

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Thaíse Ramos Fernandes

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS  
ELETRODEPOSITADOS EM MATRIZ NANOPOROSA**

Florianópolis – SC  
2013



Tháíse Ramos Fernandes

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS  
ELETRODEPOSITADOS EM MATRIZ NANOPOROSA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas

Florianópolis – SC  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fernandes, Thaise Ramos  
Propriedades elétricas e magnéticas de nanofios  
eletrodepositados sobre matriz nanoporosa [dissertação] /  
Thaise Ramos Fernandes ; orientador, Alexandre Da Cas  
Viegas - Florianópolis, SC, 2013.  
111 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas. Programa  
de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Anodização. 3. Válvula de spin. 4.  
Retificação. I. Viegas, Alexandre Da Cas. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que me acompanharam nessa caminhada, de perto ou de longe.

Em especial agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas, inicialmente pela oportunidade de pesquisa no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies desde a iniciação científica, pela orientação, pelos ensinamentos, paciência e acima de tudo pela amizade.

Agradeço também ao Prof. Dr. André Adelino Pasa por ter me acolhido em seu laboratório e por tentar sempre manter uma ambiente de trabalho agradável à todos.

Aos colegas do LFFS, pelas discussões, sugestões e apoio, mas principalmente pelo companheirismo. Ao colega Erildo Dorico que construiu todo o aparato utilizado para produção da alumina nanoporosa deste trabalho. Mas dentre os colegas do LFFS agradeço em especial as minhas amigas, Marília, Silvia e Daisy (o “anjo” do LFFS) que depois de tanto tempo trabalhando juntas, construímos um laço eterno de amizade.

Não posso deixar de agradecer minha família que tanto amo, minha mãe Márcia, meu pai Carlos, meus irmãos Marcelo e Thiago. Ao meu companheiro Victor, obrigada pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim. Amo vocês!

Agradeço também a todas as amigas construídas neste período da minha vida em Florianópolis.

A coordenadoria do curso de Pós-Graduação em Física.

A CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro.

A todos, muito obrigada!



## RESUMO

Este trabalho descreve a metodologia desenvolvida para produção e caracterização elétrica e magnética de nanoestruturas magnéticas, com o objetivo de avaliar a possibilidade de usá-los para o estudo de fenômenos de corrente polarizada em spin. Estas nanoestruturas são nanofios produzidos por eletrodeposição em matrizes nanoporosas de alumina, obtidas a partir do processo de anodização de placas e filmes finos de alumínio. Nanofios de cobalto e estruturas de multicamadas do tipo válvula de spin Cu/Co/Cu/Co/Cu e FeNi/Cu/FeNi/Cu foram produzidos por eletrodeposição no interior dos poros.

A caracterização elétrica foi realizada a partir de curvas de corrente vs. tensão. O contato com a amostra foi feito com uma ponta de PtIr com diâmetro de contato de 2 $\mu$ m para reproduzir as condições de medida necessárias para o estudo de injeção de corrente polarizada em spin com alta densidade de corrente, necessário para o estudo dos efeitos de transferência de torque.

Observou-se efeitos de tunelamento, esperado devido a presença da barreira isolante no fundo dos poros. Observou-se ainda um fenômeno de retificação de corrente atribuída a presença de duas barreiras isolantes assimétricas, histereses e transições bruscas de resistência associadas a mecanismos de degradação e chaveamento de resistência [32].

A caracterização magnética foi feita a partir de medidas de magnetização e magnetoresistência.

A caracterização estrutural foi realizada com microscópio eletrônico de varredura MEV e transmissão (TEM).

**Palavras-chave:** Anodização, eletrodeposição, nanofios.





## ABSTRACT

This work describes the methodology developed for the production of magnetic nanostructures for the study of phenomena in spin polarized current. These nanostructures are produced by electrodeposition on nanoporous alumina matrix obtained by the process of anodization of sheets or thin films of aluminum. Multilayer structures of Cu/Co/Cu/Co/Cu and FeNi/Cu/FeNi/Cu were produced for this study. The magnetic nanostructures were obtained by electrodeposition inside the pores by controlling the potential applied to the sample into a solution of cobalt (Co) and copper (Cu) or Iron-Nickel and Cu.

The electrical characterization was carried out from current vs. potential curves. The contact with the sample was made with a tip diameter PtIr contact 2  $\mu\text{m}$ . It was observed tunneling effect, due to the presence of the expected insulating barrier at the bottom of the pores. We also observed a phenomenon rectifying current attributed to the presence of two tunnel barriers, the oxide at the bottom of the pores and a surface layer of air between the tip and the nanowires.

The magnetic characterization was obtained by using a vibrating sample magnetometer, indicating the presence of magnetic material inside the pores.

The structural characterization was performed using scanning electron microscopy SEM and transmission (TEM), showing samples with pores well distributed and regular.

**Keywords:** Anodization, electrodeposition, nanowires.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrolito (O-E) para formação da alumina porosa [4].	21
<b>Figura 2:</b> Processo de anodização em dois passos. A cor preta representa a lâmina de Al e a cinza a $Al_2O_3$ porosa. Em A nota-se o crescimento desordenado da camada porosa, em B a lâmina de Al pré-estruturada após a remoção da camada porosa de $Al_2O_3$ e em C o crescimento ordenado da camada porosa no segundo passo da anodização [5].	23
<b>Figura 3:</b> (A) Ilustração do aparato experimental para eletrodeposição. (B) Ilustração do mecanismo de formação dos depósitos [5,4].	24
<b>Figura 4:</b> Alinhamento dos momentos magnéticos em materiais a) Ferrimagnéticos, b) Ferromagnéticos e c) Antiferromagnéticos.	25
<b>Figura 5:</b> Dependência da magnetização com a temperatura em materiais ferromagnéticos.	26
<b>Figura 6:</b> Histereses para campo aplicado em paralelo e perpendicular aos eixos dos nanofios ferromagnéticos, em destaque representação da direção do campo magnético com o arranjo nanoestruturado [4].	27
<b>Figura 7:</b> Três principais direções cristalográficas no plano do disco de um monocristal cúbico.	28
<b>Figura 8:</b> Curva de magnetização para um único cristal de Ferro [9], indicando três eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (100), um eixo intermediário (110) e um eixo de difícil magnetização (111).	29
<b>Figura 9:</b> Curva de magnetização para um único cristal de Níquel [9], indicando três eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (111), um eixo intermediário (110) e um eixo de difícil magnetização (100).	30
<b>Figura 10:</b> Ordenamentos ferromagnéticos em células unitária do cobalto.	31
<b>Figura 11:</b> Curva de magnetização para um único cristal de Cobalto, indicando dois eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (0001) e um eixo de difícil magnetização (1010).	31
<b>Figura 12:</b> Energia magnetostática de uma amostra magnetizada em campo aplicado zero. A energia armazenada $E_{ms}$ é igual à área do triângulo OCD sombreado.	32
<b>Figura 13:</b> Representação de um esferoide prolato.	33
<b>Figura 14:</b> representação de uma nanoestrutura com grande razão de aspecto com $c \gg a$ [4].	34
<b>Figura 15:</b> Valores da constante de magnetostricção em função do campo magnético aplicado, para o Cobalto, Ferro e Níquel separadamente [9].	35
<b>Figura 16:</b> Aumento do valor de campo coercivo com aumento da separação ( $s$ ) entre nanofios numa amostra contendo arranjo de nanofios. Os resultados dos gráficos foram obtidos para fios de Fe (001) depositados numa rede de separação variável [13].	36
<b>Figura 17:</b> Resultado experimental para AMR em Ni [14, 15].	38

<b>Figura 18:</b> Ângulo $\theta$ formado entre a direção da corrente elétrica e a direção da magnetização de um material ferromagnético. ....	38
<b>Figura 19:</b> Ilustração do modelo de espalhamento de elétrons dependente da orientação dos spins para a GMR, em uma estrutura do tipo válvula de spin....	39
<b>Figura 20:</b> GMR em multicamada do tipo válvula de spin FeNi/Cu/FeNi/FeMn [14]. O campo é aplicado paralelo a troca de campo de anisotropia.....	40
<b>Figura 21:</b> Estrutura de camadas de uma válvula de spin convencional. Duas camadas magnéticas separadas por uma camada não magnética [20]. ....	41
<b>Figura 22:</b> Figura esquemática do torque agindo sobre a camada FM2 [19]....	42
<b>Figura 23:</b> Medida magnetorresistiva de um nanopilar Co(2,5)/Cu(10)/Co(15) nm, Os saltos na resistência evidenciam a reversão da magnetização, com e sem campo aplicado [21]."	44
<b>Figura 24:</b> Ilustração representando uma partícula de energia $E$ atravessando uma barreira de potencial de altura maior que $E$ . ....	45
<b>Figura 25:</b> Representação dos níveis de energia e a barreira túnel formada pela camada isolante entre dois eletrodos metálicos. A aplicação de potencial deforma a barreira e promove a dependência exponencial descrita pelo modelo de Simmons. ....	46
<b>Figura 26:</b> (a) Esquema do modelo de dupla barreira assimétrica e diferentes alturas de potencial, para explicar o efeito de retificação. (b) Deformação nas alturas de barreira devido a aplicação de potencial, em uma polaridade da corrente a probabilidade de os elétrons atravessarem as duas barreiras é quase nula, em (b) a probabilidade de ocorrer tunelamento aumenta, invertendo a polaridade da corrente. ....	48
<b>Figura 27:</b> A) Ilustração do esquema utilizado para medida elétrica com duas camadas de barreira assimétricas. B) Curva de corrente versus tensão mostrando fenômeno de retificação em uma amostra com nanopartículas metálicas, resultando em um fator de retificação $Fr= 9$ [24]. ....	48
<b>Figura 28:</b> Medida de $I \times V$ de estrutura com uma camada de óxido de silício sanduichado com silício tipo p e tipo n. A linha preta no potencial positivo mostra uma transição de OFF para ON. A linha cinza mostra um completo estado ON. No potencial negativo a linha cinza mostra uma transição do estado ON para OFF e a linha preta mostra um estado de completo desligamento. Detalhe: Representação logarítmica [28].....	50
<b>Figura 29:</b> Ilustração do esquema de evaporação por feixe de elétrons, mostrando antes e depois da aplicação da tensão entre o filamento e o alvo metálico [4].....	51
<b>Figura 30:</b> Ilustração da cuba eletrolítica utilizada no processo de anodização, com sistema de refrigeração composto por um reservatório dotado de uma bomba compressora e termostato, para controle da temperatura do eletrólito [4]. Através de uma interface que converte o sinal digital para analógico e de um programa, elaborado com o software <i>HPVee</i> é possível fazer a aquisição dos dados.....	53
<b>Figura 31:</b> Curva característica de anodização em placas de alumínio [29].....	54

<b>Figura 32:</b> Ilustração do aparato experimental de eletrodeposição [4]. Através de uma interface que converte o sinal digital para analógico (ADC e DAC) e de um programa, elaborado com o software <i>HPVee</i> é possível fazer a aquisição dos dados.....	55
<b>Figura 33:</b> Ilustração de um Magnetômetro de Amostra Vibrante [31]. .....	57
<b>Figura 34:</b> Aparato experimental para sistema de medida elétrica, figura adaptada [19]. No detalhe, uma imagem feita no MEV da ponta de PtIr utilizada nas medidas elétricas. ....	58
<b>Figura 35:</b> Ilustração detalhada do contato entre a ponta de PtIr e a amostra. ...	59
<b>Figura 36:</b> Esquema da montagem experimental das medidas de magnetorresistência [19]. ....	60
<b>Figura 37:</b> Ilustração de uma amostra de alumínio de alta pureza montada para anodização. ....	64
<b>Figura 38:</b> Ilustração do esquema de montagem das amostras de alumínio puro, imagem adaptada de [5]. ....	64
<b>Figura 39:</b> Relação entre comprimento dos poros e tempo de anodização, em uma solução de 0,3 M de ácido oxálico em temperatura ambiente [32]. ....	65
<b>Figura 40:</b> Ilustração da estrutura esperada no interior de cada poro das amostras de alumínio anodizados. ....	67
<b>Figura 41:</b> Imagem de MEV da superfície de uma amostra eletrodepositada. ...	67
<b>Figura 42:</b> Ilustração de filme de alumínio montado para anodização ou eletrodeposição, imagem adaptada de [4]. ....	69
<b>Figura 43:</b> Curva de voltametria de solução de Co e Cu sobre o substrato de alumina comercial. As linhas vermelhas na figura identificam o pico de redução (potencial de deposição) do cobre e o pico de oxidação (potencial que retira o material eletrodepositado).....	74
<b>Figura 44:</b> Trecho da curva de eletrodeposição (transiente de corrente e tensão) de cobalto e cobre em alumina comercial. ....	74
<b>Figura 45:</b> Imagem feita por MEV da seção transversal de uma amostra eletrodepositada em alumina comercial. Estrutura eletrodepositada Co (5 min.)+ Cu (5 min.)+ Co (15 min.)+ Cu (15 min.)+ Co (30 min.)+ Cu (30 min.) .....	75
<b>Figura 46:</b> Técnica de EDS feita em imagem transversal da amostra, selecionando uma única linha de 9 $\mu\text{m}$ ao longo dos nanofios. ....	76
<b>Figura 47:</b> Resultado da técnica de EDS para uma linha com comprimento de 9 $\mu\text{m}$ .....	76
<b>Figura 48:</b> Imagem de MEV mostrando a transversal da amostra com pontos de nucleação sobre a amostra. ....	77
<b>Figura 49:</b> Medida de magnetização, com campo paralelo aos fios (P) e normal aos fios (N), feitas na amostra (R031) eletrodepositada sobre alumina comercial de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu. ....	77
<b>Figura 50:</b> Transiente da densidade de corrente típico do primeiro processo de anodização de chapas de alumínio. ....	78
<b>Figura 51:</b> Transiente da densidade de corrente no segundo processo de anodização de chapas de alumínio. ....	79

<b>Figura 52:</b> Transientes de tensão para a eletrodeposição galvanostática da multicamada FeNi/Cu/FeNi/Cu, com as três primeiras camadas em destaque, usando 16mA para o FeNi e 0.5A para o Cu. ....	81
<b>Figura 53:</b> Transiente de corrente para eletrodeposição potenciostática da multicamada Cu/FeNi/Cu/FeNi/Cu, com potencial aplicado indicado sobre a curva. ....	82
<b>Figura 54:</b> “Trecho” da curva de eletrodeposição potenciostática pulsada de uma camada de FeNi. $V_d = -1$ V, $V_e = -0,8$ V. ....	83
<b>Figura 55:</b> Imagem feita por MEV para análise da distribuição dos poros. ....	84
<b>Figura 56:</b> Imagem feita por MEV para identificar o comprimento real dos poros. ....	84
<b>Figura 57:</b> Imagem obtida por MEV, a) superfície de uma amostra com vários pontos de nucleação. b) Foco em um dos pontos de nucleação de material eletrodepositado sobre a alumina nanoporosa com multicamadas Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi. ....	85
<b>Figura 58:</b> Resultado da técnica de EDS, evidenciando a presença da liga de FeNi, última camada eletrodepositada sobre a alumina nanoporosa. ....	85
<b>Figura 59:</b> Imagem obtida por FEG indicando os pontos para análise de EDS, o ponto 1 escolhido próximo ao fundo dos poros e o ponto 2 foi escolhido próximo a superfície dos poros. ....	86
<b>Figura 60:</b> Espectro de energia medido no ponto 1 da imagem da Figura 59. ....	86
<b>Figura 61:</b> Espectro de energia medido no ponto 2 da imagem da Figura 59. ....	87
<b>Figura 62:</b> Imagem de amostra que foi imersa por 45 minutos em solução de ácido fosfórico para alargamento de poros, formando nanofios de alumina. ....	87
<b>Figura 63:</b> Imagem feita em microscópio ótico de amostra com estrutura multicamada Cu/Co/Cu/Co/Cu. As regiões escuras indicam material eletrodepositado que emergiu à superfície. ....	88
<b>Figura 64:</b> Curva de magnetização com campo magnético paralelo e normal aos nanofios. ....	88
<b>Figura 65:</b> Curvas de medida elétrica em amostras eletrodepositadas no modo potenciostático pulsado. As medidas apresentadas no gráfico são feitas em um mesmo ponto da amostra, variando somente o intervalo de corrente. ....	89
<b>Figura 66:</b> Curva de magnetorresistência feita com campo magnético paralelo e perpendicular aos nanofios em amostra eletrodepositada no modo galvanostático. Medida feita com contato de cola prata, com área em torno de $1 \text{ mm}^2$ . ....	90
<b>Figura 67:</b> Curvas de anodização de filmes finos de alumínio, em (a) amostras R013, em (b) amostras R032. ....	91
<b>Figura 68:</b> Transiente de corrente para eletrodeposição potenciostática, com pulsos de -1,2 V para deposição de FeNi e -0,6 V para deposição de Cu. ....	92
<b>Figura 69:</b> Imagem feita por FEG, de filme de alumínio. ....	93
<b>Figura 70:</b> Imagem por FEG de filme de alumínio anodizado. ....	94
<b>Figura 71:</b> Imagem feita por TEM (cross section) de filme de alumínio anodizado. ....	94

<b>Figura 72:</b> Imagem feita por MEV de filme de alumínio anodizado e eletrodepositado com cobalto. Região com grande número de nucleações e região com poucas nucleações. ....	95
<b>Figura 73:</b> Curva de magnetização com campo magnético externo paralelo e perpendicular aos fios. ....	96
<b>Figura 74:</b> Curvas de medida elétrica V versus I realizadas em um mesmo ponto de uma amostra de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu. ....	97
<b>Figura 75:</b> Curva de medida elétrica de amostras eletrodepositadas em filme de alumínio anodizado de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu, com detalhe na região onde ocorre o efeito de chaveamento de resistência. ....	97
<b>Figura 76:</b> Curvas de Corrente versus Tensão mostrando fenômeno de retificação e tunelamento em uma amostra de Co eletrodepositado em filme de alumínio anodizado. ....	98
<b>Figura 77:</b> Curva de IxV mostrando efeito de tunelamento pela dependência exponencial da corrente com a tensão para a amostra R012 eletrodepositada com cobalto. A linha vermelha é o ajuste obtido com o modelo de Simmons. ....	99
<b>Figura 78:</b> Distribuição da altura e espessura da barreira obtidas pelo ajuste das curvas I vs V usando o modelo de Simmons, por exemplo com tempo de ataque com ácido fosfórico T = 20min. Amostra R012 eletrodepositada com cobalto. ....	99





## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....</b>	<b>21</b>
2.1 ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO.....	21
2.2 ELETRODEPOSIÇÃO.....	23
2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	24
<b>2.3.2. Energias de Anisotropias Magnéticas.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.4. Magnetorresistência.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.5. Válvula de Spin.....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.6. Fenômenos de transferência de torque por corrente polarizada em spin.....</b>	<b>42</b>
2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	45
<b>2.4.1 Tunelamento.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.2 Retificação.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.3 Mecanismos de chaveamento de resistência.....</b>	<b>49</b>
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>51</b>
3.1 EVAPORAÇÃO DE FILMES DE ALUMÍNIO EM ALTO VÁCUO POR FEIXE DE ELÉTRONS.....	51
3.2 SISTEMA DE ANODIZAÇÃO.....	52
3.3 SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	54
<b>4. Técnicas de caracterização.....</b>	<b>56</b>
4.1 SISTEMA DE MEDIDAS MAGNÉTICAS: MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	56
4.2 SISTEMA DE MEDIDAS ELÉTRICAS.....	57
<b>5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>61</b>
5.1 FOLHAS DE ALUMÍNIO.....	61
<b>5.1.1 Anodização.....</b>	<b>61</b>

<b>5.1.2 Eletrodeposição.....</b>	<b>64</b>
5.2 FILMES DE ALUMÍNIO.....	66
<b>5.2.1 Anodização.....</b>	<b>66</b>
<b>5.2.2 Eletrodeposição.....</b>	<b>67</b>
5.3 DISCOS DE ALUMINA NANOPOROSA COMERCIAL.....	67
5.4 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	68
5.5 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	68
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	69
<b>6. Resultados e Discussões.....</b>	<b>70</b>
6.1 AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM ALUMINA POROSA COMERCIAL.....	70
<b>6.1.1 Eletrodeposição.....</b>	<b>70</b>
<b>6.1.2 Propriedades estruturais.....</b>	<b>72</b>
<b>6.1.3 Propriedades magnéticas.....</b>	<b>74</b>
6.2 AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM CHAPAS DE ALUMÍNIO ANODIZADAS.....	75
<b>6.2.1 Anodização.....</b>	<b>75</b>
<b>6.2.2 Eletrodeposição.....</b>	<b>77</b>
<b>6.2.3 Propriedades estruturais.....</b>	<b>80</b>
<b>6.2.4 Propriedades magnéticas.....</b>	<b>85</b>
<b>6.2.5 Propriedades elétricas.....</b>	<b>86</b>
6.3 AMOSTRAS EM FILMES FINOS.....	87
<b>6.3.1 Anodização.....</b>	<b>87</b>
<b>6.3.2 Eletrodeposição.....</b>	<b>88</b>
<b>6.3.3 Propriedades estruturais.....</b>	<b>89</b>
<b>6.3.4 Propriedades magnéticas.....</b>	<b>92</b>
<b>6.3.5 Propriedades elétricas.....</b>	<b>93</b>

<b>7.CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>7.2PERSPECTIVAS.....</b>	<b>98</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A motivação deste trabalho é a observação do efeito de transferência de torque por corrente polarizada em spin. Sistemas que apresentam este efeito podem ser aplicados em áreas como a spintrônica, atuando como sensores magnéticos ou como sistemas de armazenamento de memória MRAM (Magnetoresistance Random Access Memory). Uma das vantagens da presença do efeito de transferência de torque em sistemas MRAM, é o fato de dispensar a necessidade de um campo magnético local para armazenamento de memória, simplificando o projeto do sistema [1].

Para observar o efeito de transferência de torque, é necessário produzir estruturas do tipo válvula de spin (duas camadas ferromagnéticas separadas por uma não magnética) e alta densidade de corrente.

Este trabalho visa produzir nanoestruturas magnéticas (para obter alta densidade de corrente) do tipo válvula de spin para o estudo de fenômenos de transferência de torque pela injeção de corrente polarizada em spin.

Estas estruturas são nanofios com diâmetro entre 50 e 100nm, com estrutura do tipo válvula de spin com composição Co(20nm)/Cu(10nm)/Co(200nm) e FeNi (20nm)/Cu (10nm)/FeNi (200nm).

As estruturas em multicamadas foram produzidas como uma alternativa a métodos de nanolitografia, a partir da eletrodeposição destes materiais em moldes de alumina nanoporosa obtidos pela anodização de alumínio.

Os procedimentos eletroquímicos realizados neste trabalho foram produzidos no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina. Neste laboratório a eletrodeposição é uma das principais técnicas para produção de filmes finos metálicos, por exemplo, trabalhos desenvolvidos para estudo de barreira Schottky com filme de Co eletrodepositados sobre silício-P [2], assim como trabalhos para investigação das propriedades magnéticas de filmes de Fe-Ni eletrodepositados sobre silício [3], sendo este, utilizado como base para a produção dos eletrólitos de Fe-Ni desta pesquisa.

Para o preenchimento dos nanomoldes de alumina, foi utilizada a técnica de deposição eletroquímica, que é mais adequada para este fim. Estas estruturas foram eletrodepositadas sobre três tipos diferentes de moldes de alumina: Sobre alumínio de alta pureza (99,995%) anodizado, obtendo poros com comprimento na ordem de 4µm e

diâmetro entre 80 e 100nm, sobre filmes de alumínio anodizado, resultando em poros de comprimento na faixa de 400nm e por fim sobre alumina porosa comercial, que permite a obtenção de nano fios com comprimento de 60 $\mu$ m e diâmetro em torno de 100nm.

Esta presente dissertação descreve os procedimentos realizados para produzir as nanoestruturas, que possuem as dimensões necessárias para o estudo dos fenômenos de injeção de corrente polarizada, e os resultados obtidos da caracterização elétrica, magnética e estrutural das mesmas.

Além da produção e caracterização do material foi desenvolvido metodologia de medida de corrente vs. tensão nestes sistemas para investigar os efeitos de transferência de torque. O método é baseado em medidas elétricas com pontas de contato com área muito reduzida, de modo a conectar um pequeno grupo de fios para obter a densidade de corrente necessária para observação dos efeitos de transferência de torque.

