranjo de cargas rigidamente opostas, uma analogia pode ser feita com um capacitor de placas paralelas, onde a capacitância é dada através da Equação 04:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}, \quad (04)$$

sendo que ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo, ϵ é a constante dielétrica do ambiente, A é a área superficial da placa de metal e d é a distância entre as duas placas.

3.5.5. Movimento dos íons na solução

Os íons em solução se movem com velocidades diferentes, dependendo de seu tamanho e carga. Existem basicamente duas razões para esse movimento de íons: a primeira é a difusão, que depende do gradiente de concentração, e a segunda é chamada migração que depende do campo elétrico (MAGALHÃES, 2019). A difusão é descrita pela lei de Fick pela Equação 05:

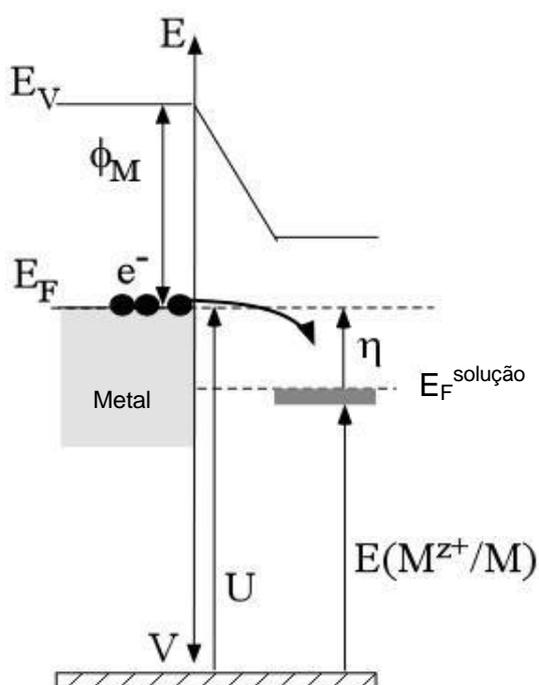
$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (05)$$

onde J é o fluxo da espécie i com concentração C na direção X , $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ é o gradiente de concentração e D é o coeficiente de difusão (fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração), que varia entre 10^{-5} e 10^{-6} cm²/s em solução aquosa. O sinal é negativo porque o fluxo de espécies tende a anular o gradiente de concentração (MAGALHÃES, 2019).

3.5.6. Mecanismos de eletrodeposição

Na técnica de eletrodeposição, os íons do material depositado não estão sozinhos, mas como nas técnicas de deposição a vácuo, estão quimicamente ligados a outros íons da solução. Se estiverem rodeados por moléculas de água, esta camada é chamada de camada de solvatação. Entretanto, se estiverem rodeados por outros íons, é chamada de camada de complexação. As camadas de soluto são mais fracamente ligadas do que as camadas complexas, em decorrência das propriedades eletroquímicas. A Figura 6 apresenta o esquema das condições de deposição do metal.

Figura 6- Esquema das condições de deposição do metal



Fonte: Gündel (2002)

O nível de Fermi (E_F) dos elétrons do substrato (Figura 6) é elevado quando se aplica um potencial menor que o potencial de Nernst. Como resultado, os íons metálicos perdem sua camada protetora e capturam um ou mais elétrons do substrato e se depositam nos defeitos da rede. Para taxas baixas de deposição, os defeitos da rede do substrato influenciam a nucleação (*steps*, deslocamentos da superfície, etc) como na técnica de crescimento epitaxial de filmes finos, Epitaxia por Feixe Molecular (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*). Enquanto que, para taxas altas a nucleação é normalmente homogênea, pois a densidade de núcleos estáveis aumenta. A eletrodeposição é um processo de co-adsorção (adsorção é a adesão de moléculas líquidas (adsorvido) em uma superfície sólida) no qual os ânions atuam como intermediários para facilitar a deposição do átomo adsorvido do metal. A nucleação é dada pela Equação 06:

$$N = N_0(1 - e^{-At}), \quad (06)$$

onde A é a constante de nucleação e N_0 é o número de sítios em nucleação. Para $N = N_0$ e $At \gg 1$, a nucleação é praticamente instantânea, caso contrário, é contínua. A energia de nucleação não é a mesma para todos os núcleos, porque ela é menor onde a estrutura possui interrupções. Depósitos nesses sítios são, portanto, mais favoráveis.

3.6. Ensaio eletroquímicos

A eletroquímica é o ramo da química que estuda a inter-relação entre os efeitos elétricos e químicos. Esses dois processos são realizados em células eletroquímicas, que geralmente consistem em um compartimento com dois ou mais eletrodos separados por uma fase eletrolítica (DA SILVA, 2008). Dentre as diferentes técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) é a técnica comumente utilizada para a análise de informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química, através do registro de curvas corrente-potencial, obtidas durante as reações de oxidação e redução de uma espécie (SANTOS, 2017; SKEIKA, 2010).

A eletroquímica moderna tem grande interesse sobre o processo de eletrodeposição de metais e ligas metálicas sobre diferentes substratos metálicos devido à importantes aplicações tecnológicas como: produção de materiais ativos de alta pureza para baterias de chumbo-ácido; substituição do alumínio pelo cobre na

produção de interconectores na indústria eletrônica; uso do cobalto e suas ligas na indústria de informática e sistemas de armazenamento magnético (DA SILVA, 2008; MATRAKOVA; PAVLOV, 2006).

No entanto, vale ressaltar que o processo de eletrodeposição é preferencialmente, uma reação eletroquímica que acontece na área catódica da célula eletroquímica resultando em depósitos sólidos na superfície do substrato. Sendo que a formação desses depósitos está relacionada com reações de oxirredução de espécies químicas (DA SILVA, 2021). A formação destes depósitos está associada a três modos de transporte de massa: difusão quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de concentração, migração quando o movimento de espécies carregadas ocorre devido a um gradiente de potencial e convecção quando o movimento de espécies ocorre devido a um gradiente de pressão (DE SOUTO, 2020).

A eletrodeposição de filmes finos metálicos geralmente depende tanto da composição da solução eletrolítica quanto dos parâmetros operacionais, como espessura, estrutura cristalina e orientação do substrato (parâmetros físicos), além da concentração de eletrólitos, pH, temperatura, densidade de corrente e potencial de deposição (parâmetros químicos). O controle desses parâmetros de deposição permite o ajuste e a otimização de propriedades estruturais, mecânicas e magnéticas dos materiais eletrodepositados (DA SILVA, 2021; FRANK; SUMODJO, 2014; HACIISMAILOGLU; ALPER, 2011; SANTOS, 2014).

3.6.1. Taxa de varredura

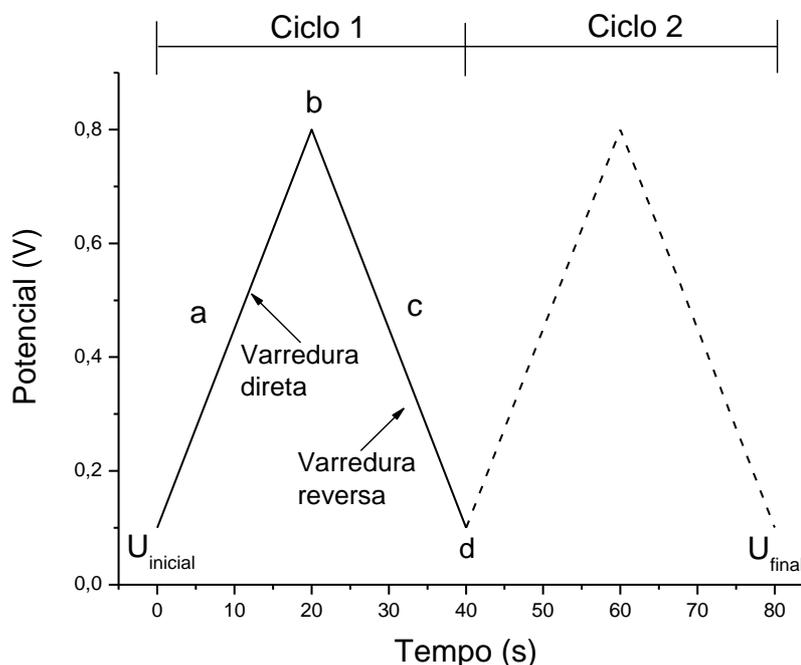
Nos sistemas eletroquímicos envolvendo eletrodeposição de espécies eletroativas e dissolução de seus depósitos, informações relevantes, como potencial de pico catódico, corrente de pico catódica, potencial de pico anódico e corrente de pico anódica, podem ser obtidas da voltametria cíclica.

Normalmente, a voltametria cíclica é caracterizada por uma varredura de potencial em uma direção, e essa direção é invertida, representada por um sinal de excitação triangular, conforme mostrado na Figura 7, enquanto a corrente é medida ocorre a formação de um voltamograma cíclico.

O potencial desse eletrodo é controlado com a utilização de um eletrodo de referência. O potencial controlado que é aplicado entre os referidos eletrodos pode ser considerado um sinal de excitação, o qual, na voltametria cíclica, é uma varredura do potencial nas direções de valores positivas e negativas com forma de onda

triangular (MARQUES, 2017; KISSINGER; HEINEMAN, 1983), conforme mostrado na Figura 7. Onde: (a) valor do potencial em que a redução do analito aumenta; (b) potencial de comutação; (c) valor do potencial em que a oxidação aumenta; (d) potencial final.

Figura 7- Sinal de excitação típico para voltametria cíclica



Fonte: Autora (2024)

Quando este sistema é submetido à várias taxas de varredura, um par de picos é formado em cada voltamograma cíclico, sendo que os processos que ocorrem através da técnica de voltametria cíclica podem ser classificados em três sistemas (reversível, irreversível e quase-reversível), para as reações que ocorrem na superfície do eletrodo (CHEN; SUN, 2000; PERNAUT; MATENCIO, 1999; DA SILVA, 2008). A variação da velocidade de varredura é analisada para determinar a reversibilidade da reação e examinar se a difusão é o único fator que controla o processo na superfície do eletrodo (ZAPP, 2012).

3.6.2. Potencial de deposição

O potencial de deposição está diretamente relacionado com o processo de nucleação e crescimento das camadas depositadas de metais eletrodepositados (SAKITA, 2018). Isso se deve ao processo de transferência de elétrons da interface

eletrodo/solução, sendo que esta transferência de elétrons pode causar oxidação ou redução do metal depositado. As reações são governadas pela lei de Faraday, que afirma que uma determinada reação química produz depósitos cuja massa é proporcional à carga que passa pela interface. Portanto, essas reações são chamadas de processos faradaicos (FUCKNER, 2000).

Nos processos faradaicos, há crescimento contínuo de núcleos metálicos eletrodepositados, e a corrente observada em experimentos potenciostáticos é uma medida indireta da junção entre os processos de nucleação e de crescimento de núcleos. A contínua agregação de átomos aos núcleos produz depósitos com propriedades estruturais e morfológicas dependentes dos parâmetros de deposição (eletrólito, potencial de deposição, pH, etc.) (FUCKNER, 2000).

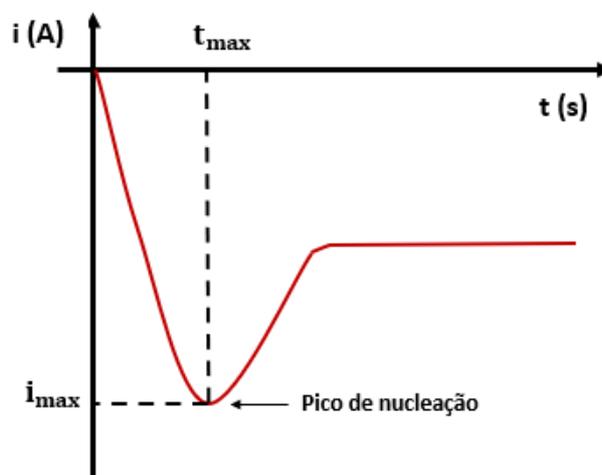
O mecanismo de formação desses depósitos leva à formação de diversas microestruturas com diferentes tamanhos de grão, texturas, etc., isso, por sua vez, afeta as propriedades do depósito. A partir desses fatos, pode-se concluir que o processo de nucleação é consideravelmente dependente das condições experimentais, como composição do eletrólito e potencial de deposição (FUCKNER, 2000).

3.6.3. Transiente de corrente

O transiente de corrente ou cronoamperometria é uma técnica amplamente utilizada para analisar o processo de eletrodeposição de metais, estudando os processos de deposição inicial, por meio da obtenção de curvas transientes $i-t$ que permitem obter, pelo aumento da densidade de corrente, relações que inferem no aumento de área pela formação de núcleos com o passar do tempo (ALVES, 2021 e SAKITA, 2018).

Na Figura 8 é possível observar, o transiente de corrente típico de eletrodeposição potenciostática quando o substrato não tem semelhança com o material depositado, podendo ser visto, o acréscimo inicial da corrente (em módulo) até atingir um máximo denominado pico de nucleação, que se deve à formação de núcleos de crescimento que gera um aumento da área eletroativa (ALVES, 2016; BRANDT, 2013; DA SILVA, 2008). Após o pico de nucleação, a taxa de reação e a densidade de corrente começam a diminuir à medida que o gradiente de concentração de íons perto da superfície do eletrodo de trabalho diminui.

Figura 8 - Transiente de corrente típico de eletrodeposição potencioestática quando o substrato não tem semelhança com o material depositado



Fonte: Adaptada de Brandt (2013)

A taxa de deposição é limitada pelo número de íons que chegam da região de difusão da solução, no qual em determinado momento a quantidade de íons disponíveis para reação irá se tornar constante no tempo, e por consequência a corrente também (PELEGRINI, 2010; BRANDT, 2013; ALVES, 2016).

3.7. Estado da arte de filmes finos magnéticos

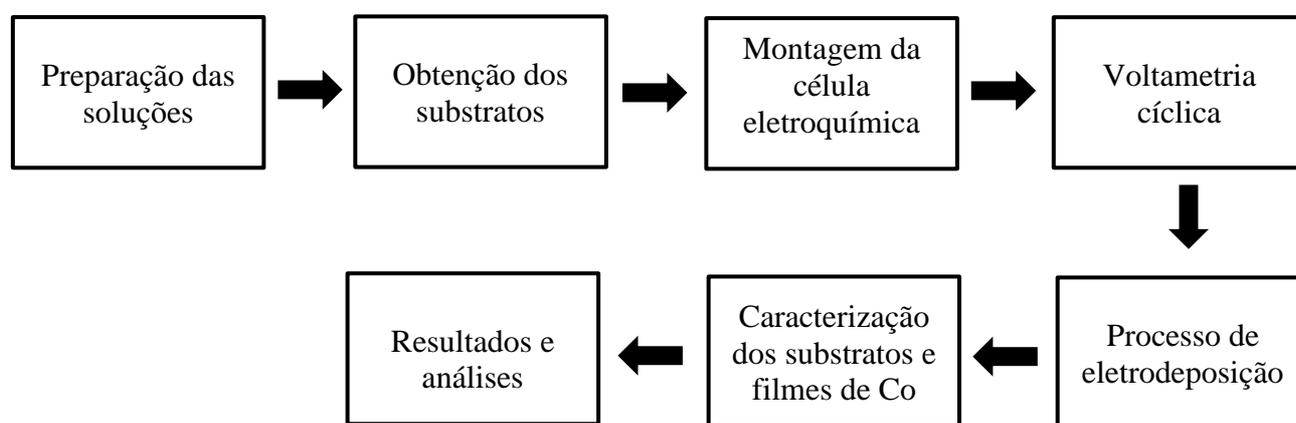
Os métodos de produção mais comuns usados para produzir filmes finos magnéticos são evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons, deposição por laser pulsado, deposição eletroquímica, pulverização catódica, deposição química a vapor e desabastecimento iônico. Cada um desses métodos tem vantagens e desvantagens para a produção de filmes finos. No entanto, a deposição eletroquímica vem ganhando destaque porque é uma técnica barata e não requer vácuo (CUNEYT HACIISMAILOGLU *et al.*, 2020).

A técnica de eletrodeposição permite que os filmes finos possam ser depositados em qualquer formato geométrico desejado à temperatura e pressão mais baixas em comparação com as técnicas que precisam de vácuo, além de se apresentar como alternativa mais econômica. Metais ferromagnéticos (como Fe, Ni e Co) e suas ligas têm atraído muita atenção devido às suas propriedades magnéticas. Alguns exemplos são: dispositivos de armazenamento de dados e sensores magnetostriativos (equipamentos desenvolvidos para a medição de deslocamentos lineares) (THANGARAJ; ARUNA CHISTY, 2020).

4. METODOLOGIA

Diante dos objetivos gerais e específicos apresentados, os métodos utilizados para desenvolver este trabalho incluíram, em primeiro lugar, a obtenção da solução base (SB) e a incorporação do cobalto à mesma e, posteriormente, a produção e caracterização dos substratos para sua utilização nos ensaios das medidas eletroquímicas. Por fim, as etapas de caracterização dos filmes finos produzidos. A Figura 9 mostra esquematicamente a metodologia utilizada para desenvolver este trabalho.

Figura 9- Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho



Fonte: Autora (2024)

4.1. Preparação das soluções

A SB precursora para a realização das deposições de filmes finos metálicos é composta por 1 mM de H_2SO_4 , 10 mM de K_2SO_4 e 0,1 mM de KCl, baseada em estudos prévios (GÜNDEL *et al.*, 2001). As soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade $\sim 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) e reagentes para análise da marca VETEC. A composição da solução eletrolítica usada para o depósito de Co é composta pela SB com adição de 1 mM de CoSO_4 (VETEC). Os sais metálicos (sulfatos hidratados) possuem concentração da ordem de milimolar, a fim de controlar a taxa de deposição na faixa de espessuras nanométricas desejadas.

O sulfato de potássio (K_2SO_4) foi utilizado para aumentar a condutividade do eletrólito. O ácido sulfúrico, por sua vez, foi utilizado para ajustar o pH da solução, mantido em aproximadamente 4. Essa solução foi utilizada nos experimentos CVs e na eletrodeposição dos filmes finos de cobalto.

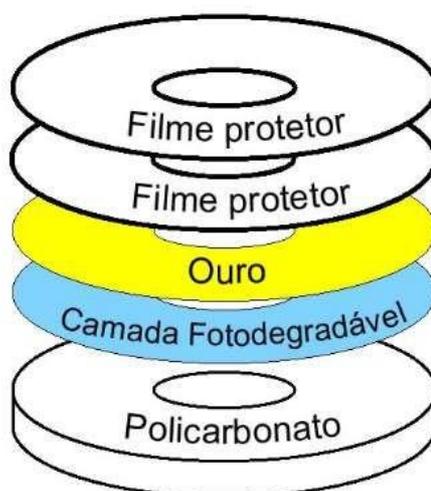
Para as análises magnéticas, foi necessária a deposição de uma camada protetora de cobre para evitar a oxidação do filme de cobalto. Foi adicionado 20 uL de CuSO_4 com concentração de 1 M, no potencial de equilíbrio - 0,70 V, durante aproximadamente 10 segundos (GUNDEL, 2002). Nestas condições, a camada de cobre recobre toda a superfície do cobalto.

4.2. Preparação dos substratos

4.2.1. CDtrodos

Os substratos de Au(111) foram produzidos a partir de CDs de alta durabilidade (DELKIN, modelo Archival Gold) que possuem uma fina camada de ouro em sua composição, cuja espessura varia entre 50 e 100 nm e a superfície possui área total de aproximadamente 100 cm^2 (RICHTER, 2001). Na Figura 10 é possível observar a estrutura completa de um CD.

Figura 10- Estrutura completa do CD

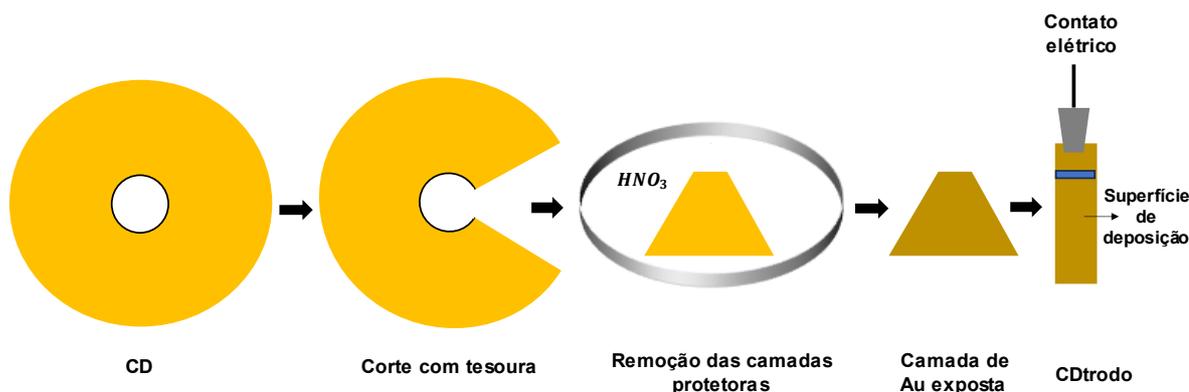


Fonte: Richter (2001)

Para obtenção do CDtrodo de ouro, é necessário remover as camadas poliméricas protetoras, mostradas na parte superior da Figura 10. Para isto, foi realizado um ataque químico com solução concentrada de ácido nítrico, semelhante a Angnes *et al.* (2000), Foguel *et al.* (2016), Santos *et al.* (2018), Fernandes, (2023). A Figura 11 mostra um esquema representativo da preparação dos CDtrodos. O ataque químico foi realizado com a solução concentrada de ácido nítrico (58%) em temperatura ambiente onde um quadrante do CD foi cortado e imerso no ácido com as camadas poliméricas voltadas para baixo, durante 15 min. Após a completa

remoção, o CD com o ouro exposto foi lavado com água destilada e seco com fluxo de ar.

