

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício

Luiza Seligman

André Avelino Pasa

Orientador

Florianópolis, 2 de maio de 2002.

Dedicado este trabalho
Aos meus irmãos Sérgio, Paulo, Martha e Laura,
Pais Ida e Jacob (*in memorian*)
Avós (*in memorian*) Rosa e Jayme,
Amigos M. Luisa Sartorelli e André Pasa,
Obrigada, por tudo, sempre.

Agradecimentos

ao Prof. Dr. André Avelino Pasa pela orientação deste trabalho, dedicação e ensinamentos transmitidos;

ao Dr. Claus M. Hasenack (*in memoriam*) pelo apoio e ensinamentos no trabalho de laboratório;

à Profa. Dra. Maria Luisa Sartorelli pelas discussões, sugestões e apoio durante a parte experimental deste trabalho;

ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos do IF/USP pelo apoio fundamental na construção do Magnetômetro Kerr;

ao Dr. Walther Schwarzacher do H. H. Wills Physics Laboratory da Universidade de Bristol pela colaboração inestimável no desenvolvimento de diferentes etapas deste trabalho;

ao Prof. Dr. Julio Cesar Passos, coordenador do curso POSMEC UFSC pelo apoio durante o doutorado.

ao Prof. Dr. Moni Behar do Instituto de Física, UFRGS, pela disponibilidade do equipamento para medidas de RBS;

ao Prof. Dr. Hans Peter Grieneisen do Instituto de Física, UFRGS, pela doação do fotodiodo, muito importante nas medidas com o magnetômetro Kerr;

ao Prof. Dr. Aloísio N. Klein pelo amparo logístico no início deste trabalho e pelo “empréstimo”, juntamente com o Prof. Dr. Paulo Wendhausen, do eletroímã que permitiu a montagem do magnetômetro de efeito Kerr;

aos colegas do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, em especial Luiz Felipe de Oliveira Martins e Oldair Zanchi, pela colaboração, apoio e sugestões;

aos amigos Andrea, Sílvio, Helena, Ricardo, Tuna, Thomas, Durão, Rejane, Lia e Tânia pela amizade e incentivo,

a todos os amigos e colegas pelo interesse demonstrado.

aos meus irmãos e minha mãe pelo apoio e carinho nas horas mais difíceis;

meus queridos sobrinhos Lilach, Alon, Tatiana, Oren, Maurício, Caroline, Ingrid, Bibiana por existirem.

Sumário

Resumo	vi
Abstract.....	vii
Trabalhos publicados referentes a presente tese de doutorado	viii
Objetivos.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 FILMES FINOS E MULTICAMADAS	4
2.1 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	6
2.1.1 GRAVAÇÃO TERMOMAGNÉTICA	6
2.1.2 LEITURA MAGNETO-ÓPTICA.....	9
2.1.3 SENSORES MAGNETORRESISTIVOS.....	9
3 TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	11
3.1 INTRODUÇÃO.....	11
3.2 MODELO DE BANDAS ELETRÔNICAS	15
4 EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO.....	19
4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE MAGNETISMO	19
4.2 EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO	24
5 MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA E GIGANTE.....	31
5.1 MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA	31
5.2 MAGNETORRESISTÊNCIA GIGANTE.....	33
5.3 VÁLVULA DE SPIN	37
6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	38
6.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA (ELETRODO DE DEPOSIÇÃO).....	38
6.2 TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO – ASPECTOS EXPERIMENTAIS.....	39
6.3 VOLTAMETRIA	41
6.4 TRANSIENTES DE CORRENTE.....	43
6.5 COULOMETRIA	44
6.6 MULTICAMADAS.....	45
6.7 ELETRÓLITOS UTILIZADOS	48
6.8 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	48
6.8.1 MEDIDA DA ESPESSURA DE FILMES METÁLICOS.....	49
6.9 ANÁLISE MORFOLÓGICA DE SUPERFÍCIE	53
7 MAGNETÔMETRO DE EFEITO KERR E MEDIDAS DE MAGNETORRESISTÊNCIA.....	55
7.1 CONSTRUÇÃO DE MAGNETÔMETRO DE EFEITO KERR.....	55
7.1.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	56
7.2 MEDIDAS DE MAGNETORRESISTÊNCIA.....	60
8 ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE E DE COBALTO EM SILÍCIO	63
8.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE	63
8.1.1 ELETRÓLITO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE Na_2SO_4	64
8.1.1.1 Transientes de Corrente.....	65

8.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
8.1.1.3	Espessura dos Filmes Finos de Cobre: Coulometria x RBS	67
8.1.1.4	Perfis de Concentração em Profundidades	69
8.1.2	BANHOS ELETROLÍTICOS COM CONCENTRAÇÃO VARIÁVEL DE COBRE	71
8.1.3	VOLTAMETRIA.....	71
8.2	ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO.....	74
8.2.1	ELETRÓLITOS.....	74
8.2.2	VOLTAMETRIA.....	75
8.2.3	TRANSIENTE DE CORRENTE.....	76
8.2.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA FILMES FINOS DE COBALTO.....	76
8.2.5	ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE COBALTO: COULOMETRIA X RBS	77
8.2.6	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MAGNETORRESISTÊNCIA	79
9	MULTICAMADAS MAGNÉTICAS E VÁLVULAS DE SPIN.....	82
9.1	ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE NiCo / Cu	82
9.1.1	ELETRÓLITO UTILIZADO.....	83
9.1.2	VOLTAMETRIA.....	83
9.1.3	CORRENTE DE DEPOSIÇÃO.....	84
9.1.4	CARACTERIZAÇÃO VIA RBS.....	86
9.1.5	MEDIDAS MAGNÉTICAS EM MULTICAMADAS.....	87
9.1.6	MAGNETORRESISTÊNCIA	89
9.2	VÁLVULAS DE SPIN DE Co/Cu ELETRODEPOSITADAS.....	91
9.2.1	VOLTAMETRIA.....	93
9.2.2	ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE CU E CO	93
9.2.3	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS FILMES FINOS DE CO	95
9.2.4	TRANSIENTE DE CORRENTE (CURVA DE DEPOSIÇÃO).....	96
9.2.5	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS VÁLVULAS DE SPIN	97
	Conclusões.....	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de investigar a preparação e caracterização de estruturas metálicas magnéticas eletrodepositadas em silício. O sistema magnético escolhido consiste de camadas alternadas finas (denominadas de multicamadas) de metais magnéticos e não magnéticos, com espessuras da ordem unidades a dezenas de nanômetros, que apresentam o fenômeno físico conhecido por magnetorresistência gigante.

O trabalho consiste de proposta inserida no cenário atual de pesquisas voltadas para a preparação de nanoestruturas, sendo também a eletrodeposição em materiais semicondutores um desafio a ser vencido. O Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), local onde foi realizado o trabalho, tem como linha de pesquisa o estudo de materiais nano-estruturados empregando a técnica de eletrodeposição.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho de doutorado foram implementados equipamentos importantes para a pesquisa em materiais magnéticos com dimensões extremamente reduzidas, a saber, um magnetômetro Kerr e um sistema de medidas magnetorresistivas, e obtidos resultados significativos para a eletrodeposição de metais e de multicamadas metálicas em silício. O resultado mais significativo foi a fabricação de uma estrutura magnética de Co/Cu, baseada no efeito de válvula de spin, com uma razão magnetorresistiva superior a 8% e sensibilidade para campos magnéticos de 0,25 %/Oe.

Abstract

The main objective of this work was to investigate the electrodeposition of thin metal layers on silicon. This research topic is of fundamental interest from the scientific and technological point of view, since it allows the preparation of magnetic multilayers, which show the giant magnetoresistive effect, on a very technological substrate.

In the scope of this project, a Kerr effect magnetometer and a magnetoresistive measurement system were built and significant results concerning the electrodeposition of cobalt and copper on silicon were obtained. The main achievement was the fabrication of a stacked structure with a spin valve configuration, which shows a magnetoresistive ratio higher than 8% and sensitivity of about 0.25%/Oe at room temperature.