Diversas propriedades elétricas foram evidenciadas, como tunelamento, retificação, fenômenos de chaveamento e degradação e serão discutidas neste trabalho.

A viabilidade do uso de nanofios eletrodepositados em matriz nanoporosa e sistema de injeção de corrente por ponta de contato para o estudo destes fenômenos será discutida em função dos resultados obtidos. As propriedades magnéticas evidenciam a eficiência do método de deposição e revelam efeitos de interações dipolares decorrentes da proximidade dos nanofios.

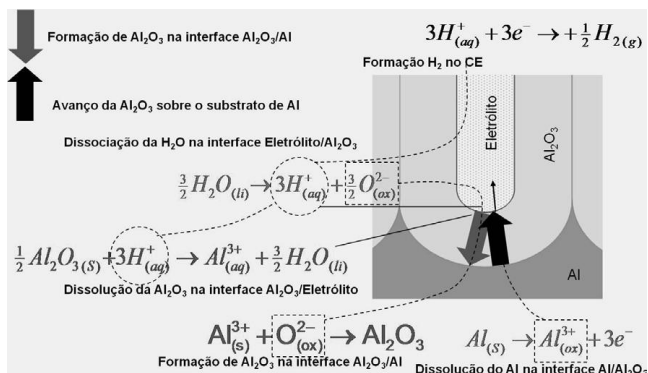
## 2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 2.1 ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

A anodização é um processo eletroquímico realizado para obter um filme óxido sobre a superfície de alguns metais. Em alguns metais (alumínio por exemplo) imersos em soluções ácidas específicas é possível uma formação de uma camada óxida com poros regulares controlados. Esta estrutura, com poros nanométricos produzida sobre o alumínio, servirá como molde para eletrodeposição neste trabalho.

O sistema de anodização consiste de uma fonte de tensão, uma cuba eletrolítica, um eletrólito, um eletrodo de trabalho (alumínio) e um contra eletrodo. Este aparato experimental está ilustrado na seção 3.2.

A formação e distribuição dos poros na camada de óxido de alumínio (alumina), acontece com um conjunto de reações físico-químicas, causadas pela diferença de potencial entre os eletrodos do sistema [4,5]. Um esquema resumido para formação da alumina porosa com as reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrólito (O-E), está apresentado na Figura 1.

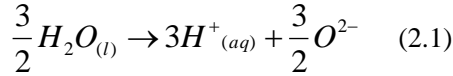


**Figura 1:** Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrólito (O-E) para formação da alumina porosa [4].

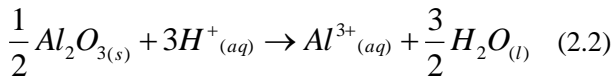
As reações de formação dos poros estão descritas na sequência a seguir:

I. O campo elétrico devido a diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo do sistema de eletrodeposição, polariza as moléculas de alumina, afastando os átomos de Al e O na

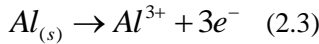
interface óxido/metal . Ao mesmo tempo, ânions de O originados da dissociação de moléculas de  $H_2O$  (conforme a reação (2.1)) migram para a interface óxido/metal [4,5],



II. Os cátions de hidrogênio resultantes da reação (2.1) atuam na dissolução da alumina na interface óxido/eletrólito de acordo com a reação (2.2),

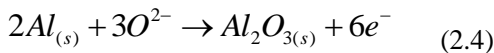


III. Devido ao campo elétrico existente na interface óxido/metal, cátions  $Al^{3+}$  são ejetados do Al (conforme a reação (2.3) e reagem com ânions de O formados na reação (2.1),

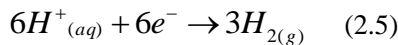


onde  $e^-$  representa os elétrons que seguem o fluxo de corrente gerado pela diferença de potencial.

Através da dissociação do Al em cátions  $Al^{3+}$  e da reação destes com ânions  $O^{2-}$  a camada óxida de alumina avança sobre o substrato de Al. A formação da alumina na interface óxido/metal é descrita pela reação (2.4)



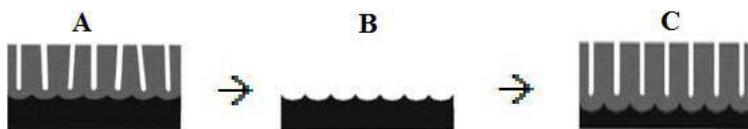
IV. O ciclo da anodização é completado quando cátions de  $H^+$  alcançam o contra eletrodo e formam gases de  $H^2$  conforme a reação (2.5)



Para as folhas de alumínio o processo de anodização é realizado em duas etapas, descritas por Masuda e Fukuda [6]. As duas etapas estão representadas na Figura 2. No primeiro passo da etapa (A) o filme de alumina ( $Al_2O_3$ ) porosa cresce desordenadamente. A partir disto a amostra é imersa em uma solução de ácido crômico para a dissolução do filme poroso, mantendo apenas o alumínio pré estruturado (B). Esta



superfície pré estruturada facilita o crescimento ordenado do filme poroso (C) no processo de reanodização.



**Figura 2:** Processo de anodização em dois passos. A cor preta representa a lâmina de Al e a cinza a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa. Em A nota-se o crescimento desordenado da camada porosa, em B a lâmina de Al pré-estruturada após a remoção da camada porosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e em C o crescimento ordenado da camada porosa no segundo passo da anodização [5].

No caso dos filmes de alumínio foi feita somente a primeira etapa do processo, pois em um processo de reanodização o alumínio seria oxidado por completo, impossibilitando o processo de eletrodeposição.

## 2.2 ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é uma técnica atualmente utilizada para a produção de filmes finos e multicamadas sobre substratos condutores e semicondutores.

O baixo custo desta técnica é um dos principais fatores para a utilização deste processo, já que é um processo realizado a temperaturas e pressões ambientes, diferenciando-o de outras técnicas de deposição.

O arranjo experimental para o sistema de eletrodeposição utilizado neste trabalho está descrito na seção 3.3. Mas basicamente para realizar uma eletrodeposição é necessário um potenciostato, uma cuba eletrolítica, um eletrólito e eletrodos de trabalho, contraeletrodos e de referência [7, 4].

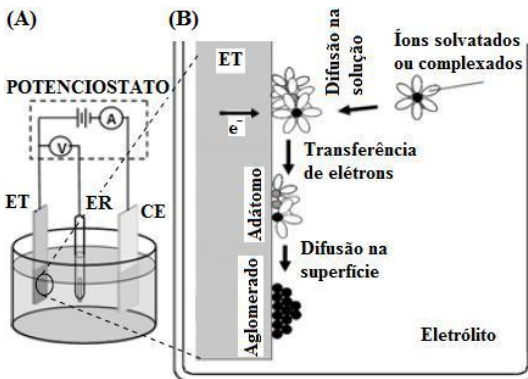
A formação dos depósitos está associada com reações de oxidação/redução de espécies químicas (na reação de oxidação a espécie perde elétrons, tornando-se mais positiva, e na reação de redução recebe elétrons, tornando-se mais negativa). Tais reações são produzidas pela passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos submersos em um eletrólito contendo sais de metais dissolvidos.

Considerando uma reação de redução para a formação do depósito do material X pode-se escrever a seguinte equação:



onde,  $X^{n+}$  é o íon metálico que reduz para  $X^0$  a partir da incorporação de  $n$  elétrons [7].

A Figura 3 (A) representa uma ilustração do aparato experimental utilizado para realizar as eletrodeposições. Este aparato é composto por uma cuba eletrolítica que comporta um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER), um contra eletrodo (CE) e um potenciostato [5]. A Figura 3 (B) mostra uma ilustração da formação de depósitos por eletrodeposição num ET. No eletrólito, espécies iônicas solvatadas (envoltas por moléculas de água) ou complexadas (envoltas por outros íons) difundem e alcançam o ET, capturando elétron(s) da superfície e se reduzindo para espécies eletricamente neutras. A camada de solvatação desaparece parcialmente ou completamente neste processo e as espécies neutras se tornam adátomos (átomos adsorvidos na superfície). Os adátomos difundem-se na superfície, alojam-se em locais energeticamente favoráveis (como posições de rede e imperfeições), tornando-se pontos de nucleação para um posterior crescimento do material que se deseja eletrodepositar [5,4].



**Figura 3:** (A) Ilustração do aparato experimental para eletrodeposição. (B) Ilustração do mecanismo de formação dos depósitos [5,4].

### 2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

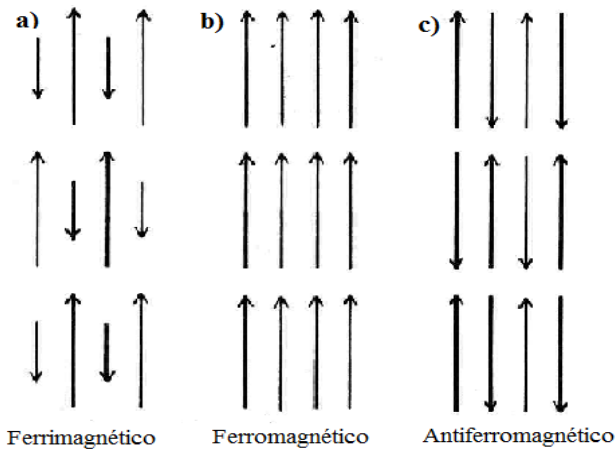
Os átomos possuem momentos magnéticos devido ao momento orbital dos elétrons e ao momento de spin. A magnetização é uma propriedade macroscópica que representa a média do momento magnético dos átomos no material [8].

Quando um material é submetido a um campo magnético

externo, pode sofrer um processo de magnetização, isto é, o alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos na mesma direção do campo magnético aplicado, seguindo a relação:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (2.6)$$

Sendo  $\vec{M}$  a magnetização,  $\vec{H}$  o campo magnético aplicado e  $\chi$  a susceptibilidade magnética, sendo este um parâmetro que caracteriza a resposta de cada material com o campo magnético aplicado. Os materiais podem ser classificados em diamagnéticos ( $\chi < 0$ , da ordem de  $-2 \times 10^{-5}$ ), paramagnéticos ( $\chi > 0$  da ordem de  $2 \times 10^{-6}$ ), ferromagnéticos ( $\chi \gg 1$ ), antiferromagnéticos ( $\chi \gg 1$ ) e ferrimagnéticos ( $\chi \gg 1$ ). Estes últimos materiais têm características semelhantes. Nos materiais ferromagnéticos os dipolos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente aos seus vizinhos, enquanto nos antiferromagnéticos e ferrimagnéticos os dipolos tendem a se alinhar antiparalelamente aos mesmos, como mostra a Figura 4.

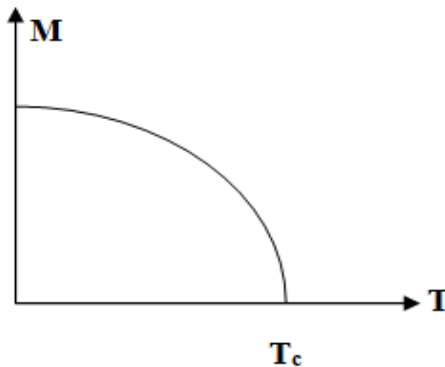


**Figura 4:** Alinhamento dos momentos magnéticos em materiais a) Ferrimagnéticos, b) Ferromagnéticos e c) Antiferromagnéticos.

Existe uma particularidade com os materiais ferrimagnéticos, os dipolos possuem em módulo os momentos magnéticos diferentes. Estes materiais, por exemplo a ferrita ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_3$ ), respondem rapidamente à magnetização e possuem alta resistividade elétrica.

Metais ferromagnéticos geralmente se apresentam desmagnetizados à temperatura ambiente, mas quando expostos a um

campo magnético, ainda que fraco, os momentos magnéticos se orientam facilmente com o campo aplicado. Esses materiais apresentam uma forte dependência da magnetização com a temperatura. Como mostrado na Figura 5 a magnetização diminui com o aumento da temperatura até um valor crítico, chamado temperatura de Curie ( $T_c$ ), tornando-se nula a magnetização a partir deste ponto devido a distribuição aleatória dos dipolos magnéticos.



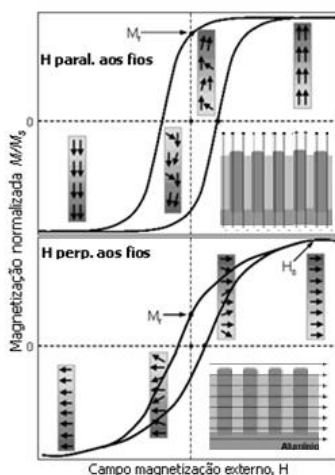
**Figura 5:** Dependência da magnetização com a temperatura em materiais ferromagnéticos.

Denomina-se ciclo de histerese a curva de magnetização dos materiais em função do campo magnético aplicado. Em uma curva típica a magnetização de um material ferromagnético cresce com o aumento do campo magnético até atingir um ponto de saturação chamado magnetização de saturação  $M_s$ , que é obtida quando todos os momentos magnéticos no material estão alinhados na mesma direção. Ainda em uma curva de histerese típica os parâmetros de magnetização presentes são a remanência magnética  $M_r$  (magnetização para campo aplicado igual a zero), coercividade  $H_c$  (campo necessário para reverter o sentido da magnetização do material) e o campo de saturação  $H_s$ .

Pode-se classificar, analisando a curva de histerese, a dureza magnética do material, ou seja, se o material é duro (“hard”) ou macio (“soft”) dependendo do valor do campo coercivo e campo de saturação  $H_s$ . Materiais que apresentam  $H_c$  e  $H_s$  pequenos ( $< 100$  Oe) são considerados macios e  $H_c$  e  $H_s$  grandes ( $>1000$  Oe) são considerados

materiais duros.

Podemos determinar, com esse método, as propriedades magnéticas de um arranjo nanoestruturado. Variações de composição e forma podem provocar grandes mudanças nas propriedades magnéticas dos nanofios. Ao reduzir, por exemplo, o comprimento dos nanofios é gerado um aumento de coercividade  $H_c$  para campos ao longo dos fios, aumento do campo de saturação,  $H_s$ , para campos perpendiculares aos fios. A Figura 6 apresenta duas histereses de magnetização para campos externos aplicados nas direções paralela e perpendicular ao eixo de um arranjo de nanofios magnéticos [4].



**Figura 6:** Histereses para campo aplicado em paralelo e perpendicular aos eixos dos nanofios ferromagnéticos, em destaque representação da direção do campo magnético com o arranjo nanoestruturado [4].

O esquema mostra como o campo magnético pode ser orientado em relação à estrutura dos nanofios. O esquema também indica a dependência do ciclos de histerese com a orientação do campo e como se comporta a direção dos momentos magnéticos dos nanofios com relação às linhas de campo magnético aplicado.

Para o caso dos nanofios,  $H_c$ ,  $H_s$  e  $M_r$  são fortemente dependentes do tamanho e forma das amostras, assim como da orientação do campo aplicado. O  $M_s$  é uma propriedade dos materiais e independe da geometria dos nanofios.

### 2.3.2. Energias de Anisotropias Magnéticas

Um fator que pode afetar fortemente a forma do ciclo de histerese é a anisotropia magnética. Este termo significa simplesmente que as propriedades magnéticas dos materiais dependem da direção em que elas são medidas. Existem vários tipos de anisotropia:

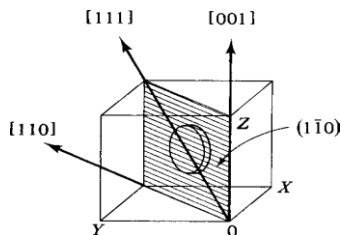
-Anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma, anisotropia de tensão e anisotropias induzidas por: “tratamento térmico em campo” magnético, deformação ou irradiação.

Destes, apenas a anisotropia magnetocristalina é intrínseca ao material, todas as outras são extrínsecas ou induzidas [9]. Neste trabalho vamos considerar apenas as anisotropias magnetocristalina, de forma e de tensão.

#### 2.3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia cristalina está relacionada com a estrutura e a simetria do material. Esta é a energia necessária para retirar a magnetização de sua direção preferencial e defletir os momentos magnéticos de um certo ângulo na rede cristalina, ou seja, de uma direção de fácil magnetização para outra mais difícil. As diferenças entre essas direções surgem da interação dos momentos magnéticos de spin com a rede cristalina (acoplamento spin-órbita).

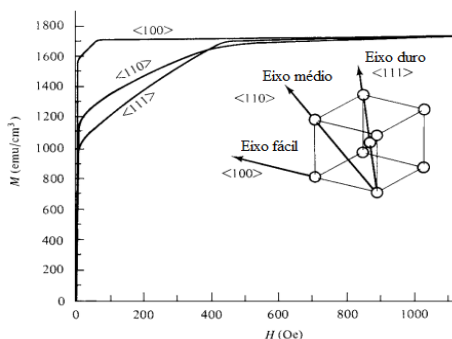
Suponhamos que um único cristal com estrutura cúbica é cortado na forma de um disco paralelo a um Plano  $\{110\}$ . Este disco terá então, as direções  $(100)$ ,  $(110)$ , e  $(111)$  como mostra a Figura 7.



**Figura 7:** Três principais direções cristalográficas no plano do disco de um monocristal cúbico.

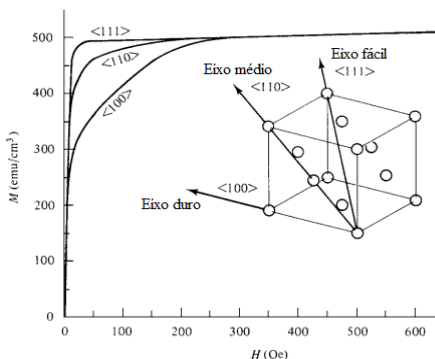
As curvas de magnetização medidas ao longo destas direções, no plano do disco, darão então informações sobre o comportamento magnético nas três importantes direções cristalográficas. Os resultados

para o ferro, que tem estrutura CCC (Cúbico de Corpo Centrado), estão na Figura 8, e para o níquel CFC (Cúbico de Face Centrada), na Figura 9. Para o ferro estas medidas mostram que a saturação pode ser alcançada com campos baixos, da ordem de algumas dezenas de Oersteds, no máximo, na direção (100), que é, por conseguinte, chamado de "eixo fácil" de magnetização. Podemos verificar que na direção (111) é necessário um campo de quase dez vezes maior do que na direção (100) para saturar a magnetização, chamamos essa direção de "eixo duro". Já a direção (110) é chamada de "eixo médio".



**Figura 8:** Curva de magnetização para um único cristal de Ferro [9], indicando três eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (100), um eixo intermediário (110) e um eixo de difícil magnetização (111).

No caso do níquel, podemos observar na Figura 9 que o "eixo fácil" está agora na direção (111), o "eixo duro" na direção (100) e o "eixo médio" permanece na direção (110) comparado com o ferro.



**Figura 9:** Curva de magnetização para um único cristal de Níquel [9], indicando três eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (111), um eixo intermediário (110) e um eixo de difícil magnetização (100).

Para esses casos de cristais cúbicos a energia de anisotropia cristalina é dada pela expressão

$$E_{ca} = K_0 + K_1(\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \cos^2 \theta_3 \cos^2 \theta_1) + K_2(\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3) + \dots, \quad (2.7)$$

Onde  $K_0, K_1, K_2, \dots$  são constantes de anisotropia e  $\theta_1, \theta_2,$  e  $\theta_3$  os ângulos entre a direção de magnetização e os três eixos cristalinos. A tabela abaixo apresenta a energia de anisotropia cristalina para várias direções em um cristal cúbico.

**TABELA:** Energia de Anisotropia magnetocristalina para várias direções em um cristal cúbico

$[uvw]$	$a$	$b$	$c$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$E$
[100]	0	90°	90°	1	0	0	$K_0$
[110]	45°	45°	90°	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$K_0 + K_1/4$
[111]	54.7°	54.7°	54.7°	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$K_0 + K_1/3 + K_2/27$

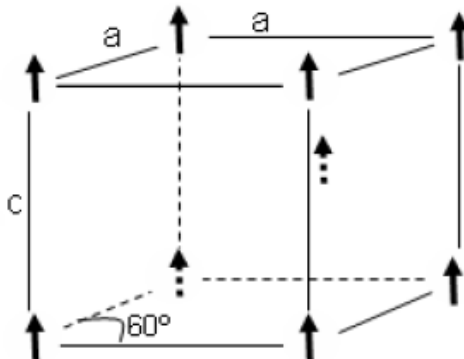
Para cristais hexagonais, como o cobalto por exemplo, a energia de anisotropia é dada por

$$E_{ca} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.8)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo  $c$ , como mostra na Figura 10.

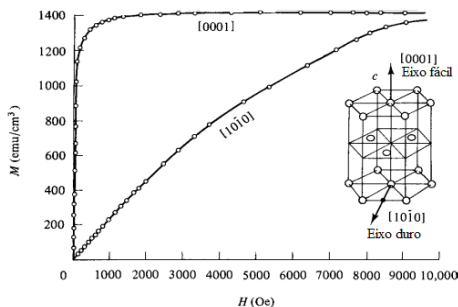
Podemos observar na Figura 11 que o “eixo fácil” do cobalto está na direção (0001) e o “eixo duro” na direção (1010).





**Figura 10:** Ordenamentos ferromagnéticos em células unitária do cobalto.

Podemos concluir que por considerações de simetria, a anisotropia é cúbica em cristais cúbicos como o ferro e o níquel, enquanto é uniaxial em cristais de estrutura hexagonal como o cobalto.



**Figura 11:** Curva de magnetização para um único cristal de Cobalto, indicando dois eixos de anisotropia, um eixo de fácil magnetização (0001) e um eixo de difícil magnetização (1010).

### 2.3.2.2. Anisotropia de forma

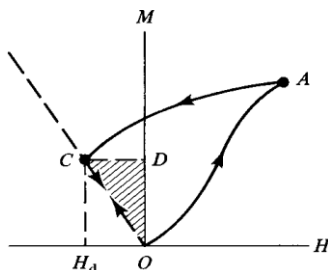
Considere uma amostra policristalina não tendo qualquer orientação preferencial dos grãos e por conseguinte, sem anisotropia na rede cristalina. Se for de forma esférica, o mesmo campo aplicado irá magnetizá-la da mesma maneira em qualquer direção. Mas se não for esférica será mais fácil para magnetizá-lo ao longo de um eixo estendido do que ao longo de um eixo curto. A razão para isto é que o campo de

desmagnetização ao longo de um eixo curto é mais forte do que ao longo de um eixo extenso. O campo aplicado sobre um eixo curto então tem que ser mais forte para produzir o mesmo campo real no interior da amostra. Assim, a forma por si só pode ser uma fonte de anisotropia magnética [9].

A fim de tratar anisotropia de forma quantitativa, precisamos de uma expressão para a energia magnetostática  $E_{ms}$  de um corpo permanentemente magnetizado no campo aplicado zero. Se uma amostra é magnetizada por um campo aplicado a um certo nível A, como mostra a Figura 12, o campo aplicado é então removido, a magnetização irá diminuir para C, sob a ação do campo desmagnetizante  $H_d$ , que é dado por,

$$\vec{H}_d = N_d \vec{M} \quad (2.9),$$

onde  $N_d$  é o coeficiente de desmagnetização.



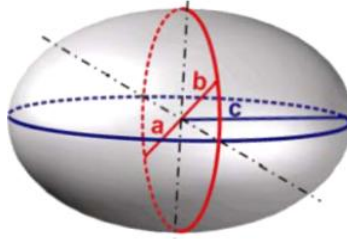
**Figura 12:** Energia magnetostática de uma amostra magnetizada em campo aplicado zero. A energia armazenada  $E_{ms}$  é igual à área do triângulo OCD sombreado.

Na Figura 12, OC é a linha do campo desmagnetizante, com uma inclinação de  $-1/N_d$ . A amostra então contém energia armazenada  $E_{ms}$  igual à área do triângulo OCD sombreado. Esta energia é associada ao campo desmagnetizante da amostra, e é chamada de energia magnetostática, e pode ser calculada pela seguinte equação,

$$E_{ms} = \frac{1}{8\pi} \int H_d^2 dv \quad (\text{em ergs}) \quad (2.10)$$

Onde  $dv$  é o elemento de volume e a integração é feita em todo o volume da amostra.

A Figura 13 apresenta um esferoide prolato, que nada mais é do que uma esfera alongada com semi-eixo maior  $c$  e semi-eixos menores um de igual comprimento,  $a = b < c$ .