Figura 11- Esquema de preparação de CDtrodo



Fonte: Autora (2024)

Após realizar a exposição do filme de Au, as amostras foram cortadas nas dimensões adequadas aos equipamentos utilizados nas etapas de caracterização. A área de deposição dos filmes foi limitada com verniz em aproximadamente 5 mm x 10 mm, perfazendo uma área de 50 mm². Conforme pode ser visto no CDtrodo da Figura 11, na extremidade superior está situada a área para contato elétrico do eletrodo. Esta definição de área de deposição também foi realizada para os substratos Au/Mica e Au/Si.

4.2.2. Au/Mica

Os substratos de Au(111)/Mica foram produzidos utilizando a técnica de evaporação térmica, em colaboração com o Instituto de Física da UFRGS. Foi utilizado Au de alta qualidade (pureza de 99,9999%). A evaporação foi realizada em discos de mica (METAFIX) com diâmetro de 50 mm e espessura de aproximadamente 0,1 mm. Inicialmente o disco de mica com espessura entre 0,18 e 0,22 mm de espessura, é clivado ao meio para obter duas superfícies planas livres de contaminação. A mica foi imediatamente colocada na câmara de deposição, mantida sob vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) e aquecida a 330-350 °C por 1 h antes de iniciar o processo de evaporação.

A deposição do ouro ocorreu à uma taxa entre 0,3 e 0,4 nm/s, com espessura final de aproximadamente 80 nm, controlada por uma balança de quartzo. A temperatura e a taxa de deposição estão intimamente relacionadas, sendo assim,

essas condições foram controladas para promover o crescimento bidimensional e produzir grãos de Au(111) nas superfícies planas.

Após esta etapa o substrato de Au foi recozido por chama (*flame annealing*) durante um tempo de aproximadamente 3 min. Esse método é feito através da lavagem da superfície do filme com água bidestilada e aproximando-o de uma chama. Este procedimento é repetido 2 ou 3 vezes, para que os contornos de grãos se difundam entre si para produzir grãos maiores.

4.2.3. Au/Si

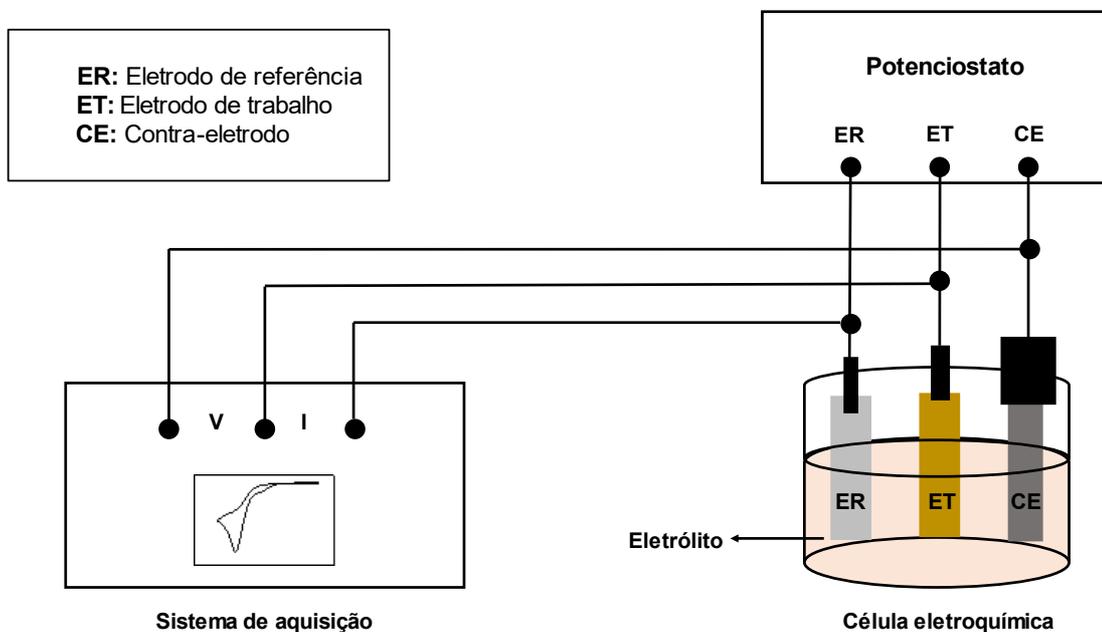
Neste trabalho foram utilizados substratos de Au(111)/Si comerciais da empresa Stanford Advanced Materials. Os filmes foram depositados através da técnica de deposição química de vapor (CVD), com espessura de aproximadamente 50 nm e resistividade entre 1 e 20 Ω .cm. Esses filmes comerciais são amplamente utilizados como substratos no campo nano, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de força atômica e outros microscópios de varredura por sonda, bem como cultura de células, microarranjos de DNA de proteínas e refletômetros.

4.3. Técnica potenciostática

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato Autolab modelo 302N. A montagem experimental consistiu em uma célula eletroquímica conectada no potenciostato, enquanto o controle e aquisição dos dados foi realizado pelo *software* NOVA 1.9. Todos os ensaios eletroquímicos e deposição de filmes de Co foram realizados no Laboratório de Magnetismo e Materiais Nanoestruturados (LMMN), na UNIPAMPA – Campus Bagé.

Os potenciais da célula eletroquímica foram medidos em relação a um fio de prata como eletrodo de quase referência. Logo, neste trabalho, todos os valores de potenciais referenciados aos experimentos eletroquímicos serão apresentados em Volts/Prata (V/Ag). Foi utilizado como contra eletrodo (CE) um fio de platina por ser eletroquimicamente inerte na faixa de potenciais do eletrodo de trabalho. O ET utilizado é o ouro (substrato). A Figura 12 apresenta o modelo da técnica potenciostática com três eletrodos e o sistema de aquisição de dados.

Figura 12- Técnica potenciostática com três eletrodos



Fonte: Autora (2024)

Para a realização dos experimentos, foi utilizado aproximadamente 20 mL da solução eletrolítica em um béquer, sendo fixados e imersos o ER e o CE. Com o auxílio de um suporte metálico, o ET foi inserido no interior do béquer, em uma configuração triângulo entre os três eletrodos e então conectados ao potenciostato.

4.4. Técnicas de caracterização

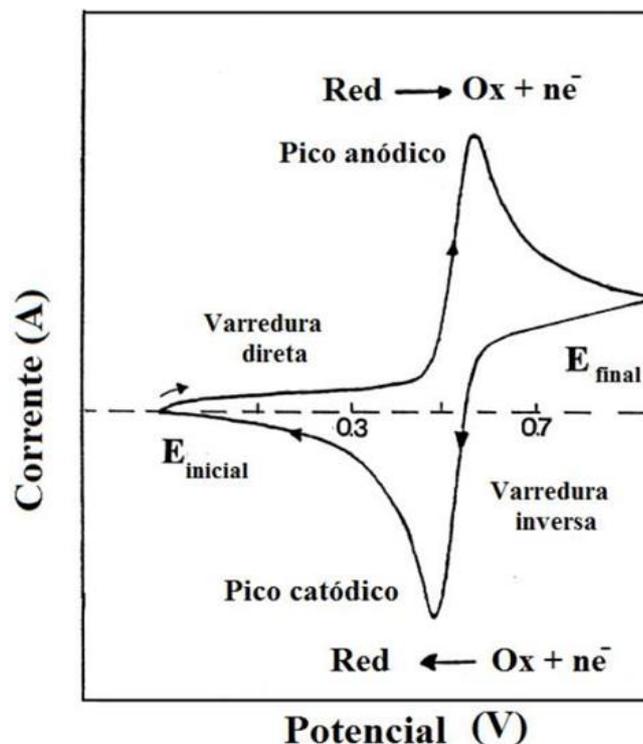
Nesta seção serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, sendo elas: CV, deposição e dissolução de filmes para cálculo de espessuras e taxas de deposição, DRX, AFM e magnetômetro de campo de gradiente alternando (AGFM, do inglês *Alternating Gradient Field Magnetometer*).

4.4.1. Voltametria cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando a técnica de CV para a obtenção de informações qualitativas sobre o comportamento eletroquímico da superfície dos eletrodos de Au(111), para a observação rápida do comportamento redox em um intervalo de potenciais, através de um voltamograma (gráfico que correlaciona a corrente elétrica (eixo vertical) e potencial (eixo horizontal)) conforme mostrado na Figura 13 (KISSINGER; HEINEMAN, 1983). Além disso, a técnica pode ser usada para obter a localização rápida do potencial redox da espécie eletroativa

para avaliar a influência do meio nos processos redox (WANG, 2000).

Figura 13 - Voltamograma Cíclico obtido para um sistema reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$



Fonte: Wang (2000)

Com o substrato imerso em solução (SB e solução metálica), foram realizadas CVs, para identificação dos potenciais de dissolução e deposição do material, além das regiões de equilíbrio, que são potenciais onde não ocorrem nem dissolução e nem deposição.

De início, os experimentos consistiram em testes com os três eletrodos com a velocidade de varredura fixa de 50 mV/s, no intervalo de potencial de 0,00 V a -1,30 V, com o intuito de avaliar a resposta voltamétrica da SB e da solução metálica nos eletrodos de trabalhos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si. A fim de determinar se o processo eletroquímico é reversível, quase reversível ou irreversível, a velocidade de varredura foi variada (10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 e 200 mV.s⁻¹) e para analisar a influência deste parâmetro no transporte de massa. Nestes experimentos os voltamogramas cíclicos foram registrados no intervalo de 0,00 V a -1,20 V. A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados na voltametria cíclica para a SB e metálica de Co.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na voltametria cíclica para as soluções base e metálica de Co

Solução	Potencial de deposição (V)	Velocidade de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)		
		CDtrodo	Au/Mica	Au/Si
Solução base	0,00 a -1,30	50	50	50
Solução metálica	0,00 a -1,30	50	50	50
Solução metálica	0,00 a -1,20	10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 e 200	10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 e 200	10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 e 200

Fonte: Autora (2024)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para diferentes taxas de varredura e faixas de potenciais, para a SB e metálica. Para identificação dos potenciais de dissolução e deposição do metal utilizou-se o estudo de CVs a fim de determinar os potenciais de óxido/redução do sistema antes da etapa de deposição e a reversibilidade dos processos redox e o transporte de massa. Dependendo do formato do voltamograma cíclico e das informações nele contidas, é possível estabelecer qual a reversibilidade do eletrodo.

4.4.2. Cálculo de espessura das camadas eletrodepositadas

Para os cálculos de espessura dos filmes de cobalto, considerou-se que todos os íons metálicos reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho revestem a superfície. A quantidade total de material eletrodepositado foi calculada usando a integral da curva de dissolução $I \times V$ (corrente \times potencial) no intervalo de potenciais de aproximadamente de -0,65 a 0,00 V, a uma velocidade de varredura fixa de 50 mV/s .

Os resultados da dissolução (picos anódicos), foram obtidos para seis tempos de deposição (5, 10, 30, 60, 90 e 120 s) em potenciais fixos de -1,00, -1,05 e -1,04 V, respectivamente, para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si. Para analisar a influência do tempo de deposição na taxa de deposição e, conseqüentemente, na espessura em relação ao substrato utilizado.

Os valores de área abaixo do gráfico correspondem à redução de carga durante a eletrodeposição, que pode ser convertida em espessura utilizando a lei de Faraday (ARAÚJO JÚNIOR), 2015; INNOCENTE, 2017 e SOUZA, 2021). Através da Equação 07 onde, a espessura (h) do filme pode ser estimada a partir da relação entre a carga total (Q) (carga depositada em Coulombs (C)), a densidade (ρ) do material depositado em g/cm^3 e o número de elétrons participantes da reação (n):

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot \rho \cdot A \cdot F}, \quad (07)$$

onde: M é a massa molar dada em g/mol , A é a área de deposição em cm^2 e F a constante de Faraday, equivalente a $96485,34 C/mol$ (STENGER, 2008).

Portanto, os cálculos de estimativas das espessuras dos filmes foram feitos a partir da integral da curva de dissolução de corrente $I \times V$, que representa a remoção da carga elétrica depositada (filme) durante o processo de eletrodeposição. Usando a lei de Faraday, a carga foi convertida em espessura.

4.4.3. Difração de raios X

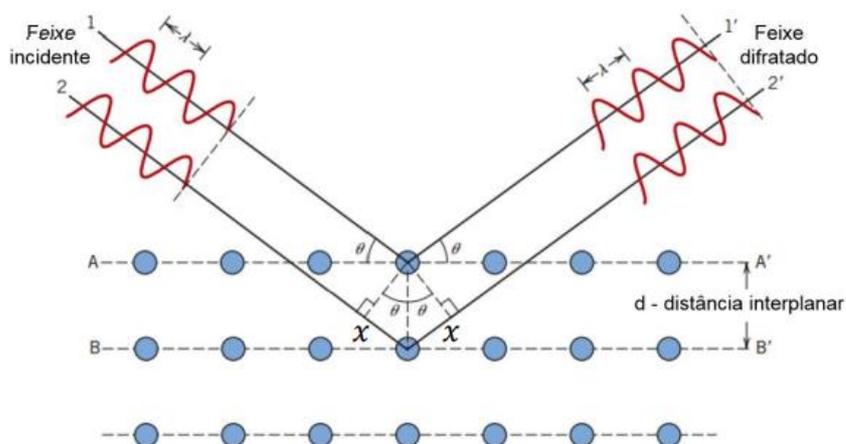
A técnica DRX consiste na incidência da radiação na amostra e na detecção dos fótons difratados que compõem o feixe difratado. Em materiais com estruturas cristalinas nos quais os átomos são periodicamente arranjados no espaço, o fenômeno da difração de raios X ocorre em direções de espalhamento satisfazendo a lei de Bragg, apresentada na Equação 08 (CULLITY, 1972).

Assumindo que um feixe monocromático de um determinado comprimento de onda (λ) incide sobre o cristal em um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (08)$$

sendo que θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e alguns planos do cristal, d é a distância entre planos atômicos e n é a ordem de difração. A Figura 14 apresenta o esquema da lei de Bragg. Os feixes de raios X incidentes, representados por 1 e 2, são difratados com ângulo θ ao colidir com os átomos da rede cristalina. Os feixes espalhados representados por 1' e 2' sofrem uma interferência construtiva, quando a lei de Bragg é satisfeita.

Figura 14- Esquema da Lei de Bragg na difração de raios X. x : distância percorrida a mais pela onda em uma interferência construtiva



Fonte: Callister (2007)

A análise estrutural foi realizada em temperatura ambiente no Laboratório de Raios X, na UNIPAMPA – Campus Bagé. Utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com geometria Bragg-Brentano nas condições operacionais: 40 kV/20 mA, radiação linha K_{α} do cobre e passo de medida de 0,05°/s. A Figura 15 mostra a parte central do equipamento utilizado.

Figura 15- Difratômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV



Fonte: Autora (2024)

Para a indexação dos picos e a estimativa dos tamanhos dos cristalitos foi utilizado o *software* PDXL. A estimativa dos tamanhos dos cristalitos é baseada na Equação de Scherrer (09), dada por:

$$D = \frac{K_s \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (09)$$

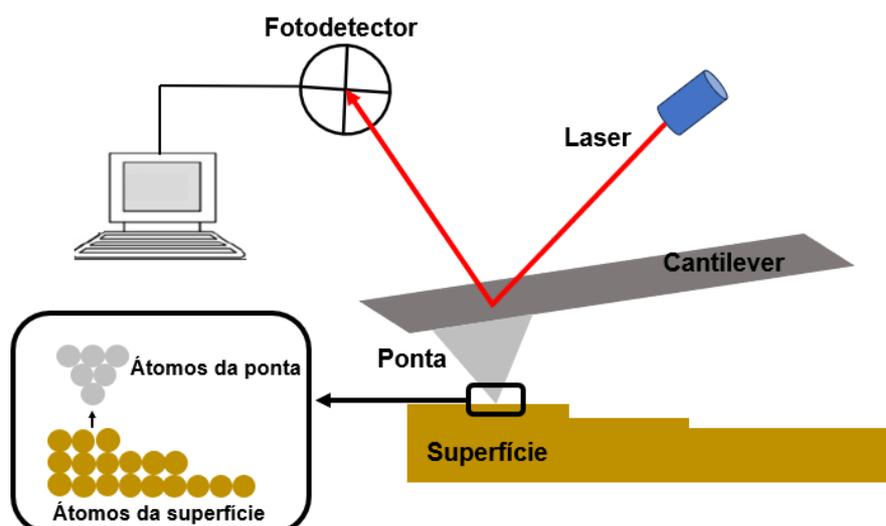
onde D é o diâmetro médio das partículas, K_s é a constante de Scherrer, que depende da orientação relativa do vetor de espalhamento e da forma externa do cristal, sendo que o comprimento de onda dos raios X é λ , e a largura na metade dos picos de difração $\beta(2\theta)$ e θ o ângulo de difração (MIRANDA, 2017).

4.4.4. Microscopia de força atômica

A técnica AFM foi utilizada para caracterizar topograficamente as superfícies dos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si e os filmes depositados, para analisar a influência das topografias superficiais dos substratos na formação dos filmes, analisar tamanho de grãos e rugosidades.

O microscópio de força atômica é composto por uma ponta que à medida que a ponta AFM se aproxima da amostra (a uma distância de alguns angstroms), os primeiros átomos da ponta interagem com os átomos que compõem a superfície da amostra (FONSECA, 2018; PINTO, 2013). Durante a varredura, o cantilever sofre deflexões devido às interações atômicas do material com a ponta que provocam o desvio do feixe de laser, devido as diferentes características da superfície da amostra, conforme o princípio básico de um microscópio de força atômica mostrado na Figura 16 (MORI, 2014).

Figura 16- Princípio básico de um microscópio de força atômica



Fonte: Adaptada de Mori (2014)

O laser é detectado por um fotodiodo, que transmite essa informação sobre o desvio da alavanca para um dispositivo de controle de realimentação que ajusta a posição da amostra e através de um software é obtido um mapa topográfico digitalizado que representa a topografia da superfície da amostra.

A Figura 17 mostra o AFM utilizado (marca Agilent modelo 5500). As medidas foram feitas no modo contato, com sondas PPP-Cont (Nanosensors, constante de força 0,1 N/m, frequência de ressonância 13 kHz), disponível no Laboratório de Microscopia de Força Atômica (LabAFM), da UNIPAMPA – Campus Bagé. As imagens foram capturadas pelo software PicoView 1.14.4 (Molecular Imaging Corporation) e analisadas com o software Gwyddion 2.55.

Figura 17 - Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500



Fonte: Autora (2024)

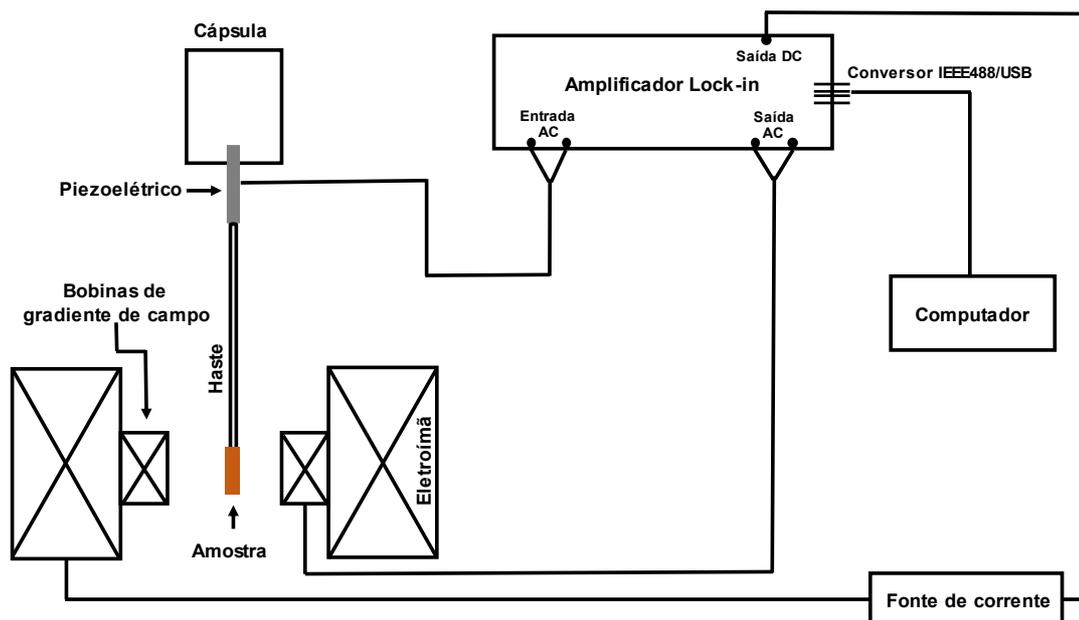
4.4.5. Magnetômetro de campo de gradiente alternado

O AGFM é um equipamento que tem a capacidade de medir variações no momento magnético com alta sensibilidade, permitindo a detecção da magnetização em filmes com espessuras da ordem de 1 nm. Seu funcionamento é baseado na força sofrida por um momento magnético quando submetido a um gradiente de campo magnético alternado (OLIVEIRA, 2008).

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas em temperatura ambiente com área de aproximadamente $0,500 \text{ cm}^2$ para as amostras eletrodepositadas por 400 s, sobre o potencial catódico de $-1,20 \text{ V}$ foram realizadas no LMMN, na Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé. Foi aplicado um campo magnético DC (corrente contínua) entre -1000 Oe a 1000 Oe paralelamente ao plano da amostra.

A Figura 18 apresenta os componentes básicos do magnetômetro de gradiente de campo alternado.

Figura 18 – Esquema do magnetômetro de campo de gradiente alternado



Fonte: Autora (2024)

A amostra foi posicionada entre os polos do eletroímã por uma haste rígida não magnética, responsável pela geração do campo magnético DC (H_0). Paralelo a este campo está um gradiente de campo magnético gerado por outro conjunto de bobinas alimentadas por uma onda senoidal. Desta forma, as bobinas geram um gradiente de campo magnético alternado sobre a amostra, que passa a oscilar sob a influência da força F_x . A amplitude desta oscilação é proporcional à magnetização da amostra em análise. A oscilação da haste é transformada em sinal elétrico através de sensor piezoelétrico, situado na outra extremidade da haste. O sinal é então medido por um amplificador *lock-in* em fase com a onda senoidal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa são relatados e discutidos através das caracterizações eletroquímica, topográfica e estrutural, divididos em duas partes: substratos de Au(111) e filmes de cobalto. Por fim são apresentados resultados preliminares da caracterização magnética para os filmes.

