

Electrodeposition of Iron Films and their Characterization Using Spectroscopic Techniques and Electron Microscopy

J. Corredor,^{1,*} G. Jorge,² C. Rojas¹

¹ Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, Venezuela

² Laboratorio de Electroquímica, Centro de Equilibrios en Solución, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

Received 25 April 2008; accepted 15 January 2009

Abstract

Using chronoamperometry technique and a ferrous ammonium sulphate bath, an iron film was electroplated on a silver electrode. The characterization of the iron film was carried out using the analytical Electron Probe for Microanalysis (EPMA), X ray Diffraction (DRX) and Spectroscopy Mössbauer Transmission (TMS). The obtained results indicate that the film had an approximated thickness of 20 μm and it was compound mainly of metallic iron with crystalline structure *bcc*. Analysis EPMA indicated that the iron film presented islands of silver of different sizes in all the area.

Keywords: electrodeposition, iron film, electronic microsounding, Mössbauer.

Introducción

El estudio del hierro como material magnético elemental es especialmente atractivo, debido a la riqueza en estructuras cristalinas que presenta su diagrama de fase, entre las que podemos encontrar la *bcc*, *fcc* y *hcp*, característica que lo constituye como candidato potencial para la variación controlada de su estado magnético, lo que puede lograrse haciendo una selección apropiada de las condiciones de crecimiento.

La deposición de metales magnéticos por vía electroquímica es un método viable para la fabricación de películas magnéticas delgadas [1], las cuales son de gran interés por su aplicación en sistemas microelectromecánicos, micromagnetos y registradores magnéticos de densidad ultra alta.

La electrodeposición de hierro puro como una película delgada ferromagnética ha recibido atención limitada, en oposición a la bien estudiada electrodeposición de las aleaciones de hierro.

* Corresponding author. E-mail address: luidra@yahoo.com

En la revisión bibliográfica realizada, encontramos que, generalmente, el cobre es el sustrato metálico utilizado para la elaboración de películas de hierro por vía electroquímica. En 1972, Gow y Hutton [2] investigaron las propiedades mecánicas, tensión interna y microestructura, de películas delgadas (25 μm) de hierro electrodepositadas sobre cobre, a partir de disoluciones de sulfato; mientras que Yoshimura y colaboradores, en 1994 [3], estudiaron la cristalografía y Schindler y colaboradores (1997) [4], reportaron las propiedades magnéticas. Abd El Meguid y colaboradores, optimizaron los parámetros para depositar hierro a partir de electrólitos que contenían gluconato [5] y Yin y Lin, informaron del efecto del empleo de ácido bórico en la disolución electrolítica [6]. También han sido estudiadas las propiedades magnéticas, el efecto de la temperatura y del pH de la disolución, sobre las rugosidades superficiales de películas delgadas de hierro electrodepositadas sobre cobre [7-9].

Desde las últimas dos décadas, las películas de hierro depositadas sobre plata han llamado la atención de los investigadores, debido a que estas dos fases no son miscibles en condiciones de equilibrio, hecho que permite elaborar estructuras estables en el tiempo, sin que ocurra la formación de aleaciones al variar la temperatura. Este sistema ha sido ampliamente investigado usando métodos de elaboración físicos como: deposición térmica (TD), también conocida como deposición física de vapor (PVD) [10]; deposición por láser pulsado (PLD) [11] y crecimiento epitaxial por haz molecular (MBE) [12-16]. Las investigaciones se han centrado en el estudio de las propiedades magnéticas [17-19] y estructura [20-22]. En la mayoría de los casos, la plata usada como sustrato en estos estudios tenía orientación preferencial (100). De estas investigaciones se deriva la necesidad de realizar los experimentos a baja temperatura, para evitar la interdifusión y segregación de la plata hacia la superficie del depósito de hierro. En la revisión bibliográfica realizada, no fue posible hallar investigaciones que hicieran referencia a la electrodeposición de hierro puro, como una película delgada ferromagnética sobre plata, aspecto que se desarrolló en este estudio, en el que además, se investigó la fase de hierro presente, la estructura cristalina y el espesor del electrodeposito elaborado a temperatura ambiente, sobre plata policristalina.