**Figura 13:** Representação de um esferoide prolato.

Os fatores desmagnetizantes para uma amostra esferoide magnetizada na direção de  $c$  são dados por,

$$N_c = \frac{4\pi}{r^2 - 1} \left( \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1} \ln \left( r + \sqrt{r^2 - 1} \right)} - 1 \right) \quad (2.11)$$

$$N_a = N_b = \frac{4\pi - N_c}{2} \quad (2.12)$$

assim a energia pode ser escrita na forma,

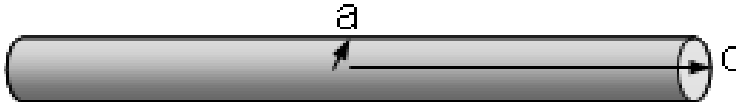
$$E_{prolato} = -K_u \left( \frac{\overline{M} \cdot \overline{u}}{M} \right) \quad (2.13) \text{ onde,}$$

$$K_u = -\frac{1}{2} (N_b - N_c) M^2 \quad (2.14)$$

$K_u$  é a constante de anisotropia do termo da anisotropia uniaxial devido a forma do esferoide.

Um nanofio isolado pode ser considerado como um esferoide prolato de grande razão de aspecto (Figura 14). Neste caso, o fator de desmagnetização ao longo do eixo difícil (perpendicular ao eixo do fio), é  $N_a = 2\pi$ , e ao longo do eixo fácil, que é paralelo ao eixo do fio,  $N_c = 0$ . Assim, a diferença de energia de anisotropia de forma ao longo dos eixos é obtida pela equação

$$E_{Da} - E_{Dc} = -2\pi(M_s)^2 \quad (2.15)$$



**Figura 14:** representação de uma nanoestrutura com grande razão de aspecto com  $c \gg a$  [4].

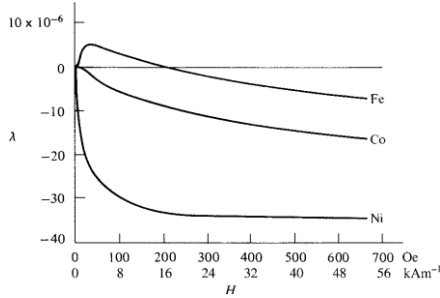
Aqui pode-se concluir que o eixo fácil de magnetização ocorre na direção do eixo mais longo do fio. A medida que o fio encurta predomina a anisotropia magnetocristalina pois os fatores desmagnetizantes tendem a ser iguais (limite para amostra esférica). Se o fio é muito curto, com comprimento menor que o diâmetro, o comportamento é de um disco, ou seja, eixo fácil paralelo ao plano do disco, e eixo duro perpendicular ao plano do disco.

### 2.3.2.3. Anisotropia magnetoelástica

Um efeito chamado magnetostricção, que também é relacionado com o acoplamento spin-órbita, surge da deformação sob tensão das constantes de anisotropia. Quando o material é magnetizado o cristal sofre uma deformação, que pode ser medida em função do campo magnético aplicado na direção dos eixos principais dos cristais. Portanto, a magnetização de um material magnético pode provocar alterações em suas dimensões. O inverso também é possível. Ao aplicar uma tensão mecânica em um material, sua magnetização pode ser alterada. Se for uma tensão uniaxial um eixo fácil de magnetização pode ser produzido se a tensão for suficiente grande para sobrepor qualquer outra forma de anisotropia [4].

A indução de anisotropia magnetoelástica não pode ser desprezada aqui, pois o modo de crescimento dentro do poro pode condicionar o aparecimento de tensões mecânicas no material depositado. Além disso, a constante de magnetostricção de saturação  $\lambda_s$  é relativamente grande para o cobalto podendo chegar a uma deformação máxima na ordem de  $-93 \times 10^{-6}$ . Para o FeNi a  $\lambda_s$  pode variar muito em função da concentração do Fe e Ni, podendo assumir valores positivos, zero ou negativos. A constante de magnetostricção varia também em função do campo magnético aplicado como mostra a

curva de  $\lambda$  versus H, da Figura 15 [9].



**Figura 15:** Valores da constante de magnetostricção em função do campo magnético aplicado, para o Cobalto, Ferro e Níquel separadamente [9].

### 2.3.3. Interação Dipolar

As curvas de magnetização observadas na maioria das amostras deste trabalho não mostram as propriedades magnéticas esperadas para a forma das nanoestruturas individuais, ou seja, uma resposta anisotrópica com um eixo fácil ao longo da direção mais longa do fio e eixo duro na direção perpendicular aos fios. O primeiro é caracterizado por uma histerese quadrada, e campo de saturação da ordem do campo de anisotropia cristalina, o que para o cobalto é da ordem de 600 Oe no eixo duro [11]. Nas amostras medidas neste trabalho observou-se campos de saturação da ordem de 5000 Oe, mesmo para materiais macios magneticamente como o FeNi, e comportamento isotrópico (mesma resposta magnética, com campo aplicado em diferentes direções). Uma causa para estas propriedades é a presença de interação dipolar entre fios vizinhos e entre as camadas magnéticas do fio.

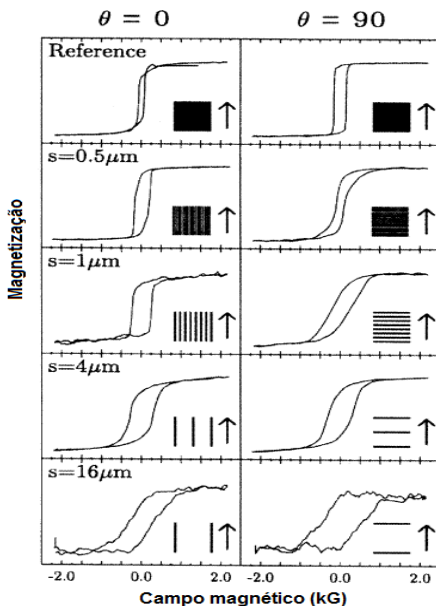
No caso de um sistema de partículas magnéticas, a interação dipolar ocorre entre partículas vizinhas, dada pela expressão,

$$H_d = \frac{\Omega}{2} \sum_{(i,k)} \left[ \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{Z}_k}{r_{ik}^3} - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{Z}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right] \quad (2.16)$$

Onde  $\Omega = (g\mu_B)^2/a^3$  é o parâmetro de interação dipolar,  $g$  é o fator giromagnético,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e “a” é a distância entre as partículas. Os vetores  $\vec{S}_i$  e  $\vec{Z}_k$  são os momentos magnéticos e  $\vec{r}_{ik}$  são as distâncias entre pares deles [11].

No caso de um sistema de nanofios, as interações são relevantes quando a separação entre eles é da ordem do diâmetro de um único nanofio. Como exemplo, o efeito da interação dipolar entre linhas nanométricas produzidas por litografia é a redução do campo coercivo com a redução da separação entre os fios, conforme indicam os resultados da Figura 16, para campo aplicado ao longo dos fios [4, 13].

Para campos aplicados perpendicularmente aos eixos dos fios, o efeito do acoplamento dipolar é mais efetivo na redução do campo de saturação, o que não é tão evidente para fios isolados. Isto é causado pelas cargas magnéticas criadas ao longo das bordas das linhas, que induzem um campo na mesma direção que o campo aplicado, reduzindo o campo desmagnetizante efetivo [4, 13].



**Figura 16:** Aumento do valor de campo coercivo com aumento da separação ( $s$ ) entre nanofios numa amostra contendo arranjo de nanofios. Os resultados dos gráficos foram obtidos para fios de Fe (001) depositados numa rede de separação variável [13].

### 2.3.4. Magnetorresistência

A magnetorresistência é uma propriedade que alguns materiais

têm de alterar o valor da resistência elétrica sob a aplicação de um campo magnético externo. Os sensores magnetorresistivos são baseados neste efeito, que é medido em percentuais da variação na resistência com o campo magnético, ou seja,

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R} = (R(H) - R_{H_{sat}}) \cdot \frac{100}{R_{H_{sat}}} \quad (2.17)$$

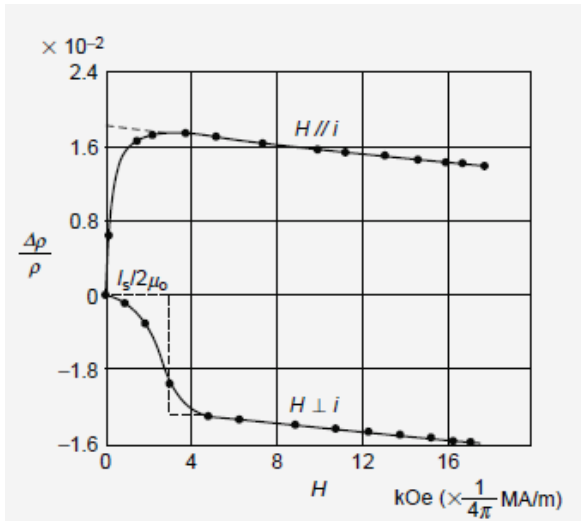
onde  $R_{H_{sat}}$  é a resistência quando a magnetização da amostra está saturada.

### 2.3.4.1. Magnetoresistência anisotrópica

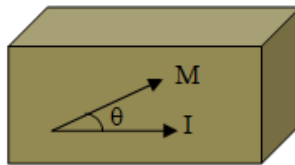
Em 1856 Thomsom (Lord Kelvin) observou em metais ferromagnéticos o efeito de magnetoresistência anisotrópica (AMR), configurada na dependência da resistividade com a variação do campo magnético externo aplicado. Lord Kelvin observou que para campos magnéticos paralelos e perpendiculares à direção da corrente elétrica, a resistividade resultava em valores diferentes [14]. A Figura 17 mostra os resultados experimentais obtidos para a mudança de resistividade do Ni quando um campo magnético é aplicado paralelo e perpendicular à direção da corrente. A rápida mudança na resistividade a baixos campos magnéticos é devido à rotação de magnetização. Quando um metal ferromagnético é submetido a campos magnéticos, com intensidades maiores que a necessária para levá-lo à saturação, observa-se uma oscilação da resistência em função do ângulo  $\theta$  entre a direção da corrente elétrica  $\mathbf{I}$  e a direção da magnetização  $\mathbf{M}$ , (indicadas na Figura 18), segundo a relação

$$R = R_T + R_0 \cos^2 \theta \quad (2.18)$$

$R_T$  é a resistência para  $\mathbf{M}$  perpendicular à corrente  $\mathbf{I}$ ,  $R_p$  é a resistência para  $\mathbf{M}$  paralela à corrente e  $R_0 = R_p - R_T$ . Os valores típicos de  $\Delta R/R$  em uma magnetoresistência anisotrópica são menores que 1%.



**Figura 17:** Resultado experimental para AMR em Ni [14, 15].



**Figura 18:** Ângulo  $\theta$  formado entre a direção da corrente elétrica e a direção da magnetização de um material ferromagnético.

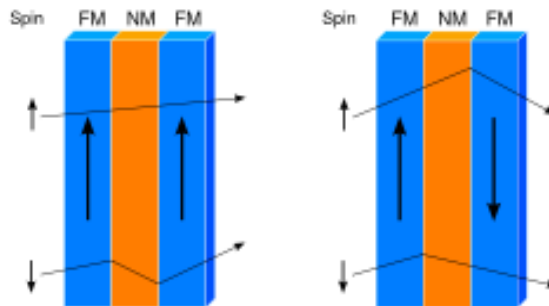
### 2.3.4.2. Magnetorresistência Gigante

Magnetorresistência gigante (GMR) é um tipo de efeito de magnetorresistência cuja variação relativa é em geral maior que a AMR. Enquanto a AMR é observada em lâminas ou filmes finos a GMR é observado em sistemas granulares e multicamadas compostos por camadas alternadas de metal ferromagnético e não magnético. Foi descoberto pelo francês Albert Fert e pelo alemão Peter Gruenberg [16]. O efeito se manifesta como um decréscimo da resistência elétrica sob a

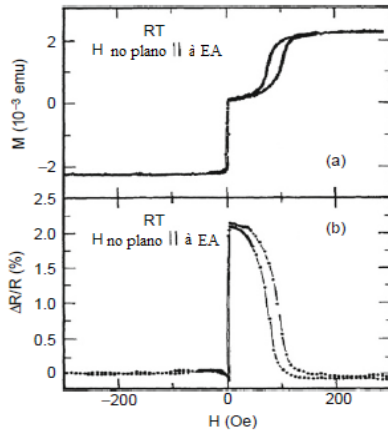


aplicação de um campo magnético externo. Esta forma de magnetorresistência é dependente da orientação relativa da magnetização das camadas ferromagnéticas. Ao aplicar um campo magnético sobre um metal de transição ferromagnético, os elétrons de condução do estado 4s podem sofrer espalhamento, passando a ocupar o estado 3d incompleto, esse fenômeno é denominado espalhamento sd. A variação da resistência do metal é resultado dessa transferência de elétrons. Isso não ocorrerá para metais de transição que possuem a camada 3d completa, característica dos metais não magnéticos, por exemplo o cobre [17].

A dependência da GMR com a orientação da magnetização nas diferentes camadas pode ser compreendida assumindo que o espalhamento de elétrons é dependente de spin. Podemos observar no esquema da Figura 19, que os elétrons com spin paralelo à direção de magnetização das camadas são fracamente espalhados, enquanto os elétrons com spin antiparalelo ao sentido de magnetização são fortemente espalhados. Com a aplicação de um campo magnético externo ocorre a reorientação paralela das camadas ferromagnéticas, diminuindo dessa forma a resistência da multicamada. Na Figura 20 temos um exemplo de GMR em multicamada do tipo válvula de spin FeNi/Cu/FeNi/FeMn comparando com a curva de magnetização.



**Figura 19:** Ilustração do modelo de espalhamento de elétrons dependente da orientação dos spins para a GMR, em uma estrutura do tipo válvula de spin.



**Figura 20:** GMR em multicamada do tipo válvula de spin FeNi/Cu/FeNi/FeMn [14]. O campo é aplicado paralelo a troca de campo de anisotropia.

### 2.3.5. Válvula de Spin

Válvulas de spin são dispositivos nanoestruturados que apresentam GMR e com estruturas FM1/NM/FM2, onde FM1 e FM2 são materiais ferromagnéticos e NM é um material não magnético, metálico ou isolante.

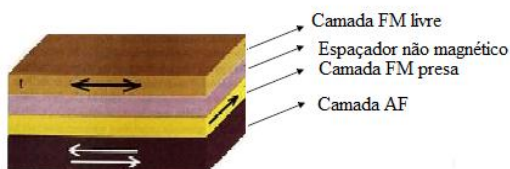
A espessura da camada não magnética é importante para definir a intensidade e tipo de acoplamento (ferro, antiferro ou biquadrático) entre FM1 e FM2, uma vez que se observa uma dependência oscilatória entre o sinal e a espessura [18]. Em geral esta deve ainda ser menor que o comprimento de coerência de spin (distância em que os elétrons perdem o seu estado de spin), tipicamente menor que 10nm para metais. Em caso de contato entre as duas camadas ferromagnéticas por falhas estruturais da camada separadora (pin-holes) ocorre o acoplamento ferromagnético entre elas o que diminui indesejavelmente o efeito GMR [19].

A estrutura é construída de modo que as camadas ferromagnéticas FM1 e FM2 tenham orientação antiparalela em alguma faixa de campo aplicado, o que maximiza a resistência do dispositivo. Alguns recursos podem ser usados para que isto ocorra: FM1 e FM2 podem ter coercividades diferentes, neste caso uma das camadas reverte sua orientação antes que a outra; pode existir acoplamento antiferromagnético entre elas controlado pela espessura do separador

NM, neste caso a orientação paralela é obtida a campo zero; ou FM1 pode ser acoplado com algum material antiferromagnético para deslocar a histerese em relação a FM2, consequência de interação de exchange bias. Esta solução é a mais usada em aplicações tecnológicas de GMR, com por exemplo, sensores magnetorresistivos, pois requerem uma acentuada resposta da direção de magnetização à campos magnéticos externo na faixa de poucos Oe. Para conseguir tal sensibilidade, são produzidas estruturas do tipo AF/FM/NM/FM com uma camada antiferromagnética AF adjacente a uma FM. IrMn ou FeMn são exemplos de materiais tipicamente utilizados como materiais AF. Esta tem como função acoplar magnéticamente a camada ferromagnética adjacente, que poderá ser de FeNi. Essas duas camadas formarão um sistema magnético rígido. Sobre a camada ferromagnética acoplada é depositada uma camada fina de material não magnético, o cobre por exemplo, que serve como espaçador. Sobre o espaçador é colocada a segunda camada ferromagnética, a chamada camada livre, pois sofrerá reversão de magnetização para campos magnéticos relativamente baixos comparados com o campos necessário para reverter a camada acoplada ao material antiferromagnético.

Estruturas com estas funcionalidades são chamadas de válvula de spin [18] pois possibilitam o controle da resistência elétrica em função do campo aplicado.

Na sessão anterior, podemos verificar na Figura 20, a dependência da resistência elétrica com o campo magnético, como exemplo de GMR, em uma estrutura do tipo válvula de spin. Um exemplo de uma estrutura convencional de válvula de spin é apresentado na Figura 21.



**Figura 21:** Estrutura de camadas de uma válvula de spin convencional. Duas camadas magnéticas separadas por uma camada não magnética [20].

Neste trabalho as estruturas produzidas do tipo válvula de spin foram os sistemas de multicamada Co/Cu/Co e FeNi/Cu/FeNi. O recurso de coercividades diferentes entre as camadas magnéticas foi utilizado para

orientá-las antiparalelamente, a partir de diferentes espessuras das camadas magnéticas.

### 2.3.6. Fenômenos de transferência de torque por corrente polarizada em spin

Muitas experiências confirmaram as previsões de se obter a reorientação da magnetização pela passagem de uma corrente elétrica polarizada em spin, no lugar de um campo magnético. Aplicações tecnológicas começaram a ser desenvolvidas com base neste conceito como, por exemplo, células de memórias magnéticas MRAMS. Neste caso a informação armazenada pode ser modificada pela injeção de corrente em um sistema válvula de spin, dispensando a aplicação de campo local para reverter a orientação da célula.

O fenômeno de polarização de corrente em spin é obtido pela passagem de uma corrente elétrica através da primeira camada ferromagnética, FM1, de uma estrutura de válvula de spin. Diz-se que a corrente é polarizada em spin quando os elétrons, em sua maioria, assumem o estado de spin da camada magnética em que estão. Ao deixar esta região e percorrer a camada não magnética os elétrons levam a informação do estado de spin da região FM1 até uma distância máxima definida pelo comprimento de difusão de spin, da ordem de 10 nm. Se outro material magnético FM2 livre é colocado adjacente, a corrente polarizada em spin exerce um torque na sua magnetização podendo induzir um movimento de precessão ou reorientá-la, como ilustrado na Figura 22. O movimento de precessão é mantido enquanto houver aplicação de corrente. Portanto, além de ser usado para promover a inversão magnética, o efeito tem sido aproveitado para produzir sinais de alta frequência na faixa de 1 a 40 GHz, dependendo do campo aplicado.

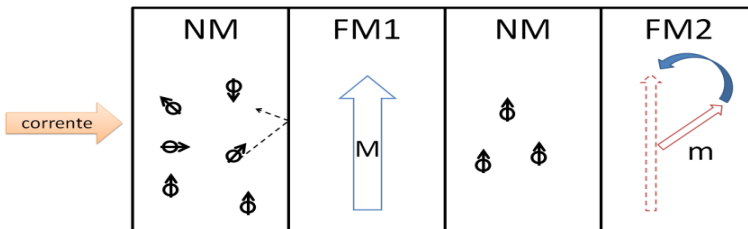


Figura 22: Figura esquemática do torque agindo sobre a camada FM2 [19].

Para uma descrição detalhada da dinâmica da magnetização, sob efeito de corrente polarizada em spin, Berger e Slonckzewsky acrescentaram um termo de spin torque à equação de Landau- Lifshitz-Gilbert:

$$\frac{d}{dt}m(t) = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2}[M \times H] - \frac{\alpha\gamma}{(1+\alpha^2)M_s}m \times [m \times H] + \frac{\gamma}{(1+\alpha^2)M_s}g(\theta)\frac{J}{-e}\frac{\hbar}{2}[m \times (m \times M)] \quad (2.20)$$

Nesta equação,  $dm(t)/dt$  representa a variação do momento angular, devido aos torques.  $\gamma$  é a razão giromagnética,  $\alpha$  é o parâmetro de amortecimento,  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $m$  a magnetização da camada livre,  $H$  o campo efetivo que envolve todos os termos de energia de anisotropia,  $M$  a magnetização da camada polarizadora,  $J$  é a densidade de corrente e  $\theta$  é o ângulo entre a orientação magnética das duas camadas.

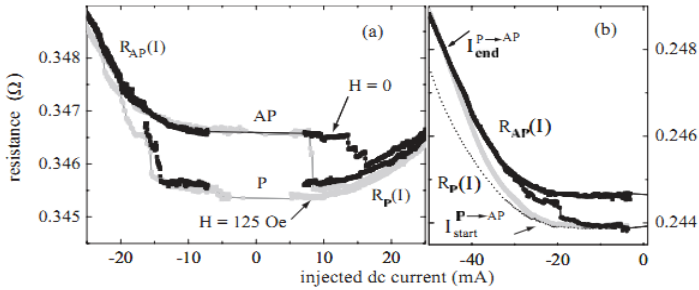
O primeiro termo da equação descreve o movimento de precessão da magnetização em torno de um campo aplicado, somente com este termo a magnetização permaneceria inalterada durante o movimento e o ângulo entre o campo e a magnetização também permaneceriam constantes em função do tempo.

O segundo termo é responsável pelo efeito de amortecimento, leva a magnetização a precessionar em torno do campo efetivo que, com o passar do tempo, se alinha a ele [19]. O terceiro termo da equação representa o termo de transferência de spin, que pode reforçar o amortecimento, podendo levar a magnetização mais rapidamente à saturação. De fato, dependendo da intensidade e sentido da corrente, pode-se anular o amortecimento e promover a precessão permanente da magnetização.

Para se produzir este efeito, a densidade de corrente polarizada em spin deve ser relativamente grande, da ordem de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>, portanto, tem sido observado somente em dispositivos nanoscópicos, como nanopilares ou nanofios com áreas tipicamente de  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup> ou em filmes contínuos onde os pontos de contatos elétrico tem área da mesma ordem.

A Figura 23 foi retirada do artigo de Fert e colaboradores, [21], no qual são feitas medidas de magnetoresistencia no modo CPP (corrente perpendicular ao plano) e corrente versus tensão, objetivando também verificar o efeito de reversão da magnetização da camada livre. O sistema estudado pelo grupo de Fert é um nanopilar com a estrutura Co(2,5 nm)/Cu(10 nm)/Co(15 nm) e evidência a reversão com e sem

campo externo aplicado, através da variação abrupta da resistência, na escala comparável a variação da magnetoresistência.



**Figura 23:** Medida magnetorresistiva de um nanopilar Co(2,5)/Cu(10)/Co(15) nm, Os saltos na resistência evidenciam a reversão da magnetização, com e sem campo aplicado [21]."

Neste trabalho de mestrado experimentos de injeção de corrente polarizada foram feitos na tentativa de verificar a reversão da magnetização em nanofios nanoestruturados como válvulas de spin da camada livre de uma orientação antiparalela para paralela, ou vice e versa.

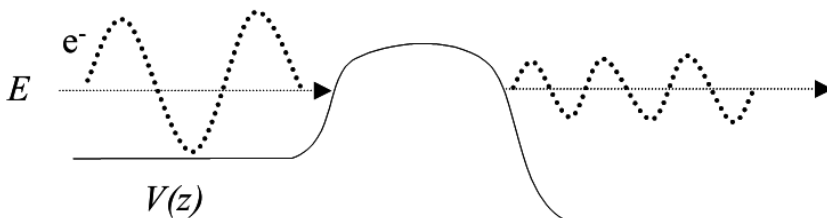
## 2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades de transporte elétrico nos nanofios dentro da estrutura nanoporosa para identificar as condições de fabricação das amostras e os procedimentos de medida elétrica que possibilitem a injeção de corrente em poucos fios. Estes procedimentos foram feitos inicialmente com pontas de contato micrométricas com o objetivo de fazer contato em um pequeno grupo de fios (em torno de 350 nanofios são contactados considerando que a ponta possui uma área de aproximadamente  $3 \mu\text{m}^2$ ) possibilitando o aumento da densidade de corrente para valores onde sejam observados os fenômenos de transferência de torque.