5.1. Caracterização eletroquímica

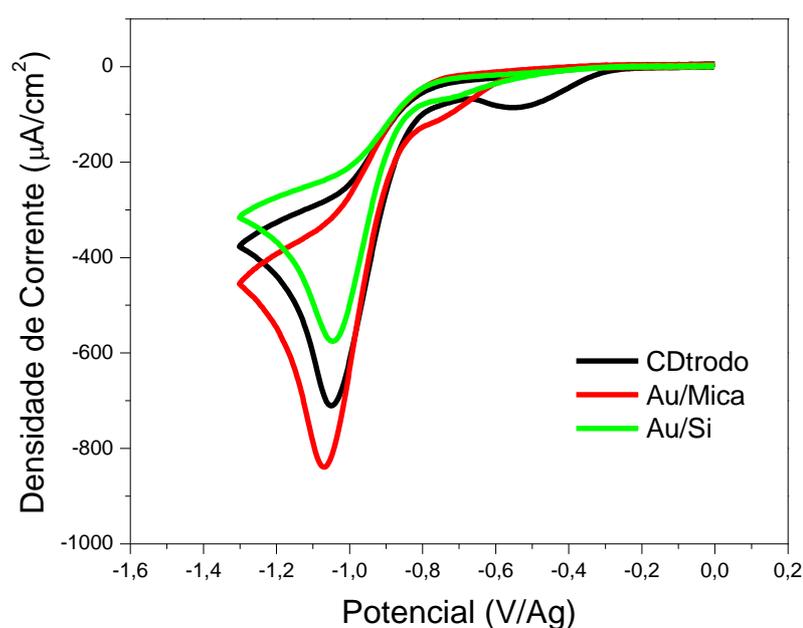
As caracterizações eletroquímicas foram realizadas para analisar os processos eletroquímicos que ocorrem durante a deposição e dissolução do filme de Co sobre os substratos e, além disso, analisar o efeito do substrato, averiguar os estágios iniciais da deposição de cobalto sobre os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, por CV. Com base nos voltamogramas obtidos foram determinados os potenciais para deposição dos filmes.

5.1.1. Análises eletroquímica dos substratos

5.1.1.1. Voltametria cíclica da solução base

Para a solução apresentada no item 4.1 (SB), foram realizados voltamogramas cíclicos para os três substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si com velocidade de varredura de 50 mV/s, mostrados na Figura 19.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos da SB, na faixa de potencial: -0,20 a -1,30 V, para diferentes taxas de varredura



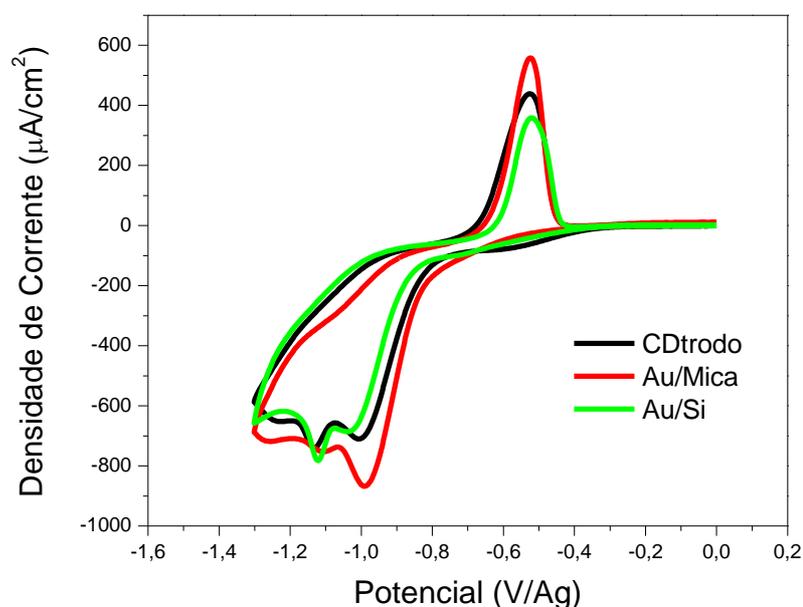
Fonte: Autora (2024)

Todas as varreduras foram realizadas com potencial inicial (E_i) de -0,00 V, e potencial de reversão (E_r) de -1,30 V, definidos através ensaios preliminares. Observa-se que o potencial de redução de hidrogênio está na faixa entre -1,10 V/Ag e -1,00 V/Ag para todos os substratos, este potencial está relacionado com a semirreação catódica corresponde à redução dos íons hidrogênio ($H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$) na solução, denominada HER (do inglês *hydrogen evolution reaction*). Observa-se que há um aumento na amplitude do pico de redução do hidrogênio e um deslocamento para densidade de corrente mais negativos, para os eletrodos Au/Mica, CDtrodo e Au/Si, respectivamente. Também verifica-se que a corrente elétrica retorna a zero ao final do CV, indicando que nada restou depositado na superfície.

5.1.1.2. Voltametria cíclica da solução base com cobalto

Na Figura 20 são mostrados os voltamogramas cíclicos da solução base com cobalto para os diferentes substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) com velocidade de varredura de 50 mV/s. Claramente se observa uma mudança da área de deposição e dissolução do cobalto para todos os substratos utilizado neste trabalho, o substrato Au/Mica apresentou uma melhor atividade catalítica (maior densidade de corrente) em relação ao CDtrodo e Au/Si, respectivamente.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos da solução base contendo 1 mM de $CoSO_4$, na faixa de potencial: -0,00 a -1,30 V, para taxa de varredura fixa de 50 mV/s



Fonte: Autora (2024)

Nota-se também um deslocamento dos picos de redução de hidrogênio, como

já mostrado para a solução base, e também do pico de redução do cobalto, para potenciais mais negativos para ET Au/Mica em relação aos substratos CDtrodo e Au/Si. O potencial de redução do cobalto para todos os substratos está centrado aproximadamente entre -1,10 V e -1,20 V, relacionado com a semirreações de redução $Co^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Co$.

Os voltamogramas cíclicos da solução base contendo 1 mM de $CoSO_4$, para diferentes ET, comprovaram que ocorreram os processos de deposição e dissolução do filme fino, através dos picos de deposição e dissolução característicos do metal para cada região e permitiram identificar a faixa adequada de potenciais para as posteriores deposições.

5.1.1.3. Estudo do efeito da velocidade de varredura

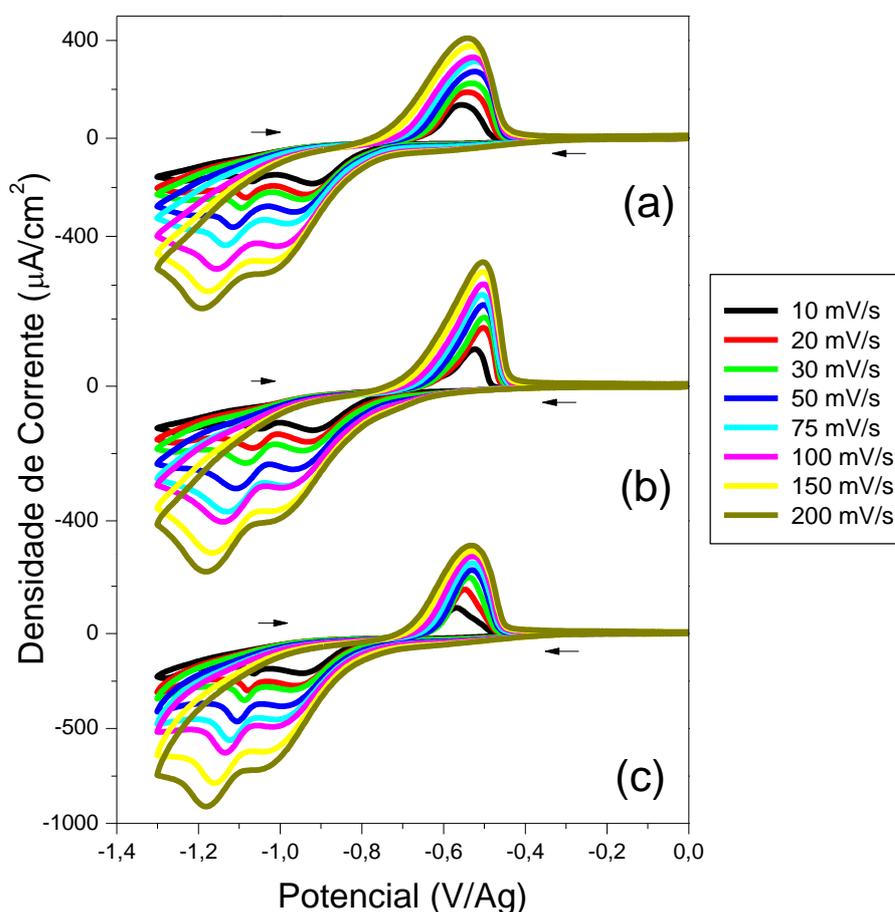
A técnica de voltametria cíclica foi utilizada também para obter informações qualitativas que possibilitaram avaliar a natureza do transporte do material eletroativo, através dos processos que acontecem na interface entre os substratos ET e a solução eletrolítica. As Figuras 21 (a) (CDtrodo), 21 (b) (Au/Mica) e 21 (c) (Au/Si) apresentam os voltamogramas para solução metálica com 1 mM de $CoSO_4$. Os CVs foram realizados variando-se a velocidade de varredura (10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 e 200 $mV \cdot s^{-1}$), a fim de determinar se o processo eletroquímico é reversível, quase reversível ou irreversível, e determinar os processos de deposição e dissolução do filme fino. Os voltamogramas cíclicos foram realizados com potencial inicial (E_i) de 0,00 V, e potencial de reversão (E_r) de -1,30 V para os três substratos.

A partir dos voltamogramas cíclicos, pode-se observar que os potenciais de redução do hidrogênio estão localizados entre -1,10 V e -1,00 V para o substrato CDtrodo (Figura 21 (a)), entre - 0,90 V e - 1,00 V para o substrato Au/Mica (Figura 21 (b)), é centrado em aproximadamente -1,10 V para o substrato Au/Silício (Figura 21 (c)). Já o pico de deposição de cobalto está localizado em aproximadamente -1,20 V, para os três substratos estudados. O processo de dissolução ocorre entre -0,90 V a - 0,40 V para o substrato CDtrodo, entre - 0,80 V e - 0,40 V para os substratos Au/Mica e Au/Silício.

Os voltamogramas cíclicos para os três substratos, apresentados na Figura 21 mostram que à medida que a velocidade de varredura aumenta, as correntes de pico dos dois processos eletroquímicos (oxidação e redução) aumentaram, esse comportamento sugere que o processo eletroquímico foi controlado pela difusão da

solução eletrolítica para a superfície dos substratos (SILVA, 2021). A presença de picos diretos (catódicos) e reversos (anódico) com diferentes intensidades de correntes são características de processos redox quase reversíveis (CALAÇA, 2015), nota-se também um aumento da área de deposição e dissolução do filme fino de Co, com o aumento da taxa de varredura.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos da solução eletrolítica contendo 1mM de CoSO_4 , para diferentes taxas de varredura. a CDtrodo. b Au/Mica. c Au/Si



Fonte: Autora (2024)

Na Figura 21 observa-se que houve um deslocamento do potencial de oxidação para valores mais positivos e um aumento da magnitude corrente anódica para valores menos positivos com o aumento da velocidade de varredura de potencial, indicando que o processo é controlado por difusão. Verificou-se ainda, que há uma separação crescente entre o potencial de pico anódio (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}) à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de ΔE_p (a diferença entre o potencial de pico anódio e o pico catódico em módulo) variar com o aumento da velocidade é uma característica comum que pode ser observada nos

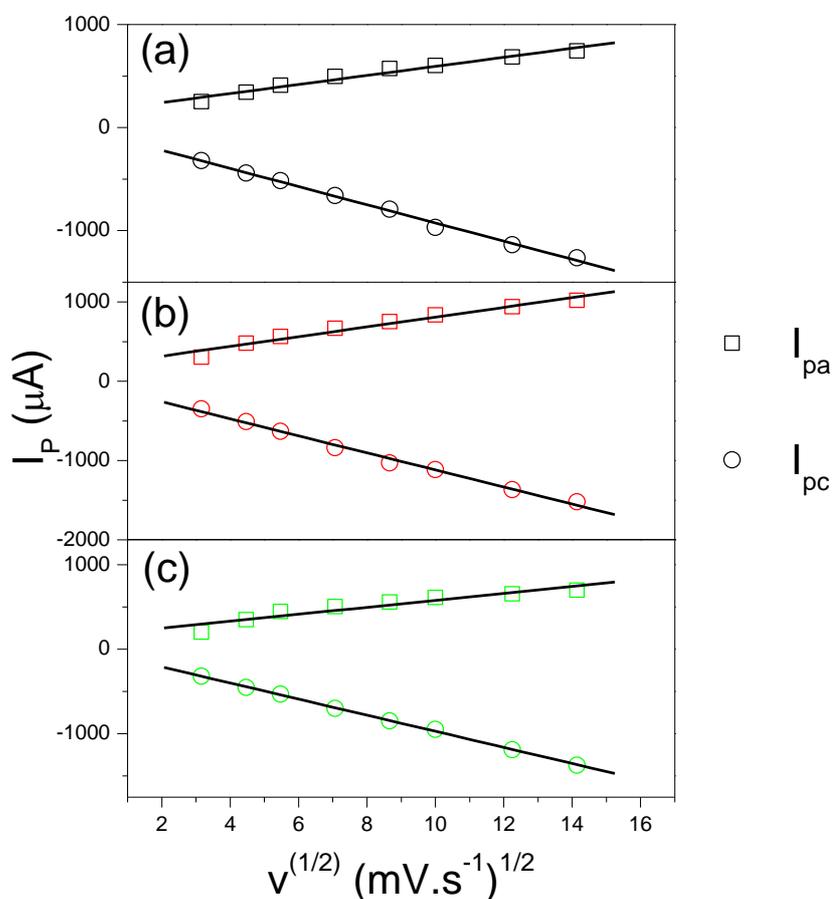
sistemas quase-reversíveis.

Comparando-se os resultados apresentados na Figura 21, observa-se que no primeiro caso (CVs do CDtrodo) existe um pico de densidade de corrente em torno de $- 1,300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo de redução e $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo de oxidação, e no segundo caso (CVs do Au/Mica), um pico de $- 1,600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo de redução e $1,100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo de oxidação, enquanto que no terceiro caso (CVs do Au/Si), apresenta um pico de $- 1,300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo de redução e $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente para o processo de oxidação. É importante ressaltar que o tempo de exposição do eletrodo de Au/Mica à solução de 1 mM de CoSO_4 foi igual aos dos eletrodos de CDtrodo e o eletrodo Au/Si. Apesar disto, a variação do sinal da densidade de corrente no processo de redução foi aproximadamente 23% maior para o Au/Mica em relação aos eletrodos de trabalho CDtrodo e Au/Si, e no processo de oxidação, essa variação foi 37,50% e 46,66% maior para o Au/Mica em comparação com o CDtrodo e Au/Si respectivamente.

O aumento de sinal da densidade de corrente, sugere uma menor resistência elétrica do ET Au/Mica, o aumento dessas correntes também pode ser atribuído a um aumento da área eletroativa do ET. Isto pode ocorrer por influência da composição química do substrato ou por influência da rugosidade, visto que ela altera o campo elétrico local e, conseqüentemente, o potencial também é alterado (IMAZ, *et al.*, 2014). A densidade de corrente é normalmente expressa em termos da área superficial projetada ou geométrica, e, como resultado, ela depende da rugosidade superficial. Portanto, uma rugosidade menor do eletrodo resultará em uma densidade de corrente maior, enquanto uma rugosidade maior do eletrodo resultará em uma densidade de corrente menor, já que quanto maior a rugosidade, maior a dificuldade de distribuir a corrente sobre a superfície do eletrodo devido às irregularidades da superfície, resultando em uma área superficial menor.

A influência da taxa de varredura em relação à raiz quadrada da corrente de pico anódica e catódica são exibidas nos gráficos da Figura 22, que foram plotados a partir dos dados extraídos dos CVs. As Figuras 22 (a), 22 (b) e 22 (c) mostram a dependência linear das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, respectivamente.

Figura 22 - Dependência linear das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si



Fonte: Autora (2024)

A partir de ajustes lineares dos pontos experimentais, foram encontradas as equações das correntes anódicas e catódicas, mostradas na Tabela 2, juntamente com seus respectivos coeficientes de correlação (R).

Tabela 2 – Equações das correntes anódicas e catódicas para os três sistemas estudados. Juntamente com os respectivos coeficientes de correlação

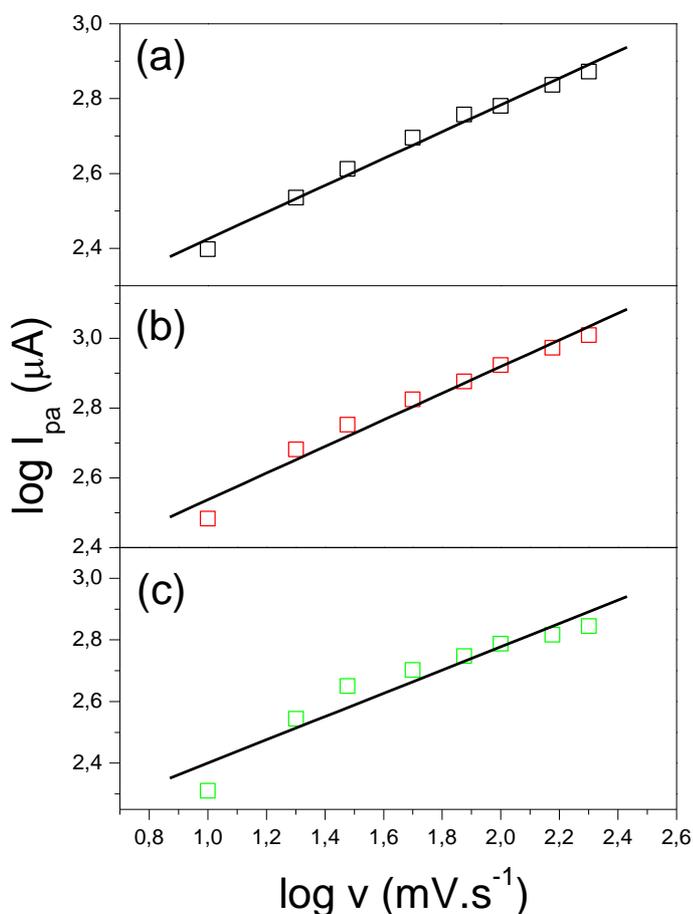
Sistema	Equação da reta	R	Equação da reta	R
	(corrente anódica)		(corrente catódica)	
CDtrodo	$I_{pa} = 155,17 + 43,88 v^{1/2}$	0,986	$I_{pc} = -43,16 - 88,23 v^{1/2}$	0,998
Au/Mica	$I_{pa} = 193,17 + 61,59 v^{1/2}$	0,983	$I_{pc} = -43,11 - 107,5 v^{1/2}$	0,997
Au/Silício	$I_{pa} = 168,71 + 1,10 v^{1/2}$	0,950	$I_{pc} = -17,01 - 5,32 v^{1/2}$	0,999

Fonte: Autora (2024)

Nos gráficos exibidos na Figura 22, é possível observar que as correntes de pico anódico aumentaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e possuem coeficientes angulares positivos. As correntes de pico catódico também tiveram comportamento linear com $v^{1/2}$, mas com coeficientes angulares negativos. Tal comportamento sugere que o processo é quase-reversível. Os coeficientes de correlação foram superiores a 0,950, indicando que o processo é regido por difusão (transporte de massa), visto que as correntes de pico catódica e anódica variam linearmente conforme a velocidade de varredura aumenta, os I_{pa} deslocam-se para valores mais positivos no processo de oxidação e os I_{pc} deslocam-se para valores menos positivos no processo de redução à medida que a velocidade se eleva.

Para avaliar o processo de dissolução do cobalto, foram plotados os gráficos de $\log I_{pa}$ versus $\log v$ para os substratos CDtrodo (Figura 23 (a)), Au/Mica (Figura 23 (b)) e Au/Si (Figura 23 (c)).

Figura 23 - Gráfico de $\log I_p$ versus $\log v$. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si



A partir de ajustes lineares dos conjuntos de pontos mostrados na Figura 23, foram encontradas as seguintes equações de reta: (a) $I_{pa} = -2,006 + 0,358 \log v$, com $R = 0,994$, (b) $I_{pa} = -2,158 + 0,381 \log v$, com coeficiente de correlação $R = 0,985$ e (c) $I_{pa} = 2,002 + 0,377 \log v$ e coeficiente de correlação $R = 0,956$.

Portanto, os coeficientes angulares dos gráficos do logaritmo da corrente de pico anódico versus o logaritmo da velocidade de varredura de potencial para os substratos CDtrodo (Figura 23 (a)), Au/Mica (Figura 23 (b)) e Au/Si (Figura 23 (c)) são $0,358 \mu\text{A}/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,381 \mu\text{A}/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,377 \mu\text{A}/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Através destes valores pode-se concluir que as reações são controladas por difusão, uma vez que as inclinações foram próximas a 0,5 (valor teórico para sistemas controlados por difusão), indicando que o processo de oxidação do cobalto na superfície dos substratos deve ser controlado por um processo difusional das espécies e próximo de 1,0 para que o processo seja dominado pela adsorção (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Com o objetivo de obter mais informações a fim de avaliar o grau de reversibilidade dos processos eletródicos (processos de oxidação e redução) envolvidos na formação do filme de cobalto sobre os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, foram analisadas a dependência entre a separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e a velocidade de varredura (v), dependência E_{pc} em função da velocidade de varredura e da razão I_{pa}/I_{pc} em função da velocidade de varredura, já que para diagnosticar a reversibilidade de um processo apenas um critério (análise da velocidade de varredura) não é suficiente. A Tabela 3 apresenta a separação dos potenciais de pico para cada substrato em relação a velocidade de varredura.