Parte experimental

La celda electrolítica de baño simple, estaba constituida por un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, una lámina de platino como contraelectrodo y el electrodo de trabajo, los cuales se encontraban a una distancia fija. El baño se preparó disolviendo reactivos grado analítico en agua tridestilada, para obtener concentraciones de 3,0 mM en ácido bórico, 0,7 mM en citrato de sodio y 16,0 mM en sulfato de amonio ferroso. El pH de la disolución se ajustó a $(3,0 \pm 0,1)$ adicionando ácido sulfúrico 1,0 M. La temperatura de la celda se mantuvo constante en $(28,0 \pm 0,5)$ °C. La caracterización de los sistemas se realizó mediante la técnica de voltametría lineal empleando un potenciostato/galvanostato, marca Princeton Applied Research, modelo 273A. El electrodo de trabajo se construyó evaporando plata metálica sobre un polímero comercial,

marca CRONAFLEX[®], de 1,8 cm² de área y 50 mm de espesor. Este polímero tipo poliéster, se seleccionó como soporte para el depósito de plata que serviría como sustrato, por su alta estabilidad al ser sumergido en disolución ácida, ser transparente a la radiación gamma y, además, porque sus picos característicos por difracción de rayos X, no concuerdan con las posiciones de los picos característicos del hierro metálico. Estas cualidades del soporte, permitieron que se pudieran llevar a cabo los análisis de la película de hierro por Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (TMS), y por Difracción de Rayos X Característicos (DRX), sin la necesidad de eliminarlo, lo que facilitó la manipulación de la película electrodepositada, evitando su deterioro.

La elaboración de la película de hierro, se llevó a cabo empleando la técnica de deposición galvanostática, con una densidad de corriente de 22 mA/cm², durante 50 minutos. La composición y distribución de los elementos presentes, así como el espesor del depósito elaborado, se determinaron con una Microsonda Electrónica de Barrido de Rayos X Característicos (EPMA), marca Jeol, modelo JXA, con un voltaje acelerador de 20 kV y 20 nA de corriente del haz. La distribución de los elementos presentes en la película, se llevó a cabo mediante el procedimiento de mapeo cualitativo. El tamaño del área medida fue de 300 μm x 300 μm, con un tamaño de paso de 1,0 μm. Las líneas K_α de hierro, plata y oxígeno se midieron simultáneamente, usando dos espectrómetros dispersivos en longitud de onda. La fase de hierro presente se determinó a temperatura ambiente, mediante TMS, con un espectrómetro cuya velocidad de barrido estaba controlada por una señal en el modo triangular simétrica y una fuente radiactiva de cobalto en matriz de rodio (⁵⁷Co/Rh). La estructura cristalina se determinó por DRX, usando un equipo Siemens 5005 con filtro de Ni.

Resultados y discusión

Análisis electroquímico

El potencial de deposición se determinó por voltametría lineal. La Fig. 1 muestra la curva de polarización lineal obtenida a una velocidad de barrido de 2 mV/s para el baño electrolítico utilizado. La ausencia de un electrólito de fondo, así como la baja concentración de sulfato de amonio ferroso empleada en el baño, originan los altos valores de corriente obtenidos.

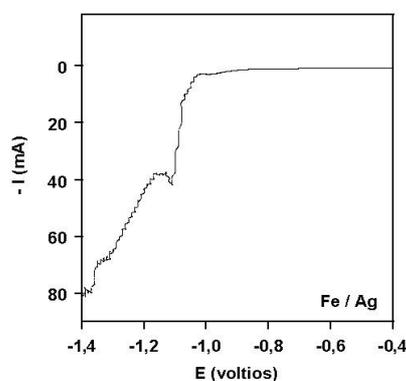


Figura 1. Curva de polarización lineal.