Entretanto, com a presença da camada de barreira de óxido no fundo dos poros da alumina, foram observados alguns fenômenos, como o tunelamento, efeito de retificação e chaveamentos de resistência que poderiam ser confundidos com os mecanismos de reversão magnética. A seguir são definidas as propriedades da condutividade elétrica que fundamentam os fenômenos elétricos observados experimentalmente nos sistemas estudados.

### 2.4.1 Tunelamento

O processo de transporte elétrico por efeito túnel é um mecanismo quântico dos mais estudados. No processo representado na figura 24 uma partícula com energia  $E$  atravessa uma barreira de potencial de forma arbitrária e altura maior que  $E$ . Classicamente a partícula deveria ser completamente refletida, sem qualquer possibilidade de transpor a barreira, mas segundo a descrição quântica, a probabilidade de transmissão não é nula.



**Figura 24:** Ilustração representando uma partícula de energia  $E$  atravessando uma barreira de potencial de altura maior que  $E$ .

Para barreiras de potencial retangulares o coeficiente de transmissão pode ser determinado por:

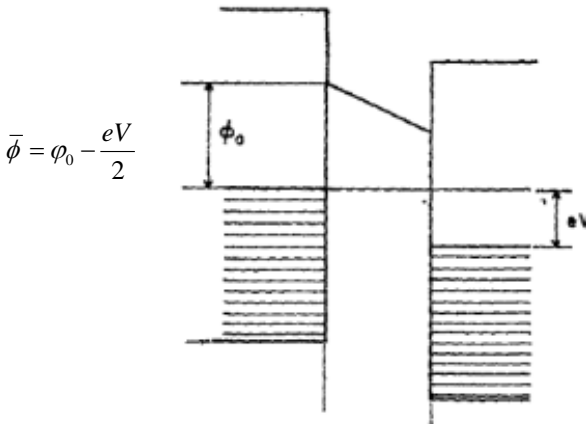
$$T(E) = \frac{1}{1 + \left( \frac{k^2 + \gamma^2}{2k\gamma} \right)^2 \sinh^2(2\gamma a)}, \quad (2.21)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m^* E}}{\eta}, \gamma = \frac{\sqrt{2m^* (V_0 - E)}}{\eta}. \quad (2.22)$$

Onde  $V_0$  é a altura e  $a$  é a largura da barreira.

Experimentalmente o tunelamento é caracterizado por uma dependência exponencial entre a corrente e a tensão aplicada entre os eletrodos metálicos separados por um material dielétrico muito fino.

Em condições experimentais o tunelamento da corrente ocorre em barreiras com espessuras da ordem de 10nm e é fortemente dependente de pequenas variações de espessura, forma e altura da barreira de potencial e temperatura. Abordagens teóricas, como modelo de Simmons [22] descrevem a dependência da densidade de corrente com a altura de barreira potencial  $\phi$ , em função da espessura  $S$  e tensão aplicada  $V$ . O formalismo admite uma forma trapezoidal da barreira em função da tensão aplicada.



$$\bar{\phi} = \phi_0 - \frac{eV}{2}$$

**Figura 25:** Representação dos níveis de energia e a barreira túnel formada pela camada isolante entre dois eletrodos metálicos. A aplicação de potencial deforma a barreira e promove a dependência exponencial descrita pelo modelo de Simmons.



Usamos este modelo para caracterizar as propriedades estruturais e elétrica da barreira no fundo dos poros do alumínio anodizado, principalmente a sua espessura média, e correlacionar com os procedimentos de produção. Os parâmetros de barreira médios de tunelamento foram obtidos pela curva experimental de  $I \times V$  usando o modelo de Simmons [22]. Utilizando a abordagem para tensões intermediárias de 0.1 a 3 V, a densidade de corrente  $J$  é

$$J = (6.2 \times 10^{10} / S^2) \left\{ (\Phi_0 - V/2) \exp[-1.025S(\Phi_0 - V/2)^{1/2}] - (\Phi_0 + V/2) \exp[-1.025S(\Phi_0 + V/2)^{1/2}] \right\} \quad (2.23).$$

onde  $\phi_0$  é a altura da barreira de potencial, como mostra a Figura 25, dada em eV e  $S$  a espessura da barreira, em angstroms.

Em geral observa-se uma pequena assimetria nas curvas  $I \times V$  em relação a polaridade da tensão. Isto está relacionado com as diferentes propriedades das interfaces entre os eletrodos metálicos e o dielétrico, particularmente pequenas diferenças nas funções trabalho mesmo para eletrodos de mesmo material [23], resultado da técnica de fabricação e preparação das superfícies das estruturas.

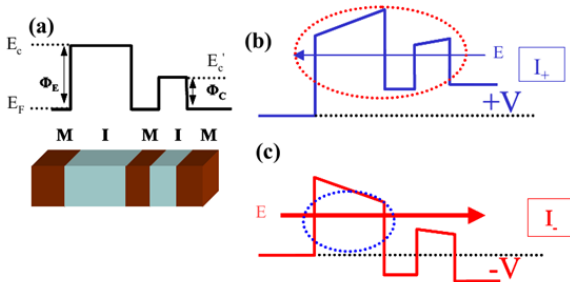
## 2.4.2 Retificação

Alguns resultados de corrente vs tensão observados neste trabalho, para o caso dos filmes de alumina anodizados e eletrodepositados com Co, apresentaram um forte efeito de retificação de corrente. Retificação de corrente é uma propriedade importante para aplicações eletrônicas e geralmente é observado em junções metal/semicondutor (diodos de junção Schottky), ou junções semicondutoras tipo p/n (diodos de junção pn). O dispositivo apresenta baixa resistência no sentido de polarização direta e alta resistência quando polarizado reversamente.

Um efeito similar é observado em sistemas que apresentam dupla barreira túnel assimétrica [24].

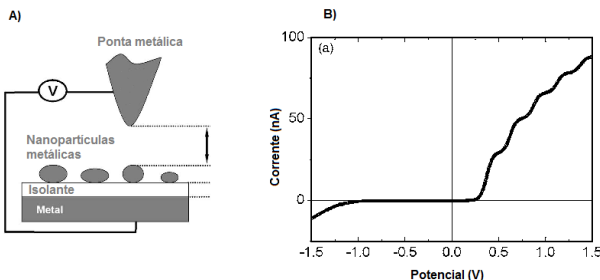
A Figura 26 mostra um mecanismo para o efeito de retificação. Elétrons quentes (de alta energia) conseguem transpor a primeira e a segunda barreira quando diretamente polarizado Fig. 26 (c), o que resulta uma alta densidade de corrente. Na polarização inversa, Fig. 26

(b), as duas barreiras devem ser transpostas o que reduz a probabilidade de tunelamento e resulta em pequena corrente. Este modelo explica o grande fator de retificação (razão entre a corrente relacionada com o potencial positivo e a corrente relacionada ao potencial equivalente negativo  $Fr = i(+V)/i(-V)$ ) encontrado em tais sistemas.



**Figura 26:** (a) Esquema do modelo de dupla barreira assimétrica e diferentes alturas de potencial, para explicar o efeito de retificação. (b) Deformação nas alturas de barreira devido a aplicação de potencial, em uma polaridade da corrente a probabilidade de os elétrons atravessarem as duas barreiras é quase nula, em (c) a probabilidade de ocorrer tunelamento aumenta, invertendo a polaridade da corrente.

A Figura 27- (a) mostra a ilustração de um esquema utilizado na literatura [37] para medida elétrica com duas camadas de barreira assimétricas (camada de óxido e camada de ar sob a ponta metálica). A Figura 27- (b) apresenta uma curva de corrente versus tensão evidenciando o fenômeno de retificação em uma amostra com nanopartículas metálicas, podemos observar um fator de retificação  $Fr = 9$ .



**Figura 27:** A) Ilustração do esquema utilizado para medida elétrica com duas camadas de barreira assimétricas. B) Curva de corrente versus tensão mostrando fenômeno de retificação em uma amostra com nanopartículas metálicas, resultando em um fator de retificação  $Fr = 9$  [24].

### 2.4.3 Mecanismos de chaveamento de resistência

Foram observados neste trabalho alguns efeitos interessantes, não objetivados. Assim como o efeito de retificação e de tunelamento, o efeito de chaveamento de resistência foi observado em algumas amostras.

Entende-se por chaveamento uma mudança abrupta de fase (ou estado) de uma substância ou de um sistema. Uma mudança abrupta de condutividade que possa ser controlada de modo reversível pode ter aplicações potenciais em dispositivos de armazenamento de informações [25, 26].

Este efeito pode ser observado em medidas de  $I \times V$  de estruturas do tipo “MIM”, ou seja, uma estrutura multicamada de Metal-Isolante- Metal. Neste trabalho a observação deste efeito se deu pela possível presença da camada isolante de alumina no fundo dos poros contactando com o alumínio e com o fio metálico no interior dos poros.

Os principais mecanismos que condicionam os fenômenos de chaveamento de resistência podem ser classificados em 3 grupos: Eletrostáticos e eletrônicos, induzidos por temperatura e químicos. No primeiro caso, a resistência efetiva é função da direção da magnetização em materiais magnéticos ou orientação da polarização elétrica em materiais ferroelétricos. A modificação da magnetização ou polarização resulta em diferentes estados de resistência.

Efeitos de chaveamento induzidos exclusivamente pela temperatura estão associados a mudança da estrutura atômica. Assim, por exemplo, pode ser observado mudanças de resistência pela transição de uma fase amorfa (OFF) para uma fase cristalina (ON) devido ao aumento de temperatura associado a altas densidades de corrente locais.

Efeitos químicos, descritos no terceiro grupo, estão associados a processos de redução devido a aplicação de potenciais e/ou efeitos de temperatura. Estes efeitos químicos podem ser subdivididos em três grupos: metalização eletroquímica (ECM), mecanismos de variação de valência (VCM) e o mecanismo termoquímico (TCM).

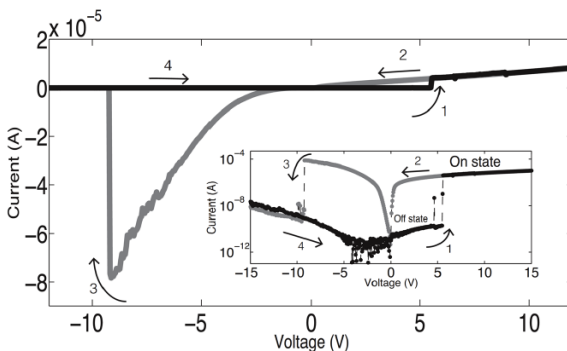
Na metalização eletroquímica (ECM) observa-se o crescimento de dendritos metálicos pela migração de cátions metálicos através de camada condutora iônica (dielétricos). Em geral isto é observado em estruturas MIM (metal/isolante/metal). Pela aplicação de um potencial entre os eletrodos metálicos observa-se um acúmulo de ions metálicos no contraeletrodo e a formação de filamentos com alta condutividade, e assim definindo um estado “ON” de baixa resistência logo que atinge o

eletrodo oposto. Aplicando um potencial inverso ocorre a dissolução do filamento e o retorno ao estado “OFF” de alta resistência.

O segundo grupo inclui os mecanismos de mudança de valência (VCM), onde o chaveamento de resistência é originado por transições metal-óxido específicas ocasionadas pela migração de ânions como o oxigênio, por efeito de campos elétricos, mecanismos muitas vezes descritos como mobilidade de vacâncias. A mudança estequiométrica local leva a mudança de valência da subrede do cátion, modificando a sua condutividade. A polaridade do pulso elétrico aplicado determina se há redução ou oxidação local.

No mecanismo termoquímico observa-se a variação de estequiometria, e suas consequências, devido ao aumento da temperatura induzida pela corrente. Assim tanto o campo elétrico quanto o calor dissipado pela operação em alta corrente podem induzir simultaneamente efeitos de chaveamento de resistência [27].

Alguns estudos foram feitos com uma estrutura multicamada de óxido de silício  $\text{SiO}_x$  (15-120 nm sanduichado com silício tipo n (125  $\mu\text{m}$ ) e tipo p (125  $\mu\text{m}$ ) [28]. Na Figura 28 pode ser observado o efeito de chaveamento de resistência em uma medida de  $I \times V$  da sistema citado a cima. No gráfico a linha preta no potencial positivo mostra uma transição do estado OFF (alta resistência) para o estado ON (baixa resistência). A linha cinza mostra um completo estado ON. No potencial negativo a linha cinza mostra uma transição do estado ON para OFF e a linha preta mostra um estado de completo desligamento.



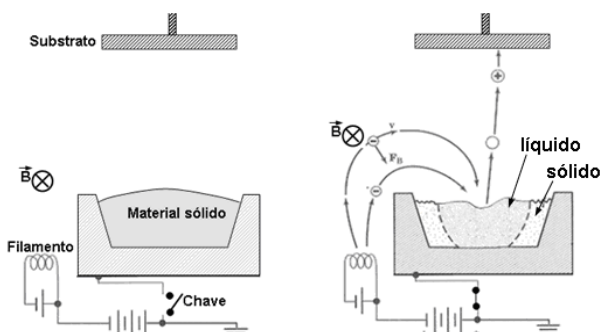
**Figura 28:** Medida de  $I \times V$  de estrutura com uma camada de óxido de silício sanduichado com silício tipo p e tipo n. A linha preta no potencial positivo mostra uma transição de OFF para ON. A linha cinza mostra um completo estado ON. No potencial negativo a linha cinza mostra uma transição do estado ON para OFF e a linha preta mostra um estado de completo desligamento. Detalhe: Representação logarítmica [28].

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é apresentada a descrição das técnicas e dos procedimentos experimentais utilizados para a produção de matrizes nanoporosas, assim como para a produção de nanofios por eletrodeposição.

#### 3.1 EVAPORAÇÃO DE FILMES DE ALUMÍNIO EM ALTO VÁCUO POR FEIXE DE ELÉTRONS

O sistema de deposição por feixe de elétrons está ilustrado na Figura 29. O processo de evaporação consiste na colisão do feixe de elétrons sobre o alvo metálico à ser evaporado, localizado no interior da câmara de alto vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-7}$  Torr). Em um filamento localizado ao lado do alvo metálico é percorrida uma corrente elétrica e elétrons são emitidos por processo termoiônico. Quando é aplicada uma tensão na faixa de 5 kV entre o filamento e o alvo é gerado um campo elétrico intenso que dispara os elétrons em forma de feixe. Na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$  o feixe é desviado, colidindo na superfície do alvo metálico. A colisão aquece o material metálico provocando a fusão e a evaporação do metal que condensa na superfície do substrato.



**Figura 29:** Ilustração do esquema de evaporação por feixe de elétrons, mostrando antes e depois da aplicação da tensão entre o filamento e o alvo metálico [4].

A produção dos filmes de alumínio deste trabalho foram realizadas em uma evaporadora modelo 150- 0040 3 kw e-Gun, no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies. A medida de espessura deste equipamento de evaporação se dá com uma balança de quartzo, no interior da câmara.

Um fator importante para uma boa qualidade dos filmes, além da pressão, é a taxa de evaporação, quanto menor a taxa mais uniforme o filme a ser evaporado. Nas evaporações deste trabalho a taxa de evaporação foi controlado em torno de 1 Å/s.

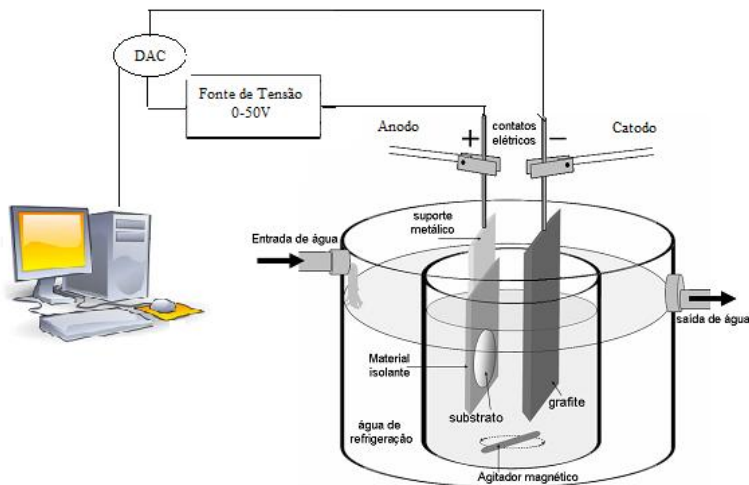
Os filmes de alumínio deste trabalho são obtidos a partir desta técnica de evaporação.

Antes de inserir o substrato na câmara de evaporação se faz necessário tomar alguns cuidados básicos, assim como a limpeza do substrato, para não haver nenhuma contaminação no interior do equipamento. Neste trabalho o material utilizado como substrato foram lâminas de vidro, limpas, imersas em detergente Detertec 20% e aquecidas a 100°C por 60 minutos para retirada de gordura da superfície das lâminas de vidro. Em seguida os substratos são enxaguados e imersos em acetona aquecida a 50°C por 30 minutos. O último procedimento da limpeza se dá mergulhando as lâminas em álcool isopropílico e secando-as com fluxo de nitrogênio. Por fim, os substratos, agora limpos, são inseridos na câmara de vácuo do equipamento. Para melhor aderência do filme de alumínio sobre o vidro, evapora-se uma camada de titânio Ti de 5nm.

### 3.2 SISTEMA DE ANODIZAÇÃO

Esta técnica é realizada em uma célula eletroquímica. As amostras (folhas ou filmes de alumínio) são colocadas como ânodo (eletrodo de trabalho). Como cátodo (contra eletrodo) pode ser utilizado materiais metálicos inertes na faixa de potencial a ser aplicado. Neste trabalho uma placa de platina ou uma placa de grafite com dimensão de 2 x 4 cm<sup>2</sup> serviram como contra eletrodo. A cuba eletrolítica está ilustrada na Figura 30. Estes eletrodos são imersos em uma solução de ácido oxálico (COOH)<sub>2</sub> 3M. É então aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos. Através de uma interface que converte o sinal digital para analógico e de um programa, elaborado com o software *HPVee* é possível fazer a aquisição dos dados.

A temperatura e o potencial devem ser controlados de acordo com a espessura e diâmetro desejado para os poros. Para o controle da temperatura foi montado um sistema de refrigeração da célula eletroquímica composto por um reservatório dotado de uma bomba compressora e termostato. O sistema forma um circuito hidráulico, no qual o béquer com o eletrólito se mantém em contato, possibilitando o controle da temperatura entre 0°C e 40°C.



**Figura 30:** Ilustração da cuba eletrolítica utilizada no processo de anodização, com sistema de refrigeração composto por um reservatório dotado de uma bomba compressora e termostato, para controle da temperatura do eletrólito [4]. Através de uma interface que converte o sinal digital para analógico e de um programa, elaborado com o software *HPVee* é possível fazer a aquisição dos dados.

Na Figura 31 podemos observar uma curva característica da anodização de placas de alumínio (densidade de corrente versus tempo de anodização) [29]. Nos primeiros dez segundos de anodização há uma queda acentuada na densidade de corrente, neste instante está sendo formado um filme de alumina sobre o substrato. Poucos segundos depois a densidade de corrente volta a subir, é onde ocorre a formação dos poros, no momento em que a densidade de corrente estabiliza o diâmetro dos poros permanece constante porém o comprimento dos poros continua crescendo enquanto houver potencial aplicado.

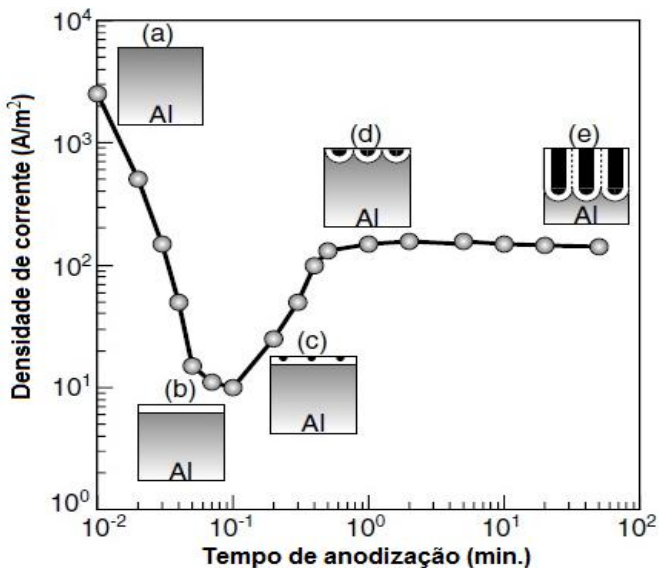


Figura 31: Curva característica de anodização em placas de alumínio [29]

### 3.3 SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO

Para a eletrodeposição o filme poroso deve ser colocado em eletrólito contendo sais metálicos, geralmente sulfatos ou soluções orgânicas de cloretos metálicos. Os metais são ionizados e depositados preferencialmente no fundo dos poros, que corresponde ao caminho de menor impedância entre os eletrodos. No processo, os elétrons atravessam a barreira de óxido antes de reagirem com os íons do metal e a nucleação se dá em numerosos sítios com rápida deposição de material [2].

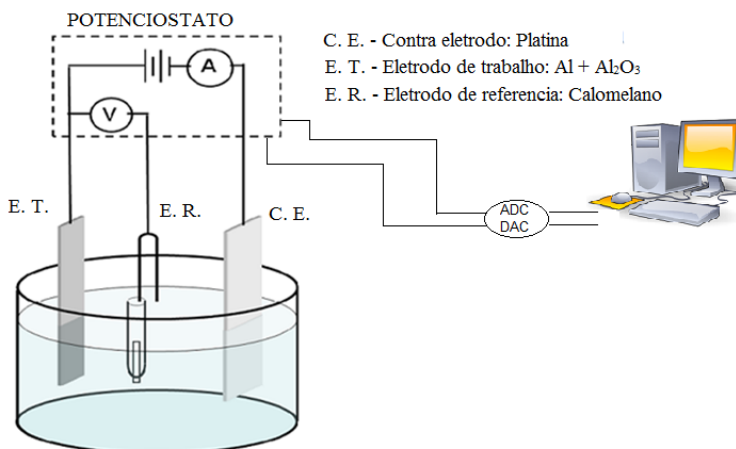
A camada isolante no fundo dos poros da ordem de 20 nm na produção dos nanofios por eletrodeposição impede o contato direto do substrato de Al (que atua como eletrodo de trabalho), dificultando as reações de redução relacionadas ao crescimento dos fios. Para que ocorram as reações de redução, os elétrons devem atravessar a camada de barreira por tunelamento e a taxa de transporte de elétrons será maior quanto mais fina for a camada de barreira. A fim de aumentar a taxa de transporte de elétrons, é necessário reduzir (ou eliminar) a espessura da camada de barreira [5, 30].

As eletrodeposições foram realizadas em uma célula



eletroquímica com três eletrodos conectados a um potenciostato (Scanning Potenciostatic, modelo 362 da EG & G) possibilitando o registro de potenciais e correntes obtidas durante a realização da eletrodeposição. As amostras de alumínio anodizado foram utilizadas como eletrodo de trabalho, uma folha de platina foi utilizada como contra-eletrodo e como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de Calomelano saturado com KCl. O aparato experimental está ilustrado na Figura 32. O modo de deposição utilizado neste trabalho foi potenciostático com tensão pulsada. Em alguns casos de eletrodeposição o eletrólito foi aquecido a  $50^{\circ}\text{C}$  e agitada para manter a concentração uniforme.

Os potenciais utilizados para deposição dos materiais foram escolhidos a partir da curva de varredura de potencial (voltametria) verificando o pico de redução, ou seja, o potencial onde ocorre a deposição de cada material. Com o eletrólito citado acima e tendo como eletrodo de trabalho a alumina porosa os picos de redução observados para cada material foi de  $-1,2\text{ V}$  para deposição do cobalto,  $-1,0\text{ V}$  para FeNi e  $-0,7$  para o cobre.



**Figura 32:** Ilustração do aparato experimental de eletrodeposição [4]. Através de uma interface que converte o sinal digital para analógico (ADC e DAC) e de um programa, elaborado com o software *HPVee* é possível fazer a aquisição dos dados.