Ao analisar a Tabela 3, constata-se que a célula eletroquímica utilizando o substrato Au/Mica forneceu valores maiores de ΔE_p do que as células eletroquímicas usando os substratos CDtrodo e Au/Si, em todas as velocidades de varredura de potencial, sugerindo maior dificuldade na transferência de carga e uma superfície relativamente menos ativa.

O aumento da velocidade de varredura provocou um deslocamento nos potenciais de pico anódico no sentido positivo, e nos potenciais de pico catódico no sentido negativo, com isso provocou um aumento da separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) como é visto na Tabela 3. Mesmo a baixas velocidades de varredura as separações de potencial de pico foram superiores ao valor de 59 mV, esperado para sistemas reversíveis (ARAÚJO, 2022; SOUZA, 2011).

Tabela 3 - Resultados encontrados para os valores de ΔE_p

Velocidade de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	ΔE_p (mV)		
	CDtrodo	Au/Mica	Au/Si
10	512	522	495
20	542	563	529
30	561	583	551
50	593	605	576
75	612	622	593
100	625	637	605
150	642	661	627
200	649	676	651

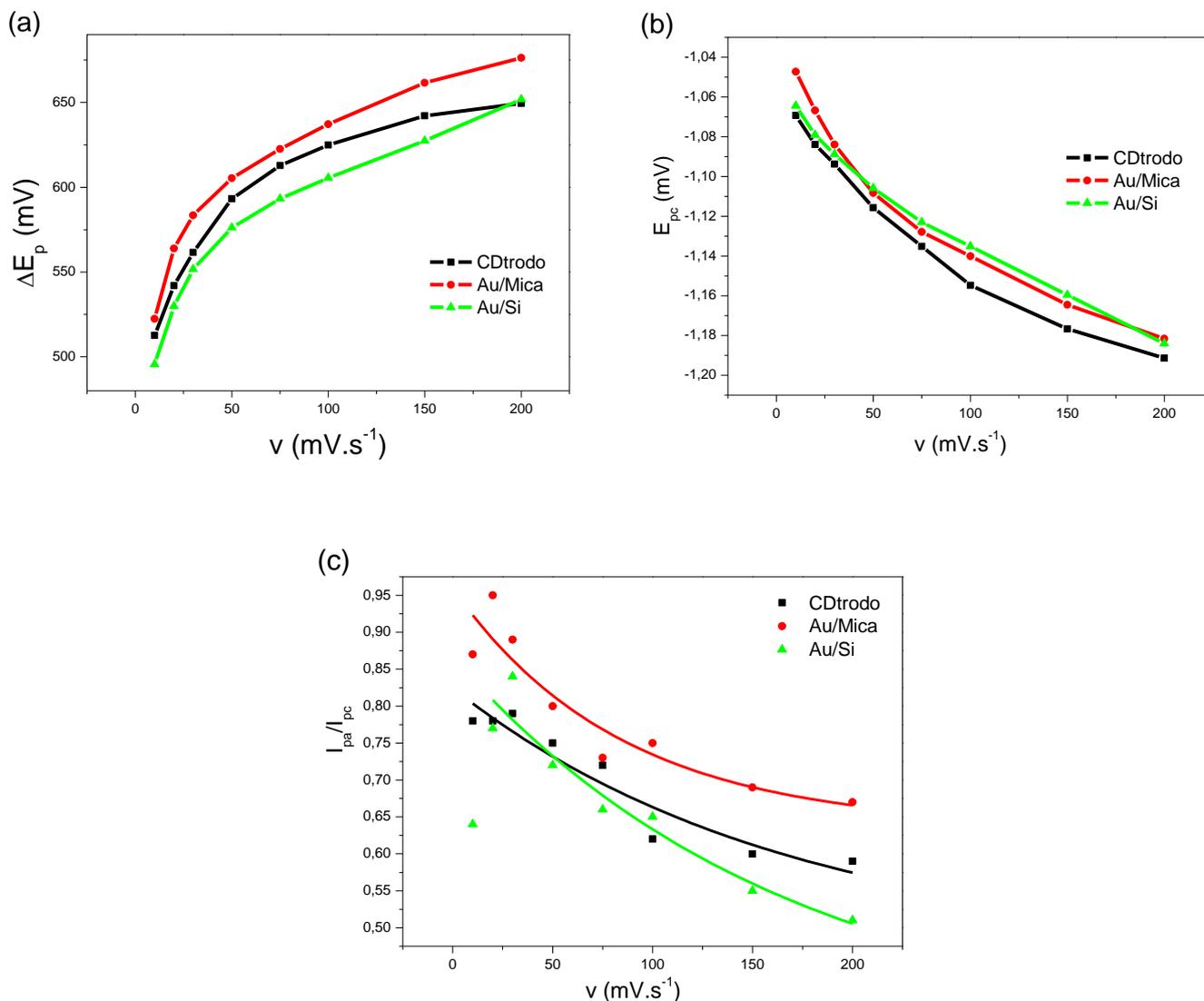
Fonte: Autora (2024)

A Figura 24 (a) apresenta os gráficos obtidos das ΔE_p (diferença de potencial entre os potenciais de pico anódico e catódico) em função das velocidades de varredura, onde é possível observar que o comportamento dos eletrodos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si foram similares, ao aumentar a velocidade de varredura, observou-se um aumento na ΔE_p , uma característica de sistema quase-reversível.

Portanto, os resultados confirmam que, embora as composições dos substratos sejam diferentes, ambos os ET eletrodepositados com filme de cobalto apresentaram respostas eletroquímicas similares. Em outras palavras, foi observado um aumento nos valores de ΔE_p , o que sugerem maior resistência à transferência de íons envolvidos nas reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo, pois favorece uma maior separação de picos. Ao compararmos os materiais observa-se que o eletrodo com o material Au/Si apresentou uma melhor reversibilidade frente aos demais materiais (SILVA, 2019).

Outro parâmetro utilizado no diagnóstico de reversibilidade é o E_{pc} . Foram plotadas curvas de E_{pc} em função da velocidade de varredura para os três substratos (Figura 24 (b)). Através dos resultados apresentados pode-se afirmar que ambos os substratos apresentaram curvas típicas de processos quase-reversíveis, E_{pc} diminui com o aumento de v , conforme a Figura 24 (b), (deslocamento de E_{pc} para potenciais mais negativo com o aumento de v), onde a corrente é controlada pela transferência de massa e pela transferência de carga. Assim, pode-se concluir, que a reversibilidade de ambos os substratos é influenciada por v (FRANÇA, 2016; SOUZA, 2011).

Figura 24 - Dependência entre a separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e a velocidade de varredura (v). (b) Curva de E_{pc} em função da velocidade de varredura para os substratos. (c) Razão i_{pa}/i_{pc} em função da velocidade de varredura com respectivos ajustes exponenciais



Fonte: Autora (2024)

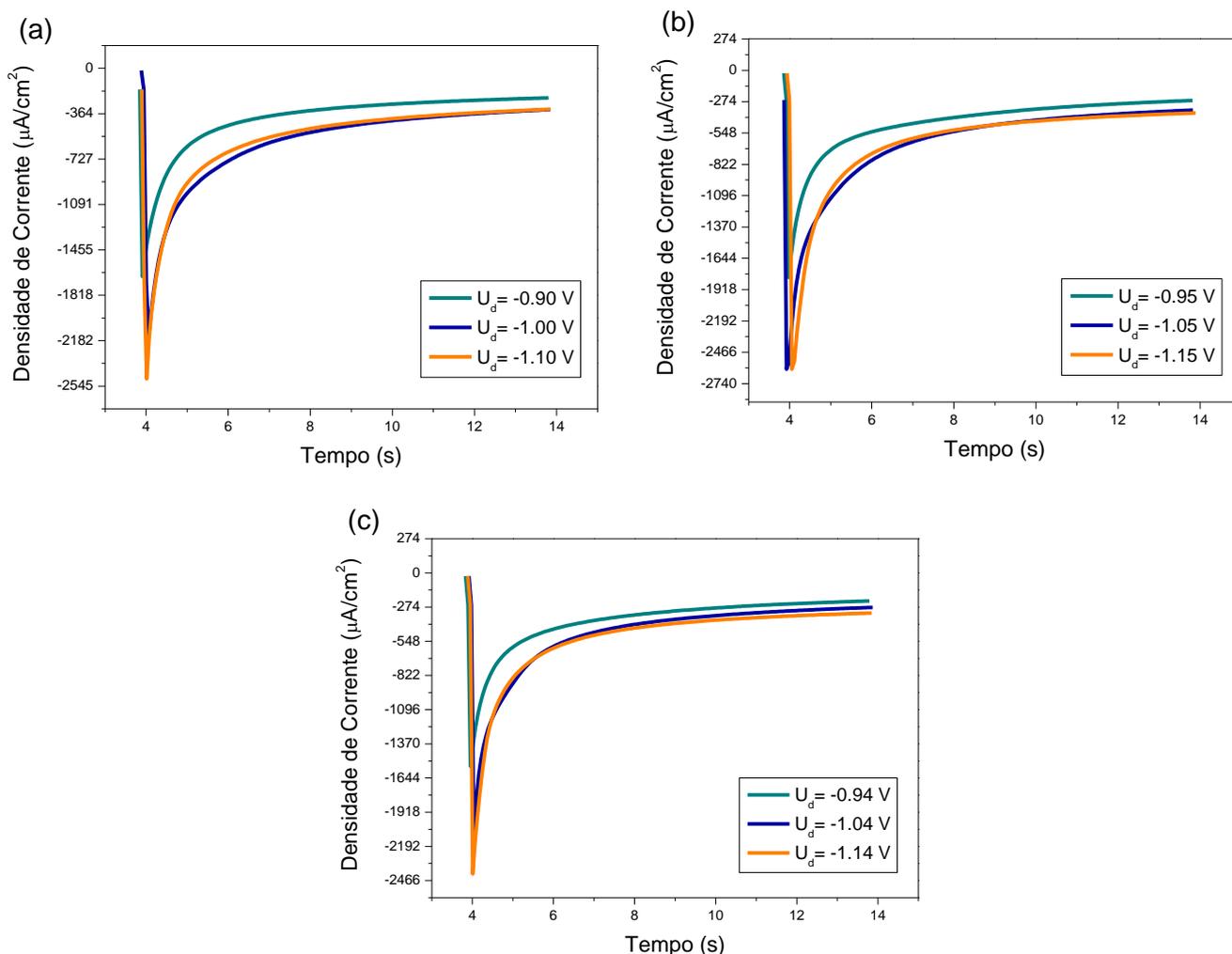
Analisando os dados da razão i_{pa}/i_{pc} em função da velocidade de varredura (Figura 24 (c)) e seus respectivos ajustes, pode-se notar que para todos os substratos, a razão i_{pa}/i_{pc} diminui exponencialmente à medida que v aumenta. Esta característica é típica de um processo quase-reversível (SANTANA, 2018; SOUZA, 2011). Todos os valores encontrados de i_{pa}/i_{pc} para os ET CDtrodo, Au/Mica e Au/Si são diferentes de 1, configurando o processo como quase-reversível. Portanto, com base na razão i_{pa}/i_{pc} , os três substratos são, eletroquimicamente quase-reversível.

5.1.2. Análises eletroquímica dos filmes finos de Co

5.1.2.1. Transientes de corrente de deposição

As Figuras 25 (a), (b) e (c) mostram a variação da densidade de corrente em função do tempo de deposição fixo (10 s), para os sistemas Co/CDtrodo (Figura 25 (a)), Co/Au/Mica (Figura 25 (b)) e Co/Au/Si (Figura 25 (c)) utilizando três potenciais de deposição diferentes.

Figura 25 - Transientes de corrente de deposição de cobalto, para os substratos. (a) CDtrodo usando os potenciais de -0,90, -1,00 e -1,10 V. (b) Au/Mica usando os potenciais de -0,95, -1,05 e -1,15 V. (C) Au/Si usando os potenciais de -0,94, -1,04 e -1,14 V



Fonte: Autora (2024)

Todos os transientes de corrente apresentados na Figura 25 evidenciaram o início do processo de deposição do cobalto, através do pico de nucleação em torno de 4 s, indicando o início da nucleação e crescimento do cobalto sobre o substrato, para todos os potenciais utilizados. Observa-se em todos transientes uma diminuição

acentuada de corrente, devido ao carregamento da dupla camada elétrica e ao surgimento dos primeiros núcleos de Co no eletrodo.

Em seguida, observa-se um aumento acentuado da corrente em consequência do aumento na área eletroativa (área superficial ativa do eletrodo) associada ao crescimento dos núcleos no eletrodo, seguido por uma diminuição lenta da corrente até sua estabilização. Indicando que a difusão limitou o crescimento durante a deposição, devido ao crescimento e à sobreposição/formação de uma área eletroativa, à medida que a camada de difusão na interface eletrodo/eletrólito aumenta, a magnitude da corrente farádica normalmente diminui à medida que a deposição prossegue, que está associada a um processo eletroquímico controlado por difusão, conforme explicado pela equação de Cottrell (HAMLA *et al.*, 2023; KARAAGAC, 2013; KHELLADI *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2021).

Para os sistemas Co/CDtrodo e Co/Au/Si, as curvas de transiente demonstram uma dependência do potencial. Ao aumentar o potencial aplicado, foi constatado um aumento na densidade de corrente, resultando em um processo de eletrodeposição mais rápido. Essas curvas são características dos processos tridimensionais (3D) de crescimento de nucleação sob controle difusional (HAMLA *et al.*, 2023). O valor da corrente estacionária acompanha o aumento do potencial de deposição, evidenciando a participação do hidrogênio no processo de crescimento do filme, que é controlado por difusão (MUNFORD, 1998).

Tanto o comportamento voltamétrico, como as curvas de transiente de corrente para os eletrodos de trabalho CDtrodo e Au/Si são caracterizados pelo transporte de massa controlado por difusão. Enquanto que o sistema Co/Au/Mica exibe curvas de transiente com um pico de nucleação que não se intensifica à medida que o potencial de deposição aumenta no maior potencial aplicado, porém exibiu uma maior magnitude de densidade de corrente em relação aos outros dois sistemas.

Ao analisar os resultados dos processos de formação do filme de cobalto mostrados nas Figuras 25 (a), 25 (b) e 25 (c), é possível notar que a intensidade de corrente das deposições depende do potencial de deposição e do substrato. Portanto, pode-se concluir que quanto maior o potencial de deposição maior será a intensidade da corrente, indicando um aumento da quantidade de filme depositado.

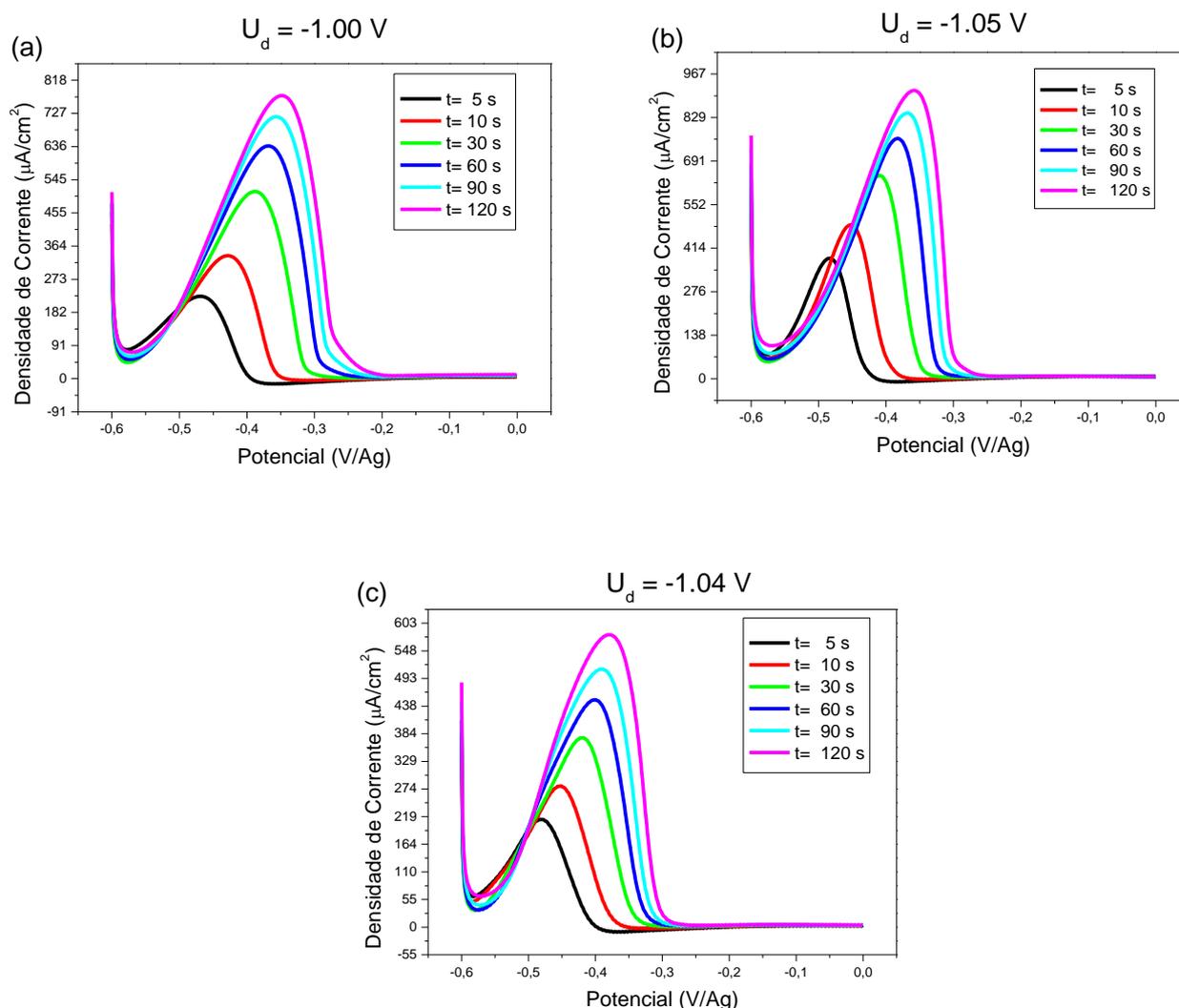
As curvas dos transientes de corrente para o sistema Co/Au/Mica (Figura 25 (b)) apresentam maiores densidades de corrente, devido provavelmente a quantidade de íons cobalto II (Co^{2+}) a ser consumido na interface substrato/eletrólito tenha mais

sítios ativos disponíveis para redução, fazendo com que a reação de deposição, das semirreações de redução $Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$, apresentem o pico de nucleação do cobalto em uma densidade de corrente de $-2,613 \mu A/cm^2$, superior às densidades de correntes para o CDtrodo ($-2,486 \mu A/cm^2$) e Au/Si ($-2,411 \mu A/cm^2$).

5.1.2.2. Cálculo de espessuras

As espessuras dos filmes depositados foram estimadas através da dissolução por varredura linear, no intervalo de potenciais de aproximadamente de $-0,65$ a $0,00$ V, a uma velocidade de 50 mV/s, como mostrado nas Figuras 26 (a), 26 (b) e 26 (c).

Figura 26 - Curvas de dissolução com potencial fixo para diferentes tempos (5, 10, 30, 60, 90 e 120 s). (a) CDtrodo usando o potencial de $-1,00$ V. (b) Au/Mica usando o potencial de $-1,05$ V. (c) Au/Si usando o potencial de $-1,04$ V



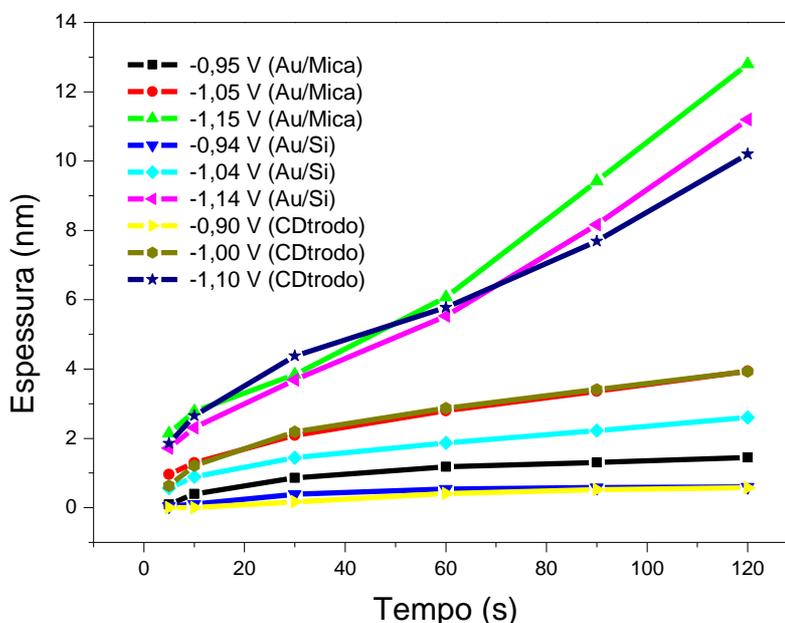
Fonte: Autora (2024)

A Figura 26 apresenta os resultados da dissolução (picos anódicos), obtidos

para seis tempos de deposição (5, 10, 30, 60, 90 e 120 s) em potenciais fixos de -1,00, -1,05 e -1,04 V, respectivamente, para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si. Como esperado, nota-se claramente que o tempo de deposição afeta diretamente na variação da espessura dos filmes finos de cobalto depositados no substrato de ouro, independentemente dos substratos utilizados.

Aplicando a Lei de Faraday (Equação 07) foi possível estimar a espessura dos filmes depositados. Na Figura 27, encontram-se representadas as curvas de espessura, expressas em nanômetros, em relação ao tempo de deposição para os três substratos. Observa-se que os filmes depositados em potenciais maiores, possuem espessuras maiores, na faixa de 0,074 a 0,112 nm, aproximadamente. Essas amostras, como mostrado nos transientes da Figura 25, são aquelas que também apresentaram maiores valores absolutos de densidade de corrente durante o processo de eletrodeposição, e, portanto, tiveram taxas de deposição maiores e consequentemente maiores espessuras.