Trabalhos publicados referentes a presente tese de doutorado

1. M. L. Sartorelli, M. L. Munford, L. Seligman, and A. A. Pasa, *Characterization of Co/Cu spin valve structures electrodeposited on silicon*, Manuscript under preparation.
2. M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman and A. A. Pasa, *Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si*, J. Electrochem. Soc. **149**, C274 (2002).
3. A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela and M. L. Sartorelli, *Electrodeposition of Co Thin Films and Co/Cu Spin Valves on Silicon*, Proceedings of the Magnetic Materials, Processes and Devices VI Symposium, 201st Meeting of The Electrochemical Society, volume 2000, 137 (2001). OBS.: Trabalho apresentado como palestra convidada.
4. L. Seligman, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher and O. I. Kasyutich, *Co/Cu spin valves electrodeposited on Si*, J. Magn. Magn. Mater. **226**, 752 (2001).
5. M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltolini, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher and A. A. Pasa, *Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon*, J. Magn. Magn. Mater. **226**, 1613 (2001).
6. L. F. O. Martins, L. Seligman, S. G. dos Santos Filho, C. Hasenack, W. Schwarzacher e A. A. Pasa, *Electrodeposição de Cu sobre Si monocristalino*, Rev. Bras. Apl. Vácuo **17**, 52 (1998).
7. E. M. Boldo, L. Seligman, L. F. O. Martins, P. C. D'Ajello, W. Losch, C. Hasenack, A. A. Pasa e L. S. de Oliveira, *Caracterização de Filmes Finos de Cu eletrodepositados em Si, por Difração de raios-X*, Rev. Bras. Apl. Vácuo **17**, 57 (1998).
8. L. F. O. Martins, L. Seligman, S. G. dos Santos Filho, P. C. D'Ajello, A. A. Pasa and C. Hasenack, *Electrochemical evidence of a copper-induced etching of n-type Si in dilute hydrofluoric acid solutions*, J. Electrochem. Soc. **144**, L106 (1997).

Objetivos

Este trabalho está fundamentado no estudo da eletrodeposição de filmes finos de cobalto e cobre e de multicamadas compostas por esses dois elementos. A elaboração deste trabalho envolve o controle do processo de produção das camadas, a caracterização morfológica da superfície e a caracterização magnética e magnetorresistiva dos filmes finos e das multicamadas.

Através do conhecimento dos parâmetros de preparação dos filmes finos e das multicamadas, chega-se ao objetivo principal do trabalho que é o desenvolvimento de um sensor magnetorresistivo baseado em estrutura de camadas metálicas eletrodepositadas sobre substrato semicondutor. Esse sensor é conhecido como válvula de spin, pois utiliza camadas magnéticas com campos coercivos diferentes separadas por camadas não magnéticas.

É importante ressaltar a busca pela integração da tecnologia do silício com a técnica de eletrodeposição. Atualmente, nenhum processo tecnológico utiliza a eletrodeposição de camadas metálicas finas diretamente na superfície de substratos de silício. A eletrodeposição em silício é ainda um processo em estabelecimento. O domínio deste processo permitirá a fabricação integrada de sensores de campo magnético e circuitos de amplificação de sinais. Será certamente um processo extremamente atrativo, tanto do ponto de vista de qualidade das camadas depositadas quanto pelo lado econômico, pois a eletrodeposição é uma técnica de baixo custo operacional e alta taxa de produção em condições ambientais e em áreas amplas.

Para realizarmos a caracterização magnética dos filmes finos e das multicamadas através do efeito Kerr magneto-óptico (“Magneto-optical Kerr Effect” - MOKE) e de magnetorresistência, pelo método de quatro pontas, foi montada uma bancada de

caracterização magnética no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS). Para esta finalidade foi escolhida a configuração correspondente ao efeito Kerr Transversal. No método de quatro pontas, o arranjo experimental permite medir a resistência do filme paralelamente ou transversalmente à direção do campo magnético aplicado, possibilitando a distinção entre os fenômenos físicos magnetorresistivos denominados de magnetorresistência anisotrópica (“Anisotropic Magnetoresistance” - AMR) e de magnetorresistência gigante (“Giant Magnetoresistance” - GMR).

1 INTRODUÇÃO

Tanto a pesquisa em física básica quanto a pesquisa voltada à tecnologia buscam alternativas em novos materiais para satisfazer um mercado cada vez mais exigente. Na área da informática, por exemplo, são necessários dispositivos de alta confiabilidade com dimensões físicas reduzidas e alta densidade de armazenamento de informações.

Especificamente na área de armazenamento e leitura de informações, a tecnologia de filmes finos desempenha um papel fundamental. Filmes finos magnéticos podem ser utilizados tanto na fabricação de mídia magnética quanto na fabricação de sensores de campo magnético. Sensores inicialmente baseados na magnetorresistência anisotrópica (“Anisotropic Magnetoresistance” - AMR) sofreram um avanço tecnológico significativo com a descoberta da magnetorresistência gigante (“Giant Magnetoresistance” – GMR) [1, 2]. O fenômeno físico da magnetorresistência gigante consiste na condução elétrica dependente do spin observada em estruturas com camadas artificialmente estruturadas ou em sistemas granulares [3].

Como exemplo de aplicação da magnetorresistência gigante podemos citar o disco rígido lançado pela IBM [4], com 75 Gbytes e os sensores de gradiente de campo magnético e de detecção de corrente, proximidade, posição, velocidade, etc., comercializados pela firma Nonvolatile Electronics, Inc. [5].

Tendo em vista as diversas aplicações tecnológicas, algumas delas a serem descritas no Capítulo 2, muitos trabalhos científicos foram realizados para implementar diferentes métodos de preparação e caracterização de filmes finos e multicamadas magnéticos. Dentre as diversas técnicas para a deposição de filmes finos e multicamadas, algumas se destacam por permitirem um bom controle dos parâmetros de deposição, produzindo depósitos com as características desejadas. As mais utilizadas

são epitaxia por feixe molecular (“Molecular Beam Epitaxy” – MBE), pulverização catódica (“Sputtering”), evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons e deposição química em fase gasosa (“Chemical Vapor Deposition” – CVD). Todas essas técnicas têm em comum o emprego de sistemas de vácuo.

No capítulo 3 será apresentada a técnica de eletrodeposição como uma técnica alternativa para a produção de filmes finos e multicamadas. Serão descritos tanto o arranjo experimental quanto o modo de preparação das amostras.

Os filmes finos e multicamadas contendo Co apresentam propriedades magnéticas que foram investigadas em função dos parâmetros de deposição. Para esta finalidade foram construídos no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), no escopo desta tese, dois importantes aparatos experimentais: Um magnetômetro de efeito Kerr para a obtenção de curvas de histerese da superfície e um sistema para a medida da magnetorresistência. O efeito Kerr será descrito no Capítulo 4 e a magnetorresistência no Capítulo 5.

As soluções eletrolíticas utilizadas foram caracterizadas pela técnica de voltametria, a qual permite a obtenção de uma curva de corrente em função da voltagem, informando o potencial adequado a ser aplicado na deposição das camadas. A curva voltamétrica pode fornecer, ainda, informações sobre a condutividade das soluções. No Capítulo 6 será descrita esta técnica, juntamente com a apresentação das técnicas complementares empregadas na caracterização dos depósitos, basicamente microscopia eletrônica de varredura (“Scanning Eletronic Microscopy” – SEM) e espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (“Rutherford Backscattering Spectrometry” – RBS).

As montagens de efeito Kerr e de magnetorresistência têm suas configurações descritas no capítulo 7.

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos nos Capítulos 8, sobre filmes finos de cobre e de cobalto, e no Capítulo 9, sobre multicamadas e estruturas de válvula de spin eletrodepositadas.

2 FILMES FINOS E MULTICAMADAS

Filmes finos são camadas delgadas de material condutor ou não, depositadas sobre substratos de qualquer natureza. Multicamadas são estruturas artificialmente construídas, formadas pela deposição alternada de filmes finos de diferentes materiais em substratos diversos.

Filmes finos e multicamadas possuem aplicações tecnológicas em diferentes áreas. Em especial podemos citar:

- Detecção de campos eletromagnéticos, campos magnéticos e gradientes de temperatura (fotodiodos, fototransistores, cabeças de leitura magnética e microtermopares);
- Ampliação e processamento de sinais (circuitos integrados, transistores, diodos, capacitores, resistores, etc.);
- Emissão de luz (diodo emissor de luz, diodo laser, etc.);
- Armazenamento de informações em mídia magnética (disquetes, discos rígidos, etc.).

Como um exemplo da importância dos filmes finos vamos citar a etapa de fabricação de interconexões em circuitos integrados. Interconexões são normalmente linhas metálicas finas que conectam os dispositivos existentes em um circuito integrado. Por muito tempo o alumínio foi utilizado como material de interconexão. Problemas como eletromigração, reação na interface alumínio/silício e outros foram sendo resolvidos à medida que as dimensões dos circuitos integrados iam sendo reduzidas. Para larguras de linha extremamente reduzidas, abaixo de $0,18\ \mu\text{m}$, o Cu passou a ser utilizado como metal de interconexão.