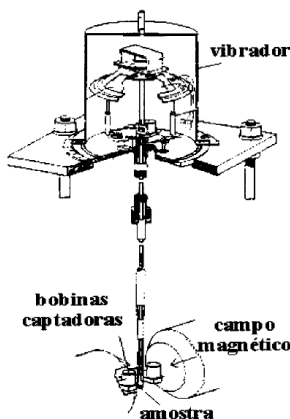
## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1 SISTEMA DE MEDIDAS MAGNÉTICAS: MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

Esta técnica é usada para medir a magnetização de uma amostra com um determinado valor de campo aplicado. Ela funciona basicamente com uma fonte que fornece corrente elétrica para as bobinas de um eletroímã gerando um campo magnético onde estará localizada a amostra que é então magnetizada. O movimento da amostra produz um campo induzido que é detectado pelo sensor.

Esta etapa é feita com um Magnetômetro de Amostra Vibrante (do inglês VSM). Tal técnica de caracterização magnética foi criada por S. Foner e se tornou o magnetômetro mais utilizado nos laboratórios por seu simples funcionamento e alta sensibilidade.

Fazendo uma amostra vibrar a determinada frequência, uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção [31]. Em uma haste rígida a amostra é fixada, a outra extremidade da haste é presa a um alto falante que gera a vibração. Um Magnetômetro de Amostra Vibrante está ilustrado na Figura 33. As bobinas de detecção detectam o campo AC produzido pela vibração da amostra. Com a ajuda de um modelo teórico é possível obter o momento magnético das amostras para diferentes valores de campo aplicado.



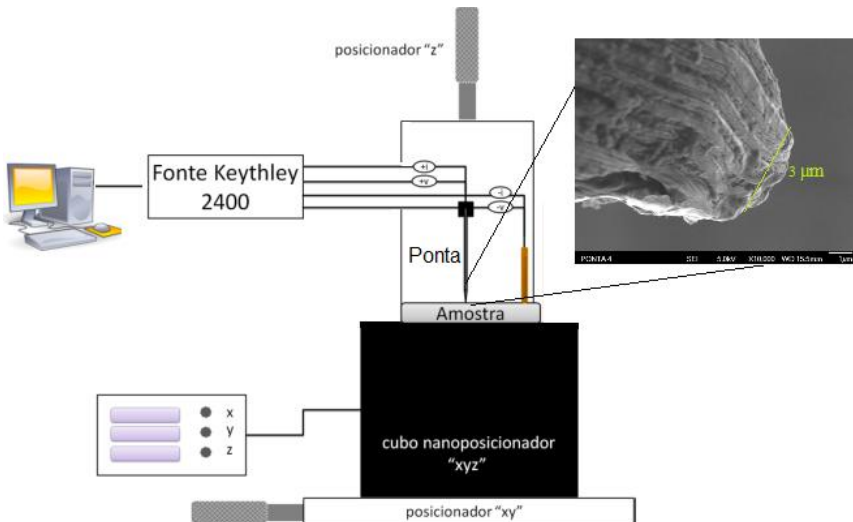
**Figura 33:** Ilustração de um Magnetômetro de Amostra Vibrante [31].

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um Magnetômetro de Amostras Vibrante (VSM) Modelo EV9 da Microsense, do Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais do departamento de Física da UFSC.

As amostras podem ser posicionados de forma que as linhas de campo estejam paralelos ou ortogonais aos fios magnéticos.

## 4.2 SISTEMA DE MEDIDAS ELÉTRICAS

A caracterização elétrica é realizada a partir de curvas de corrente vs. tensão utilizando uma fonte Keythley 2400. O contato com os fios na superfície da matriz porosa foi feito com uma ponta de diâmetro de aproximadamente  $3\ \mu\text{m}$ . A ponta é obtida por um corte oblíquo de um fio de PtIr, que por cisalhamento mantém a estrutura apresentada no detalhe da Figura 34. O Sistema completo de medidas elétricas é representado na Figura 34.



**Figura 34:** Aparato experimental para sistema de medida elétrica, figura adaptada [19]. No detalhe, uma imagem feita no MEV da ponta de PtIr utilizada nas medidas elétricas.

O aparato experimental é composto por um microposicionador xyz este por sua vez é acoplado a um nanoposicionador piezoelétrico

modelo PI-, para aproximação controlada da ponta à amostra. A ponta de contato é fixada ao microposicionador z e a amostra é colocada sobre a base do nanoposicionador [19].

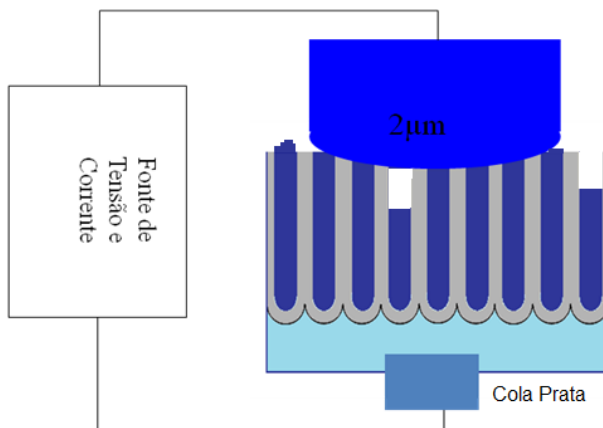
Um dos contatos é feito através da ponta de PtIr e o outro contato é feito no fio de cobre conectado a amostra desde o processo de anodização.

A aproximação entre a ponta de PtIr e a amostra é feita aplicando-se um potencial de controle (em torno de 1V) entre os mesmos, em seguida faz-se uma aproximação manual com o microposicionador e depois é feita a aproximação com o nanoposicionador até o surgimento de uma corrente no amperímetro. Este procedimento é feito para evitar que a ponta seja danificada pelo excesso de pressão durante o contato.

Uma ilustração mais detalhada do contato entre a ponta de PtIr e a matriz nanoporosa eletrodepositada pode ser observada na Figura 35.

O material da ponta (PtIr) foi escolhido devido a sua resistência mecânica e difícil oxidação do material, desta forma a ponta nanométrica permanece em suas condições iniciais por um longo período.

O sistema é montado em uma plataforma, de grande massa, suspensa por cordas elásticas e coberta com material absorvedor acústico para prevenir efeitos de vibração mecânica do ambiente.



**Figura 35:** Ilustração detalhada do contato entre a ponta de PtIr e a amostra.

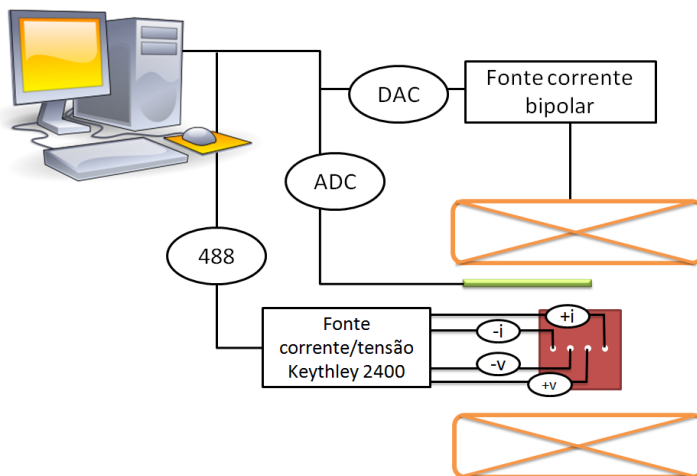
## 4.5 MAGNETORRESISTÊNCIA

As medidas de magnetorresistência são realizadas como uma medida elétrica no modo de corrente constante, porém agora, com um campo magnético externo aplicado.

O objetivo desta técnica consiste em medir a resistência da amostra com a variação do campo magnético, ou seja, o efeito de variação magnetorresistiva (que é medido em percentuais da variação na resistência com o campo magnético, equação 2.12) do sistema produzido.

A medida pode ser feita em duas configurações diferentes, uma com as linhas do campo magnético paralelas a direção do fluxo de corrente aplicado (modo longitudinal), e a outra configuração com o campo perpendicular a este fluxo (modo transversal).

Para realização da medida foi utilizado uma fonte Keythley 2400, como fonte de corrente e voltímetro. Para geração do campo magnético, foi utilizada uma fonte de corrente bipolar, uma interface converte o sinal digital para analógico para controle da fonte. Uma sonda Hall foi utilizada para medir campo, Figura 36.



**Figura 36:** Esquema da montagem experimental das medidas de magnetorresistência [19].

A montagem da figura acima foi baseada no método de 4 pontas em linha. Neste trabalho nos baseamos no método de duas pontas

de contato, um contato feito com um pingo de cola prata sobre a amostra (contato com os nanofios) e o outro contato foi feito na parte inferior da amostra (chapa de alumínio). Uma corrente constante de 1 mA foi aplicada em vários pontos da amostra, obtendo então, a varredura do potencial variando o campo magnético externo de -4000 Oe à +4000 Oe.

As medidas de MR não foram feitas com pontas de contato pois o campo disponível no sistema é muito menor que o campo de saturação da amostra ( $< 100$  Oe).





## 5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados na produção e caracterização das amostras estudadas.

A eletrodeposição foi feita sobre três tipos diferentes de amostras, sobre folhas de alumínio de alta pureza anodizado, sobre filmes de alumínio anodizado e sobre discos de alumina nanoporosa comercial.

### 5.1 FOLHAS DE ALUMÍNIO

#### 5.1.1 Anodização

Folhas de alumínio com 99,997% de pureza foram inicialmente limpas com detergente Detertec 20% e cortadas em discos com 3mm de diâmetro e retângulos de 1 x 0,5 cm<sup>2</sup>. Foram produzidas em torno de 54 amostras deste tipo.

Os discos foram colados em fios de cobre com cola prata, que foram isolados com uma camada esmalte o lado da amostra contactada com o fio de cobre (Figura 37). No caso dos retângulos de alumínio, as amostras foram coladas, também com cola prata, em placas de aço inox. As laterais da amostra assim como a parte do aço inox que será imerso na solução foram isoladas também com uma camada isolante de esmalte, deixando exposta somente a superfície a ser atacada quimicamente, como mostra na Figura 38.

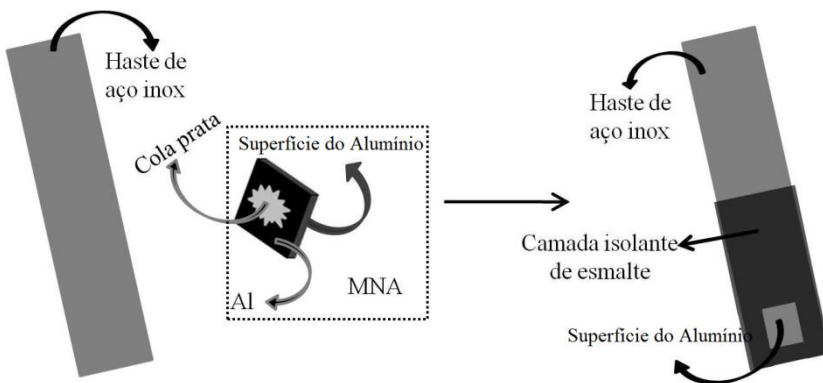
O processo de anodização nessas amostras foi realizado em dois passos.

No primeiro passo as amostras de alumínio foram imersas em solução de ácido oxálico 0,3M (COOH)<sub>2</sub> e dispostas como ânodo na célula eletroquímica juntamente com uma placa de platina que serviu como cátodo aplicando um potencial entre 40 e 50V com a temperatura controlada em 6°C, ou a temperatura ambiente, essas amostras foram anodizadas por 500 segundos. Algumas variações nas condições de anodização foram feitas para avaliar os melhores substratos resultantes da anodização.



**Figura 37:** Ilustração de uma amostra de alumínio de alta pureza montada para anodização.

A partir da primeira anodização as amostras foram imersas em uma solução de ácido crômico ( $0,2M H_2CrO_4 + 0,4M H_3PO_4$ ) a  $65^\circ C$  por 60 minutos, para a dissolução do filme poroso, mantendo apenas o alumínio pré estruturado.



**Figura 38:** Ilustração do esquema de montagem das amostras de alumínio puro, imagem adaptada de [5].

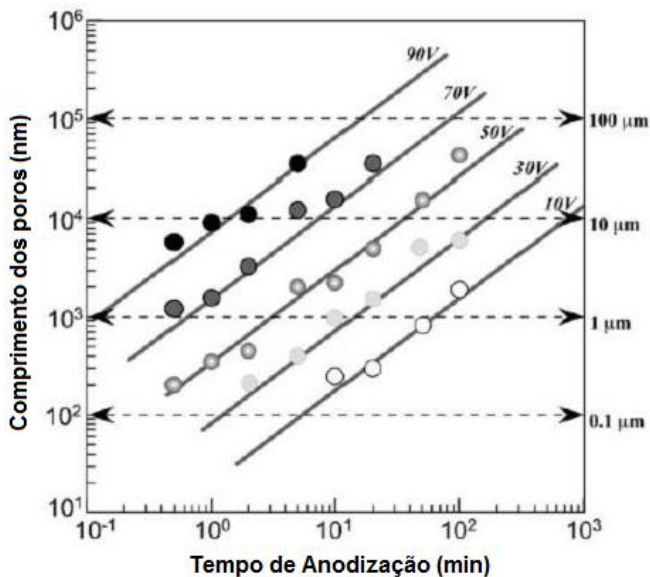
Após remontadas essas amostras, foi iniciado o segundo passo do processo: a reanodização. Esta anodização é feita nas mesmas condições que a primeira etapa do processo, exceto que o tempo do potencial aplicado entre os eletrodos é menor e escolhido em função da profundidade do poro desejado. Nessa etapa é realizado também um o processo de redução de potencial, que diminui a camada de barreira no

interior dos poros.

Essa redução de potencial é feita reduzindo-o gradativamente desde 50 V até 15 V: a cada 15 s reduzimos o potencial de 5 V. O potencial de 15 V é aplicado por 100 s assim como para os potenciais de 10 e 5 V.

Feito isso, é realizado o processo de alargamento de poros, que consiste no ataque químico por uma solução de ácido fosfórico por 10 minutos a uma temperatura de 30°C. Isto remove muito lentamente a camada de alumina e promove a aumento do diâmetro dos poros e a redução da espessura da alumina em contato com o alumínio.

Podemos observar na Figura 39 retirada da literatura uma relação entre o comprimento dos poros e o tempo de anodização, para alguns valores de tensão aplicada [32].



**Figura 39:** Relação entre comprimento dos poros e tempo de anodização, em uma solução de 0,3 M de ácido oxálico em temperatura ambiente [32].

De acordo com a literatura se anodizarmos o alumínio com um potencial de 50V por 1000s teremos poros com comprimento entre 3 e 4 $\mu\text{m}$ .

### 5.1.2 Eletrodeposição

As amostras foram montadas da mesma forma que na anodização, ou seja, foi feito contato entre a superfície do alumínio não anodizada e uma haste de aço inox (ou um fio de cobre) com cola prata e devidamente isolada.

Após, a amostra montada foi imersa juntamente com o contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado, em soluções retiradas da literatura, de Ferro- Níquel e Cu ( $10\text{mM CuSO}_4 + 1\text{M NiSO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,5\text{M FeSO}_4$ ) [54], ou de Cobalto e Cobre ( $1,42\text{M CoSO}_4 + 0,008\text{M CuSO}_4 + 0,65\text{M H}_3\text{BO}_3$ ) [29].

O tempo de deposição escolhido para cada material foi baseado na taxa de deposição dos mesmos, retiradas da literatura e avaliadas experimentalmente com auxílio da caracterização estrutural. Para o Co, Cu e o FeNi foram utilizadas as taxas de  $100\text{nm/s}$ ,  $10\text{nm/s}$  [33] e uma taxa estimada de  $20\text{nm/s}$  respectivamente.

Durante a eletrodeposição o eletrólito estava em constante agitação para manter a concentração do eletrólito uniforme próxima à superfície da amostra e em alguns casos o eletrólito foi aquecido a  $50^\circ\text{C}$ .

Como o objetivo era produzir nanoestruturas multicamadas com Cobalto e Cobre ou Ferro- Níquel e Cobre os potenciais utilizados para eletrodepositar Co/Cu e FeNi/Cu foram respectivamente  $-1,2\text{ V}$ ,  $-0,7\text{ V}$  e  $-1,0\text{ V}$ ,  $0,7\text{ V}$ . Esses potenciais foram escolhidos fazendo a curva de voltametria e observando os picos de redução. Essas curvas podem ser observadas no capítulo de resultados.

Os métodos de deposição nestas amostras foram no modo potenciostático (potencial constante aplicado entre os eletrodos), pulsado (pulsos de potencial de deposição e potencial de equilíbrio) e galvanostático (corrente constante).

Os pulsos utilizados (nas eletrodeposições potenciostáticas pulsadas) para cada camada foram o potencial de deposição do material e o potencial de equilíbrio, no qual, não ocorre deposição. Durante a eletrodeposição a concentração do eletrólito, na região da superfície de adsorção, diminui e é necessário um tempo para que ocorra a difusão dos íons. O modo de deposição potenciostática com pulsos de potencial ajuda a manter a concentração do eletrólito uniforme na região da superfície de adsorção (fundo dos poros). Este potencial de equilíbrio também é escolhido pela curva de voltametria, no ponto da curva onde a corrente é zero, ou seja, não ocorre oxidação e nem redução.

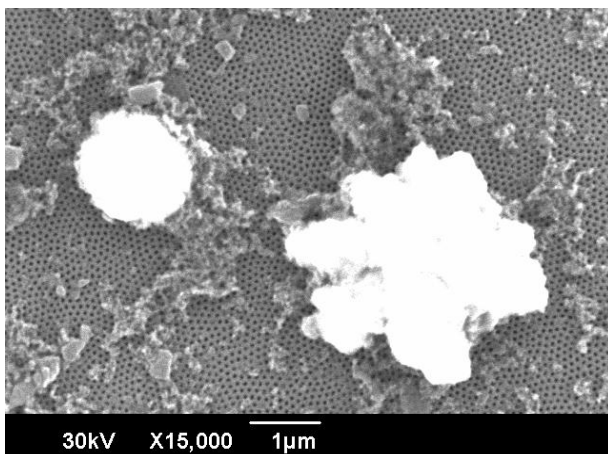
Sabendo então a espessura da alumina nanoporosa e a taxa de deposição de cada material define-se o tempo necessário em cada

deposição para obter a estrutura desejada, que no caso das amostras em alumínio puro anodizado e com comprimento dos poros em torno de  $3\mu\text{m}$  os nanofios esperados tem a estrutura representada na Figura 40.



**Figura 40:** Ilustração da estrutura esperada no interior de cada poro das amostras de alumínio anodizados.

Uma das principais dificuldades na produção das amostras foi obter condições de eletrodeposição para produzir um preenchimento uniforme dos poros. A maioria das amostras produzidas apresentou preenchimento irregular, ou seja, a superfície apresentava regiões pontuais e dispersos onde o depósito “transbordava” do poro, como evidenciado na imagem feita por um MEV Figura 41.



**Figura 41:** Imagem de MEV da superfície de uma amostra eletrodepositada.

Vários procedimentos foram realizados para tentar otimizar a uniformidade dos fios depositados e a taxa de deposição. Em algumas amostras foi feito vácuo, com uma bomba (EXIPUMP) chegando a uma pressão de 250 Torr, por 30min dentro da solução utilizada, isto foi feito para retirar possíveis “bolhas” de ar dentro dos poros, que possivelmente evitariam que a solução atingisse o fundo dos poros. Em outras a amostra foi deixada várias horas imersa em água destilada ou na própria solução antes de ser feita a eletrodeposição. Em geral estes métodos resultaram um ligeiro aumento na densidade de pontos na superfície das amostras, mas não resolveram completamente a não uniformidade.

As amostras mais representativas foram obtidas utilizando o método de deposição galvanostática, aplicando uma corrente de 16mA para o FeNi e 0,5mA para o Cu.

## **5.2 FILMES DE ALUMÍNIO**

### **5.2.1 Anodização**

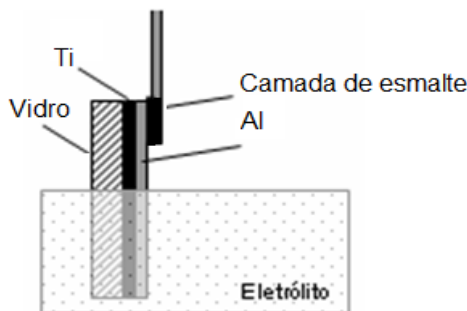
Os filmes de alumínio foram produzidos por evaporação deste metal sobre lâminas de vidro já cobertas com uma camada de 5 nm de titânio para promover uma boa aderência com o substrato. A espessura dos filmes foram em torno de 500 nm.

O contato para anodização desses filmes é feito por cima da amostra diretamente sobre o filme. Para esse tipo de amostras foi somente aplicado um potencial de 40V entre o filme e a platina por 120s em solução de ácido oxálico a 24°C. Este tempo foi escolhido a partir de uma série de medidas de corrente de anodização em função do tempo, de modo a deixar uma camada de alumínio condutor restante para realização de contato elétrico.

Foram feitos vários filmes em condições similares. Potencial de 40V durante 120s. Depois de anodizados estes filmes, resultaram com poros na faixa de 100nm de diâmetro.

No caso dos filmes de alumínio foi realizado somente a primeira etapa do processo, pois em um processo de reanodização nos filmes o alumínio é oxidado por completo, impossibilitando o processo de eletrodeposição. O processo de anodização dos filmes de alumínio é idêntico à primeira etapa de anodização das placas de alumínio, diferindo somente pelo tempo de anodização, que para o filme foi na ordem de 100s. Para tempos maiores que 150 s observou-se a

diminuição da corrente, indicando que o filme de alumínio foi anodizado por completo. A montagem para o procedimento de anodização deste tipo de amostras está ilustrado na Figura 42.



**Figura 42:** Ilustração de filme de alumínio montado para anodização ou eletrodeposição, imagem adaptada de [4].

### 5.2.2 Eletrodeposição

No caso dos filmes de alumínio anodizados, o que difere da eletrodeposição em placas de alumínio anodizado é o comprimento dos poros e a sua morfologia. Como o comprimento dos poros em filmes de alumínio tem em torno de 200nm, o tempo de deposição diminui proporcionalmente comparado ao caso das amostras de placas de alumínio anodizado. O contato elétrico para a eletrodeposição é o mesmo utilizado para a anodização, que ainda permanece na amostra.

Em algumas destas amostras, nomeadas de R012-(a, b, c...), foi eletrodepositado sobre os poros uma única camada de cobalto, com espessura nominal em torno de 200 nm. Em outro grupo de amostras nomeadas R013-(a, b, c...) eletrodepositamos a estrutura do tipo válvula de spin, Co/ Cu/ Co.

### 5.3 DISCOS DE ALUMINA NANOPOROSA COMERCIAL.

A alumina nanoporosa comercial muitas vezes é escolhida pela uniformidade na distribuição dos poros. Além disso não existe a camada de alumina no fundo que poderia influenciar na eficiência da eletrodeposição dos nanofios. Neste tipo de moldes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se faz necessário a deposição (por evaporação) de algum metal em uma das

faces do disco, para realizar a eletrodeposição. O comprimento dos poros desta alumina tem em média 60µm e o diâmetro em torno de 100nm.

### **5.3.1 Eletrodeposição**

Para realizar a eletrodeposição sobre os discos de alumina nanoporosa comercial foi necessário depositar ouro em um dos lados do disco, com auxílio da evaporadora foi depositado 200 nm de ouro. Foi feito o contato dessas amostras também com cola prata em uma placa com uma tira de cobre, deixando exposta somente a superfície do disco sem ouro depositado. O procedimento para eletrodeposição neste tipo de amostra é idêntico aos anteriores exceto o tempo de deposição de cada material, sabendo que o comprimento dos poros nestas amostras é de 60 µm.

## **5.4 MEDIDAS ELÉTRICAS**

Medidas elétricas foram obtidas com uma fonte Keythley 2400. Usamos uma ponta de PtIr, com diâmetro em torno de 2 µm, para fazer o contato elétrico na superfície da alumina eletrodepositada.

As medidas são feitas no modo fonte de corrente ou fonte de tensão. Com o auxílio de um software (HPVee), é definido um intervalo de corrente ou de tensão, que deve ser aplicada entre a ponta e a amostra. No modo fonte de corrente é feito a varredura da corrente com aumento gradual até um valor máximo, depois é reduzido até o mesmo valor negativo retornando à zero com o mesmo passo, mede-se então o potencial. De forma similar ocorre no modo fonte de tensão, neste caso fazemos a varredura do potencial e medimos a corrente. A resistência é definida pela relação  $R= V/I$ .