Figura 27 - Curvas de espessura em relação ao tempo de deposição, para diferentes potenciais de deposição



Fonte: Autora (2024)

Os potenciais mais baixos apresentaram espessuras menores, com pouca variação com o aumento do tempo de deposição para todos os substratos. Por outro lado, os potenciais mais altos demonstraram uma forte influência do tempo de deposição, resultando em um aumento na estimativa de espessura dos filmes de Co

para os três substratos. Pode-se observar no gráfico que até aproximadamente 30 s a deposição é mais rápida (maior inclinação) seguida por uma deposição mais lenta (inclinação menor). O efeito é observado para todos os potenciais de deposição que está correlacionado com os mecanismos de deposição e estão de acordo com as medidas dos transientes de corrente.

A Tabela 4 apresenta as taxas de deposição em relação ao potencial de deposição para os três substratos. Nos três sistemas avaliados, observa-se que, em todos os potenciais utilizados, o substrato Au/Mica apresentou espessuras maiores, enquanto os substratos CDtrodo e Au/Si tiveram espessuras menores e semelhantes. Para o substrato Au/Mica, as taxas de deposição obtidas, após 30 s iniciais de deposição, foram de 0,112 nm/s, 0,019 nm/s e 0,004 nm/s, respectivamente, do maior para o menor potencial.

Tabela 4 - Taxas de deposição em relação ao potencial de deposição

Potencial	Taxa de deposição (nm/s)		
	CDtrodo	Au/Mica	Au/Si
Menor	0,003	0,004	0,001
Intermediário	0,018	0,019	0,012
Maior	0,074	0,112	0,094

Fonte: Autora (2024)

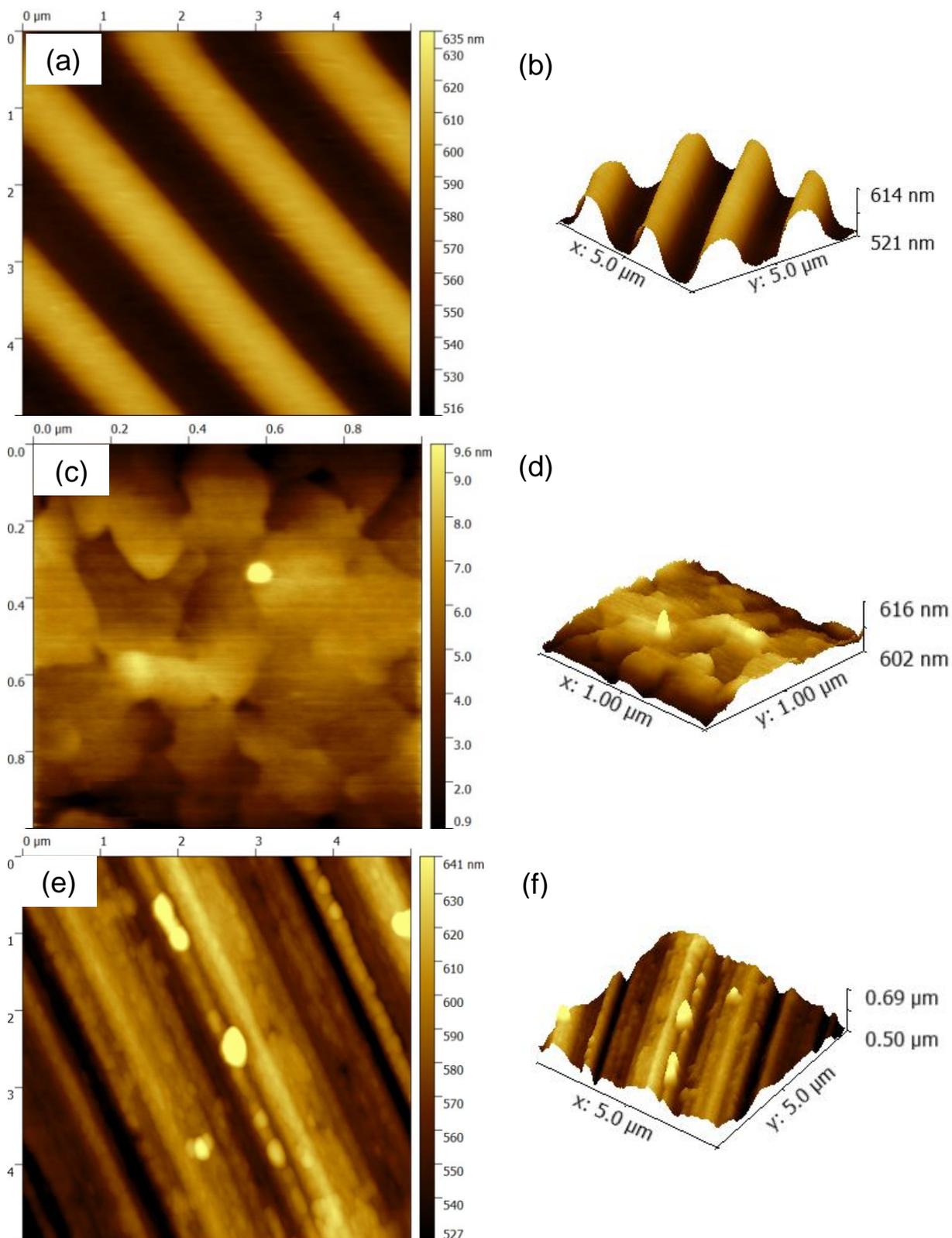
As taxas de deposição para o Au/Si foram 0,094 nm/s, 0,012 nm/s e 0,001 nm/s, respectivamente, do maior para o menor potencial, enquanto que para o sistema CDtrodo foram de 0,074 nm/s, 0,018 nm/s e 0,003 nm/s do potencial mais alto ao potencial mais baixo, como é possível observar na Tabela 6. Essas taxas são utilizadas para controlar as espessuras dos filmes.

5.2. Caracterização topográfica

5.2.1. Análises de AFM dos substratos

A técnica de AFM foi utilizada para analisar a topografia dos substratos de Au(111), com objetivo de obter informações a respeito das características topográficas e avaliar a qualidade dos mesmos. A Figura 28 apresenta as imagens bidimensionais e tridimensionais das superfícies dos substratos CDtrodo, Au/mica e Au/Si, analisados nas áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

Figura 28 - Imagem da superfície dos substratos. (a) Imagem bidimensional e (b) tridimensional do CDtrodo, (c) Imagem bidimensional e (d) tridimensional do Au/Mica e (e) Imagem bidimensional e (f) tridimensional do Au/Si



Fonte: Autora (2024)

A Figura 28-(a) apresenta imagem bidimensional e Figura 28-(b) tridimensional da superfície do substrato CDtrodo. Na Figura 28-(a), pode-se observar as trilhas que compõem o CDtrodo (partes mais claras), com largura da ordem de 1 μm , bem como as fendas (partes mais escuras). Observa-se também uma distribuição uniforme do metal, sem apresentar nenhum defeito significativo. Na imagem AFM em formato tridimensional (Figura 28-(b)), pode-se verificar o formato em detalhe dessas trilhas. A rugosidade quadrática média (RMS, do inglês *root mean square*) foi de 51,9 nm, promovida pela sua ondulação periódica.

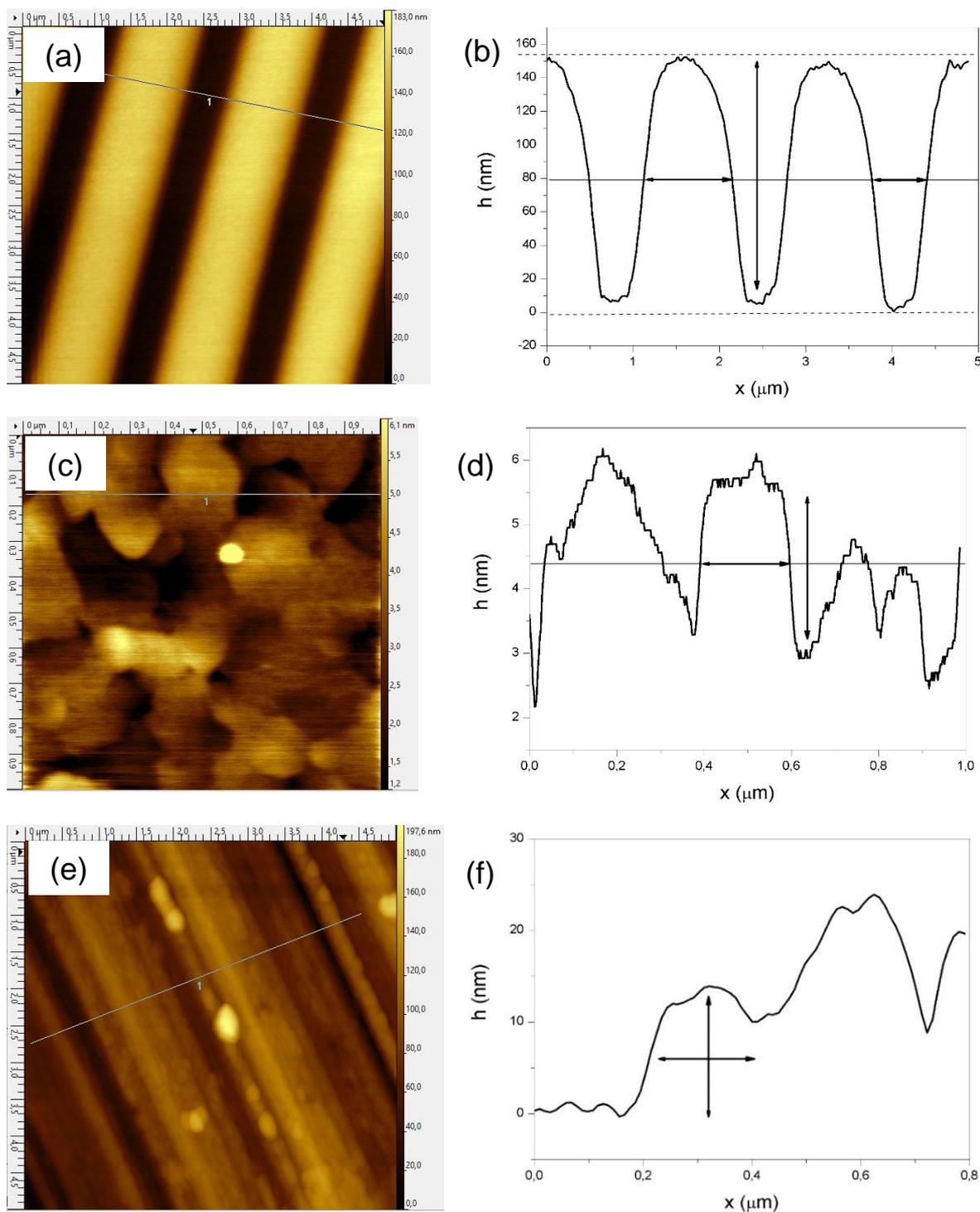
A Figura 28-(c) mostra a superfície do substrato de Au/Mica bidimensional e a Figura 28-(d) tridimensional. De modo geral, a imagem bidimensional desse substrato após o tratamento realizado com chama apresenta distribuição homogênea, com grãos com dimensões entre 200 e 500 nm, cobrindo uniformemente a superfície da mica. Na imagem tridimensional (Figura 28-(d)), se observa largos terraços monocristalinos dos grãos de Au evaporado, devido à mica ser um sistema atômicamente plano (AGUIAR, 2007). A rugosidade RMS medida foi de 1,27 nm.

Na Figura 28-(e) é apresentada a superfície do substrato de Au/Si bidimensional e a Figura 28-(f) tridimensional. Na imagem bidimensional, pode-se verificar os grãos de Au localizados predominantemente nos degraus monoatômicos do silício. Os detalhes ficam mais evidentes na imagem 3D (Figura 28-(f)). A rugosidade RMS medida foi de 20,1 nm.

Para uma análise mais detalhada da topografia dos substratos, foram feitas análises da secção transversal do perfil das imagens 2D, apresentadas na Figura 29. Na imagem do perfil do CDtrodo (Figura 29-(b)) observa-se as ondulações da superfície da amostra, mostrando as trilhas e fendas. A altura e largura das trilhas e largura da fenda foram medidas e os valores médios encontrados foram aproximadamente 147 nm, 1039 nm e 619 nm, respectivamente. Na Figura 29-(d) é possível visualizar o perfil da superfície do substrato Au/Mica e a imagem bidimensional com um corte transversal (Figura 29-(c)). Observa-se grãos de Au, com diâmetros médios de 208 nm, separados por degraus de 3,1 nm.

Na Figura 29-(f) é mostrado o perfil da superfície do substrato Au/Si e a Figura 29-(e) na imagem bidimensional da topografia da superfície. Observa-se a formação de degraus, com alturas da ordem 13 nm e larguras médias de 182 nm. Apresentando uma rugosidade média de 20,05 nm, sendo menor em comparação com CDtrodo e maior em relação ao substrato Au/Mica.

Figura 29 - Imagem AFM da superfície dos substratos. (a) Imagem bidimensional com corte transversal do CDtrodo e (b) Gráfico representando o perfil da superfície do CDtrodo, (c) Imagem bidimensional com corte transversal do Au/Mica e (d) Gráfico representando o perfil da superfície do Au/mica, (e) imagem bidimensional com corte transversal do Au/Si e (f) Gráfico representando o perfil da superfície e imagem bidimensional do Au/Si



Fonte: Autora (2024)

De modo geral, as imagens de AFM mostram que os substratos apresentam distribuição homogênea, com grãos em dimensões nanométricas e que cobrem uniformemente todas as superfícies. A rugosidade RMS, medida para cada amostra, mostraram que o substrato Au/Mica apresentou rugosidade bastante baixa em comparação com o CDtrodo e Au/Si. Estes resultados são confirmados pelos ensaios eletroquímicos, no qual o ET Au/Mica apresentou uma maior densidade de corrente devido à sua menor rugosidade. Em contrapartida, os eletrodos CDtrodo e Au/Si apresentaram uma menor densidade de corrente devido à sua maior rugosidade.

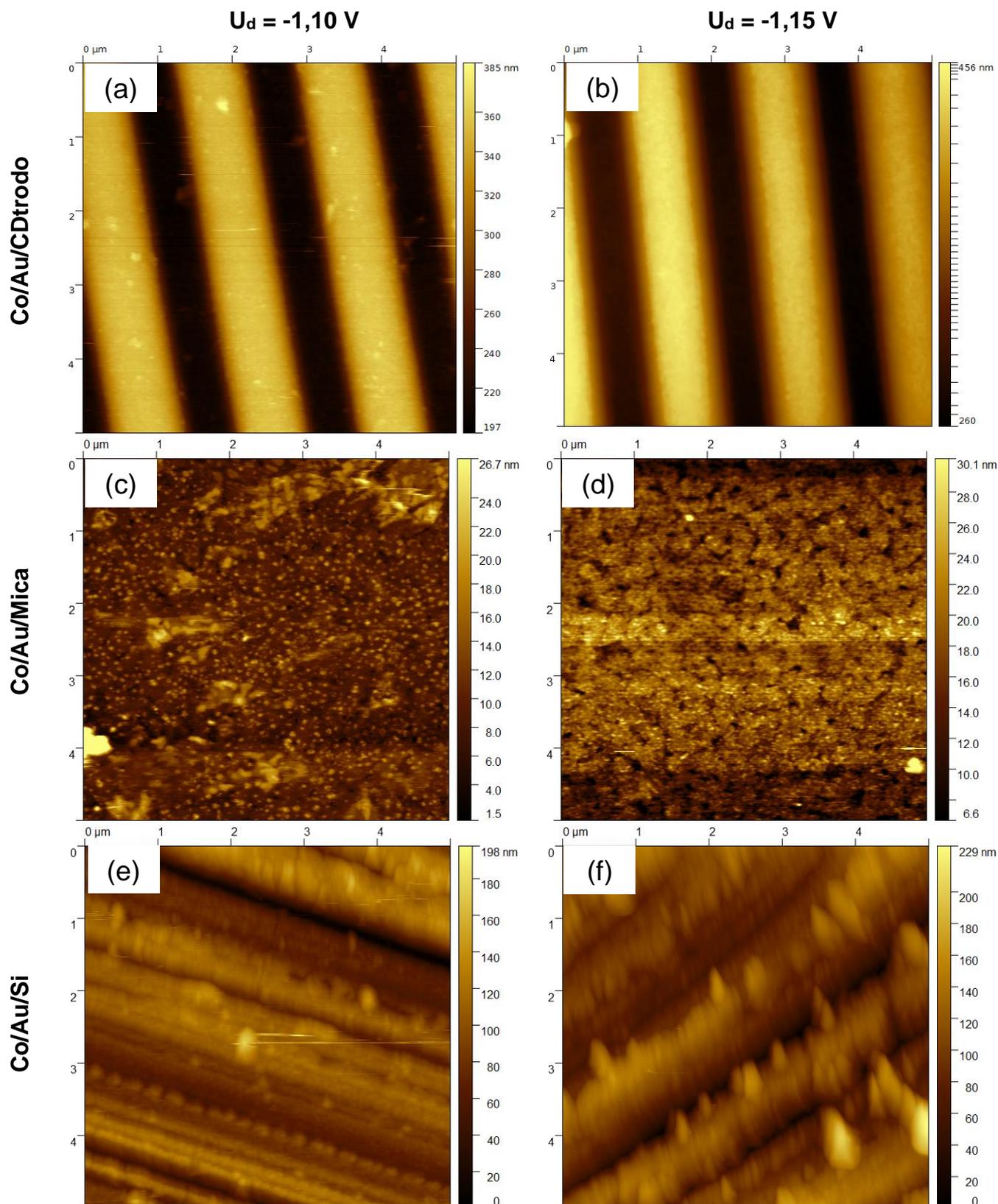
5.2.2. Análises de AFM dos filmes fino de Co

Nas Figuras 30, 31, 32 e 33 são apresentadas as imagens de AFM das superfícies dos filmes de Co/Au com potencial de deposição de -1,10 V e -1,15 V obtidas pela eletrodeposição potencioestática utilizando a solução do item 4.1, a fim de investigar a evolução da estrutura topográfica do filme de cobalto em função do tempo de deposição, nesse estudo foram utilizados 10 e 30 s e dos potenciais de deposição de -1,10 V e -1,15 V na formação e o crescimento dos grãos de cobalto.

A Figura 30 apresenta as imagens dos filmes de Co sobre os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, com dimensões de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, obtidas a partir dos potenciais de deposição -1,10 V e -1,15 V com tempo de deposição fixo de 10 s. Em todos os sistemas Co/CDtrodo (Figura 30 (a)), Co/Au/Mica (Figura 30 (c)) e Co/Au/Si (Figura 30 (e)) utilizando o menor potencial (-1,10 V), os filmes depositados, apresentaram poucas quantidades de grãos de cobalto aderidos nas superfícies dos substratos. Estes grãos estão separados por uma grande distância assimétrica um do outro, e seus tamanhos variam em cada substrato. Além disso, há uma grande área dos substratos descobertas com baixa densidade de núcleos (sem deposição de Co).

Para os sistemas Co/CDtrodo (Figura 30 (b)), Co/Au/Mica (Figura 30 (d)) e Co/Au/Si (Figura 30 (f)), no potencial de deposição mais alto (-1,15 V), observa-se um considerável aumento na quantidade de grãos de cobalto depositados nos substratos, assim como um aumento em seu tamanho, o que resulta numa diminuição das distâncias entre eles (grãos próximos), apresentando uma redução da área de substrato descoberta, devido à alta densidade de núcleos depositados, em comparação aos filmes depositados em potencial de deposição mais baixo (-1,10 V). Logo, o aumento do potencial influenciou no processo de deposição, afetando diretamente o processo de nucleação e crescimento do filme.

Figura 30 - Imagem de AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 10 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (f) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$



Fonte: Autora (2024)

Para observar detalhadamente o processo de formação do filme de cobalto sobre os substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) obtidos a partir dos potenciais de deposições -1,10 V e -1,15 V com tempo de deposição fixo de 10 s, utilizou-se as dimensões das imagens de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (Figura 31).

As Figura 31 (a) (Co/CDtrodo), Figura 31 (c) (Co/Au/Mica) e Figura 31 (e) (Co/Au/Si) para o menor potencial (-1,10 V), apresentam as topografias de superfície dos filmes. Os grãos dos filmes de Co apresentaram formato esférico irregular e contorno pouco definido. Os filmes eletrodepositados em 10 s apresentam regiões dos substratos sem deposição com poucos núcleos aderidos. Já as Figura 31 (b), Figura 31 (d) e Figura 31 (f) dos sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Si, respectivamente, utilizando o maior potencial (-1,15 V), nota-se o aumento significativo dos tamanhos dos grãos de Co e aumento da quantidade, resultando na diminuição das áreas dos substratos descobertas pelos filmes.