A substituição do Al por Cu possibilita densidades de corrente elétrica superiores, além de uma significativa redução nos custos de fabricação. O processo de purificação do Cu é mais barato e a eletrodeposição deste material é altamente viável quando comparada com outros métodos de deposição. A eletrodeposição de filmes finos de cobre para a fabricação de interconexões pode ser considerada como uma das mais importantes descobertas tecnológicas da atualidade [6, 7]. Grandes indústrias como IBM, AMD e Motorola já incorporaram este processo em suas linhas de produção [4, 8, 9].

Existem diversas técnicas para preparar filmes finos. Entre as mais conhecidas podemos citar produção de filmes finos por evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons, epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE), pulverização catódica (*sputtering*) e deposição química em fase gasosa (*Chemical Vapor Deposition* – CVD). Todas essas técnicas têm em comum a utilização de sistemas de vácuo. No Capítulo 3 será descrita a técnica de eletrodeposição que, quando comparada com as anteriores, apresenta baixo custo de implementação, manutenção e produção, com a possibilidade de deposição em áreas amplas em atmosfera e temperatura ambientes.

A eletrodeposição é uma técnica antiga utilizada para cobrir materiais condutores com metais nobres, com a finalidade de evitar a corrosão. Recentemente, esta técnica vem sendo aplicada para a produção de filmes finos e multicamadas. Resultados experimentais mostram que a qualidade das camadas eletrodepositadas é comparável às produzidas pelas técnicas convencionais, tanto no que se refere ao grau de pureza, tamanho de grão e crescimento epitaxial das camadas, quanto às propriedades físicas (elétricas, magnéticas, estruturais, etc.) [10, 11].

2.1 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Nesta seção serão apresentadas algumas aplicações tecnológicas relacionadas com o trabalho desenvolvido para esta tese de doutoramento. As aplicações são baseadas no efeito Kerr magneto-óptico e na magnetorresistência e empregam a tecnologia de filmes finos e multicamadas.

Os processos de leitura e gravação têm evoluído devido à necessidade de se armazenar informações em áreas cada vez menores. Um exemplo desta evolução são os dispositivos existentes atualmente para gravação de informações, tais como, discos flexíveis, rígidos ou ópticos, os quais apresentam capacidades elevadas de armazenamento de informações. Para a leitura e gravação de informações nestes discos novas tecnologias foram introduzidas [12 - 15].

A gravação termomagnética e a leitura magneto-óptica surgiram como alternativas aos métodos convencionais de gravação e leitura, conforme será descrito.

Como exemplo de aplicação tecnológica de magnetorresistência vamos apresentar um sensor de campo magnético, o qual também pode ser usado como cabeça leitora de informações gravadas magneticamente.

2.1.1 GRAVAÇÃO TERMOMAGNÉTICA

Na gravação termomagnética a informação encontra-se em modo binário. Em cada região correspondente a um nível digital, o momento magnético está orientado para cima ou para baixo simbolizando, respectivamente, os níveis 0 e 1. A mídia para gravação é constituída por um filme metálico magnetizado previamente pela aplicação

de um campo magnético na direção de maior facilidade de orientação dos momentos magnéticos, conforme Figura 2.1. Para a tecnologia que está sendo descrita, o filme magnético deve apresentar anisotropia magnética perpendicular à superfície. O conceito de anisotropia será apresentado na seção 4.1 deste trabalho.

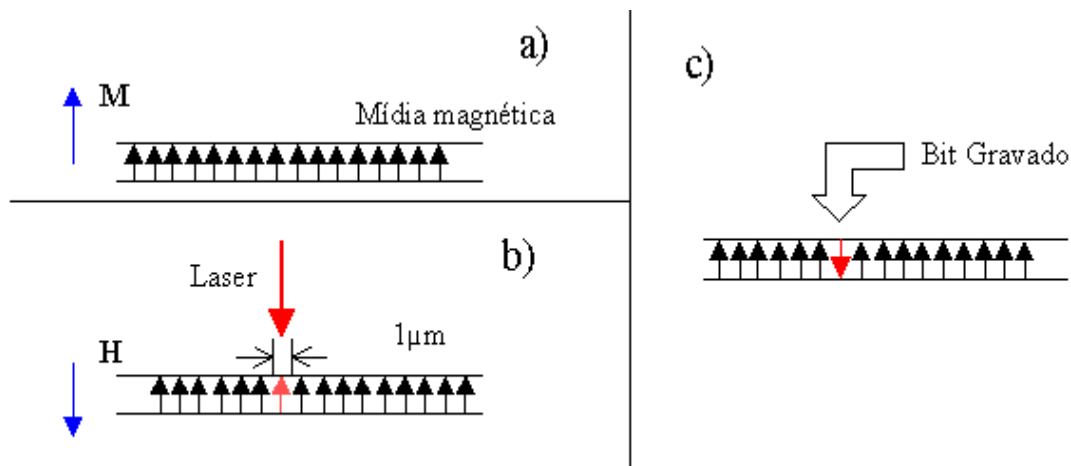


Figura 2.1: Esquema de gravação termomagnética. Em a) o filme magnético (mídia) está orientado magneticamente para cima (bit zero) apresentando uma magnetização M e um campo coercivo (H_c). Em b) um feixe de laser é focalizado sobre uma região de aproximadamente $1\mu\text{m}$, correspondendo a um bit, e o momento magnético será invertido pela ação do campo magnético externo H , aplicado no sentido contrário à magnetização. Em c) é mostrada a configuração após o processo de gravação, onde o momento magnético da região focalizada pelo laser foi invertido para representar o bit 1.

Uma das propriedades que caracterizam um material magnético é seu campo coercivo H_c , o qual na prática, corresponde ao campo magnético necessário para inverter o sentido da magnetização do material. Tendo em vista o fato de que, o aumento da temperatura leva a uma redução do campo coercivo (ver seção 4.1), o processo de gravação é então iniciado pela incidência de um feixe de laser com diâmetro de cerca de $1\mu\text{m}$ na superfície do filme magnético que vai provocar um aquecimento do material na região onde o momento magnético será invertido. A largura

do feixe de laser define a região correspondente a uma unidade básica de informação (bit). Simultaneamente é aplicado um campo magnético externo com sentido adequado para determinar a gravação de um bit 0 ou 1, conforme desejado. A intensidade do campo magnético de gravação deve ser suficiente para alterar apenas o sentido de magnetização da região aquecida pelo laser que apresenta um campo coercivo reduzido.

Os discos magneto-ópticos possuem filmes finos de ligas que apresentam magnetização perpendicular à superfície do filme e valores adequados de H_c (≈ 2 kOe à temperatura ambiente) [16, 17]. Os materiais mais utilizados para estes filmes são ligas binárias ou ternárias de metais de transição 3d e terras raras, tais como: GdCo, GdFe, TbFe, DyFe, GdTbFe, TbDyFe, α ($Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$), γ ($Tb_{28}Fe_{60}Co_{12}$) e β ($Tb_{27}Fe_{61}Co_{12}$). Na seção 4.1 serão apresentados alguns aspectos básicos sobre magnetismo e curvas de variação do campo coercivo em função da temperatura para alguns dos materiais citados acima.

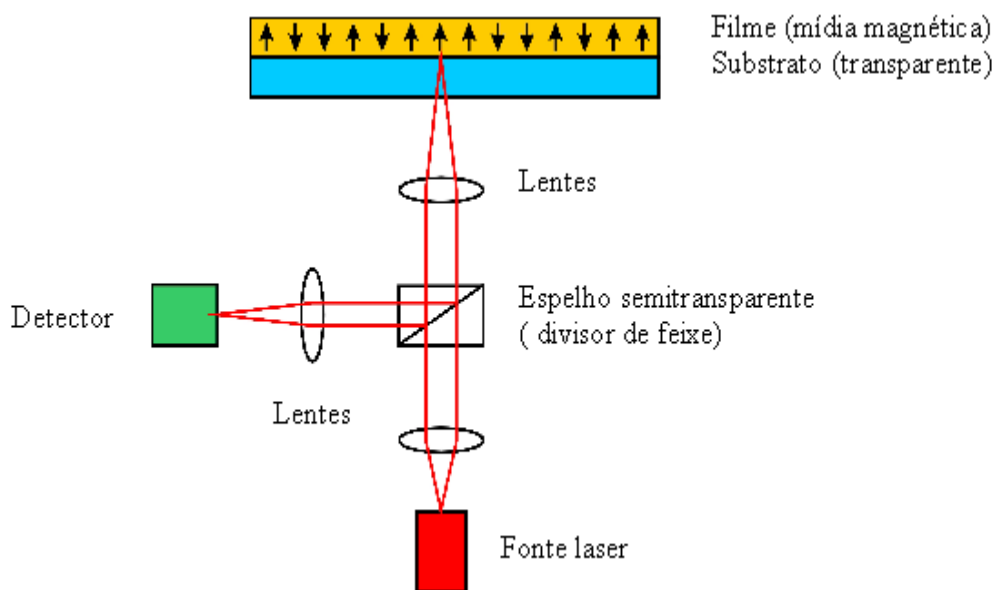


Figura 2.2: Sistema magneto-óptico para leitura de informações

2.1.2 LEITURA MAGNETO-ÓPTICA

Para a leitura de informações armazenadas pelo processo termomagnético descrito na seção anterior utiliza-se o efeito Kerr Polar magneto-óptico, conforme esquematizado na Figura 2.2. Um pulso de laser polarizado incide sobre a superfície do filme magnético contendo a informação gravada previamente. A luz refletida é coletada por um fotodiodo e convertida em sinal elétrico. A intensidade do sinal detectado varia de acordo com o sentido da magnetização da região excitada pelo laser, permitindo a discriminação entre os bits 0 e 1. A variação da intensidade de luz refletida em função da magnetização superficial é conhecida como efeito Kerr, o qual será descrito no Capítulo 4.