## **5.5 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE**

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um Magnetômetro de Amostras Vibrante (VSM) Modelo EV9 da Microsense, localizado no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras são colocadas em uma haste rígida de forma que as linhas de campo estejam paralelos ou ortogonais aos fios magnéticos.



A magnetização das amostras eletrodepositadas é medida aplicando um campo de 12 kOe até -12 kOe, de 12 kOe a 1kOe com um passo de 500 Oe, de 1 kOe a 400 Oe com um passo de 100 Oe e de 400 Oe a 0 Oe com um passo de 50 Oe.

## **5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Para analisar os moldes de alumina e as estruturas eletrodepositadas, foram obtidas imagens no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando o equipamento de MEV (modelo JEOL JSM-9360LV) e FEG (modelo JEOL JMS-6701F).

Como a alumina porosa é um material isolante, para obter essas imagens se fez necessário metalizar a superfície das amostras com 15nm de ouro utilizando um “*Sputtering*” no próprio laboratório de microscopia.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão separados entre os diferentes tipos de substrato utilizados neste trabalho, placas de alumínio, filmes finos de alumínio e alumina porosa comercial. São descritos detalhadamente os sistemas mais representativos de cada tipo de amostra, e apresentadas as propriedades magnética, estrutural e elétrica das mesmas.

### 6.1 AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM ALUMINA POROSA COMERCIAL

A eletrodeposição sobre substratos de alumina porosa comercial foi feita para tentar identificar a taxa de deposição dos materiais, com EDS e MEV. O grande comprimento dos poros, da ordem de 60  $\mu\text{m}$ , facilitaria este estudo da taxa de deposição.

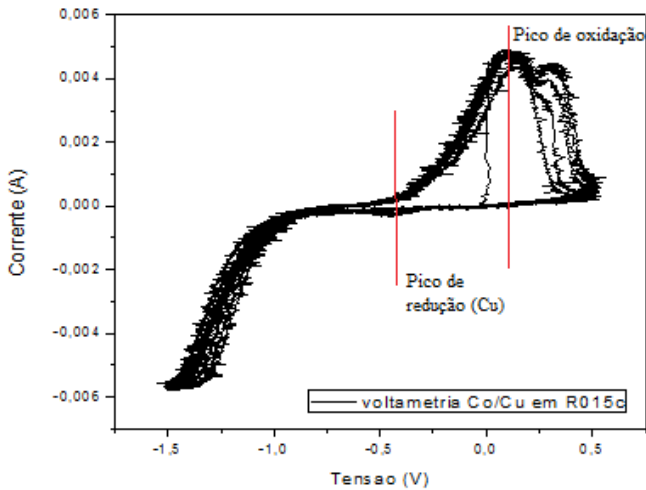
#### 6.1.1 Eletrodeposição

O modo de eletrodeposição utilizado neste sistema foi o modo potencioestático pulsado. Foram definidos os potenciais de deposição e de equilíbrio para o cobre e cobalto a partir da curva de voltametria (Figura 43), -0.4 V para deposição do cobre, 0 V potencial de equilíbrio do cobre, -0.95V para deposição de cobalto e -0.65V potencial de equilíbrio do cobalto, nas condições definidas pela amostra nanoporosa. O eletrólito utilizado de Co e Cu está descrito na seção 5.1.2 desta dissertação.

Para estudo da taxa de deposição, eletrodepositamos uma amostra com a seguinte receita: (Co  $t_1$ +Cu  $t_1$ ) + (Co  $t_2$  +Cu  $t_2$ ) + (Co  $t_3$  +Cu  $t_3$ ), onde  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$  são os tempos totais de deposição pulsado. Os tempos totais são  $t_1=5\text{min}$ ,  $t_2= 15\text{min}$ ,  $t_3=30\text{min}$ .

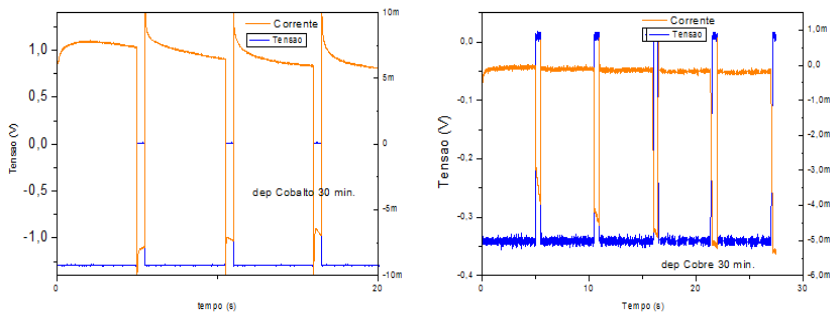
Os períodos dos pulsos de deposição e repouso são  $T_{\text{dep}}=10\text{s}$ , definido no potencial de deposição e  $T_{\text{rep}}=3\text{s}$ , definido no potencial de equilíbrio para ambos os materiais.

Um dos problemas para esse tipo de eletrodeposição do cobalto é o fato de que o potencial de deposição do cobre (apresentado na Figura 43 como pico de redução) fica em uma região de corrente positiva, podendo resultar em uma redução da camada de cobalto eletrodepositada antes da camada de cobre.



**Figura 43:** Curva de voltametria de solução de Co e Cu sobre o substrato de alumina comercial. As linhas vermelhas na figura identificam o pico de redução (potencial de deposição) do cobre e o pico de oxidação (potencial que retira o material eletrodepositado)

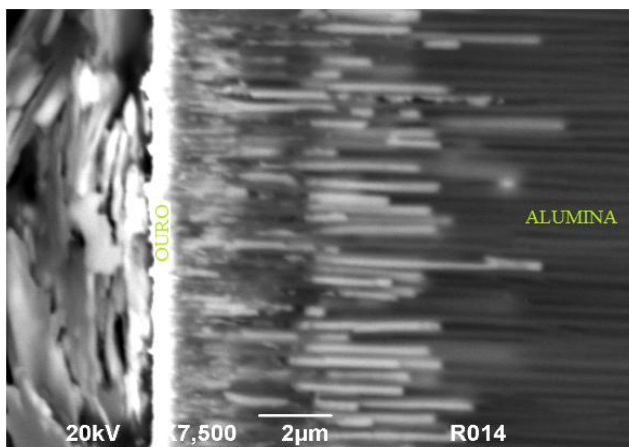
Um trecho das curvas eletrodeposição (transiente de corrente e tensão) pulsada de uma das camadas de cobalto e de cobre, estão apresentadas na Figura 44. A Figura a) representa um trecho da deposição de cobalto, e b) representa um trecho da deposição de cobre.



**Figura 44:** Trecho da curva de eletrodeposição (transiente de corrente e tensão) de cobalto e cobre em alumina comercial.

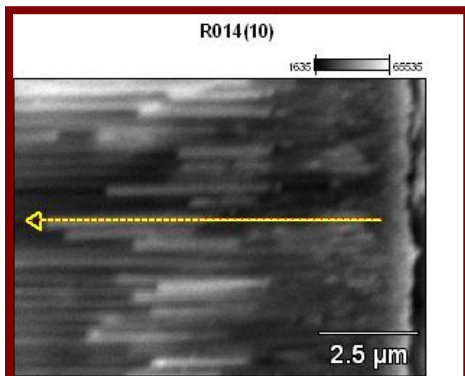
## 6.1.2 Propriedades estruturais

Com o auxílio do MEV, conseguimos avaliar a estrutura eletrodepositada, a Figura 45 mostra uma imagem da seção transversal da amostra, previamente fraturada, nota-se a presença de nanofios com comprimento em torno de 5  $\mu\text{m}$ . A estrutura eletrodepositada nesta amostra (R014) está apresentada na seção 6.1.1. Podemos observar também na figura que as camadas de cobalto e cobre não tem um comprimento definido, isso se deve provavelmente ao fato (já comentado) de que o potencial de deposição do cobre reduz a camada de cobalto eletrodepositada antes deste material. Neste caso, os tempos de deposição do cobalto devem ser sobre estimados para obter-se a espessura da camada desejada.



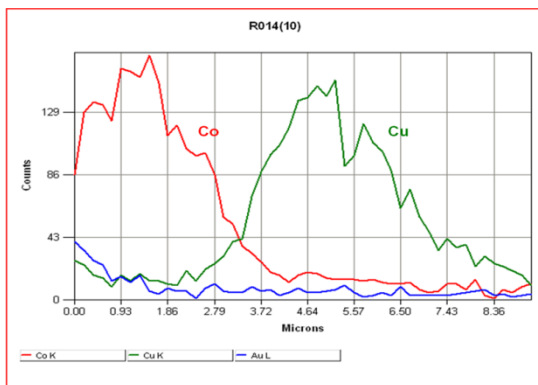
**Figura 45:** Imagem feita por MEV da seção transversal de uma amostra eletrodepositada em alumina comercial. Estrutura eletrodepositada Co (5 min.)+ Cu (5 min.)+ Co (15 min.)+ Cu (15 min.)+ Co (30 min.)+ Cu (30 min.)

Para identificar a taxa de deposição, utilizamos a técnica de EDS do MEV. Definindo a varredura ao longo dos nanofios, na imagem de seção transversal da amostra, é possível avaliar quanto de cada material foi eletrodepositado naquele comprimento selecionado ( $\sim 9 \mu\text{m}$ ), como mostra a Figura 46.



**Figura 46:** Técnica de EDS feita em imagem transversal da amostra, selecionando uma única linha de 9 μm ao longo dos nanofios.

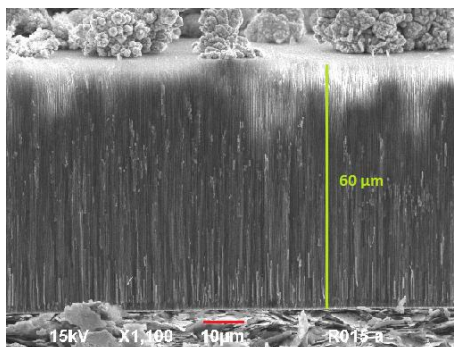
O resultado do EDS está apresentado na Figura 47, onde a linha vermelha representa a presença de cobalto na extensão definida e a linha verde representa a presença de cobre. Calculando então, a taxa de deposição, considerando o tempo de 30min, temos para o cobalto  $2800\text{nm}/1800\text{s} = 1.55 \text{ nm/s}$ , e para o cobre  $2700\text{nm}/1800\text{s} = 1.50 \text{ nm/s}$ . A taxa de deposição do cobre confere com o valor retirado da literatura, porém a taxa de deposição do cobalto (1,55 nm/s) não confere, este valor na literatura é em torno de 200 nm/s.



**Figura 47:** Resultado da técnica de EDS para uma linha com comprimento de 9 μm.

A Figura 48 mostra a seção transversal de uma das amostras e podemos observar, pelos pontos de nucleação sobre a amostra, que assim como a deposição em chapas de alumínio anodizado, não há um crescimento uniforme dos nanofios. Esta amostra foi eletrodepositada

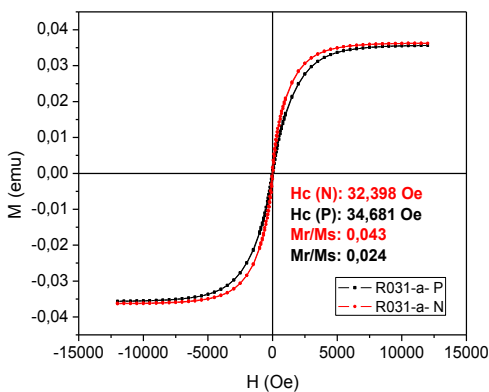
por 3 horas e 30 minutos, sendo Co (15 min.)+ Cu (15 min.)+ Co (30 min.)+ Cu (30 min.)+ Co (1 h)+ Cu (1 h). Como esperado os materiais eletrodepositados chegaram até a superfície da amostra.



**Figura 48:** Imagem de MEV mostrando a transversal da amostra com pontos de nucleação sobre a amostra.

### 6.1.3 Propriedades magnéticas

A curva de magnetização (Figura 49) das amostras sobre o substrato de alumina nanoporosa comercial, foi feita para evidenciar a presença de material magnético no interior dos poros. A estrutura da amostra que deu resultado a figura, possui 5 camadas Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu (amostras R031).



**Figura 49:** Medida de magnetização, com campo paralelo aos fios (P) e normal aos fios (N), feitas na amostra (R031) eletrodepositada sobre alumina comercial de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu.

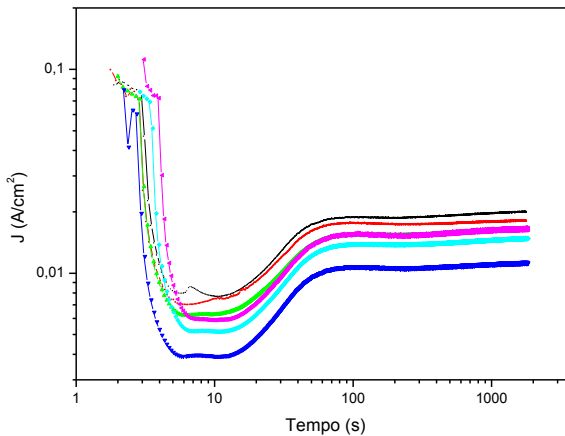
Notamos que o valor da remanência é praticamente nulo, o que pode evidenciar a interação dipolar entre os nanofios.

## 6.2 AMOSTRAS ELETRODEPOSITADAS EM CHAPAS DE ALUMÍNIO ANODIZADAS

Aproximadamente 54 amostras desse tipo foram eletrodepositadas sobre esse tipo de substrato.

### 6.2.1 Anodização

Esses substratos passaram por um duplo processo de anodização, como foi visto na seção 5.1, de acordo com a literatura para obter poros com comprimento em torno de  $3\ \mu\text{m}$ , a anodização deve ser feita aplicando um potencial de 50V por um tempo médio de 900s.



**Figura 50:** Transiente da densidade de corrente típico do primeiro processo de anodização de chapas de alumínio.

Podemos observar, na curva de primeira anodização (Figura 50) de alguns dos substratos produzidos, uma mesma tendência da curva de anodização mostrada na seção 3.2, no qual temos uma redução abrupta da densidade de corrente, intervalo em que está sendo formada uma camada de alumina contínua muito fina sobre o substrato. Alguns segundos depois a densidade de corrente volta a subir, quando ocorre a

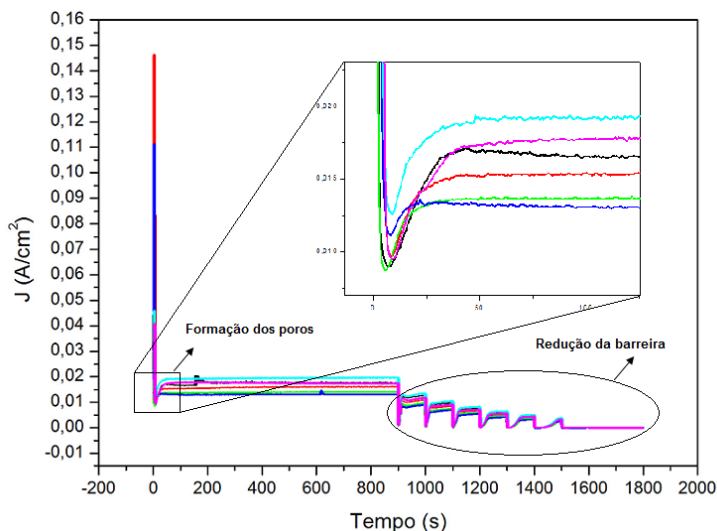


formação dos poros. No momento em que a densidade de corrente estabiliza o diâmetro dos poros permanece constante, porém, o comprimento dos poros continua crescendo até o tempo de 1500s.

Nesta primeira anodização os poros não são formados como uma estrutura ordenada, os poros se conectam entre si. Um segundo processo de anodização se faz necessário.

Depois de retirar com ataque químico a alumina porosa formada sobre o substrato, anodizamos novamente, porém agora reduzindo o potencial periodicamente a partir de 900s com um intervalo de tempo de 100s, objetivando a redução na camada da barreira no fundo dos poros.

A Figura 51 mostra curvas de segunda anodização seguida de uma redução de potencial periódica. Podemos observar também nas curvas de segunda anodização uma mesma tendência da curva mostrada na seção 3.2 até os 900s, assim como as curvas do primeiro processo de anodização. A partir dos 900s inicia a redução da camada de barreira reduzindo o potencial periodicamente.



**Figura 51:** Transiente da densidade de corrente no segundo processo de anodização de chapas de alumínio.

Após o segundo processo de anodização, as amostras foram imersas em solução de ácido fosfórico a uma temperatura de 30°C durante 10 minutos para alargamento dos poros e redução da camada isolante do fundo.

## 6.2.2 Eletrodeposição

As eletrodeposições sobre este tipo de substrato foram feitas com os três diferentes modos de eletrodeposição, o modo galvanostático, potenciostático e potenciostático pulsado, na tentativa de promover uma melhor uniformidade do crescimento dos fios no interior dos poros. Os melhores resultados foram obtidos pelo processo de eletrodeposição galvanostática. A superfície das amostras submetidas a este processo ficaram visivelmente mais uniformes, de modo que os fios cresceram de forma mais uniforme que as demais amostras submetidas aos outros dois processos de eletrodeposição.

O eletrólito de FeNi e cobre utilizado nessas eletrodeposições está descrito na seção na seção 5.1.2.

### 6.2.2.1 Eletrodeposição Galvanostática

No modo de deposição galvanostática uma corrente constante é aplicada para cada material. O valor da corrente aplicada para a produção da multicamada FeNi (20nm) /Cu (2-10nm) /FeNi (80nm) /Cu (3 $\mu$ m) foi de 16,0mA para a deposição de FeNi e 0,5mA para a deposição de Cu, variando o tempo da primeira e segunda deposição de Cu para cada amostra. Estes valores de corrente foram retirados da literatura [34].

A tabela abaixo mostra os tempos de eletrodeposição para cada camada da nanoestrutura, assim como os valores da corrente aplicada. O tempo de deposição da última camada de cobre foi definido por observação, nas primeiras amostras a última camada de cobre transbordou excessivamente, este foi o motivo da diminuição gradativa do tempo de deposição da última camada.

Na primeira, terceira e quarta linha da tabela são apresentadas as características da eletrodeposição de duas amostras na mesma linha, a identificação dessas amostras está separada por uma “barra”, por isso a presença de 2 tempos diferentes para a eletrodeposição da última camada de cobre em uma mesma linha.

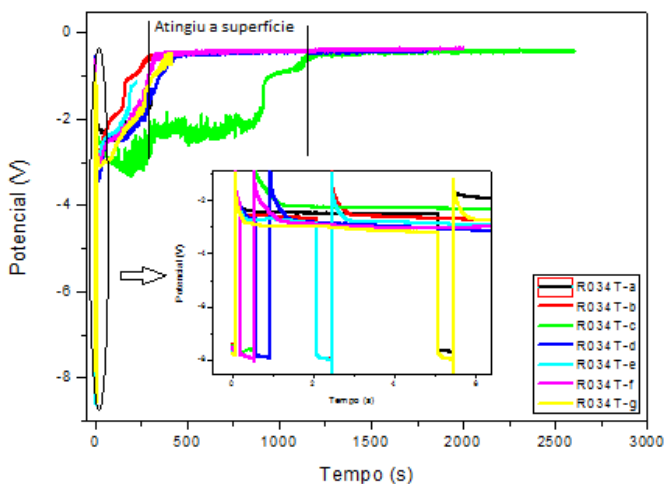
AMOSTRA	FeNi I(mA)-T(s)	Cu I(mA)- T(s)	FeNi I(mA)-T(s)	Cu I(mA)- T(s)
R034T-F/C	16,0mA- 1s	0,5mA- 0,1s	16,0mA- 4s	0,5mA- 2000/2600s

R034T-D	16,0mA- 1s	0,5mA- 0,5s	16,0mA- 4s	0,5mA- 1800s
R034T-B/E	16,0mA- 1s	0,5mA- 2,0s	16,0mA- 4s	0,5mA- 412/222s
R034T-A/G	16,0mA- 1s	0,5mA- 5,0s	16,0mA- 4s	0,5mA- 305/416s

**Tabela 1-** Corrente e tempo de deposição galvanostática para diferentes amostras.

A curva do potencial medido na eletrodeposição em função do tempo é apresentada na Figura 52. Nos primeiros segundos (zoom do gráfico) podemos observar o potencial medido em cada camada, na última camada de Cu o potencial diminui em valor absoluto e estabiliza em aproximadamente -0,6 V, quando o cobre chega a superfície dos poros.

Observa-se que há uma reprodutibilidade razoável nas curvas de eletrodeposição galvanostática. De fato este método de deposição mostrou-se ser o mais adequado para produzir estas amostras, já que resultou em uma maior uniformidade de pontos de nucleação sobre a amostra.

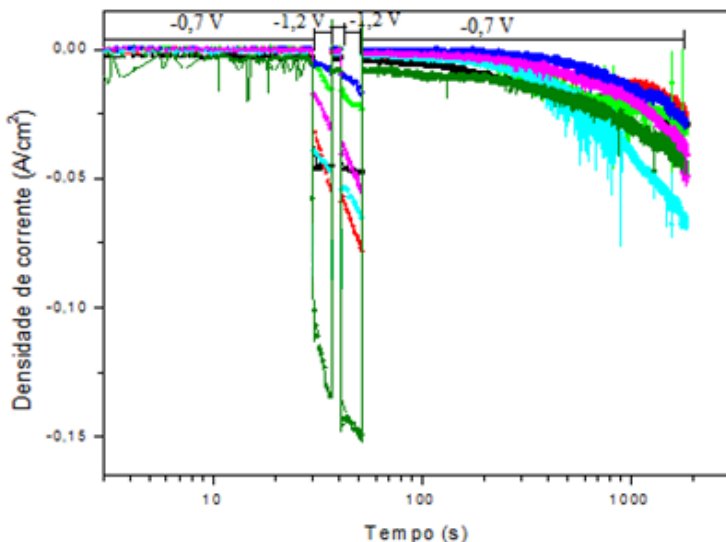


**Figura 52:** Transientes de tensão para a eletrodeposição galvanostática da multicamada FeNi/Cu/FeNi/Cu, com as três primeiras camadas em destaque, usando 16mA para o FeNi e 0.5A para o Cu.

### 6.2.2.2 Eletrodeposição Potenciostática

Neste tipo de deposição é definido um potencial para cada material a ser depositado e a densidade de corrente é medida. Os potenciais assim como a composição do eletrólito para a eletrodeposição foram retirados da literatura [35]. Algumas curvas de eletrodeposição potenciostática estão apresentadas na Figura 53. As curvas apresentadas são medidas da densidade de corrente em função do tempo de deposição da multicamada Cu/FeNi/Cu/FeNi/Cu. Na figura, os potenciais aplicados para cada material da multicamada estão indicados sobre as curvas.

O aumento da densidade de corrente sugere que houve transbordamento, mas isso não ocorre de forma abrupta, indicando que novos pontos sobre a superfície surge gradualmente e que há aumento da área dos núcleos já estabelecidos.



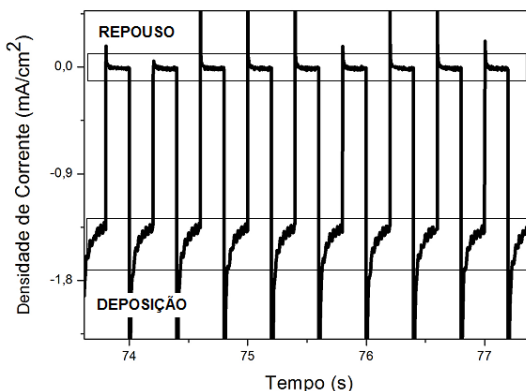
**Figura 53:** Transiente de corrente para eletrodeposição potenciostática da multicamada Cu/FeNi/Cu/FeNi/Cu, com potencial aplicado indicado sobre a curva.

### 6.2.2.3 Eletrodeposição Potenciostática Pulsada

Assim como a eletrodeposição potenciostática definimos os potenciais para cada material, porém agora intercalamos com o potencial de equilíbrio (potencial onde não ocorre deposição do material), medido

na voltametria.