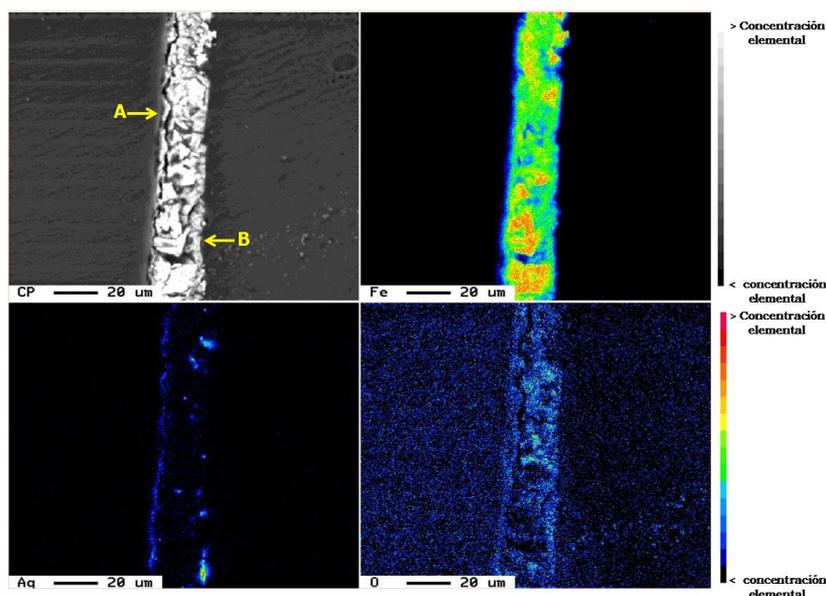


Figura 2. Mapa de rayos X de la película de Fe/Ag.

Espesor del depósito y análisis elemental

Para calcular el espesor y la distribución espacial de los elementos presentes en la película, se realizó un corte transversal de la misma y luego se procedió a embutirla en resina epóxica. El análisis cualitativo EPMA indicó que la composición elemental del depósito consistía de hierro, plata y oxígeno. La distribución espacial de estos elementos a lo largo del depósito, se representa en el mapa mostrado en la Fig. 2.

En dicha figura, el cuadrante superior izquierdo corresponde a la imagen denominada compo, la cual se origina por los electrones retrodispersados. La zona brillante corresponde al depósito en estudio y las zonas oscuras, a la resina en la cual se embutió para llevar a cabo el análisis. Se escribieron las letras A y B para identificar, en la zona brillante, dónde se encuentra el sustrato de plata y la superficie de la película de hierro, respectivamente.

Los cuadrantes superior derecho, inferior izquierdo e inferior derecho, corresponden a la distribución elemental del hierro, plata y oxígeno, respectivamente. La concentración elemental cualitativa se representa usando una escala de colores. Al observar la distribución elemental del hierro, notamos que ésta no es uniforme a lo largo del depósito, lo que atribuimos principalmente a la rugosidad de la superficie del sustrato utilizado. En el cuadrante inferior izquierdo, la línea azul que se aprecia en el área bajo estudio, indica la presencia de una pequeña concentración de la plata que se usó como sustrato. A la derecha de la línea azul, zona correspondiente al espesor de la película de hierro, también es posible observar pequeñas zonas de color, que indican la presencia de islas de plata formadas por la segregación de dicho metal. El tamaño de estas islas varía entre 1 y 6 μm de longitud. Por último, al observar la distribución elemental del oxígeno, notamos que ésta es heterogénea a lo largo del depósito y, además, la

cantidad presente es muy baja comparada con la concentración de hierro detectada.

Fases de hierro presente y estructura cristalina

El espectro experimental obtenido del estudio Mössbauer, mostrado en la Fig. 3, se ajustó con dos subspectros teóricos (Fig. 3, líneas roja y azul) y con curvas lorentzianas, considerando las áreas relativas de los subspectros y tres parámetros libres: Desplazamiento Isomérico con respecto al hierro metálico (DI), Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico (QS) y Campos Magnéticos Hiperfinos (CH). La Tabla 1 presenta los parámetros Mössbauer de ambos subspectros.

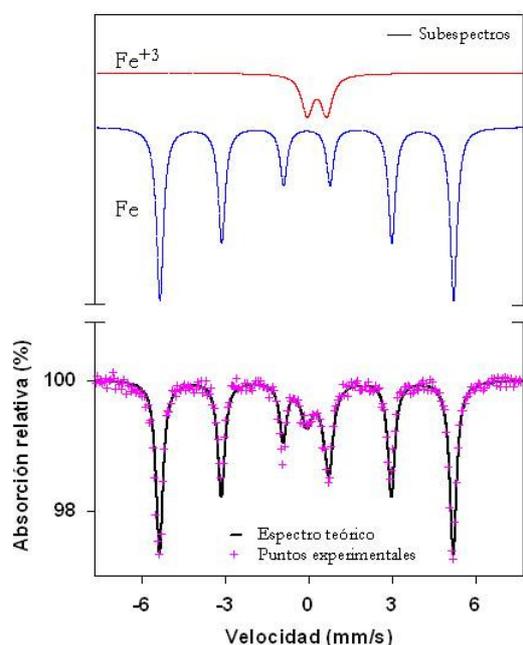


Figura 3. Espectro Mössbauer de la película de hierro.