2.1.3 SENSORES MAGNETORRESISTIVOS

Como sensores magnetorresistivos podemos citar, por exemplo, cabeçotes de leitura de discos rígidos. Estes dispositivos podem ser formados por filmes finos ou multicamadas magnéticos. Nesta seção vamos apresentar o sensor baseado no dispositivo chamado de válvula de spin [18, 19]. Uma válvula de spin convencional está representada na Figura 2.3. Camadas finas magnéticas e não magnéticas são depositadas seqüencialmente em um substrato, seguindo uma ordem específica, ou seja, uma camada de material antiferromagnético, por exemplo, MnFe, CoO ou NiFeTb, que terá como função acoplar magneticamente a camada ferromagnética adjacente, que poderá ser de permalloy (FeNi). Estas duas camadas formarão um sistema magnético rígido semelhante a um ímã permanente. Sobre a camada ferromagnética é depositada uma camada de material não magnético como o cobre, por exemplo, que serve como

espaçador. Sobre o espaçador é colocada uma segunda camada ferromagnética que será chamada de camada livre, pois sofrerá reversões de magnetização para campos magnéticos relativamente baixos quando comparados aos campos necessários para chavear a camada acoplada ao material antiferromagnético.

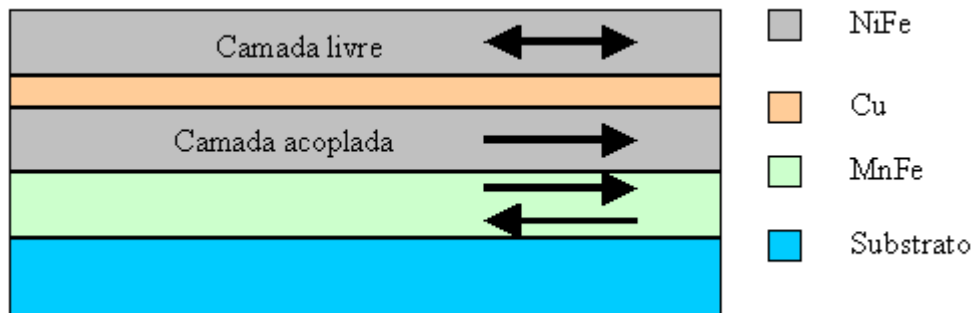


Figura 2.3: Estrutura de camadas ilustrando um sensor magnetorresistivo tipo válvula de spin convencional.

O processo de leitura ocorre por efeito magnetorresistivo. A camada livre se orientará facilmente com o sentido de magnetização da mídia magnética a ser lida, enquanto que, a camada dura manterá o sentido de magnetização fixado pela camada antiferromagnética. Como a resistência elétrica da estrutura depende do alinhamento magnético (magnetorresistência), teremos duas situações, ou seja, camadas magnéticas com alinhamento paralelo ou antiparalelo, correspondendo aos bit 1 e 0. O sistema é chamado de válvula de spin, pois a camada livre funciona como uma válvula, aumentando ou diminuindo a resistência elétrica do dispositivo. A teoria sobre magnetorresistência anisotrópica e gigante será apresentada no Capítulo 5.

3 TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é uma técnica que, por muito tempo, foi empregada exclusivamente em processos de recobrimento de superfícies condutoras por metais nobres. Posteriormente, esta técnica passou a ser utilizada na produção de ligas metálicas de interesse industrial como permalloy [20] e invar [21, 22]. Nestes casos a espessura das camadas varia entre dezenas e centenas de micra, sendo denominadas de filmes espessos. Porém, mais recentemente, conforme comentado anteriormente, a eletrodeposição passou a ser utilizada para a produção de filmes finos e multicamadas preparadas sobre substratos metálicos [24 - 25].

Neste capítulo será descrita a técnica de eletrodeposição no regime conhecido como sobrepotencial, com ênfase para eletrodos de deposição semicondutores. O regime subpotencial e a eletroquímica de superfícies semicondutoras não serão descritos, pois não estão diretamente ligados ao trabalho de tese realizado. Para interessados neste assunto pode-se recomendar os livros de Morrison [26] e de Budevski, Staikov e Lorenz [27]. Os métodos galvanostático, potenciostático e pulsado de preparação de filmes finos e multicamadas serão apresentados no Capítulo 6.

Filmes finos e multicamadas produzidos por eletrodeposição apresentam qualidade comparável aos produzidos por técnicas já bem conhecidas que necessitam de equipamentos de vácuo e que, por essa razão, têm seu custo de implementação e manutenção elevados. De um modo geral, a eletrodeposição apresenta algumas vantagens e algumas desvantagens que serão listadas abaixo.

Vantagens:

- Baixo custo de implementação;

- Baixo custo de produção;
- Produção em larga escala;
- Formação de depósitos a pressão e temperatura ambientes;
- Controle simultâneo da espessura das camadas;
- Deposição de filmes finos, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas (da ordem de monocamada);
- Deposição de camadas epitaxiais;
- Deposição de ligas fora do equilíbrio termodinâmico.

Desvantagens

- Eletrodos de deposição não podem ser isolantes;
- Apenas alguns elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados;
- Reações de oxidação ou redução (por exemplo, evolução de hidrogênio) podem ocorrer simultaneamente à reação de interesse;
- Dificuldades para a obtenção de banhos de eletrodeposição estáveis.

A eletrodeposição está baseada em reações denominadas de oxi-redução, isto é, reações do tipo:



onde ox é a espécie oxidada, red é a espécie reduzida e ne^- é o número de elétrons necessários para reduzir a espécie oxidada. No caso da eletrodeposição, estas reações ocorrem na superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica. A incorporação das espécies reduzidas leva a formação de uma camada superficial que, para espessuras inferiores a 1 μm , será denominada de filme fino.

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para a eletrodeposição será apresentado no Capítulo 6. No entanto, é importante esclarecer neste momento que para se realizar uma eletrodeposição é necessário um potenciostato, uma cuba eletrolítica, um eletrólito e eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência.

O controle dos parâmetros experimentais é uma etapa fundamental para que se obtenha filmes com as características desejadas. Tipicamente, em uma eletrodeposição pode-se controlar i) a concentração das espécies a serem reduzidas, o pH e a temperatura da solução, ii) utilizar aditivos, eletrólitos de suporte e agentes complexantes (que deslocam os potenciais de deposição) e iii) variar os potenciais / correntes aplicados na célula eletroquímica (no caso de deposição potenciostática / galvanostática). Estes parâmetros influenciam direta ou indiretamente no depósito que se forma, alterando, por exemplo, a morfologia superficial, o tamanho de grão, a textura, etc.

O processo de eletrodeposição pode ser dividido nos seguintes passos (figura 3.1):

1. Difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície do eletrodo;
2. Transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
3. Átomos parcialmente carregados e parcialmente solvatados, são adsorvidos à superfície do eletrodo formando “adátomos⁽¹⁾”;
4. Difusão do “adátomo” ao longo da superfície do eletrodo (substrato);
5. Incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

(1) “adátomo” é um estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico depositado.