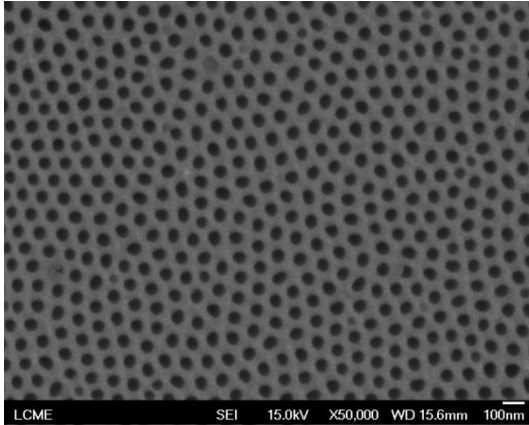
A Figura 54 mostra um “trecho” da curva de deposição potencioestática pulsada de uma das camadas de FeNi, o potencial deposição deste material foi  $-1,0\text{V}$ , e o potencial de equilíbrio  $-0,8\text{V}$ . Podemos observar na curva de deposição, que no instante em que é aplicado o potencial de equilíbrio a densidade de corrente cai para zero, ou seja, não ocorre deposição. Isso visa restaurar a concentração do eletrólito inicial nas proximidades da interface metal/óxido.



**Figura 54:** “Trecho” da curva de eletrodeposição potencioestática pulsada de uma camada de FeNi.  $V_d = -1\text{ V}$ ,  $V_e = -0,8\text{ V}$ .

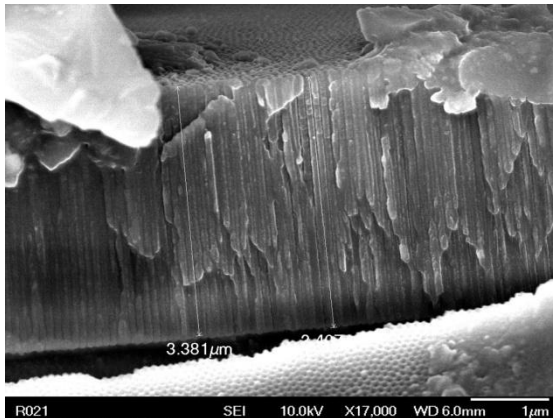
### 6.2.3 Propriedades estruturais

As caracterizações estruturais para essas amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV e FEG. O objetivo dessa caracterização é observar as propriedades da nanoestrutura assim como a qualidade do molde de alumina produzido. Na Figura 55, podemos observar a boa distribuição dos poros como feitos, ou seja, antes do processo de eletrodeposição.



**Figura 55:** Imagem feita por MEV para análise da distribuição dos poros.

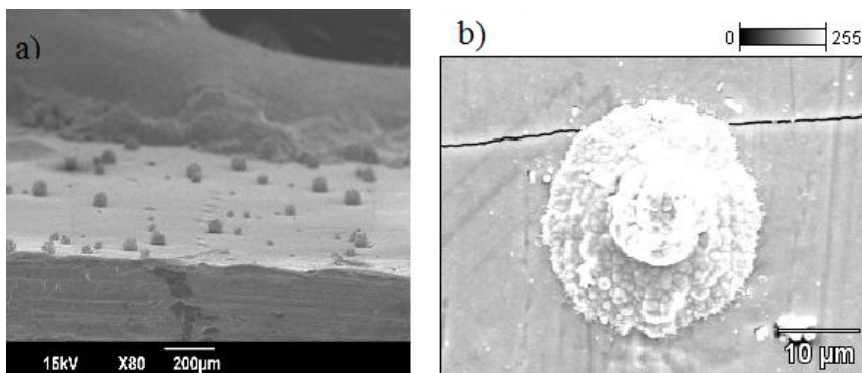
Podemos verificar na Figura 56 o comprimento dos poros, que concorda com os dados teóricos que estabelecem que em uma anodização com duração de 900s e um potencial aplicado de 50V, o comprimento dos poros resulta em torno de 3 a 4 $\mu\text{m}$ . Para realizar esta imagem feita por um MEV, a amostra foi quebrada, para que pudéssemos “visualizar” a seção transversal dos poros.



**Figura 56:** Imagem feita por MEV para identificar o comprimento real dos poros.

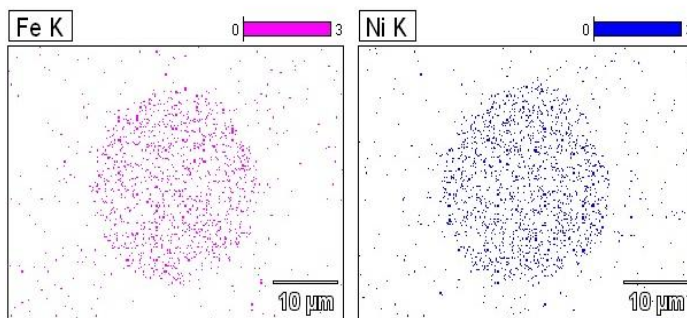
Após o processo de eletrodeposição sobre o molde de alumina nanoporosa (já caracterizado estruturalmente), foi feita uma análise estrutural mais detalhada. A Figura 57 a) mostra a superfície de uma amostra com vários pontos de nucleação (cada nucleação surge de um

fio que “transbordou” da superfície e privilegiou o crescimento nesse local). A estrutura eletrodepositada nesta amostra dispõe de quatro camadas Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi. Em b) A imagem focou em um dos pontos de nucleação e com o auxílio do sistema de Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), com discriminação de todo o espectro de energia, foi possível analisar a distribuição do material eletrodepositado na região da nucleação.



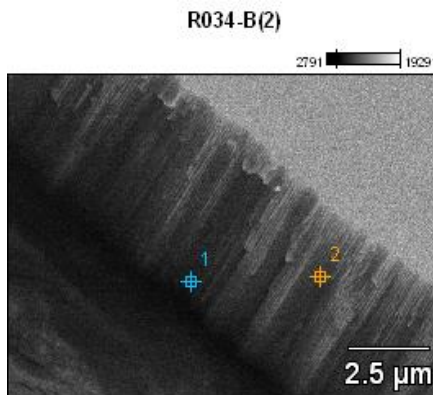
**Figura 57:** Imagem obtida por MEV, a) superfície de uma amostra com vários pontos de nucleação. b) Foco em um dos pontos de nucleação de material eletrodepositado sobre a alumina nanoporosa com multicamadas Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi.

Como resultado da técnica de EDS, podemos observar na Figura 58 a presença de Fe e Ni na região do aglomerado, evidenciando a eletrodeposição da última camada de Liga de FeNi.

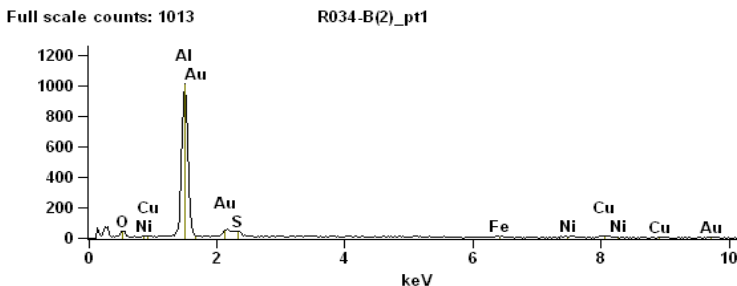


**Figura 58:** Resultado da técnica de EDS, evidenciando a presença da liga de FeNi, última camada eletrodepositada sobre a alumina nanoporosa.

Ainda utilizando da técnica de EDS, podemos avaliar, de forma pontual agora, a composição ao longo dos poros. A estrutura nominal da amostra é composta por quatro camadas FeNi/Cu/FeNi/Cu. Foram escolhidos dois pontos para esta análise, um ponto próximo ao fundo dos poros (1) e outro ponto próximo a superfície dos poros (2), como mostra a Figura 59. Podemos observar no espectro de energia da Figura 60, no qual foi avaliado o ponto 1 próximo a base dos poros, a presença da liga de FeNi. No ponto 2 Figura 61 não observamos a presença desta liga. A multicamada de FeNi e Cu está na base dos poros, a eletrodeposição de Cu para fazer o contato na superfície dos poros foi feita a partir de 300nm, o que justifica a ausência da liga de FeNi próximo a superfície dos poros (3µm da base).

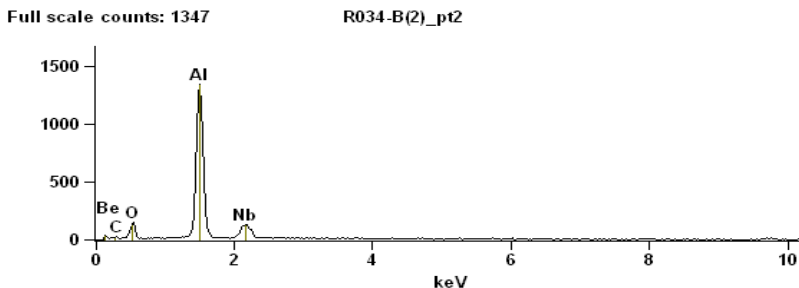


**Figura 59:** Imagem obtida por FEG indicando os pontos para análise de EDS, o ponto 1 escolhido próximo ao fundo dos poros e o ponto 2 foi escolhido próximo a superfície dos poros.



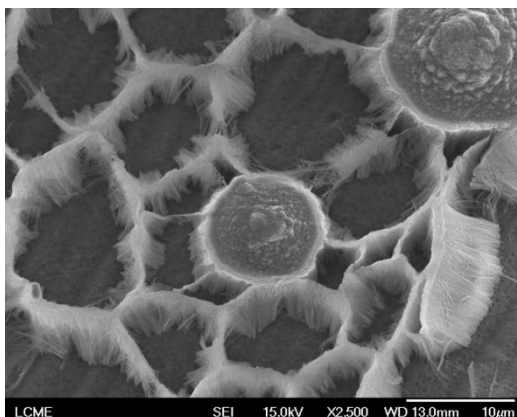
**Figura 60:** Espectro de energia medido no ponto 1 da imagem da Figura 59.





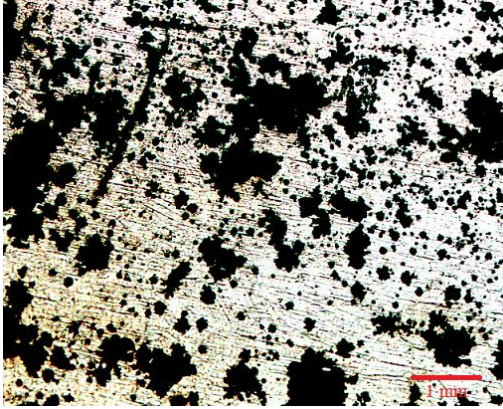
**Figura 61:** Espectro de energia medido no ponto 2 da imagem da Figura 59.

Algumas amostras antes do processo de eletrodeposição foram imersas na solução de ácido fosfórico para o alargamento dos poros por 45 minutos (15 minutos a mais que as outras amostras). Uma imagem dessas amostras está na Figura 62, onde podemos observar a formação de nanofios de alumina, ocorrida pelo excesso de tempo de imersão na solução ácida. Observa-se ainda “ilhas” metálicas eletrodepositadas que permaneceram. Isto é evidência da preferência de deposição em pontos emergentes na superfície, e não a formação de novos núcleos.



**Figura 62:** Imagem de amostra que foi imersa por 45 minutos em solução de ácido fosfórico para alargamento de poros, formando nanofios de alumina.

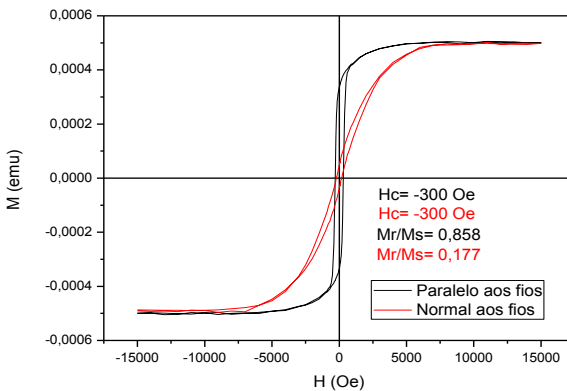
Para uma visualização mais geral da superfície da amostra, foi feita uma imagem em um microscópio óptico. A estrutura de amostra representada na Figura 63 é uma multicamada Cu/ Co/ Cu/ Co/ Cu.



**Figura 63:** Imagem feita em microscópio ótico de amostra com estrutura multicamada Cu/Co/Cu/Co/Cu. As regiões escuras indicam material eletrodepositado que emergiu à superfície.

## 6.2.4 Propriedades magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas variando o campo magnético externo (de -15000 Oe à +15000 Oe aplicado paralelamente e perpendicularmente aos nanofios. A curva de magnetização mostrada na Figura 64 foi feita em uma amostra eletrodepositada no modo galvanostático, com estrutura nominal de FeNi (20nm) /Cu (2-10nm) /FeNi (80nm) /Cu (3 $\mu$ m). Esta curva evidencia a presença de material magnético no interior dos poros.



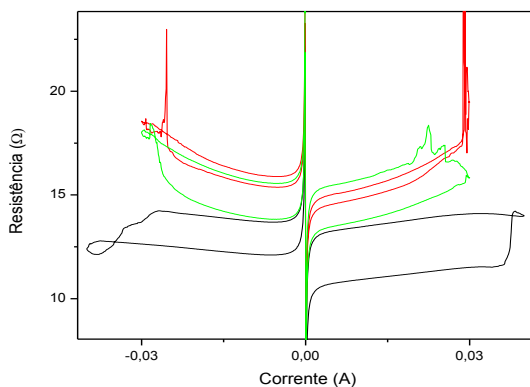
**Figura 64:** Curva de magnetização com campo magnético paralelo e normal aos nanofios.

Neste caso, podemos observar a anisotropia de forma verificando a preferência da magnetização (eixo de fácil) com o campo magnético externo orientado ao longo (paralelo) dos nanofios. A anisotropia de forma também pode ser evidenciada pelo valor de  $M_r/M_s$ , quanto maior o valor, maior o efeito de anisotropia de forma, esta curva de magnetização resultou em um valor alto de  $M_r/M_s$ .

### 6.2.5 Propriedades elétricas

Na curva de medida elétrica, em amostra eletrodepositada no modo potenciostático pulsado (de estrutura Cu/ Co/ Cu/ Co/ Cu) representada na Figura 65, observa-se algumas variações abruptas na resistência, podendo ser a evidência de efeito de chaveamento de resistência, causado pela presença de material isolante ( $Al_2O_3$ ) no fundo dos poros entre os nanofios e a chapa de alumínio. Este efeito pôde ser observado em diversas medidas.

As medidas apresentadas no gráfico são feitas em um mesmo ponto da amostra, variando somente o intervalo de corrente.

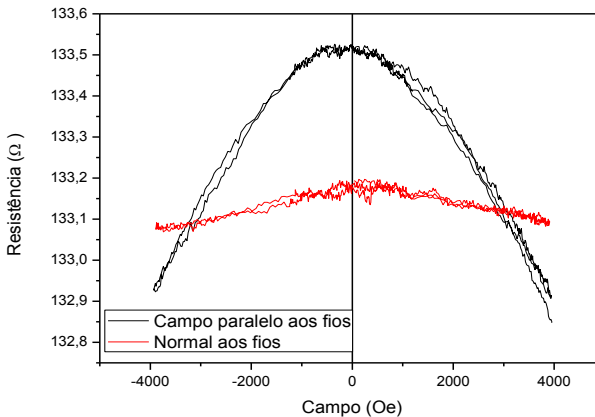


**Figura 65:** Curvas de medida elétrica em amostras eletrodepositadas no modo potenciostático pulsado. As medidas apresentadas no gráfico são feitas em um mesmo ponto da amostra, variando somente o intervalo de corrente.

As medidas de magnetorresistência foram feitas nas amostras eletrodepositadas no modo galvanostático (de estrutura

FeNi/Cu/FeNi/Cu). Vários pontos das amostras foram analisados aplicando uma corrente de 1 mA, resultando em resistência relativamente grande ( $\sim 150 \Omega$ ). A Figura 66 apresenta uma curva de magnetorresistência feita com campo magnético paralelo (linha preta) e perpendicular (linha vermelha) aos nanofios. A resposta magnetorresistiva destas amostras sugere a contribuição de magnetorresistência anisotrópica com predominância de GMR.

O contato nas amostras foi feito com cola prata, pois havia a necessidade de alto campo nas amostras e o sistema de pontas de contato não produzia tanto campo, somente 100Oe. Por isso as medidas em alto campo não puderam ser feitas com ponta de contato. Além disso, havia dificuldade de fazer contato com um fio emergente na superfície, pois como o crescimento dos fios não era uniforme, estes ficaram muito dispersos.



**Figura 66:** Curva de magnetorresistência feita com campo magnético paralelo e perpendicular aos nanofios em amostra eletrodepositada no modo galvanostático. Medida feita com contato de cola prata, com área em torno de  $1 \text{ mm}^2$ .

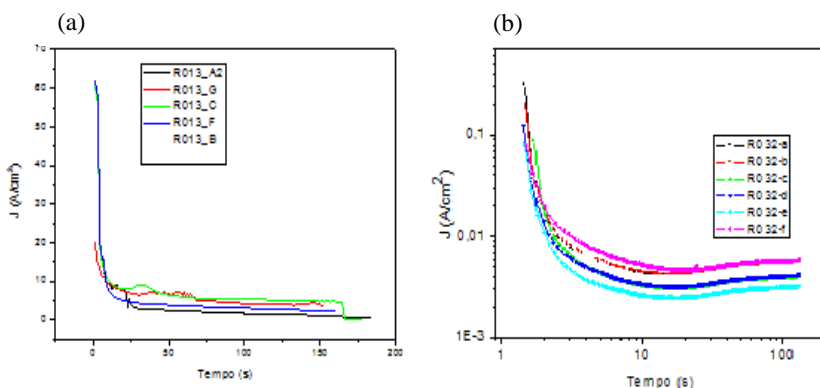
## 6.3 AMOSTRAS EM FILMES FINOS

### 6.3.1 Anodização

Os filmes de alumínio foram produzidos com espessura nominal de 400nm. Inicialmente os filmes de alumínio evaporados sobre

vidro foram anodizados por 100s com a aplicação de um potencial de 40V. Na Figura 67 estão apresentadas as curvas de anodização dos filmes de alumínio. Podemos observar em uma das curvas de anodização (R013- C) que após 150 s de anodização a densidade de corrente cai a zero, ou seja, todo o filme de alumínio foi oxidado (Figura 67 (a)).

Estas curvas reproduzem bem o esperado para o processo de anodização e podemos observar que há reprodutibilidade no processo.



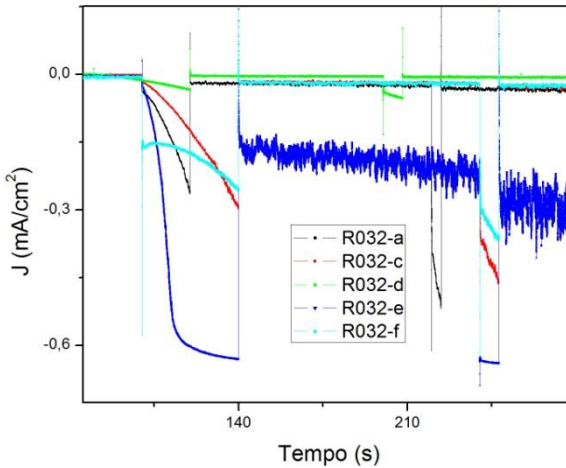
**Figura 67:** Curvas de anodização de filmes finos de alumínio, em (a) amostras R013, em (b) amostras R032.

### 6.3.2 Eletrodeposição

Neste tipo de substrato, o processo de eletrodeposição foi feito somente no modo potenciostático. Como já foi visto, neste tipo de deposição é definido um potencial para cada material a ser depositado e a densidade de corrente é medida. Os potenciais assim como a composição do eletrólito para a eletrodeposição foram retirados da literatura [35, 3]. Algumas curvas de eletrodeposição potenciostática estão apresentadas na Figura 68. As curvas apresentadas são medidas da densidade de corrente em função do tempo de deposição da multicamada Cu/FeNi/Cu/FeNi/Cu. Os potenciais utilizados foram de -1,2V para deposição de FeNi e -0,6V para deposição de Cu. Na tabela abaixo estão discriminados os potenciais e os tempos de deposição usados para cada material da multicamada, e a espessura nominal de cada uma.

**Tabela 2:** Potenciais aplicados para cada material da multicamada, o tempo de aplicação do potencial para cada camada e a espessura nominal das camadas.

Potencial	Tempo	Espessura
-0,6 V (Cu)	100 s	10 nm
-1,2 V (FeNi)	20 s	200 nm
-0,6 V (Cu)	100 s	10 nm
-1,2 V (FeNi)	4 s	30 nm
-0,6 V (Cu)	100 s	10 nm

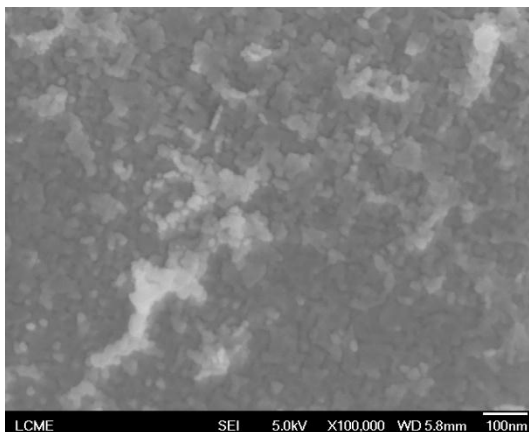


**Figura 68:** Transiente de corrente para eletrodeposição potencioestática, com pulsos de -1,2 V para deposição de FeNi e -0,6 V para deposição de Cu.

### 6.3.3 Propriedades estruturais

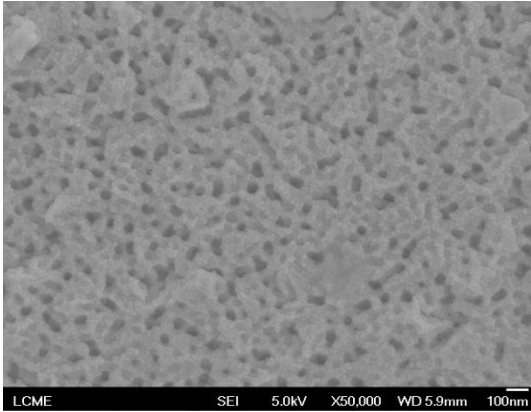
A Figura 69 mostra uma imagem de FEG de um filme de

alumínio. Podemos observar na imagem o tamanho de grão do filme de alumínio. O tamanho reduzido destes grãos dificultou a formação de poros bem definidos no processo de anodização deste sistema, já que nos contornos de grãos o crescimento dos poros é afetado devido às diferentes condições de oxidação no local, efeito que pode ser esperado também nos defeitos pontuais na superfície da amostra [4].



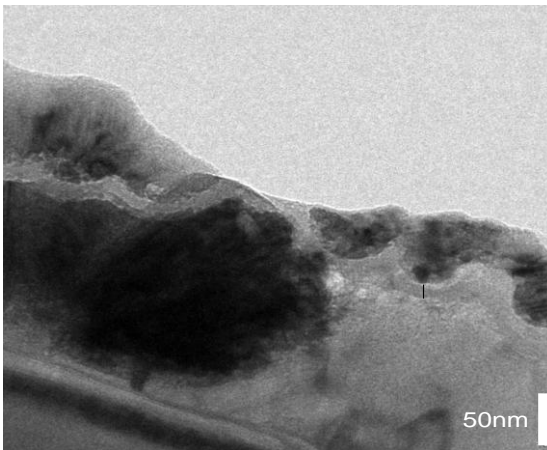
**Figura 69:** Imagem feita por FEG, de filme de alumínio.

Como mostra a Figura 70, podemos verificar que os filmes finos de alumínio não são adaptados para produzir poros, pois os grãos são muito finos e a formação de poros não é uniforme, já que a anodização inicia pelas irregularidades da superfície, e neste caso, pelas fronteiras de grão. No caso das chapas de alumínio, o tamanho de grão deste substrato é muito maior do que no caso dos filmes. Resultando em poros bem uniformes.



**Figura 70:** Imagem por FEG de filme de alumínio anodizado.

A Figura 71 apresenta uma imagem feita por TEM da seção transversal de um filme de alumínio anodizado. Podemos observar a presença da camada de alumina no fundo dos poros bem definida, com espessura em torno de 10 nm.