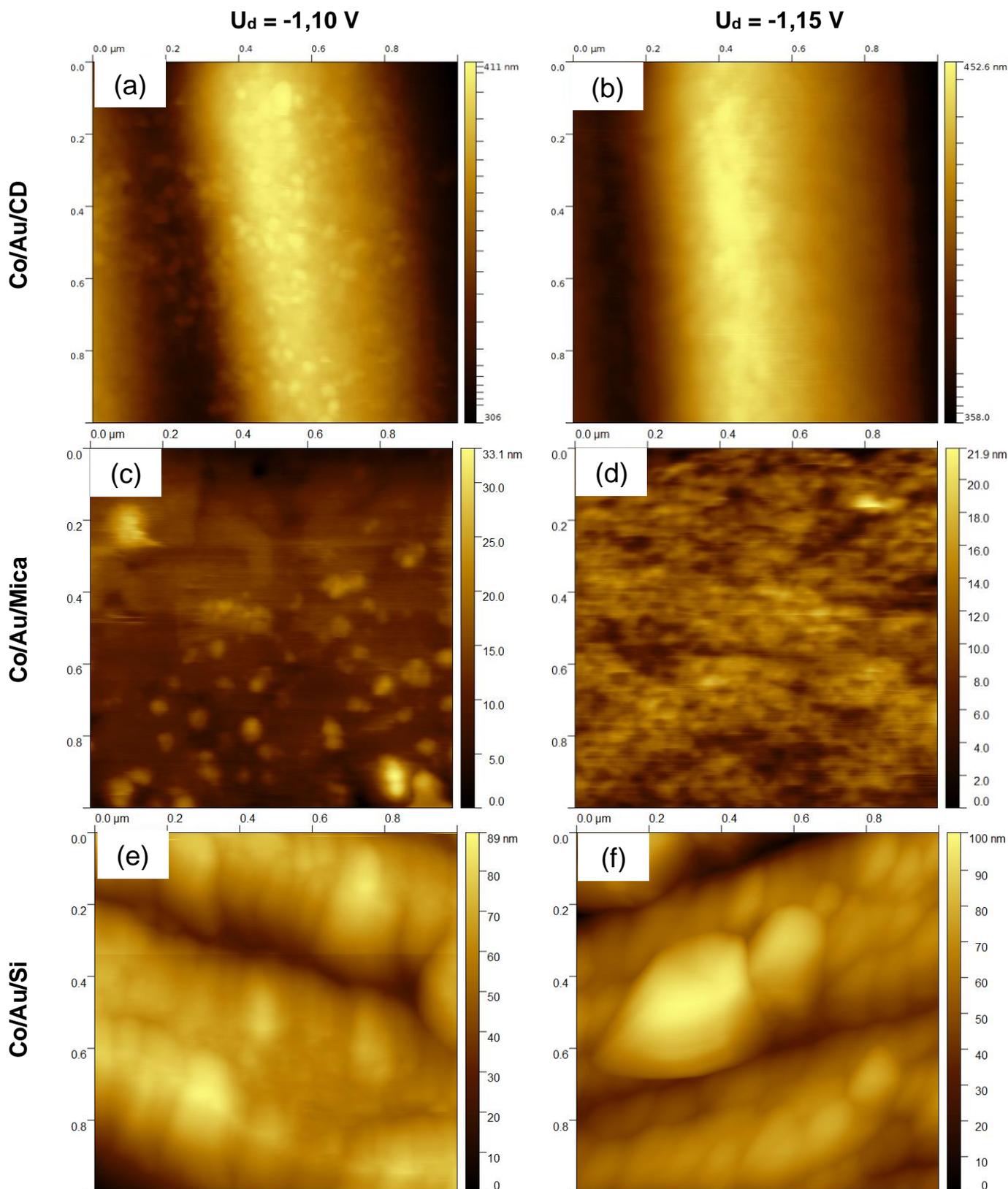
Na Figura 32, encontram-se as representações visuais dos filmes de cobalto depositados sobre os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si. Essas imagens foram obtidas por meio dos potenciais de deposição de -1,10 V e -1,15 V, com um tempo de deposição constante de 30 segundos. As dimensões dessas imagens são de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

As Figuras 32 (a), 32 (c) e 32 (e), correspondem aos sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Si, respectivamente, pode-se observar que, no menor potencial (-1,10 V), os filmes eletrodepositados exibem poucos grãos de cobalto, sem revestir completamente a superfície dos substratos. Por outro lado, nas Figuras 32 (b), 32 (d) e 25 (f) dos sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Si, respectivamente, utilizando o maior potencial (-1,15 V), nota-se o crescimento dos grãos a partir de pequenos centros de nucleação formados nos estágios iniciais de crescimento e o aumento significativo deles, provocando um recobrimento quase total do substrato.

A Figura 33 apresenta as imagens de AFM com dimensões de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ com um tempo de deposição fixo de 30 s utilizando os potenciais de deposição de -1,10 V e -1,15 para uma análise detalhada do processo de formação do filme de Co nos substratos de CDtrodo, Au/Mica e Au/Si.

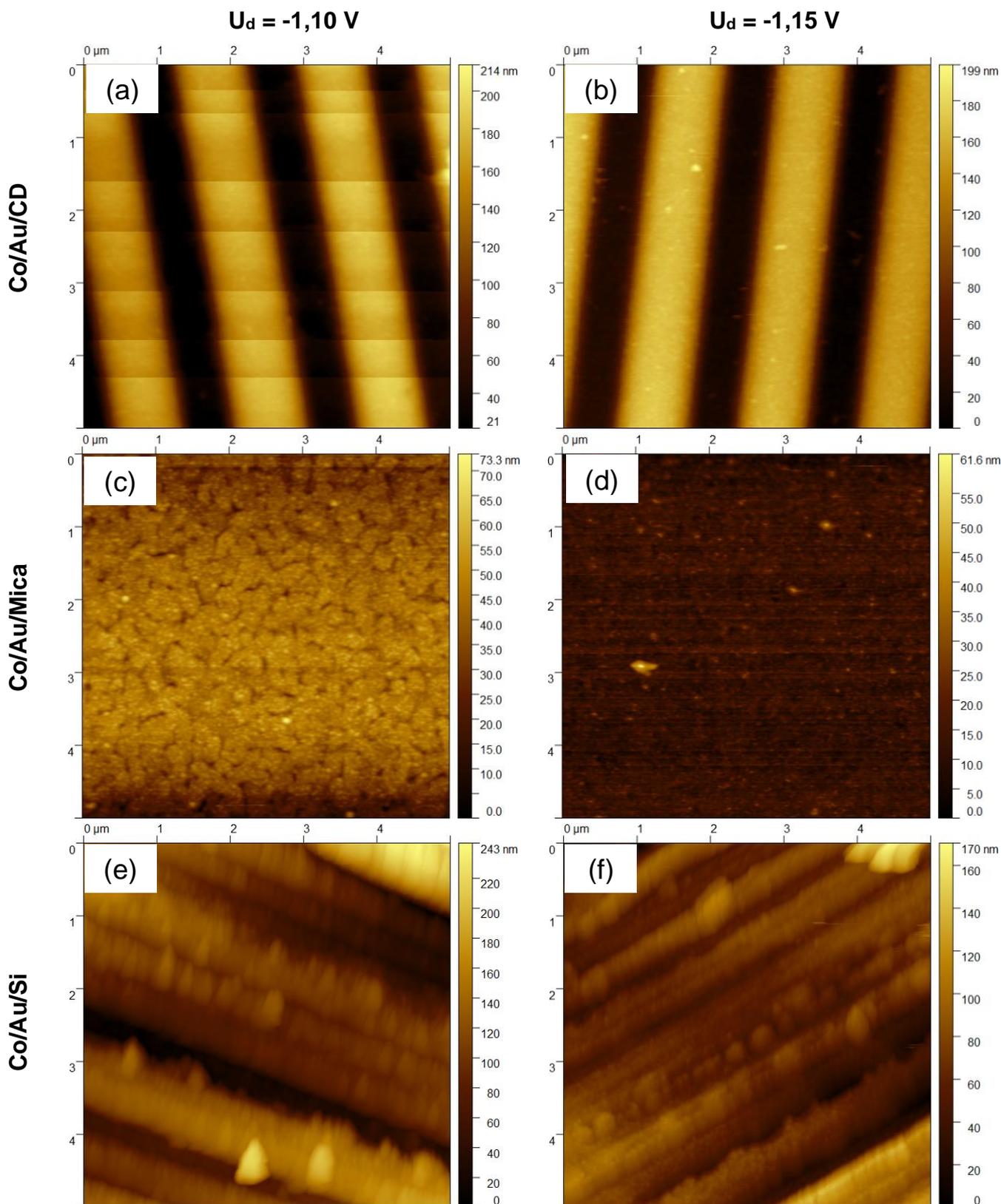
Nas Figuras 33 (a) (Co/CDtrodo), 33 (c) (Co/Au/Mica) e 33 (d) (Co/Au/Si) para o menor potencial (-1,10 V), observa-se o estágio de nucleação dos filmes com a deposição dos primeiros grãos de cobalto de tamanhos diferentes e formato assimétricos, e uma grande área dos substratos sem filmes.

Figura 31 - Imagem de AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 10 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (f) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$



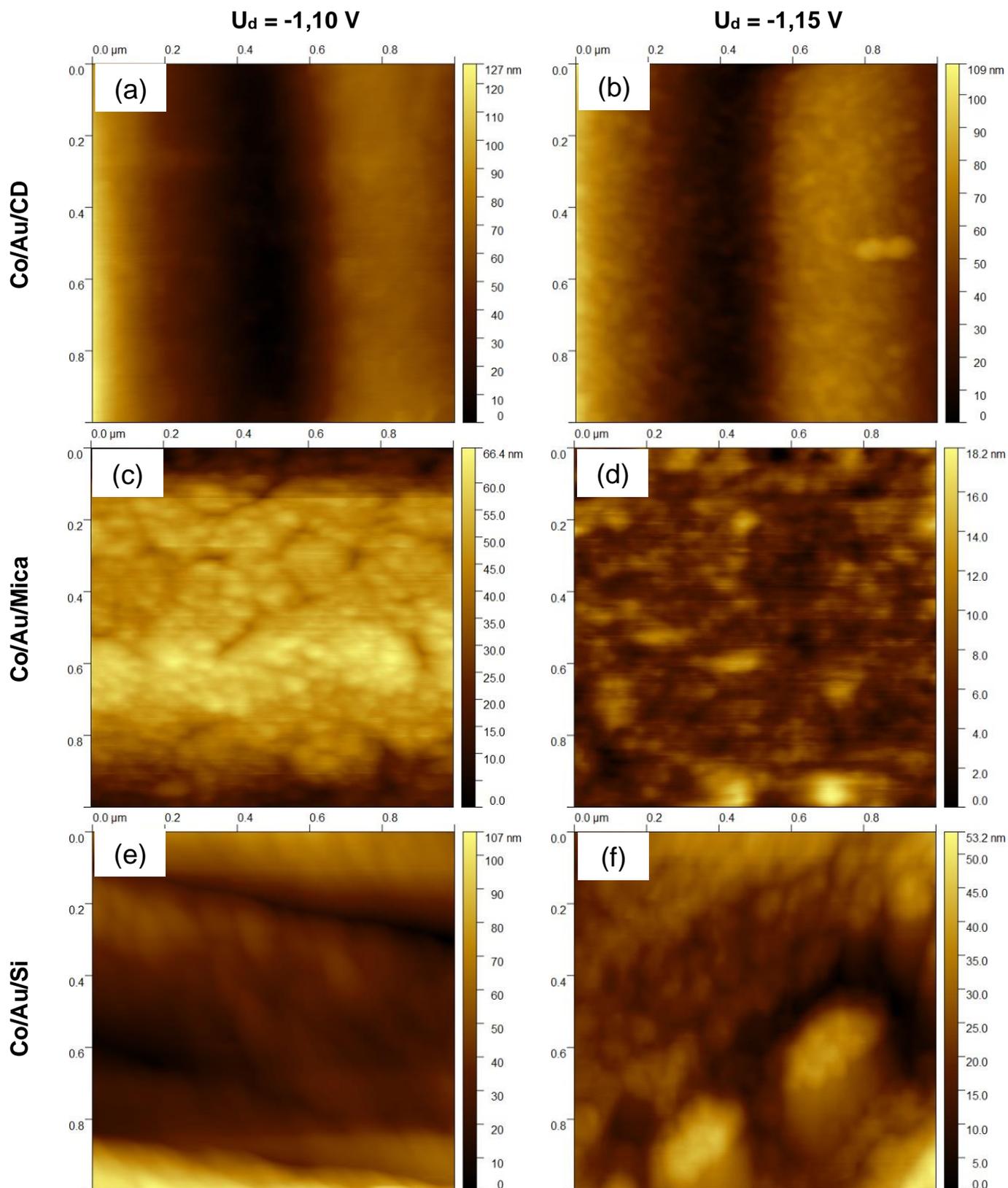
Fonte: Autora (2024)

Figura 32 - Imagem de AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 30 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (f) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$



Fonte: Autora (2024)

Figura 33 - Imagem de AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do filme de Co, 30 segundos de deposição fixo, para dois potenciais de deposição. (a) Co/CDtrodo, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (b) Co/CDtrodo, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (c) Co/Au/Mica, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (d) Co/Au/Mica, $U_d = -1,15 \text{ V}$. (e) Co/Au/Si, $U_d = -1,10 \text{ V}$. (f) Co/Au/Si, $U_d = -1,15 \text{ V}$



Fonte: Autora (2024)

Já nas Figuras 33 (b), 33 (d) e 33 (f) dos sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Si, respectivamente, utilizando o maior potencial (-1,15 V), nota-se o crescimento dos grãos sobre os substratos, resultando em uma redução da área de substrato sem filmes, distribuídos de maneira não homogênea.

No tempo de deposição maior (30 s), o filme se torna mais compacto, mas o aspecto não uniforme dos grãos iniciais se propaga, gerando um filme com maior espessura e rugosidade de acordo com a topografia do substrato. Com o aumento do potencial de deposição (-1,15 V), ocorreu um aumento de núcleos de cobalto depositado nos substratos, independente dos substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) e conseqüentemente, a espessura da amostra aumentam.

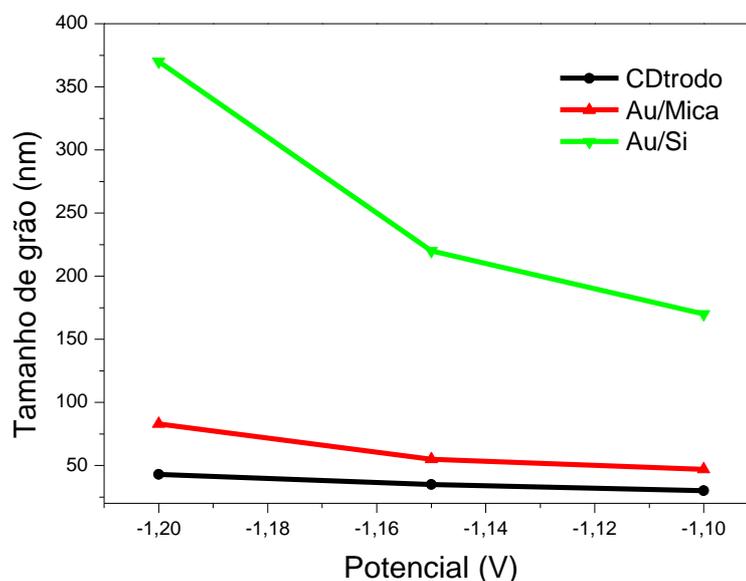
Os grãos com tamanhos diferenciados irregulares, sugerem que houve uma nucleação progressiva sobre os três substratos. Devido ao fato de que no processo de deposição na célula eletroquímica a formação de um novo grão não ocorre simultaneamente para todos os grãos.

A Figura 34 mostra o tamanho de grão de cobalto eletrodepositado nos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si para o tempo de deposição fixo de 10 s em relação aos potenciais de deposição -1,10, -1,15 e -1,20 V, para analisar a influência do potencial de deposição nos tamanhos dos grãos.

Os tamanhos dos grãos dos filmes de cobalto são mostrados na Figura 34. Esses resultados foram obtidos através das imagens AFM. Em todos os substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) observa-se que o tamanho dos grãos de Co aumentaram conforme o aumento do potencial de deposição. As curvas de espessura também comprovam que em potenciais mais baixos, os filmes de cobalto apresentaram espessuras menores. Por outro lado, em potenciais mais altos demonstraram um aumento na estimativa de espessura dos filmes de Co para os três substratos.

Também, é possível verificar que para o potencial -1,10 V os grãos apresentaram tamanhos de aproximadamente 28, 47 e 169 nm para os ET CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, respectivamente. Já para o potencial de -1,15 V, os tamanhos dos grãos nos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si foram, respectivamente, 35, 55 e 220 nm. Enquanto os tamanhos dos grãos de Co são 44, 82 e 368 nm para os eletrodos de trabalho CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, respectivamente para o potencial -1,20 V. Portanto, os tamanhos dos grãos dos filmes dependem do substrato e do potencial de deposição.

Figura 34 – Tamanho de grãos de Co, 10 segundos de deposição fixo, para três potenciais de deposição (-1,10, -1,15 e -1,20 V) para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si

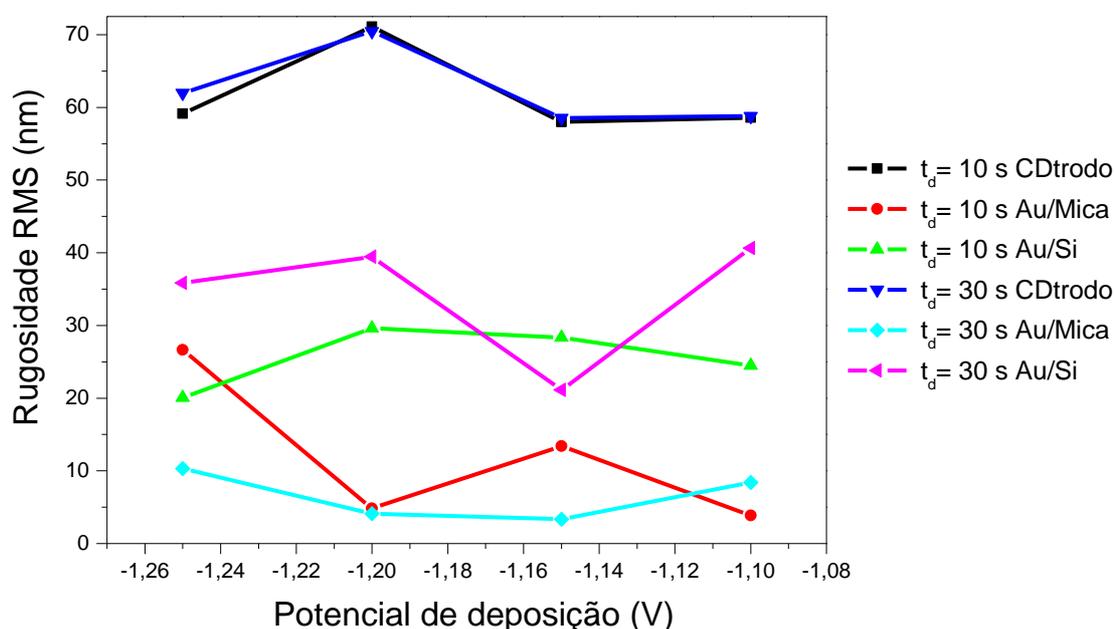


Fonte: Autora (2024)

As rugosidades quadráticas médias dos filmes de Co eletrodepositados nos substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) obtidas a partir das imagens de AFM nas dimensões $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (maior área para análise), em relação aos potenciais de -1,10, -1,15, -1,20 e -1,25 V, com tempo de deposição fixo são apresentadas na Figuras 35. A Figura 35 mostra a rugosidade RMS versus o potencial de deposição para os três substratos durante um tempo de deposição fixo de 10 s e 30 s.

Com base nas curvas da Figura 35 para o tempo de deposição fixo de 10 s, pode-se concluir que o potencial de deposição tem influência na formação do filme, logo a rugosidade RMS em todos os substratos é alterada de acordo com o potencial de deposição utilizado, porém de formas distintas (sem padrão, em cada substrato o potencial tem respostas diferentes). A menor rugosidade para o CDtrodo foi obtida quando utilizado o potencial -1,15 V (58,0 nm), enquanto no potencial de deposição de -1,10 V os substratos Au/Mica (3,88 nm) e Au/Si (24,3 nm) apresentaram menor rugosidade. Por outro lado, os maiores valores de rugosidade dos substratos Au/Mica e Au/Si foram obtidos no potencial de -1,20 V, ou seja, 26,6 nm e 29,6 nm, respectivamente. No caso CDtrodo, a maior rugosidade ocorreu no potencial de deposição de -1,25 V, com um valor de 71,1 nm.

Figura 35 – Rugosidades RSM dos filmes de Co eletrodepositados, com tempo de deposição de 10 s e 30s nas dimensões 5 x 5 μm^2



Fonte: Autora (2024)

A Figura 35 evidencia também a influência do potencial de deposição nas rugosidades quadráticas médias em todos os substratos quando utilizado o tempo de deposição fixo de 30 s. Os filmes de Co depositados, nos substratos CDtrodo e Au/Si, apresentaram um padrão similar da rugosidade quadrática média em relação ao potencial de deposição, os maiores valores de rugosidade RMS obtidos foi no potencial -1,20 V (70 e 41 nm para CDtrodo e Au/Si, respectivamente) e os menores valores foi no potencial -1,15 V (59 e 21 nm para CDtrodo e Au/Si, respectivamente), o substrato Au/Mica também apresentou menor rugosidade, neste mesmo potencial de 3,37 nm, porém o maior valor foi no potencial de deposição de -1,25 V (10,32 nm).

Os filmes de cobalto produzidos nos tempos fixos de 10 s e 30 s sobre o substrato CDtrodo apresentaram maior rugosidade, comparados com os filmes produzidos sobre os substratos Au/Mica e Au/Si. Essa diferença pode estar associada à topografia do substrato, pois o substrato CDtrodo apresentou maior rugosidade, e os filmes depositados sobre Au/Mica apresentam menor rugosidade, já os filmes de Co sobre os substratos Au/Si obtiveram rugosidade intermediária. Esses resultados indicam que as primeiras camadas do filme de cobalto seguiram a topografia de todos os substratos.

5.3. Caracterização estrutural

A fim de obter informações sobre a estrutura cristalina dos substratos e dos filmes de Co, foram realizadas análises de DRX.