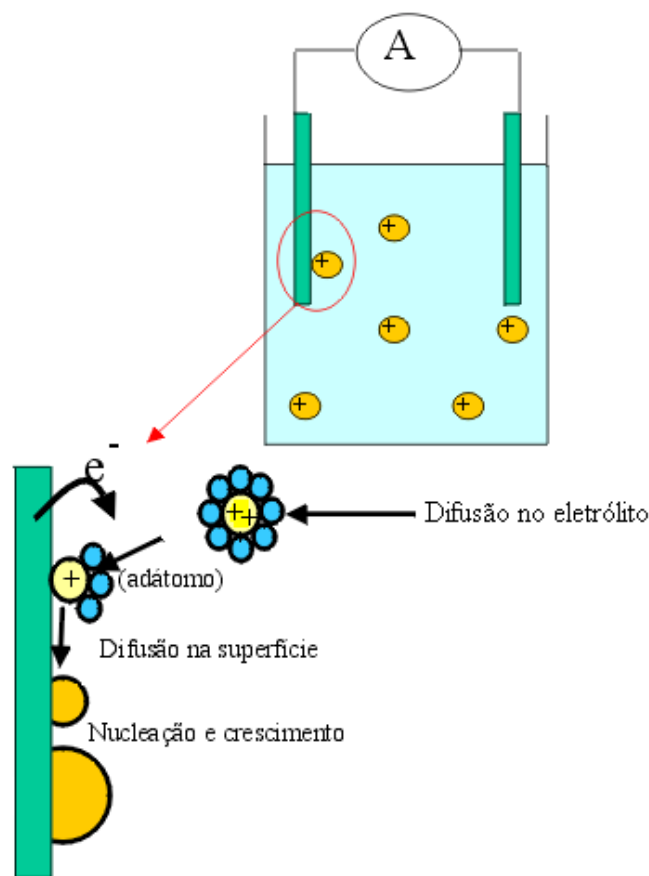


Figura 3.1 Ilustração das etapas do processo da eletrodeposição

Os dois últimos passos são comparáveis ao crescimento de filmes finos por MBE. As duas maiores diferenças entre estas duas técnicas são a energia cinética das partículas incidentes, a qual na técnica MBE é muito maior do que na eletrodeposição, e a atmosfera de deposição. Para a técnica MBE as camadas são crescidas em ultra alto vácuo, enquanto que, a eletrodeposição é realizada em uma cuba eletrolítica, em atmosfera de ar, à pressão atmosférica. Um trabalho comparativo entre estas duas técnicas foi realizado por Schindler e Kirschner [28] em que os autores concluem que camadas podem ser produzidas por eletrodeposição com níveis de impurezas comparáveis as deposições em ultra-alto vácuo (UHV), como no caso da técnica MBE.

3.2 *MODELO DE BANDAS ELETRÔNICAS*

A eletrodeposição de metais em semicondutores apresenta aspectos termodinâmicos e cinéticos que tornam o processo muito diferente da eletrodeposição em substratos metálicos. Para a maioria dos sistemas a energia de interação entre semicondutores e metais é relativamente fraca, de tal forma que o processo de crescimento segue normalmente o mecanismo de Volmer-Weber, ou seja, a formação e o desenvolvimento de ilhas tridimensionais [27]. Além disso, em semicondutores o processo de redução dos íons pode ocorrer através da banda de condução, da banda de valência ou de estados de superfície. Em semicondutores tipo-n a deposição eletroquímica envolve elétrons da banda de condução, podendo ser controlada pelo potencial externo, semelhantemente ao que ocorre com a deposição em substratos metálicos.

As diferenças entre deposição em metal e em semicondutor podem ser ilustradas através do modelo de bandas de energia. Na Figura 3.2 a) e b) estão representados os diagramas de energia para um metal e para um semicondutor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica sem a aplicação de potencial externo, respectivamente. Em ambos os casos, para o equilíbrio termodinâmico, as energias de Fermi (E_F) e a energia de redox (E_R) apresentam o mesmo nível. A energia de redox (de oxi-redução das espécies) é definida como a energia média entre os estados aceitadores e doadores dos íons na solução, correspondendo a energia de equilíbrio [26].

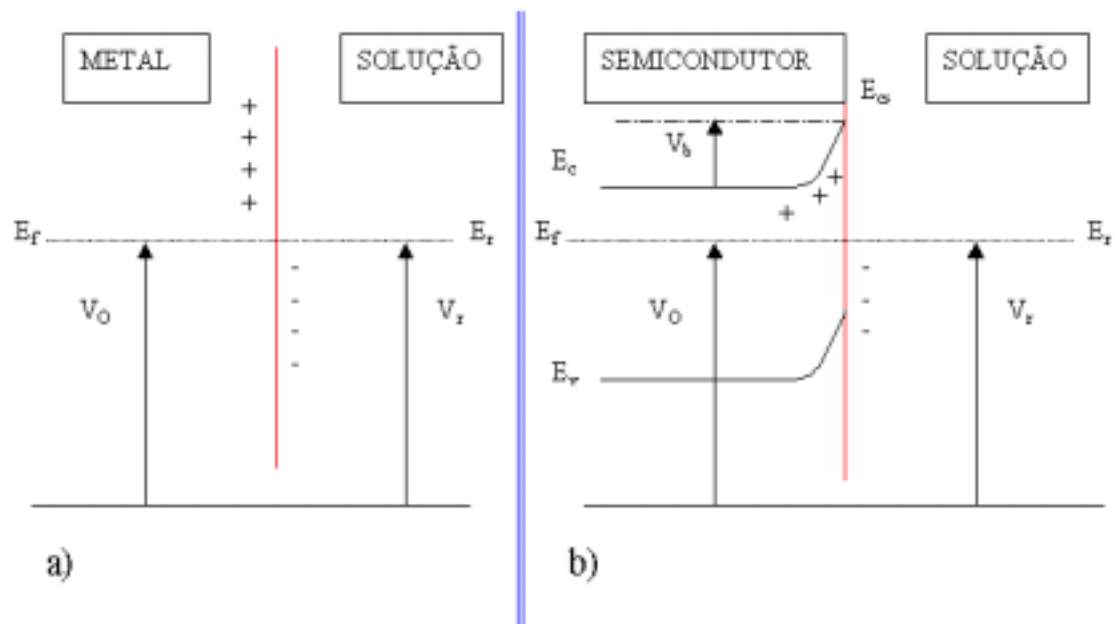


Figura 3.2 Diagrama de bandas de um metal a) e de um semiconductor tipo-n b) em contato com uma solução eletrolítica, sem a aplicação de potencial externo. V_0 é o potencial do eletrodo de trabalho, V_r o potencial de redox do eletrólito e E_c , E_f , E_v e E_r são respectivamente as energias da banda de condução, de Fermi, da banda de valência e da energia de redução do eletrólito. V_0 e V_r são potenciais negativos.

O alinhamento dos níveis de energia para o estabelecimento do equilíbrio leva ao fluxo de carga entre as fases envolvidas (metal ou semiconductor e o eletrólito) e o conseqüente surgimento de uma região de carga espacial na interface, denominada de dupla camada, conforme ilustrado na Figura 3.2. No caso de eletrodos metálicos, a camada formada na superfície é extremamente fina, devido à alta densidade de portadores de carga existente no material. Já para substratos semicondutores, há uma curvatura das bandas de valência e de condução, devido à compensação das cargas acumuladas na solução próximo da superfície pelos dopantes ionizados no semiconductor. O potencial elétrico V_b que surge devido à curvatura das bandas introduz uma barreira (denominada de barreira Schottky) que dificulta a passagem dos elétrons

do eletrodo semiconductor e que reduzirão os íons da solução para a formação do depósito.