Tabla 1. Parámetros Mössbauer de los dos subspectros teóricos.

	DI ± 0,01 (mm/s)	QS (mm/s)	Γ ± 0,01 (mm/s)	CH ± 0,5 (Kg)	A (%)	Interpretación
Subespectro 1	-0,11	0,000	0,30	328	84	Fe
Subespectro 2	0,26	0,702	0,49	0	16	Fe ⁺³

De acuerdo a los valores obtenidos para los parámetros DI, QS, y CH [23], el subspectro de 6 líneas (línea azul de la Fig. 3) corresponde al hierro metálico, con una proporción del 84%, mientras el subspectro de 2 líneas (línea roja de la Fig. 3), indica la presencia de una fase de hierro, Fe⁺³, con una proporción del 16% con respecto a la concentración total de hierro presente en la película. No fue posible realizar el estudio Mössbauer a baja temperatura para determinar el

óxido formado, ya que la cantidad de Fe^{+3} detectada a temperatura ambiente fue muy baja.

La estructura cristalina de la película se determinó empleando la técnica de DRX y el patrón de difracción obtenido ($\theta - 2\theta$) se muestra en la Fig. 4. El difractograma muestra los picos característicos del hierro puro ($44,9^\circ$ y $82,5^\circ$). De acuerdo a la ficha JCPDSi06-0696, los dos picos se ajustan a las posiciones estándar para el hierro con estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*), resultado confirmado por el estudio Mössbauer, ya que los parámetros del subspectro 1 corresponden al hierro α , cuya estructura cristalina es *bcc*.

Como el soporte de Cronaflex[®], usado para depositar el substrato de plata, no se eliminó para hacer el análisis DRX de la película de hierro, aparecen sus picos característicos en $2\theta = 26,3^\circ$ y 54° . La ausencia de los picos de plata se debe a que la cantidad de este elemento usado como substrato es muy baja, para ser detectada a través de esta técnica.

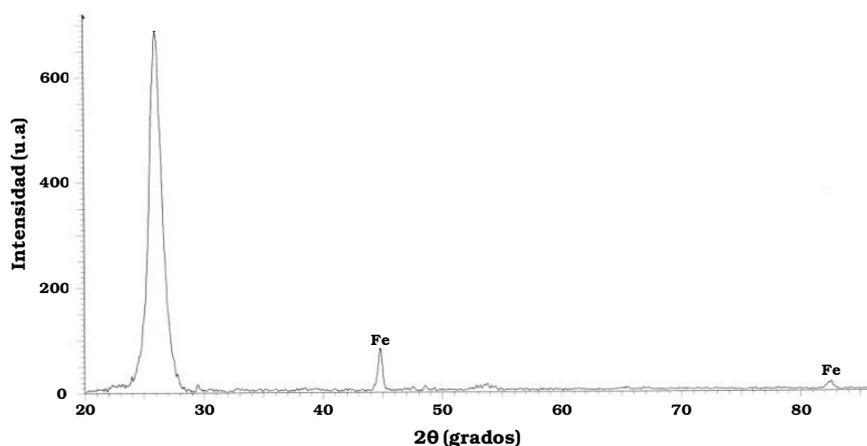


Figure 4. Patrón de DRX de la película Fe/Ag.