5.3.1. Análises de DRX dos substratos

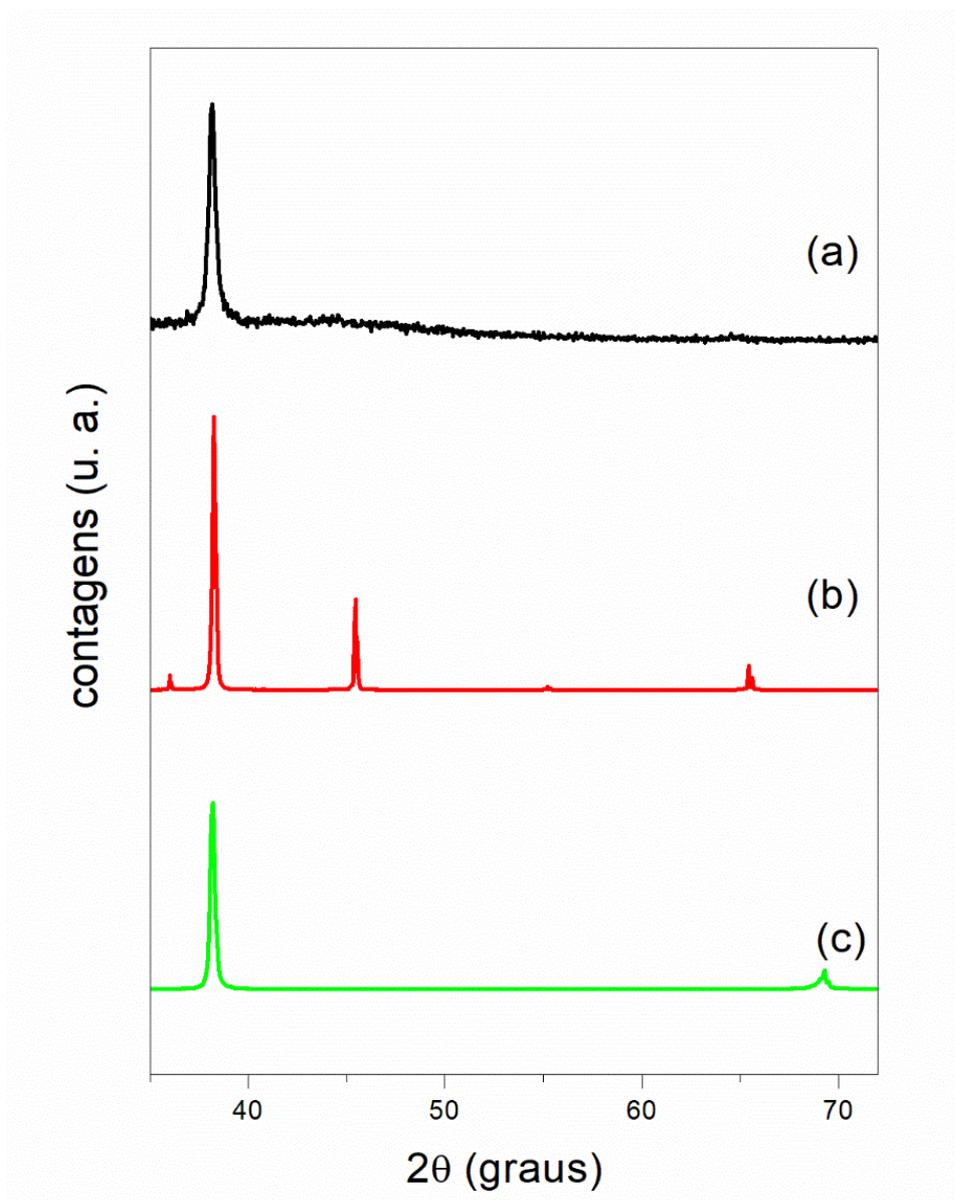
Na Figura 36 são apresentados os resultados da difração de raios X dos três substratos (CDtrodo (Figura 36 (a)), Au/mica (Figura 36 (b)) e Au/Si (Figura 36 (c))). Para indexação dos picos obtidos nos difratogramas foram utilizadas as cartas PDF-ICDD 901-1612.

A Figura 36 (a) mostra o resultado obtido para o substrato CDtrodo com varredura entre os ângulos de 32° e 55° . É observado um pico alargado, centrado em $38,3^\circ$, correspondente à estrutura cúbica do ouro metálico, na orientação cristalográfica preferencial (111). Observa-se ainda, a presença de uma região não plana na Figura 36 (a) comumente chamada de *background*, característica de material amorfo, devido ao substrato ser composto por policarbonato. Foram realizadas varreduras em outros ângulos e nenhuma outra orientação e/ou picos foram observados, demonstrando que não ocorreu a formação de óxido de ouro, favorável para medidas eletroquímicas e processo de eletrodeposição com a composição do substrato totalmente metálico.

Com isso é possível comprovar que o processo de remoção das camadas poliméricas ocorreu totalmente, pois o objetivo desta etapa era obter um substrato condutor sem a formação de óxido de ouro, promovido pela ação do ácido nítrico durante o processo. Na Figura 36 (b), é apresentado o difratograma da amostra de Au/Mica. É possível observar um pico em $2\theta = 38,3^\circ$, característico da estrutura cristalina cúbica de face centrada de ouro metálico. Outros quatro picos, centrados em $36,0^\circ$, $45,4^\circ$, $55,2^\circ$ e $65,4^\circ$, foram observados e são característicos da mica muscovita (DIMITROV *et al.*, 2021).

O difratograma do substrato de Au/Si está apresentado na Figura 36 (c). É possível notar a presença de um pico mais intenso de ouro com a orientação cristalográfica preferencial (111), centrado em $38,3^\circ$, indicando que este elemento está na forma pura com estrutura cúbica do ouro metálico. Um segundo pico, centrado em aproximadamente $69,9^\circ$, corresponde ao substrato de silício, com orientação cristalográfica que corresponde a orientação (400).

Figura 36 - Difratoformas de raios X. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (c) Au/Si



Fonte: Autora (2024)

Por meio das análises dos difratogramas, foi possível confirmar a presença de Au metálico com a orientação cristalográfica preferencial (111) em todos os substratos.

5.3.2. Análises de DRX dos filmes finos de Co

A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X obtidos dos filmes de cobalto depositados, nos substratos de Au(111) com potencial de deposição de $-1,20$ V, obtendo os sistemas Co/CDtrodo (Figura 37 (a)), Co/Au/Mica (Figura 37 (b)) e Co/Au/Si (Figura 37 (c)), com varredura entre os ângulos de $41,0^\circ$ e $52,0^\circ$. O DRX foi utilizado para analisar a estrutura cristalina do filme depositado em cada substrato, a

fim de observar a presença do cobalto metálico e identificar os arranjos atômicos existentes no material eletrodepositado. Para indexação dos picos de cobalto foram utilizadas as cartas ICDD: 15-0806.

Na Figura 37 (a) são apresentados os resultados da difração de raios X do sistema Co/CDtrodado onde é possível observar um pico característico do cobalto detectado em $2\theta = 44,3^\circ$, confirmando a existência de Co metálico na estrutura CFC (JAIMES-PAEZ *et al.*, 2023) na orientação preferencial de crescimento na direção (111) (LUO *et al.*, 2020).

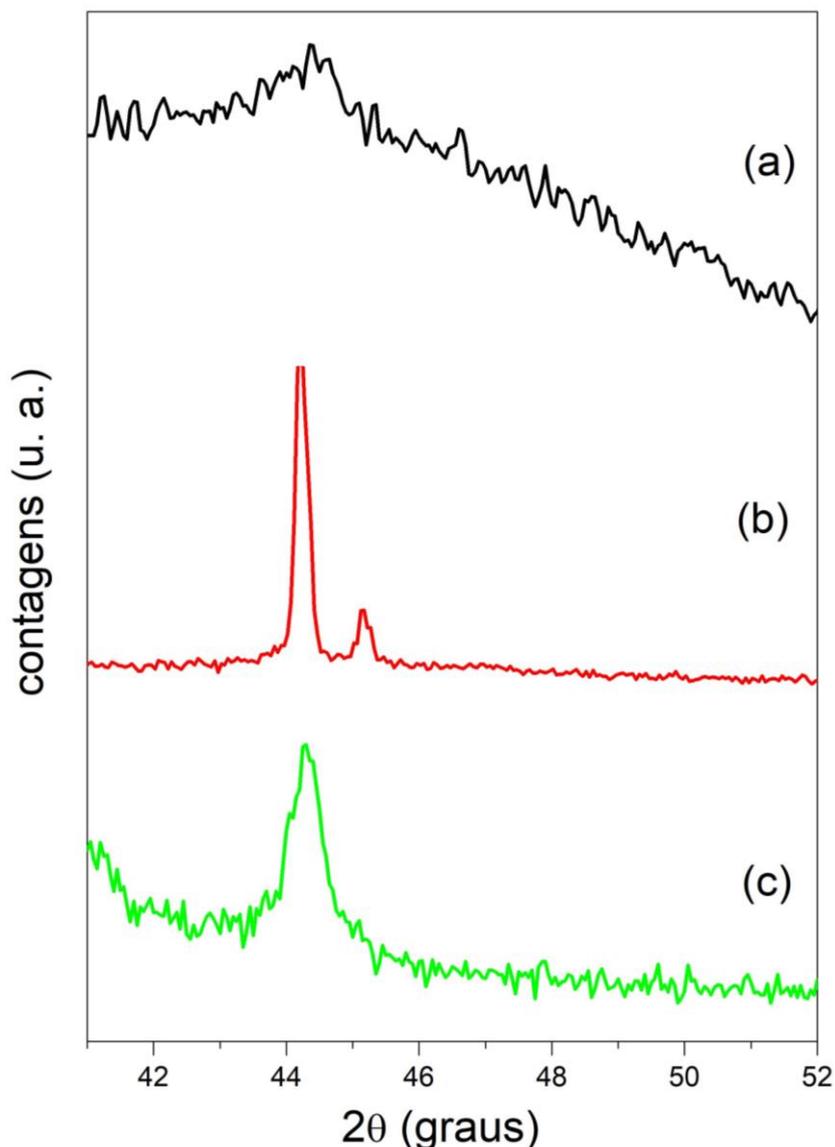
O difratograma de raios X do sistema Co/Au/Mica, é mostrado na Figura 37 (b). Observa-se, dois picos em $2\theta = 44,3^\circ$ e $45,10^\circ$, sendo o primeiro pico correspondente ao Co(111) em $2\theta \sim 44^\circ$ (LUO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2014) característico da estrutura cristalina cúbica de face centrada de cobalto metálico. Já o segundo pico corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal compacta do cobalto visto em aproximadamente $2\theta = 45^\circ$ (HOSSEINABAD *et al.*, 2012), ou seja, o sistema Co/Au/Mica tem uma mistura de fases. Verifica-se ainda que a intensidade relacionada ao pico (111) é muito maior que a intensidade relacionada ao pico (002), indicando uma orientação preferencial de crescimento na direção (111), do filme sobre o substrato Au/Mica.

Por meio das análises dos difratogramas do sistema Co/Au/Si (Figura 37 (c)), foi possível confirmar a presença de um pico centrado em aproximadamente $44,0^\circ$, relativo à orientação do Co(111) com estrutura cúbica de face centrada (LUO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2014).

Por meio das análises dos difratogramas, foi possível confirmar a presença de Co depositado nos substratos CDtrodado, Au/Mica e Au/Si, bem como verificar sua natureza policristalina e orientações cristalográficas com os picos bem definidos no padrão de DRX do filme Co depositado. Esse resultado confirma que não foram formados óxidos durante o processo de eletrodeposição de Co, uma vez que não são observados picos de difração de óxidos, para todos os substratos utilizados neste trabalho.

Ficou evidente em todos os sistemas que o substrato influenciou a estrutura dos filmes depositados, visto que todos apresentaram orientação cristalográfica (111).

Figura 37 - Difratoograma de raios X do filme de cobalto. (a) Co/CDtrodo. (b) Co/Au/Mica. (c) Co/Au/Si



Fonte: Autora (2024)

Através dos difratogramas uma outra informação pode ser obtida, referente ao tamanho do cristalito, logo, na Figura 37 nota-se um alargamento mais evidente no pico de difração do sistema Co/Au/Si em comparação com os sistemas Co/CDtrodo e Co/Au/Mica, o que sugere que o substrato teve impacto no tamanho dos cristalitos. A análise do alargamento dos picos de difração permite observar que quanto menor o tamanho do cristalito, maior é o alargamento dos picos, como indicado na Tabela 5.

Quanto ao tamanho dos domínios cristalinos (D), a Tabela 5 mostra os resultados para os filmes depositados nos três substratos. Os valores foram obtidos a partir dos dados dos difratogramas.

Tabela 5 - Tamanhos de cristalitos obtidos a partir da equação de Scherrer para amostras depositadas em diferentes substratos

Substrato	Orientação Cristalográfica	Tamanho do cristalito (nm)
CDtrodo	(111)	-
Au/Mica	(111)	63,9
	(002)	72,6
Au/Si	(111)	16,7

Fonte: Autora (2024)

Para o filme de Co/Au/Mica, foram encontrados 63,9 e 72,6 nm para os picos centrados em $44,3^\circ$ e $45,1^\circ$, respectivamente. Para o sistema Co/Au/Si, o diâmetro calculado foi de 16,7 nm. Para o substrato CDtrodo (Au/policarbonato), não foi possível ajustar no software. Os valores encontrados estão compatíveis com os tamanhos de grãos obtidos por AFM (item 5.2).

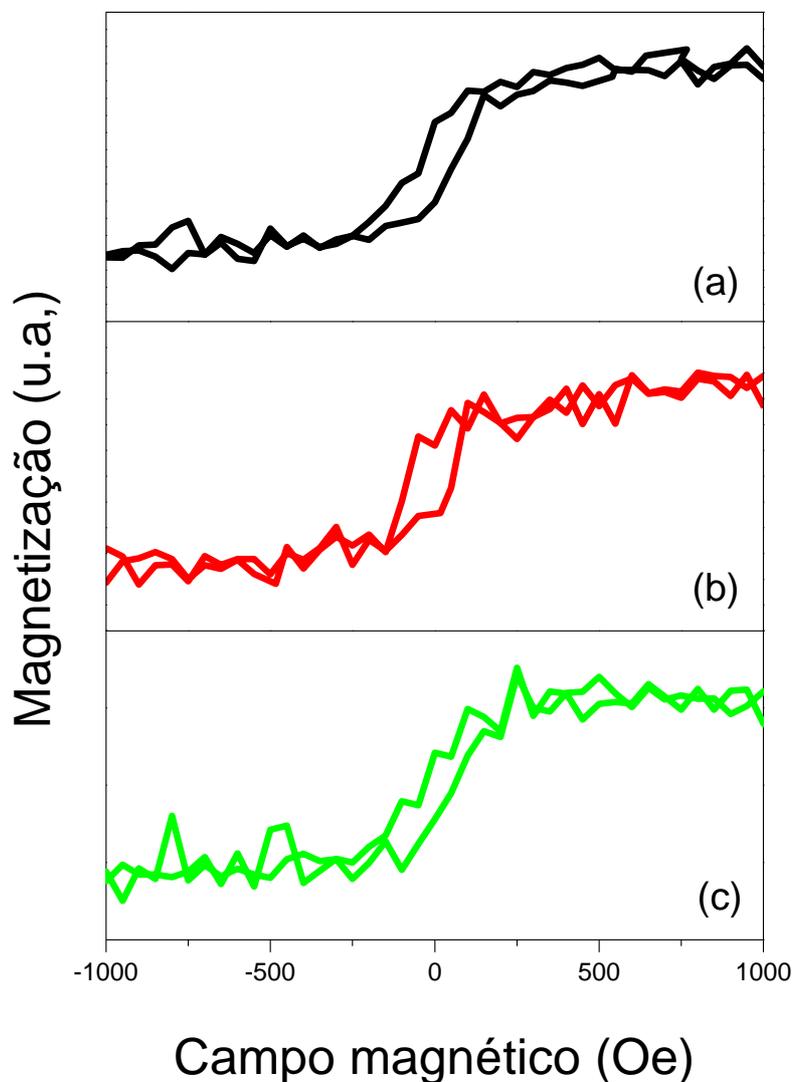
5.4. Caracterização magnética dos filmes finos de Co

Análises preliminares do comportamento magnético dos filmes de cobalto foram realizadas, a fim de comprovar a deposição de cobalto metálico nos filmes e observar algumas características importantes dos filmes magnéticos. Foram produzidas três amostras, com tempo de deposição de 400 s utilizando-se o potencial de deposição intermediário - 1,00, -1,04 e -1,05 V com espessuras aproximadas de 70 nm para todos os substratos. Uma camada de cobre foi depositada após a deposição do cobalto

A Figura 38 apresenta as medidas de magnetização normalizadas, medidas com campo magnético aplicado na direção paralela ao plano do filme. As curvas de magnetização normalizadas foram obtidas para os sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Si.

Todas as curvas apresentam evidência de saturação para o campo magnético de 500 Oe. As curvas de magnetização dos sistemas Co/CDtrodo (Figura 38 (a)) e Co/Au/Si (Figura 38 (c)) apresentam um formato semelhante, com campos coercivos de 51 Oe e 46 Oe, respectivamente. Para o sistema Co/Au/Mica foi encontrado $H_c = 67$ Oe. Materiais nesta faixa de coercividade podem ser utilizados para gravação e armazenamento de dados.

Figura 38 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas em um AGFM. (a) CDtrodo. (b) Au/Mica. (C) Au/Si



Fonte: Autora (2024)

A relação entre a magnetização remanente e de saturação (M_r/M_s) também foi medida. Foram encontrados os valores de 0,32, 0,31 e 0,25 para os sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Si e Co/Au/Mica, respectivamente. A forma das curvas, juntamente com os baixos valores de M_r/M_s podem estar relacionados com a anisotropia de forma induzida pelos grãos de cobalto (GÜNDEL *et al.*, 2001).

6. CONCLUSÃO

Com base na avaliação geral dos resultados alcançados, pode-se afirmar que os objetivos gerais e específicos foram alcançados. Com este estudo foi possível obter substratos de ouro de alta qualidade e baixo custo (CDtrodos) e analisar suas propriedades em relação a outros substratos de ouro (sobre mica e silício). Foram também sintetizados filmes finos e ultrafinos de cobalto sobre CDtrodo, Au/Mica e Au/Si por eletrodeposição e foram realizadas caracterização estrutural, caracterização topográfica, ensaios eletroquímicos e caracterização magnética.

Através da técnica de difração de raios X, verificou-se que o processo químico para a obtenção do substrato CDtrodo, foi realizado como desejado, devido ao fato de termos observado apenas o pico do ouro metálico e com orientação (111). Para os substratos Au/Mica e Au/Si também foi observada a mesma condição cristalográfica. Para os filmes eletrodepositados verificou-se a presença do cobalto nos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si. Além disso, observou-se preferência para o crescimento dos grãos nas orientações cristalográficas (111) e (002). Estes resultados confirmam que não foram formados óxidos durante o processo de eletrodeposição de Co, para todos os substratos utilizados.

Quanto às caracterizações topográficas por AFM dos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si, os resultados em todos os casos mostraram baixas rugosidades e cobertura total da superfície. Nas análises do CDtrodo, foi possível observar as trilhas que compõem o CD, com larguras da ordem de 1 μm e grãos com diâmetros de aproximadamente 100 nm. A superfície do substrato de Au/Mica apresenta distribuição homogênea, com grãos em dimensões nanométricas entre 200 e 500 nm que cobrem uniformemente a superfície da mica. No substrato de Au/Si, pode-se verificar que os grãos de ouro estão alinhados nos degraus monoatômicos do silício. Portanto, foram obtidos três substratos semelhantes estruturalmente, mas com superfícies topograficamente diferentes (heterogêneas) entre si.

As caracterizações topográficas por AFM dos filmes comprovaram que os grãos de cobalto foram eletrodepositados com tamanhos diferentes (irregulares), indicando que ocorreu uma nucleação progressiva sobre os três substratos. Também foi possível observar que quanto maior o potencial de deposição (-1,15 V), ocorreu um aumento de núcleos de cobalto depositados nos substratos, independente dos substratos (CDtrodo, Au/Mica e Au/Si) e conseqüentemente, as espessuras das

amostras aumentam. É possível concluir que o potencial de deposição tem forte influência na formação do filme. Logo a rugosidade de todos os filmes de Co são alteradas de acordo com o potencial de deposição utilizado, porém de formas distintas (sem padrão). Esses resultados indicam que as primeiras camadas do filme de cobalto seguiram a topografia de todos os substratos.

Em relação às medidas eletroquímicas, foram determinados os potenciais de óxido/redução para a solução metálica de Co. Os CVs para os substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si apresentaram um aumento da área de deposição e dissolução do Co, com o aumento da taxa de varredura. De acordo com a dependência linear das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, pode-se definir que o processo é quase-reversível controlado por difusão. O processo de oxidação do cobalto na superfície dos substratos CDtrodo, Au/Mica e Au/Si é controlada por difusão, conforme o gráfico de $\log I_p$ versus $\log v$.

Em relação aos transientes de corrente, pode-se concluir que o início do processo de deposição do cobalto, para todos os substratos utilizados é em torno de 4 s, para todos os potenciais. Através de deposições em diferentes tempos e potenciais foram determinadas as taxas de deposição para controle de espessura. Através dos resultados magnéticos foi possível, confirmar que os sistemas Co/CDtrodo, Co/Au/Mica e Co/Au/Co apresentaram contribuição de magnetização paralela ao plano do filme na faixa de espessura estudada.

Para trabalhos futuros, algumas etapas que não foram possíveis de realizar são sugeridas: caracterização estrutural dos filmes mais detalhada, através de medidas DRX em outras instituições, que permitam a medida de filmes ultrafinos e caracterização magnética de um conjunto de filmes produzidos com diferentes parâmetros de deposição. A fim de correlacionar com as medidas de microscopia e análises das medidas eletroquímicas, além de medidas magnéticas com orientação perpendicular.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, H. B. **Alguns aspectos acerca da adsorção de alcanotóis e bases nitrogenadas em Au via espectroscopia não-linear e microscopia de tunelamento de elétrons**. 2007. 84 f. 2007. Tese (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2007.

ALVES, A. S. **Fotocatálise heterogênea com uso de Ti/Cu₂O aplicado na redução de nitrato**. 2016. 74 f. Tese (Mestre em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara, 2016.

ALVES, N. M. **Plataforma eletroquímica para detecção de glicose baseado na tecnologia de filmes**. 2021. 50 f. Monografia (Bacharel em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H. Gold electrodes from recordable CDs. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 72, n. 21, p. 5503-5506, 2000.