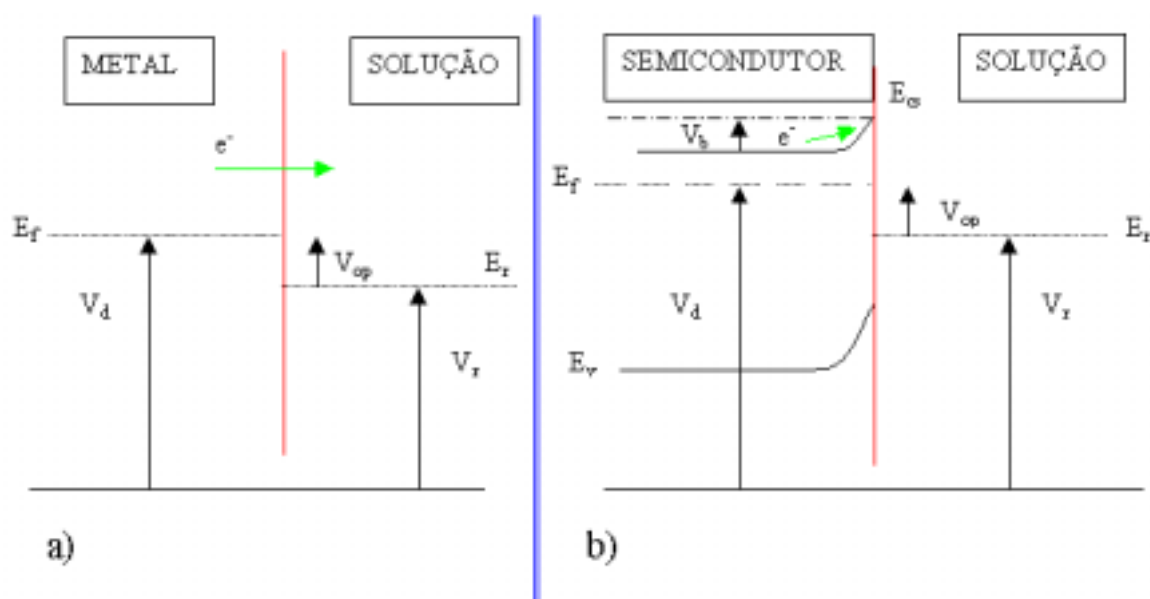


Figura 3.3 Diagrama de bandas de a) um metal e b) um semiconductor tipo n, em contato com uma solução eletrolítica, submetido a um potencial externo.

Para que o processo de deposição em substratos metálicos seja iniciado, basta aplicar um potencial correspondente ao potencial de redução da espécie desejada. O potencial de deposição V_d aplicado resulta em um sobrepotencial⁽²⁾ V_{op} na superfície do eletrodo, conforme indicado na Figura 3.3 a). Um pequeno sobrepotencial pode ser suficiente para gerar altas densidades de corrente na célula eletroquímica. Enquanto que, para substratos semicondutores a aplicação de um potencial externo resulta inicialmente na redução da altura de barreira Schottky (veja Figura 3.3 b)). Densidades de corrente relativamente elevadas só serão atingidas após o semiconductor entrar em regime de banda plana. Após a deposição de algumas monocamadas de metal sobre o semiconductor teremos um comportamento misto, conforme representado da Figura 3.4.

(2) Potencial acima do potencial de equilíbrio necessário para que ocorra a reação.

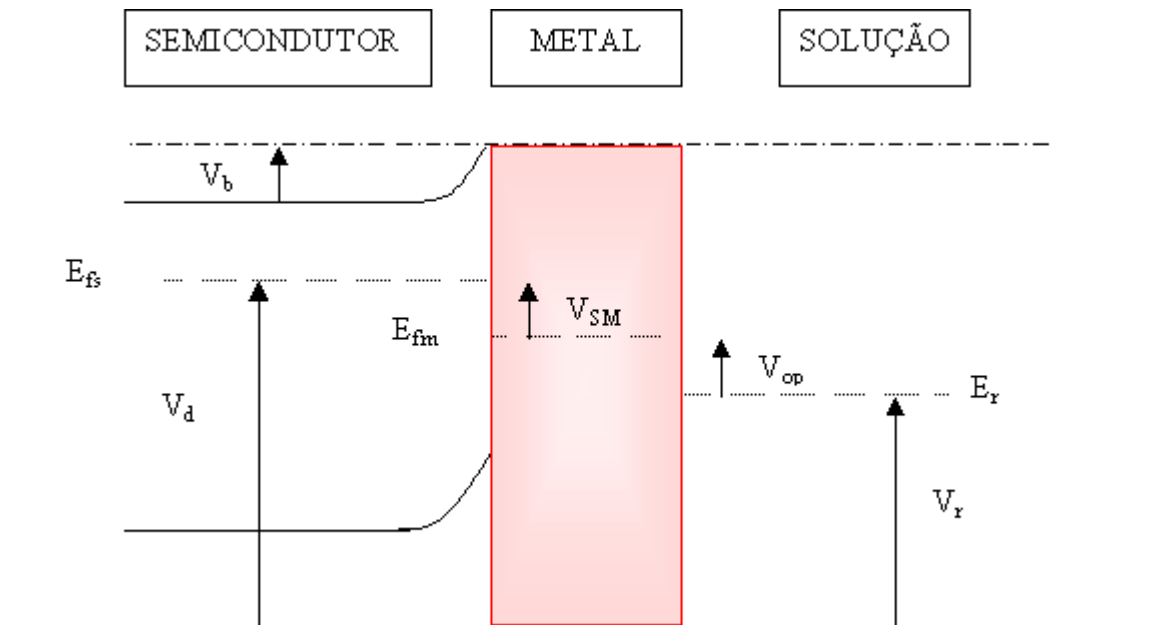


Figura 3.4 Diagrama de bandas de um metal eletrodepositado sobre semicondutor tipo n, cobrindo toda a superfície do semicondutor com uma fina camada. O potencial de deposição é V_d , o sobrepotencial é V_{op} , V_{SM} é o potencial da junção semicondutor/metal e V_r é o potencial de redução. E_{Fs} e E_{Fm} são os níveis de Fermi no semicondutor e no metal, respectivamente

4 EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO

4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE MAGNETISMO

Os átomos possuem momentos magnéticos devido ao movimento de rotação (momento orbital) dos elétrons e ao spin (grandeza magnética intrínseca ao elétron). Já a magnetização é uma propriedade macroscópica que representa a média do momento magnético dos átomos no material [29-34].

Quando um material é submetido a um campo magnético externo, pode sofrer uma magnetização, isto é, o alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos na mesma direção do campo magnético aplicado, verificando-se a seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}, \quad (4.1)$$

onde \mathbf{M} é a magnetização, \mathbf{H} o campo magnético aplicado externamente e χ é a susceptibilidade magnética. A susceptibilidade é um parâmetro característico de cada material e representa a resposta deste ao campo magnético aplicado. De acordo com o valor obtido para a susceptibilidade, pode-se classificar os materiais em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Os materiais diamagnéticos ($\chi < 0$) apresentam uma baixa magnetização quando submetidos a um campo magnético e em sentido contrário ao campo aplicado (antiparalelo). Esses materiais não possuem dipolos magnéticos intrínsecos, ou seja, são constituídos de átomos ou íons que possuem as camadas eletrônicas completas. Exemplo desses materiais são os gases nobres, He, Ne, Ar, Kr e Xe e os sólidos que formam ligas iônicas, NaCl, KBr, LiF e CaF₂, cujos átomos trocam elétrons para

completar suas camadas. Esses materiais não apresentam dependência da magnetização com a temperatura ou com o campo aplicado.

Os materiais paramagnéticos ($\chi > 0$) possuem magnetização nula na ausência de campos magnéticos externos, isto é, o momento magnético dos átomos está distribuído aleatoriamente. No entanto, em presença de campo externo, produzem uma pequena magnetização na mesma direção e sentido (paralela) do campo aplicado. Os principais materiais paramagnéticos são os metais não magnéticos e materiais que contêm átomos ou íons de elementos do grupo de transição do ferro, terras raras e dos actinídeos. Existe uma fraca dependência da magnetização em relação à temperatura nesses materiais.

Os materiais ferromagnéticos ($\chi = \infty$), antiferromagnéticos e ferrimagnéticos têm características semelhantes. Enquanto nos ferromagnéticos, os dipolos magnéticos (momentos magnéticos) tendem a se alinhar paralelamente aos seus vizinhos, nos antiferromagnéticos e ferrimagnéticos os dipolos tendem a se alinhar no sentido contrário, isto é, antiparalelamente, conforme Figura 4.1.

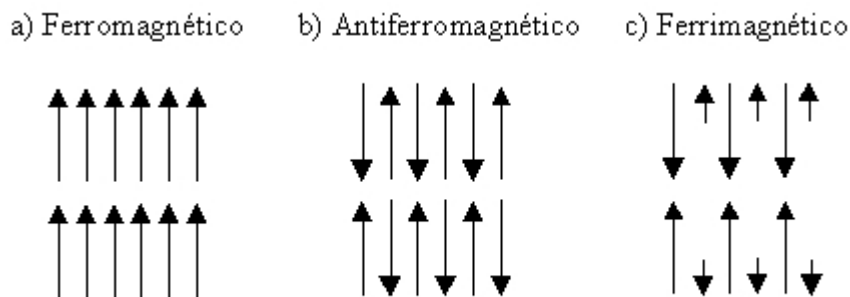


Figura 4.1 Alinhamento dos momentos magnéticos em materiais a) Ferromagnéticos, b) anti-ferromagnéticos e c) Ferrimagnéticos.