Conclusiones

A partir de un baño de sulfato de amonio ferroso, se depositó una película de hierro, de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ de espesor, sobre plata policristalina. De acuerdo al análisis Mössbauer, el 84% del depósito es hierro metálico con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). El mapa de rayos X obtenido con el EPMA, mostró segregación de la plata en toda el área del depósito, con formación de islas cuyo tamaño variaba entre 1 y $6\ \mu\text{m}$ de longitud. El alto contenido de hierro metálico detectado en la película, elaborada a partir del baño acuoso, se debe posiblemente a que la plata, durante su segregación, inhibe la formación del óxido de hierro durante el crecimiento de la misma y, al llegar a la superficie, protege a la película de hierro de la oxidación cuando es expuesta al aire. La segregación del metal noble disminuye la calidad de la película electrodepositada, por lo que se debe estudiar la modificación de la composición del baño electrolítico para inhibir este fenómeno y poder contar con un método más económico, que permita obtener películas de hierro sobre plata, de la misma calidad que aquellas elaboradas con los métodos físicos.

Electrodeposición de Película de Hierro y su Caracterización Mediante Técnicas Espectroscópicas y Microscopía Electrónica

Resumen

Empleando la técnica de cronoamperometría y un baño de sulfato de amonio ferroso, se electrodepositó una película de hierro sobre un electrodo de plata. La caracterización de la película de hierro se llevó a cabo usando Microsonda Electrónica Analítica (EPMA), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (TMS). Los resultados obtenidos indicaron que dicha película tenía un espesor aproximado de 20 μm y estaba compuesta, mayoritariamente, por hierro metálico con estructura cristalina *bcc*. El análisis EPMA indicó que la película de hierro presentaba islas de plata de diferentes tamaños, en toda el área.

Palabras clave: electrodeposición, película de hierro, microsonda electrónica (EPMA), Mössbauer.

Referencias

1. M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 4th ed., Wiley, New York, NY, 2000, pp. ix and 461.
2. K.V. Gow, G.J. Hutton, *Electrochem. Acta* 17 (1972) 1797.
3. S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashim, E. Sato, *Electrochem. Acta* 39 (4) (1994) 589.
4. W. Schindler, O. Schneider, J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* 81 (8) (1997) 3915.
5. E.A. Abd El Meguid, S.S. Abd El Rehim, E.M. Moustafa, *Thin Solid Films* 443 (2003) 53.
6. K.-M. Yin, B.-T. Lin, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 205-210.
7. E. Jartych, D. Chcyk, M. Budzynski, M. Jalochowski, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 246.
8. E. Jartych, J.K. Zurawicz, E. Maczka, J. Borc, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001).
9. E. Jartych, M. Jalochowski, M. Budzynski, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 210.
10. M. Canepa, M. Salviatti, Andrea Campora and L. Mattera, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 76 (1995) 471-476.
11. Kai. Sturm, Sebastian Fahler, Hans-Ulrich Krebs, *Applied Surface Science* 154-155 (2000) 462-466.
12. M. Canepa, P. Cantini, O. Ricciardi, S. Terreni, L. Mattera, *Surface Science* 429 (1999) 34-45.
13. M.J. Prandolini, T. Phalet, W.D. Brewer, J. Dekoster, P. De Moor, N. Severijns, Schuurmans, B.G. Turrell, A. Van Geert, L. Vanneste, B. Vereecke, S. Versyck, *J. Magn. Magn. Mat.* 198-199 (1999) 291-293.
14. F. Chemam, A. Bouabellou, R. Halimi, *Thin Solid Films* 380 (2000) 266-268.
15. F. Chemam, A. Bouabellou, A. Layadi, S. Senoussi, *Materials Science and Engineering C*19 (2002) 125-128.

16. I. Dézsi, Cs. Fetzner, I. Szucs, B. Degroote, A. Vantomme, T. Kobayashi, A. Nakanishi, *Surface Science* 601 (2007)2531.
17. N.C. Koon, B.T. Jonker, F.A. Wolkening, J.J. Krebs, G.A. Prinz, *Phys. Rev. Letters* 59 (1987) 2463-2466.
18. M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, F. Meier, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2463.
19. J. Araya-Pochet, C.A. Ballantine, J.L. Erskine, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 7846.
20. W.F. Egelhoff Jr., Jacob, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 921.
21. H. Li, B.P. Tonner, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10241.
22. H. Li, J. Quinn, D. Tian, J. Sokolov, F. Jona, P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9195.
23. Mössbauer Effect Data Index. 1974. John G. Stevens and Virginia E. Stevens. Pag. 397.