ARAÚJO JÚNIOR, J. N. **Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição**. 2015. 86 f. Tese (Mestre em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

ARAÚJO, D. A. G. **Os princípios da sustentabilidade aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos miniaturizados para análises em microvolumes de amostras de bebidas**. 2022. 135 f. Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

AZEREDO, L. F. S. **Influência das interfaces sobre as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos que apresentam recoil-curve overshoot**. 2022. 75 f. Tese (Mestrado em Física) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; NGUYEN VAN DAU, F.; PETROFF, F. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 61, n. 21, p. 2472 - 2475, 1988.

BORGES, J. G. **Estudos do comportamento magnético de filmes finos eletrodepositados que apresentam magnetização perpendicular***. 2007. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto

Alegre, 2007.

BRANDT, I. S. **Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de superfícies**. 2013. 156 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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

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

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

CAGNON, L; DEVOLDER, T.; CORTES, R.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CHAPPERT, C.; ALLONGUE, P. Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers. **Physical Review B**, [S. l.], v. 63, p. 104419, 2001.

CALAÇA, G. N. **Desenvolvimento de métodos voltamétricos utilizando planejamento fatorial para determinações simultâneas de associações farmacêuticas e cosméticas**. 2015. 119 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**, 7 ed., New York: John Wiley & Sons, 2007.

CASPANI, S.; MAGALHÃES, R.; ARAÚJO, J. P.; SOUSA, C. T. Magnetic Nanomaterials as Contrast Agents for MRI. **Materials**, [S. l.], v. 378, p. 40, 2020.

CAVALCANTE, R. L. **Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas em ITO**. 2015. 162 f. Tese (Doutor em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CEELEN, W.; MOEST, B.; Ridder, M.; IJZENDOORN, L. J.; DENIER VAN DER GON,

A. W.; BRONGERSMA, H. H. Ultrathin Au layers on Si(100): surface silicide formation at room temperature. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 134, p. 87–94, 1998.

CHEN, P.-Y.; SUN, I.-W. Electrochemistry of Cd(II) in the basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate room temperature molten salt. **Electrochimica Acta**, Tainan, v. 45, p. 3163-3170, 2000.

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

COMBY-DASSONNEVILLE, S.; VENOT, T.; BORROTO, A.; LONGIN, E.; DER LOUGHIAN, C.; TER OVANESSIAN, B.; LEROY, M.A.; PIERSON, J.F.; STEYER, P. ZrCuAg Thin-Film Metallic Glasses: Toward Biostatic Durable Advanced Surfaces. **ACS Appl Mater Interfaces**, [S. l.], v. 13, p. 17062-17074, 2021.

CORDILL, M. J.; KREIML, P.; MITTERER, C. Materials Engineering for Flexible Metallic Thin Film Applications. **Materials**, [S. l.], v. 15, p. 926, 2022.

COSTA, L. J. D. **Dependência da anisotropia magnética efetiva em função da temperatura e concentração de níquel de amostras nanoparticuladas de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$** . 89 f. Tese (Mestrado em Física) 2018 – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

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

CUNEYT HACIISMAILOGLU, M.; SARLAR, K.; TEKGÜL, A.; KUCUK, I. Thermally Evaporated FeMGaMnSi (M=Co, Ni) High Entropy Alloy Thin Films: Magnetic and Magnetoresistance Properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v.539, p. 120063, 2020.

DA SILVA, C. **Avaliação da resistência ao desgaste de revestimentos de zn-ni eletrodepositados com partículas de Al_2O_3** . 2021. 64 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2021.

DA SILVA, G. G. **Eletrodeposição de chumbo sobre carbono vítreo, em sistema ácido, alcalino e com a influência do etileno glicol**. 2008. 91 f. Tese (Mestrado em

Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

DA SILVA, M. S. B. **Estudo da remoção de metais pesados de placas de circuito impresso por eletrodeposição utilizando eletrodos de cobre**. 2018. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

DE FRANCO, V. C. **Nanoestruturas de cobalto eletrodepositadas sobre grafeno CVD: crescimento e caracterização in e ex-situ**, 2016. 177 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DE MATOS, R. **Estudo microgravimétrico da formação de filmes de prata eletrodepositados**. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

DE SOUTO, J. I. V. *et al.* Efeito da Densidade de Corrente na Eletrodeposição de Ni-W Utilizando Citrato de Sódio. Anais do V CONAPESC. **Realize Editora**, Campina Grande, 2020.

DIMITROV, D. Z.; CHEN, Z. F.; MARINOVA, V.; PETROVA, D.; HO, C. Y.; NAPOLEONOV, B.; BLAGOEV, B.; STRIJKOVA, V.; HSU, K. Y.; LIN, S. H.; E JUANG, J. Y. Filmes de ZnO:Al depositados em ALD em mica para dispositivos PDLC flexíveis. **Nanomateriais**, [S. l.], v. 11, p.1011, 2021.

DORICO, E. **Moldes de alumina para síntese de nanofios eletrodepositados**. 2010. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DURAND, Â. M. **Modelos mentais de reações de oxirredução: um estudo exploratório de egressos do curso de química licenciatura**. 2021. 252 f. Tese (Doutorado em Educação em Ciências) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2021.

ESTEVES, C. R. B. **Formação e estabilidade térmica de filmes ultrafinos de PMMA**. 2013. 91 f. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FANTONI, A. *et al.* Analysis of metallic nanoparticles embedded in thin film semiconductors for optoelectronic applications. **Optical and Quantum Electronics**, [S. l.], v. 50, p. 246, 2018.

FERNANDES, R. T. **Produção, caracterização e dopagem de filmes finos de óxido de zinco sobre substrato de Au.** 2023. 72 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2023.

FERNANDES, V. **Estudo da origem do Ferromagnetismo em filmes finos eletrodepositados de céria deficientes em oxigênio.** 2010. 115 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FILHO, R. N. S. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas do sistema binário samário cobalto.** 2017. 133 f. Tese (Mestrado em Física) 2017 – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

FIORI, M. A. **Eletrodeposição de níquel em silício tipo-n monocristalino.** 2000. 115 f. Tese (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

FOGUEL, M. V. *et al.* Avaliação da limpeza de CDtrodo construídos a partir de CD de ouro gravável/fita adesiva de galvanoplastia. **Eclética Química**, [S. l.], v. 34, n. 2, 2009.

FONSECA, A. B. D. **Caracterização por microscopia de varredura por sonda de aços HP modificados.** 2018. 75 f. Monografia (Engenheiro de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

FRANÇA, C. C. L. **Desenvolvimento de plataforma funcionalizada com CdSe/CdS: associando quantum dots com a eletroquímica.** 2016. 70 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

FRANK, A. C. e SUMODJO, P. T. A. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. **Electrochimica Acta**, São Paulo, v. 132, p. 75-82, jun. 2014.

FU, L.; WANG, A.; XIE, K.; ZHU, J.; CHEN, F.; WANG, H.; ZHANG, H.; SU, W.; WANG,

Z.; ZHOU, C.; RUAN, S. Electrochemical detection of silver ions by using sulfur quantum dots modified gold electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v.304, p. 127390, 2019.

FUCKNER, E. O. **Nucleação e crescimento de cobre eletrodepositado em silício**. 2000. 74 f. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

GALEMBECK, A. **Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor**. 1998, 197 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GAO, M.; WANG, NAKAHARA, M.; LYALIN, A.; TAKETSUGU, T. Catalytic Activity of Gold Clusters Supported on the h-BN/Au(111) Surface for the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v.125, p.1334–1344, 2021.

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

GEGOVA-DZHURKOVA, R.; NESHEVA, D.; DZHURKOV, V. *et al.* Modification of surface morphology and lattice order in nanocrystalline ZnO thin films prepared by spin-coating sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 100, p. 55–67, 2021.

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

GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. **Progress in Solid State Chemistry**, Germany, v. 39, n. 1, p. 1-50, 2011.

GÜNDEL, A. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111) produzidos por eletrodeposição**. 2002. 147 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GÜNDEL, A.; CAGNON, L.; GOMES, C. I.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J.; ALLONGUE, P. In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers. PCCP. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 3, n.16, p. 3330-3335, 2001.

HACIISMAILOGLU, M.; ALPER, M. Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloys films. **Surface & Coatings Technology**, Bursa, v. 206, p. 1430-1438, 2011.

HAMLA, M.; DERBAL, S.; DILMI, O.; ALLAM, M.; BENAICHA, M. Electrochemical Nucleation and Growth of Copper–Tin Alloys from Ammonia-Free Citrate-Based Electrolyte. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S. l.], v. 48, p. 7543–7551, 2023.

HANDOYO, T.; KONDOH, J. Development of gold thin-film for optical-based biosensor. **AIP Conference Proceedings**, [S. l.], v. 2230, p. 20008, 2020.

HELMHOLTZ, H. L. F. von. Studien über electriche Grenzschichten. **Annalen der Physik und Chemie**, [S. l.], v. 243, p. 337–382, 1879.

HIROHATA, A.; YAMADA, K.; NAKATANI, Y.; PREJBEANU, I. L.; DIÉNY, B.; PIRRO, P.; HILLEBRANDS, B. Review on spintronics: Principles and device applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S. l.], v. 509, p. 166711, 2020.

HONEYCHURCH, K. C. Cheap and disposable gold and silver electrodes: Trends in the application of compact discs and digital versatile discs for electroanalytical chemistry. **Trac trends in analytical chemistry**, [S. l.], v. 93, p. 51-66, 2017.

HOSSEINABAD, T.; NABIYOUNIA, G.; HEDAYATIB, K. Effect of Cobalt Concentration on Structural and Magnetic Properties of Co-Fe Thin Films. **Journal of Nanostructures**, [S. l.], v. 2, p. 279-285, 2012.

HUANG, F.; KIEF, M. T.; MANKEY, G. J.; WILLIS, R. F. Magnetism in the few-monolayers limit: a surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111). **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 6, p. 3962-3971, 1994.

IMAZ, A.; HABIB, K. M. N.; SHALABY, A.; IDRIS, A. O. Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 78, p. 251-259, 2014.

INAYEH, A.; GROOME, R.R.K.; SINGH, I. *et al.* Self-assembly of N-heterocyclic carbenes on Au(111). **Nature Communications**, [S. l.], v. 12, p. 4034, 2021.

INNOCENTE, P. R. **Fotocatodos de Cu₂O**. 2017. 113 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

JAIMES-PAEZ, C.D.; GARCÍA-MATEOS, F.J.; RUIZ-ROSAS, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; MORALLÓN, E.; CAZORLA-AMORÓS, D. Sustainable Synthesis of Metal-Doped Lignin-Derived Electrospun Carbon Fibers for the Development of ORR Electrocatalysts. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 13, p. 2921, 2023.

KARAAGAC, O.; KOCKAR, H.; ALPER, M. Electrodeposited cobalt films: The effect of deposition potentials on the film properties. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, [S. l.], v. 15, p. 1412 – 1416, 2013.

KHELLADI, M. R.; MENTAR, L.; AZIZI, A.; KADIRGAN, F.; SCHMERBER, G.; DINIA, A. Nucleation, growth and properties of Co nanostructures electrodeposited on n-Si(1 1 1). **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 258, p. 3907-3912, 2012.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 60, n. 9, p. 702, 1983.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley, 1976.

LI, T.; WANG, Q.; TAALLAH, A.; ZHANG, S.; YU, T.; ZHANG, Z. Measurement of the magnetic properties of thin films based on the spin Hall effect of light. **Optical Express**, [S. l.], v. 28, p. 29086-29097, 2020.

LIMA, F. C. D. A. **Interação de moléculas e superfície Au (111)**. 2015. 98 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LIU, Y.; ZHU, Z.; CHENG, Y.; WEI, B.; CHENG, Y. Effect of electrodeposition temperature on the thin films of ZnO nanoparticles used for photocathodic protection of SS304. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 881, p. 114945, 2021.

LUO, P.; PANG, Z.; QIN, Z.; WEI, T.; LI, S.; HU, Y.; WEI, C. Strategies for improving Co/Ni-based bimetal-organic framework to water splitting. **Journal homepage**, [S. l.], v. 45, p. 28240-28251, 2020.

MAGALHÃES, T. A. **Análise da penetração de íons cloreto em compósitos cimentícios contendo diferentes teores de escória de alto-forno**. 2019. 221 f. Tese (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

MARQUES, C. O. **Otimização de metodologia voltamétrica para determinação de alumínio em águas**. 2017. 113 f. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

MATRAKOVA, M.; PAVLOV, D. Thermal analysis of lead-acid battery pastes and active materials. **Journal of Power Sources**, Bulgária, v. 158, n. 2, p. 1004-1011, 2006.

MIN, J.H.; CHO, J.U.; *et al.* Substrate effects on microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co nanowire arrays. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 99, n. 8, p. 08Q510, 2006.

MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017. 109 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MONGA, K.; LABBAFI, L.; TRIVEDI, H.; GHORANNEVIS, Z.; PARMAR, A. S.; CHAUDHARY, S. Fabrication and characterization of Al/Ta thin films as metal junctions for solar cell applications. **Materials Letters: X**, [S. l.], v. 17, p. 100174, 2023.

MORI, T. J. A. **Materiais e técnicas para nanoestruturas magnetoelétricas compósitas**. 2014. 187 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. 2002. 219 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NEDELICHEV, L.; MATEEV, G.; NIKOLOVA, L.; NAZAROVA, D.; IVANOV, B.;

STRIJKOVA, V.; STOYKOVA, E.; CHOI, K.; PARK, J. In-line and off-axis polarization-selective holographic lenses recorded in azopolymer thin films via polarization holography and polarization multiplexing. **Applied Optics**, [S. l.], v. 62, n. 10, p. 1-7, 2023.

NÉEL, L. L'approche a la saturation de la magnétostriction. **Journal de Physique et le Radium**, Paris, v. 15, n. 5, p. 376-378, 1954.

NEVES, J. C. **Filmes finos híbridos de TiO₂-Mo e TiO₂-Cr modificados com agentes hidrofóbicos: propriedades estruturais, ópticas e de superfície**. 2021. 142 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

NOVAIS, A. S. **Triagem rápida e “In loco” de 3,4-metilenodioxietilamfetamina (MDEA) em drogas empregando eletrodo impresso de carbono e voltametria de onda quadrada**. 2021. 89 f. Tese (Mestre em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

OKAZAKI, A. K. **Estudo de filmes finos de PbTe:CaF₂ crescidos por epitaxia de feixe molecular**. 2015. 127 f. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

OLIVEIRA, A. H. **Influência da direção do campo magnético aplicado durante o tratamento térmico em sistemas que apresentam Exchange Bias**. 2008. 27 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ONUENGBU, S. C.; OLUYAMO, S. S.; Olusola, O. I. Influence of Bath pH values on the Structural and Optical Properties of Electrodeposited MgO Thin Films for Optoelectronic applications. **Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences**, [S. l.], v. 5, p. 931, 2023.

PEIXOTO, R. B. **Física do processo de deposição de filmes finos por spin coating**. 2021. 42 f. Monografia (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

PELEGRINI, S. **Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo-n eletrodepositados**. 2010. 87 f. Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PERDEREAU *et al.* Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold. **Journal of Physics F: Metal Physics**, [S. l.], v. 4, n. 5, 1974.

PEREIRA, B. C. C. **Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre**. 2018. 55 f. Tese (Mestrado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

PEREIRA, R. **Preparo e caracterização morfológica, microestrutural e magnética de eletrodepósitos de NiFe e NiFeCu**. 2016. 191 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

PERNAUT, J. M.; MATENCIO, T. Células eletroquímicas de camada fina, princípio e aplicação. **Química Nova**, Brasil, v. 22, n. 6, p. 899-902, 1999.

PESSOTTO, G. C. P. A. **Propriedades magnéticas de filmes nanoestruturados de FeRh e FeRh/Fe**. 2014. 121 f. Tese (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2014.

PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FILHO, H. D. F. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, 2013.

REHDER, G. P. **Propriedades Termo-Mecânicas de Filmes Finos de a-SiC:H e SiO₂ e Desenvolvimento de MEMS**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

REIS, E. E. **Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal Ag(977)**. 2022. 136 f. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

RIBEIRO, W. F.; COSTA, D. J. E.; LOURENÇO, A. S.; MEDEIROS, E. P.; SALAZAR-BANDA, G. R.; NASCIMENTO, V. N.; ARAUJO, M.C.U. Adsorptive stripping voltammetric determination of trace level ricin in castor seeds using a boron-doped

diamond electrode. **Electroanalysis**, [S. l.], v.29, p.1783 – 1793, 2017.

RICHTER, E. **Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs)**. 2001. 87 f. Tese (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo 2001.

RUIZ-GÓMEZ, S.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; PEREZ, L. Electrodeposition as a Tool for Nanostructuring Magnetic Materials. **Micromachines**, [S. l.], v. 13, p. 1223, 2022.

SAHU, B. B.; HAN, J. G.; KERSTEN, H. Shaping thin film growth and microstructure pathways via plasma and deposition energy: a detailed theoretical, computational and experimental analysis. **Phys Chem Chem Phys**, [S. l.], v. 19, p. 5591-5610, 2017.

SAKITA, A. M. P. **Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos**. 2018. 61 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

SANTANA, P. C. A. **Síntese e aplicações de nanocristais semicondutores de ZnCdTe em matriz de grafeno**. 2018. 93 f. Tese (Mestre em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

SANTOS, J. E. L. **Efeito dos Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição da Liga Ni-Mo-P**. 2014. 62 f. Monografia (Licenciado em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2014.

SANTOS, J. L. O. **Desenvolvimento de eletrodo de filme de paládio depositado sobre amálgama de prata para determinação de tálio em matrizes ambientais**. 2017. 141 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

SANTOS, M. S. F.; AMEKU, W. A.; GUTZ, I. G. R.; PAIXÃO, T. R. L. C. Gold Leaf: From gilding to the fabrication of disposable, wearable and low-cost electrodes. **Talanta**, [S. l.], v. 179, n. 10, p. 507-511, 2018.

SILVA, A. H. R. **Desenvolvimento de sensor eletroquímico para bisfenol A utilizando nanoesferas de sílica carregadas com nanopartículas de ouro**. 2019.

70 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2019.

SILVA, J. S. **Biossensor amperométrico à base de peroxidase em matriz de bastão de grafite comercial: estudos preliminares**. 2010. 81 f. Tese (Mestrado em Ciências) 2010 - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, L. A. J. **Desenvolvimento, caracterização e aplicações de folhas condutoras de grafite como eletrodos de trabalho**. 2021. 145 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

SILVA, W. R. F.; FREITAS, L. V.; CUNHA, R. O. R. R.; MENDES, J. B. S. Construção de um medidor de campo magnético para utilização em processos de geração e manipulação de correntes puras de spin. **Revista Brasileira De Ensino De Física**, [S. l.], v. 45, 2023.

SILVEIRA, I. M. O. **Estudos dos Parâmetros de Processo para a produção de Filmes Finos à Base de Sílica e Titânia Processados por Sol-Gel**. 2016. 134 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SKEIKA, T. **Preparação, caracterização e estudos eletroquímicos de eletrodos a base de carbono cerâmico aplicados na determinação de dopamina**. 2010. 109 f. Tese (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

SOUSA, J. B., MOREIRA, J. M. e MENDES, J. A. Filmes em Ciência e Tecnologia de Materiais. **Gazeta de Física**, [S. l.], v. 17, 1994.

SOUZA, C. M. **Eletrodeposição de filmes finos de óxido cuproso sobre cdtrodos de ouro**. 2021. 83 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.

SOUZA, P. H. M. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas**. 2011. 119 f. Tese (Mestrado em Química – Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SPURGEON, P. M.; LAI, K. C.; HAN, Y.; EVANS, J. W.; THIEL, P. A. Fundamentals

of Au(111) Surface Dynamics: Coarsening of Two-Dimensional Au Islands. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 124, n. 13, p. 7492–7499, 2020.

STAVALE JUNIOR, F. L. S. **Crescimento e morfologia de filmes ultrafinos de cobalto no sistema CoO / Co / Co_xSi_y/Si(111)**. 2005. 168 f. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

STENGER, V. **Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre**. 2008. 84 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

STRATMANN, A. S. S. **Uso do sistema de análise por injeção em batelada e cdtrodo para determinação de quercetina**. 2020. 60 f. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal Goiano, Rio Verde, 2020.

SWITZER, J. A.; HILL, J. C.; MAHENDERKAR, N. K.; LIU, Y. C. Nanometer-Thick Gold on Silicon as a Proxy for Single-Crystal Gold for the Electrodeposition of Epitaxial Cuprous Oxide Thin Films. **ACS Appl. Matéria. Interfaces**, [S. l.], v. 8, n. 24, p. 15828–15837, 2016.

THANGARAJ, N.; ARUNA CHISTY, T. Effect of Current Density on Electrodeposited Cobalt Ferrous Tungsten Phosphorus Magnetic Thin Films. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v.33, p. 2310-2314.

VERMA, M.; SINHA, L.; SHIRAGE, P. M. Electrodeposited nanostructured flakes of cobalt, manganese and nickel-based sulfide (CoMnNiS) for electrocatalytic alkaline oxygen evolution reaction (OER). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 32, p.12292–12307, 2021.

WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

XIAO, C.; GUO, J.; ZHANG, P.; CHEN, C.; CHEN, L.; QIAN, L. Effect of crystal plane orientation on tribochemical removal of monocrystalline silicon. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 7, p. 40750, 2017.

XU, W.; ZHANG, H.; LI, G.; WU, Z. Nickel-cobalt bimetallic anode catalysts for direct

urea fuel cell. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 4, p. 5863, 2014.

ZAPP, E. **Sensor bioinspirado modificado com nanopartículas metálicas estabilizadas em surfactante aplicado à determinação de polifenóis**. 2012. 79 f. Tese (Mestre em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ZEPPENFELD, P.; DIERCKS, V.; TÖLKES, C.; DAVID, R.; KRZYZOWSKI, M. A. Adsorption and growth on nanostructures surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 132, p. 484-490, 1998.