Em particular, nos ferrimagnéticos os dipolos possuem momentos magnéticos diferentes, em módulo. Um tipo de material ferrimagnético bem conhecido é a ferrita

(FeO, Fe₂O₃), que apresenta uma resposta rápida à magnetização e alta resistividade elétrica. Geralmente utilizada em núcleos de transformadores e eletroímãs.

Os metais ferromagnéticos são ferro, cobalto e níquel. Esses elementos podem se apresentar desmagnetizados à temperatura ambiente, mas são facilmente orientados magneticamente quando expostos a um campo magnético fraco. Os materiais ferromagnéticos demonstram uma grande dependência da magnetização com a temperatura. Na Figura 4.2 é apresentada uma curva da magnetização em função da temperatura. A magnetização diminui à medida que a temperatura aumenta até um valor chamado de temperatura crítica ou temperatura de Curie (**T_c**). A partir desse valor a magnetização é nula e decorre do fato que a elevação da temperatura provoca uma distribuição aleatória dos dipolos magnéticos. Para temperaturas acima de **T_c** o material passa a ter um comportamento paramagnético.

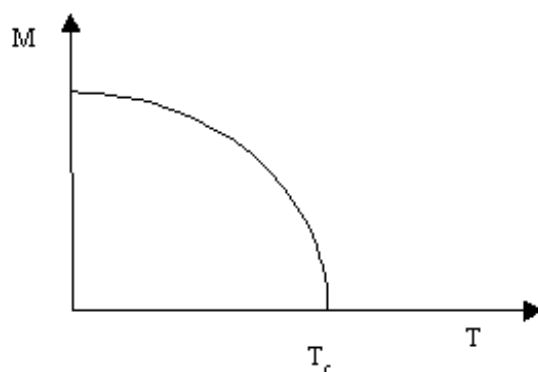


Figura 4.2 Dependência da magnetização com a temperatura para material ferromagnético.

A variação da magnetização de um material em função do campo magnético aplicado denomina-se curva ou ciclo de histerese, conforme mostrado na Figura 4.3. Em uma curva de histerese típica constata-se que com o aumento da intensidade de campo

magnético, a magnetização cresce continuamente até atingir um valor de saturação. A partir da curva de histerese pode-se determinar, por exemplo, a magnetização remanente **Mr** (magnetização para campo aplicado igual a zero) e o campo coercivo **Hc** (campo necessário para reverter o sentido da magnetização existente no material).

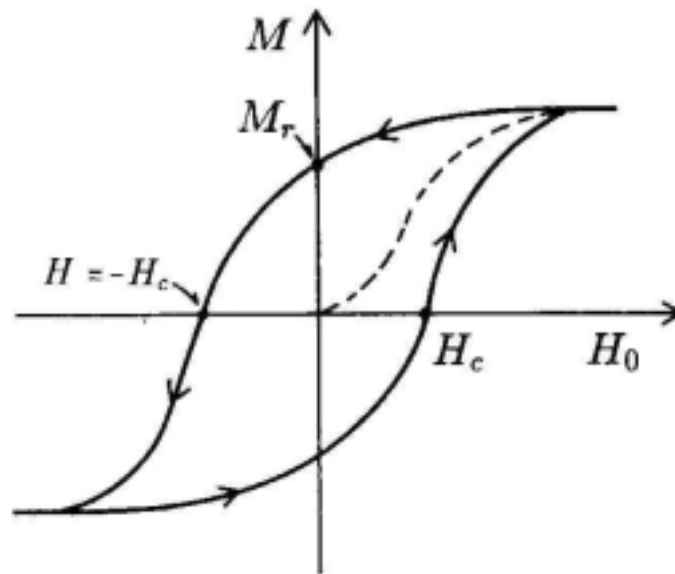


Figura 4.3 Curva de Histerese (Campo magnético aplicado externamente versus magnetização).

Pela análise da curva de histerese pode-se classificar o material quanto à sua dureza magnética, isto é, se o material magnético é duro (“hard”) ou doce (“soft”), dependendo do valor do campo coercivo a ele associado. Materiais que apresentam campos coercivos inferiores a algumas unidades de Oe são considerados doces.

A variação do campo coercivo em função da temperatura é um fator importante a ser considerado para o processo de gravação termomagnética. Nas Figuras 4.4 a) e b) são apresentadas curvas que descrevem o comportamento da magnetização e do campo coercivo em função da temperatura, respectivamente, para filmes metálicos compostos

dos elementos Fe e Co (metais de transição ferromagnéticos) e Tb (terra rara ferrimagnético) utilizados como mídia de gravação termomagnética.

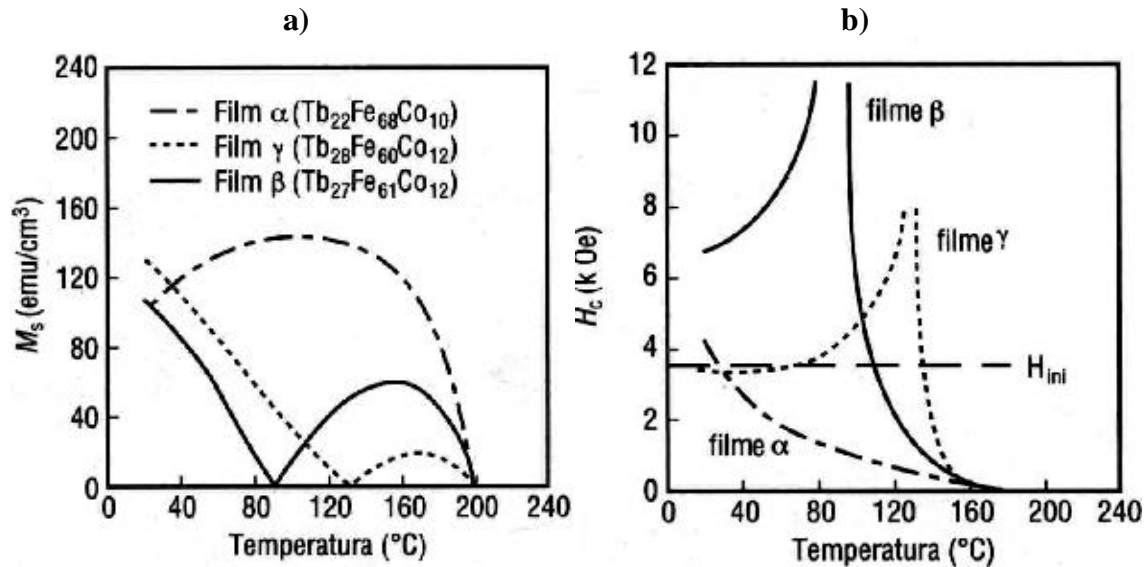


Figura 4.4 Magnetização a) e campo coercivo b) em função da temperatura para filmes finos das ligas α ($Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$), γ ($Tb_{28}Fe_{60}Co_{12}$), β ($Tb_{27}Fe_{61}Co_{12}$). H_{ini} é o campo magnético aplicado na mídia para a orientação inicial dos spins.

Na Figura 4.4 a) são apresentadas curvas de magnetização em função da temperatura para as ligas denominadas α ($Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$), γ ($Tb_{28}Fe_{60}Co_{12}$) e β ($Tb_{27}Fe_{61}Co_{12}$) [35]. Dois comportamentos diferentes são observados para estas ligas. Inicialmente, pode-se observar um comportamento ferrimagnético, isto é, os momentos magnéticos estão acoplados antiparalelamente e tendem, com o aumento da temperatura, a magnetização nula. Este comportamento é conhecido como compensação magnética. A partir desse ponto o material passa a ter um comportamento ferromagnético, isto é, as camadas passam a ter acoplamento paralelo atingindo um máximo de magnetização. Simultaneamente, o campo coercivo cresce significativamente para valores de campo magnético próximos ao ponto de transição, conforme Figura 4.4 b).

Finalmente, para encerrar esta seção sobre alguns fundamentos do magnetismo, resta ressaltar uma propriedade extremamente importante sob o ponto de vista tecnológico de materiais magnéticos que é a anisotropia magnética. A anisotropia magnética é a existência em filmes finos ou materiais volumétricos de uma direção preferencial para o alinhamento dos momentos magnéticos. Na presença de anisotropia, a forma das curvas de histerese pode mudar de acordo com a direção do campo magnético aplicado. A anisotropia pode decorrer de diferentes fatores, tais como: estrutura cristalina, espessura das amostras, tensões internas, etc. [36]. A importância tecnológica de materiais que apresentam anisotropia paralela ou perpendicular à superfície foi exemplificada na descrição dos processos de leitura e gravação digital, na seção 2.1 do Capítulo 2.