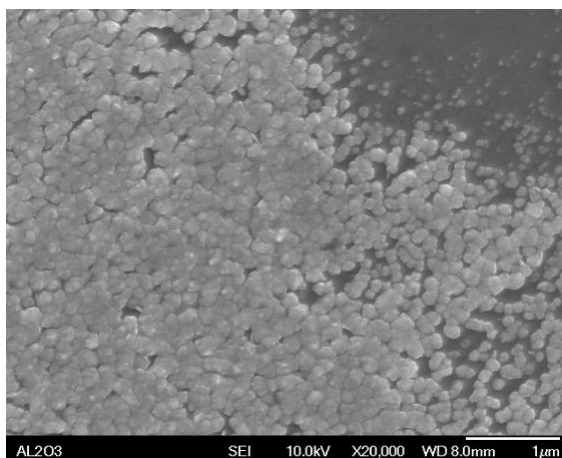


**Figura 71:** Imagem feita por TEM (cross section) de filme de alumínio anodizado.

A imagem da Figura 72 mostra a superfície de um filme anodizado e eletrodepositado com Cobalto. Mesmo com a não uniformidade dos poros observa-se uma boa distribuição de pontos de nucleação de cobalto em algumas regiões, com uma alta densidade de



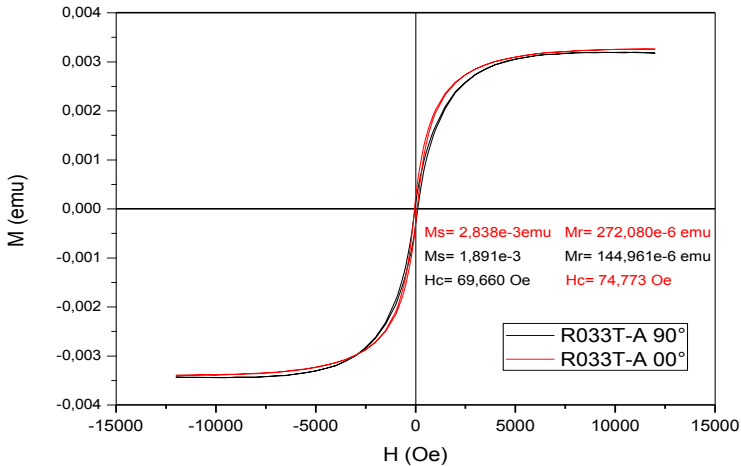
pontos sobre a superfície da amostra, mas em regiões próximas podemos observar também poucos pontos de nucleação.



**Figura 72:** Imagem feita por MEV de filme de alumínio anodizado e eletrodepositado com cobalto. Região com grande número de nucleações e região com poucas nucleações.

### 6.3.4 Propriedades magnéticas

Na Figura 73 pode ser observada a curva de magnetização de um filme de alumínio anodizado e eletrodepositado no modo potencioestático. A estrutura eletrodepositada é composta por camadas de Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu. Neste tipo de sistema fica mais evidente a interação dipolar entre os nanofios. Isto é visto pela remanência que é praticamente nula e pela difícil saturação. Podemos observar também uma magnetização aproximadamente isotrópica, ou seja, não há um eixo fácil de magnetização preferencial, pois neste sistema o comprimento dos fios é consideravelmente menor do que no caso de fios das amostras em chapa de alumínio. Isto reflete a deposição de fios com maior uniformidade e portanto o efeito da proximidade entre os fios gerando forte interação dipolar.



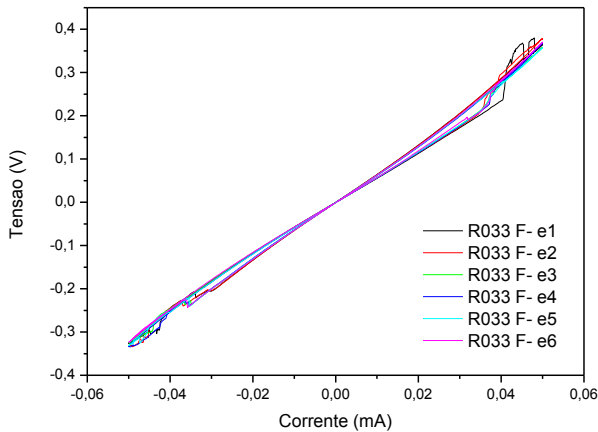
**Figura 73:** Curva de magnetização com campo magnético externo paralelo e perpendicular aos fios.

### 6.3.5 Propriedades elétricas

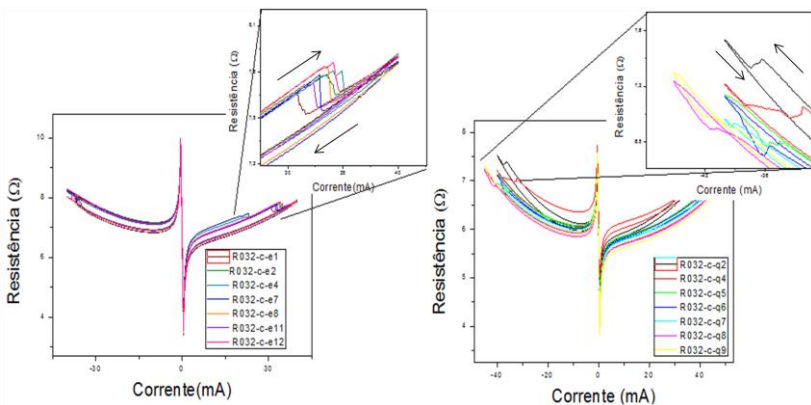
Em algumas amostras deste sistema, foi possível observar os efeitos de tunelamento, retificação por dupla barreira isolante e ainda o efeito de chaveamento de resistência.

A Figura 74 apresenta várias curvas de medidas de tensão versus corrente realizadas em um mesmo ponto de uma amostra de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu, para estudar a reprodutibilidade do fenômeno.

A Figura 75 apresenta várias curvas de medidas de resistência versus corrente realizadas em dois pontos de uma mesma amostra. As diversas curvas são também medidas consecutivas para avaliar a reprodutibilidade do fenômeno.



**Figura 74:** Curvas de medida elétrica V versus I realizadas em um mesmo ponto de uma amostra de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu.



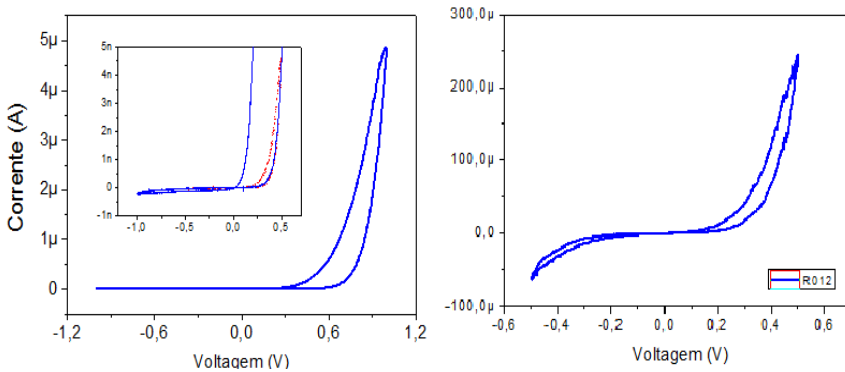
**Figura 75:** Curva de medida elétrica de amostras eletrodepositadas em filme de alumínio anodizado de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu, com detalhe na região onde ocorre o efeito de chaveamento de resistência.

No detalhe das duas figuras podemos verificar as variações abruptas da resistência, que são evidência do efeito de chaveamento de resistência. Os valores de DR/R ficam em torno de 3,3% para essas amostras de estrutura Cu/ FeNi/ Cu/ FeNi/ Cu, esse valor não descarta a

possibilidade de um efeito de reversão por transferência de torque. A forma parabólica dessas curvas se dá devido ao aumento da temperatura local, onde está sendo aplicado a corrente.

Observa-se os efeitos de tunelamento e retificação nas curvas de  $I \times V$  da Figura 76, onde a amostra conduz somente em uma polarização, evidenciando o efeito de retificação, que ocorre possivelmente pela presença de dupla barreira isolante. Onde uma das camadas é de alumina no fundo dos poros e a outra uma provável camada de ar (dielétrico) entre a ponta de contato e os nanofios. A medida foi feita em uma amostra de Co eletrodepositado em filme de alumínio anodizado.

Estes resultados de tunelamento e retificação foram observados somente em filmes. As medidas foram feitas diversas vezes e em dias diferentes mostrando a reprodutibilidade dos efeitos.



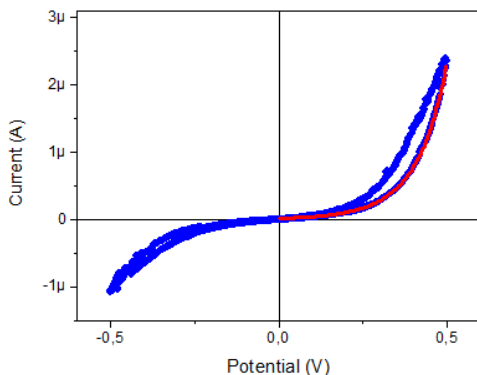
**Figura 76:** Curvas de Corrente versus Tensão mostrando fenômeno de retificação e tunelamento em uma amostra de Co eletrodepositado em filme de alumínio anodizado.

O maior fator de retificação encontrado nas amostras produzidas neste trabalho ficaram em torno de  $F_R = 10^6$ .

Podemos observar histereses nas duas curvas apresentadas, isso pode ser explicado por efeitos de degradação devido a alta densidade de corrente aplicada nas amostras.

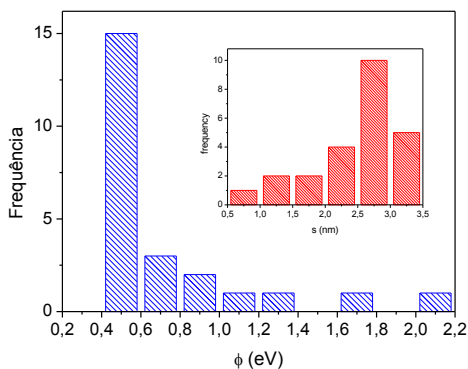
O efeito de tunelamento pode ser observado pela condução da corrente que tem uma tendência exponencial, a curva é aproximada pelo modelo de Simmons, como mostra a Figura 77, esta aproximação está representada na figura como uma linha vermelha. O ajuste da curva com o modelo de Simmons é feito utilizando um software de análise e manipulação de dados. A equação de Simmons para tunelamento de

corrente (eq. 2.23) da seção 2.4.1 serve como base para este ajuste da curva. A partir destes ajustes podemos tirar dados importantes como altura e espessura da barreira isolante no fundo dos poros.



**Figura 77:** Curva de  $I \times V$  mostrando efeito de tunelamento pela dependência exponencial da corrente com a tensão para a amostra R012 eletrodepositada com cobalto. A linha vermelha é o ajuste obtido com o modelo de Simmons.

A Figura 78 mostra a distribuição de altura ( $\phi$  em eV) e espessura ( $s$  em nm) da barreira, obtidas a partir dos ajustes das curvas  $I$  vs  $V$  usando o modelo de Simmons para uma amostra que sofreu ataque químico por ácido fosfórico, para alargamento de poros, durante  $T = 20$ min.



**Figura 78:** Distribuição da altura e espessura da barreira obtidas pelo ajuste das curvas  $I$  vs  $V$  usando o modelo de Simmons, por exemplo com tempo de ataque com ácido fosfórico  $T = 20$ min. Amostra R012 eletrodepositada com cobalto.

A área utilizada para ajustar a densidade de corrente é considerada constante e definida pela superfície de contato com a ponta.

## 7. CONCLUSÕES

O enfoque neste trabalho foi identificar a viabilidade de utilizar o sistema de fabricação de nanofios do tipo válvula de spin para o estudo de fenômenos de transferência de torque.

Na produção do molde de alumina para obtenção dos nanofios, verificou-se que a técnica de anodização em chapas de alumínio obteve resultados bons e reprodutíveis, com poros distribuídos uniformemente e de diâmetro e comprimento controláveis. Neste trabalho, foram produzidos poros com diâmetro em torno de 100 nm e comprimento de 4  $\mu\text{m}$ , no caso das anodizações em chapas de alumínio.

O processo de anodização nos filmes de alumínio não obteve poros bem distribuídos por conta do tamanho reduzido de grão do filme de alumínio e impossibilidade de realizar a reanodização pela reduzida espessura dos filmes.

Os sistemas de Cu/FeNi/Cu/FeNi/Cu e Co/Cu/Co foram produzidos por eletrodeposição sobre os substratos de chapa de alumínio anodizado, filme de alumínio anodizado e sobre alumina nanoporosa comercial. Dos três modos de eletrodeposição, modo potencioestático, potencioestático pulsado e galvanostático, o último obteve melhores resultados, com distribuição mais uniforme de “clusters” sobre a superfície das amostras aparentes.

As medidas de magnetização de todas as amostras evidenciaram a presença de material magnético no interior dos poros. Identificou-se, na maioria das medidas uma remanência praticamente nula, causada pela interação dipolar entre os nanofios devido a proximidade entre os mesmos.

Foi observado evidências de magnetoresistencia gigante (GMR) e anisotrópica nas amostras eletrodepositadas galvanostaticamente sobre chapas de alumínio anodizado. Não foi possível fazer medidas de magnetorresistência com pontas de contato, pois o campo máximo disponível no sistema de medida é de até 100Oe.

Na caracterização estrutural observou-se a boa distribuição dos poros na alumina, e a não uniformidade do crescimento dos fios. A estrutura de multicamada não foi identificada com clareza. Mas ainda com o auxílio da caracterização estrutural foi possível estimar a taxa de deposição de cobre, que é comparável com o valor encontrado na literatura.

Durante os testes de medidas de injeção de corrente, foram observados efeitos interessantes não objetivados. Os efeitos de tunelamento, retificação por dupla barreira e efeitos de chaveamento de

resistência apareceram em medidas elétricas nas amostras sobre filme de alumínio anodizado. Esses resultados foram reprodutíveis para medidas feitas na mesma amostra e em dias diferentes. Nas amostras sobre chapas de alumínio e filmes finos evidenciou-se, em algumas amostras, o efeito de chaveamento de resistência. Estes efeitos foram observados pela presença de uma camada isolante de alumina no fundo dos poros.

No caso do efeito de retificação por dupla barreira é observado pela presença da camada de alumina e por uma outra possível camada isolante de ar sobre os fios.

O fenômeno de transferência de torque não foi observado claramente, provavelmente pela proximidade dos fios que gerou interação dipolar e “predeu” as camadas magnéticas.

A baixa densidade de pontos de nucleação para contato com os fios sobre a superfície das amostras dificultou consideravelmente as medidas para caracterização elétrica por pontos de contato.

## 7.2 PERSPECTIVAS

Um aperfeiçoamento no controle do processo de eletrodeposição se faz necessário para a continuidade deste trabalho, já que a estrutura desejada possui multicamadas muito finas, como a camada espaçadora (de cobre) das camadas magnéticas, por exemplo, com espessura de 10 nm.

Aperfeiçoar também o sistema de medida elétrica, no que diz respeito aos contatos feitos na superfície das amostras. Como há uma baixa densidade de pontos de nucleação sobre a amostra, pode ser sugerido um contato com cola prata e não com a aproximação de uma ponta de contato. Neste caso é importante delimitar uma área de contato, por processo de litografia, conectando poucos fios que transbordem para a superfície.

Uma análise mais detalhada da estrutura de multicamada pode ser obtida com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET ou TEM do inglês).

Outras sugestões válidas podem ser aplicadas, como:

➤ Estudo mais aprofundado no efeito de chaveamento de resistência em sistemas com fina camada isolante, pois nos casos onde a variação da resistência se aproxima dos valores da magnetorresistência gigante (MGR) pode ser a evidência do efeito de spin torque.

➤ Depositar o sistema de multicamada por *sputtering* sobre o substrato de alumina nanoporosa com poros rasos e polir a



superfície, para que os nanofios não tenham contato uns com os outros.

➤ Depositar eletroquimicamente ou por evaporação o sistema de multicamada diretamente na ponta de contato com diâmetro nanométrico, para estudo da transferência de torque.

➤ Estudar as propriedades da estrutura isolando um único fio, retirando-o por dissolução da alumina porosa e utilizando a técnica de nanolitografia para contatar as extremidades do fio.



## REFERÊNCIAS

- 1- HUSAIN, R., HONE, J., POSTMA, H. W. Ch., HUANG, X. M. H., DRAKE, T., BARBIC, M., SCHERER, A. and ROUKES, M. L., *Appl. Phys. Lett.* **V. 83**, 1240, (2003).
- 2- ZANDONAY, R., DELATORRE, R. G., PASA, A. A., Preparation and characterization of electrodeposited Co/p-Si Schottky diodes. *JICS. Journal of Integrated Circuits and Systems (Ed. Português)*, **V. 4**, p. 79-83, (2009).
- 3- SPADA, E.R. ; OLIVEIRA, L. S. ; ROCHA, A. S. ; ZANGARI, G. ; PASA, A. A. ; SARTORELLI, M. L. . Thin films of Fe-Ni electroplated in Silicon (100). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **V. 272**, p. 891, (2004).
- 4- DORICO, E., Tese de doutorado, Moldes de Alumina para Síntese de Nanofios Eletrodepositados. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, (2010).
- 5- ERSCHING, K., Qualificação, Caracterização Estrutural e Elétrica de Nanofios Eletrodepositados em Alumina Nanoporosa. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós - Graduação em Física, (2011).
- 6- MASUDA, H., FUKUDA, K. , *Science*, **V. 268**, p. 1466, (1995).
- 7- ZOLDAN, V., Dissertação de mestrado, Eletrodeposição de Fe em Si Monocristalino, Universidade Federal de Santa Catarina. (2007).
- 8- LANDAU, L. D. and LIFSHT, E. M., *Electrodynamics of Continous Media*, Pergamon, London (1960).
- 9- CULLITY, B. D. and GRAHAM, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition. Institute of Electrical and Electronics Engineers, (2009).

- 10- FERT, A., PIRAUX, L., Magnetic Nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **V. 200**, p. 338-358, (1999).
- 11- SUCKSMITH, W. and THOMPSON, J. E., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **V. 225**, p. 362-375, (1954)
- 12- WEIZENMANN, A., Tese de doutorado, Acoplamento Dipolar Entre Partículas Ferromagnéticas. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Física, (2010).
- 13- MARTIN, J.I., et al. / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **V. 256**, p. 449–501, (2003).
- 14- SHINJO, T. (Ed.). *Nanomagnetism and Spintronics*. Oxford: Elsevier, (2009).
- 15- CHIKAZUMI, S., *Physics of Ferromagnetism 2nd Ed.*, New York: Wiley, (1967).
- 16- BAIBICH, N. M., BROTO, J. M., FERT, A., DAUN, F. N. V. and PETROFF, F., Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattice, *Phys*, **V. 61**, p. 2472, (1988).
- 17- PARKIN, S. S. P., MORE, N. and ROCHE, K. P., Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures: Co/Ru, Co/Cr and Fe/Cr, *Phys*, **V. 64**, p. 2304, (1990).
- 18- DIENY, B., SPERIOSO, V. S., PARKIN, S. P., GURNEY, B. A., WILHOIT, D. R., MAURI, D., Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayer, *Phys*, **V. 43**, p. 1297, (1991).
- 19- BENETTI, L. C., Dissertação de mestrado, Transferência de Torque por Corrente Polarizada em Spin Através de Pontas de Contato. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Física, (2012).
- 20- RALPH, D. C., STILES, M. D., Spin transfer torques, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **V. 320**, p. 1190–1216, (2007).
- 21- FERT, A. et al. Magnetization reversal by injection and transfer of spin: experiments and theory. *J. Magn. Magn. Mater.*, p. 1706-1711,

- (2004).
- 22- SIMMONS, J.G., *Journal Of Applied Phys*, **V. 34**, p. 1793, (1963).
- 23- BRINKMAN, DYNES, ROWELL, J. *Appl. Phys*, **V. 41**, p. 1915, (1970).
- 24- IOVAN, A., HAVILAND, D.B., and KORENIVSKI, V., *Appl. Phys*, **V. 88**, p. 163503, (2006).
- 25- TONIOLO, R., *Dissertação de mestrado, Efeito de Chaveamento da Resistência Elétrica em Dispositivos Feitos com Poli (5-amino-1-naftol)*, Universidade Federal do Paraná. (2010).
- 26- WASER, R., AONO, M., *Nanoionics-based Resistive Switching Memories. Nature Materials*, **V. 6**, p. 833 – 840, (2007).
- 27- WASER, R., DITTMANN, R., STAIKOV, G. and SZOT, K. *Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. Adv. Mater.* **V. 21**, p. 2632–2663, (2009).
- 28- *Journal of Applied Physics*, **V. 111**, p. 074507, (2012).
- 29- OHGAI, T., *Nanotechnology*, **V. 14**, p. 978–982, (2003).
- 30- ZARASKA, L., SULKA, G. D., SZEREMETA, J., JASKULA, M., *Electroc. Acta* 55 (2010) 4377. *Applied Physics Letters*, **V. 100**, p. 072101, (2012).
- 31- SAMPAIO, Luiz C., GARCIA, F., CERNICCHIARO, G. R. C., TAKEUCHI, A. Y., *Técnicas de Magnetometria, R. Brasileira do Ens. de Física*, **V. 22**, p. 406- 410, (2000).
- 32- *J. Mater. Chem.*, **V. 13**, p. 2530–2534, (2003).
- 33- *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, **V. 34**, p. 1007-1012, (2004).

- 34- NIELSCH, K., MÜLLER, F., LI, A. and GÖSELE, U. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. *Adv. Mater.*, **V. 12**, No. 8, (2000).
- 35- *Materials Letters*, **V. 64**, p. 1674–1676, (2010).
- 36- JESSENSKY, O., MÜLLER, F., GÖSELE, U., J. *Electrochem. Soc.* **V. 145**, p. 3735, (1998).
- 37- BLAND, H. B., *Ultrathin Magnetic Structures I- A Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural properties*, Springer- Verlag, Berlin (1994).
- 38- SUN, L., et. al. Tuning the Properties of Magnetic Nanowire. *IBM J. Res. & Dev.*, **V. 49**, n.1, (2005).
- 39- QIN, D. H., Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays. *Chemical Physics Letters*, **V. 358**, p. 484-488, (2002).
- 40- MARTIN, J.I., Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **V. 256**, p. 449–501, (2003).
- 41- POTTER, T. R. and McGUIRRE, R. I., Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys, *IEEE Trans. Magn. MEG*, **V. 11**, p. 18, (1975).
- 42- BLAND, H. B., *Ultrathin Magnetic Structures II- A Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural properties*, Springer- Verlag, Berlin, (1994).
- 43- HART, R., MIDGLEY, P. A., WILKINSON, A. and SCHWARZACHER, W., Single-crystal magnetic metal films on GaAs grown by electrodeposition, *Appl. Phys.*, **V. 67**, p 1316, (1995).
- 44- CAREY, R., NEWMAN, D. M. and THOMAS, B. W. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **V.28**, p. 2207, (1995).

- 45- OTT, F., MAURER, T., CHABOUSSANT, G., SOUMARE, Y., PIQUEMAL, J.-Y., and VIAU, G., *J. Appl. Phys.*, **V. 105**, p. 013915, (2009).
- 46- OSBORN, J. A., *Phys. Rev.*, **V. 67**, p. 351, (1945).
- 47- JORZICK, J., DEMOKRITOV, S. O., HILLEBRANDS, B., BAILLEUL, M., FERMON, C., K., GUSLIENKO, Y., SLAVIN, A. N., BERKOV, D. V., and GORN, N. L., *Phys. Rev.*, **V. 88**, p. 047204, (2002).
- 48- FANGOHR, H., BORDIGNON, G., FRANCHIN, M., KNITTEL, A., DE GROOT, P. A. J. and FISCHBACHER, T., *J. Appl. Phys.* **V. 105**, p. 529, (2009).
- 49- MEDINA, J. D. L. T., PIRAUX, L., GOVEA, J. M. O., and ENCINAS, A., *Phys. Rev.*, **V. 81**, p. 144411, (2010).
- 50- ENCINAS, A., DEMAND, M., PIRAUX, L., HUYNEN, I., and EBELS, U., *Phys. Rev.*, **V. 63**, p. 104415, (2001).
- 51- PENG, S., ZHUGE, F., CHEN, X., ZHU, X., HU, B., PAN, L., CHEN, B., and LI, R. W., Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory, *Applied Physics Letters*, **V. 100**, p. 072101, (2012).
- 52- KUND, M. *et al.* Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm. *IEDM Tech. Digest*, p. 754–757, (2005).