4.2 EFEITO KERR MAGNETO-ÓPTICO

O efeito Kerr foi descoberto em 1876 por John Kerr e está baseado na variação da intensidade e/ou da rotação do plano de polarização de feixes de luz polarizada refletidos em superfícies de materiais magnéticos. O efeito Kerr é proporcional a magnetização da superfície e desaparece quando o material é submetido a temperaturas superiores à temperatura de Curie (T_c).

A magnetometria de superfície Kerr é uma técnica extremamente adequada para a caracterização de filmes finos e multicamadas devido à baixa profundidade de penetração de feixes de luz em materiais sólidos. A sensibilidade Kerr de superfície pode ser extremamente alta nos casos em que filmes ultrafinos são depositados em superfície de materiais não magnéticos, permitindo a detecção magnética de depósitos

com espessuras da ordem de uma camada atômica (monocamada). O efeito Kerr pode ser utilizado em diferentes aplicações tecnológicas [37 - 40]. Dentre elas podemos citar a leitura magneto-óptica de informações armazenadas por gravação termomagnética (conforme descrito na seção 2.1.2).

Nesta seção será apresentada uma descrição do efeito Kerr, baseada na teoria macroscópica do eletromagnetismo clássico [41 - 42]. Três configurações distintas para a observação do efeito Kerr são normalmente utilizadas, sendo estas classificadas de acordo com a direção de magnetização do material magnético em relação ao plano de incidência do feixe de luz polarizada. Na Figura 4.5 são apresentadas, portanto, as configurações Polar (efeito Kerr Polar), Longitudinal (efeito Kerr Longitudinal) e Transversal (efeito Kerr Transversal). Na configuração polar a magnetização é paralela ao plano de incidência da luz polarizada e perpendicular à superfície do material magnético, na longitudinal a magnetização é paralela ao plano de incidência da luz polarizada e à superfície e na transversal a magnetização é perpendicular ao plano de incidência e paralela à superfície.

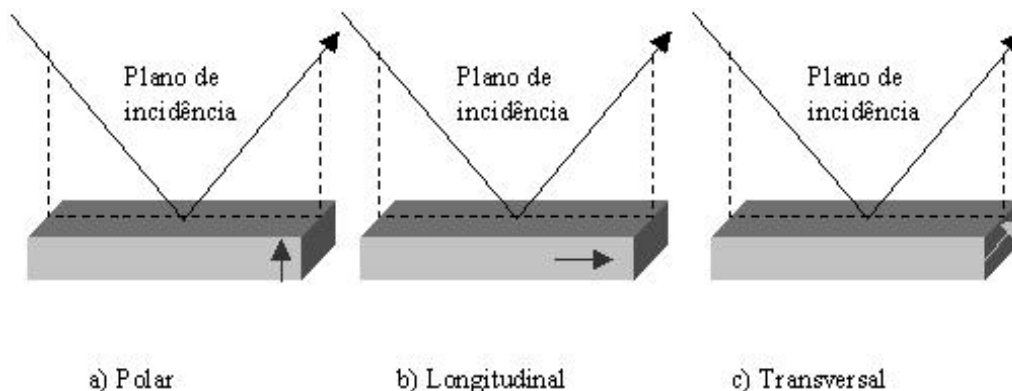


Figura 4.5 Configurações polar, longitudinal e transversal do efeito Kerr, determinadas segundo a direção de magnetização em relação ao plano de incidência da luz.

Como o efeito Kerr é observado na reflexão em superfícies de materiais magnéticos, para descrevermos o fenômeno precisamos calcular os coeficientes de reflexão de Fresnel, os quais estão diretamente relacionados com a intensidade da luz detectada.

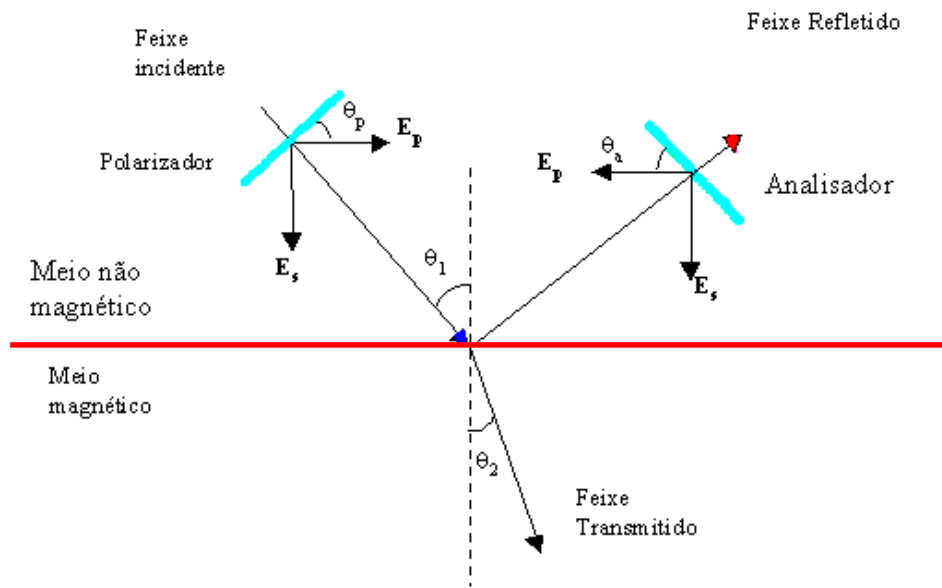


Figura 4.6 Representação dos feixes incidente, refletido e transmitido para a interface ar/material magnético.

O feixe de laser monocromático utilizado no magnetômetro Kerr (ver Capítulo 7) pode ser representado pelo campo elétrico de uma onda plana,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega t)}, \quad (4.2)$$

onde \vec{r} é o vetor posição, t é o tempo, \vec{E}_i é a intensidade do feixe, ω é a frequência

angular e o \vec{k}_0 é o vetor de onda no vácuo, dado por $k_0 = \frac{\omega_0}{c} n_0 = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$, sendo c a

velocidade da luz, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo. Esta onda, quando passa pelo polarizador pode ser decomposta nas direções paralela \hat{p} e perpendicular \hat{s} , em relação ao plano de incidência da luz, representadas na Figura 4.6, podendo ser escrita como:

$$\vec{E}_i = E_{is}\hat{s} + E_{ip}\hat{p} = E_i \sin\theta_p\hat{s} + E_i \cos\theta_p\hat{p} \quad (4.3)$$

onde θ_p é o ângulo formado entre a orientação do polarizador e a direção \hat{p} .

Semelhantemente a Equação 4.3, podemos expressar o feixe refletido como:

$$\vec{E}_r = E_{rs}\hat{s} + E_{rp}\hat{p} = E_r \sin\theta_a\hat{s} + E_r \cos\theta_a\hat{p}, \quad (4.4)$$

onde θ_a é o ângulo formado entre a orientação do analisador (normalmente colocado na frente do detector do feixe refletido) e a direção \hat{p} . A reflexão de um feixe de luz também pode ser representada pela matriz de Fresnel:

$$\begin{pmatrix} E_s \\ E_p \end{pmatrix}^r = R \begin{pmatrix} E_s \\ E_p \end{pmatrix}^i, \quad (4.5)$$

sendo utilizados os índices i para o feixe incidente e r para o feixe refletido. A matriz \mathbf{R} dada pelos coeficientes de Fresnel:

$$R = \begin{pmatrix} r_{ss} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{pp} \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

os quais, no caso do efeito Kerr, apresentam um parâmetro dependente da magnetização da superfície, onde ocorre a reflexão.

Conhecendo-se a matriz \mathbf{R} , pode-se calcular a intensidade \mathbf{I} normalizada da onda refletida,

$$I = \frac{|\vec{E}_r|^2}{|\vec{E}_i|^2}. \quad (4.7)$$

Os coeficientes da matriz de Fresnel podem ser calculados a partir das equações de Maxwell, assumindo-se condições de contorno adequadas e o tensor de permissividade anisotrópico:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & -i\varepsilon Q & 0 \\ i\varepsilon Q & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

onde \mathbf{Q} é um parâmetro complexo introduzido para representar a interação magneto-óptica do feixe de luz com o material magnético. O módulo de \mathbf{Q} é proporcional à magnetização, sofrendo uma mudança de fase de 180° sempre que o sentido de magnetização é revertido. O tensor ε foi escolhido de forma a representar a permissividade de um material magnético com simetria cúbica, magnetizado na direção do eixo \mathbf{z} .

Para o efeito Kerr transversal os coeficientes de Fresnel obtidos são:

$$r_{ss} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2},$$

$$r_{pp} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + \frac{i(2n_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_1) Q}{(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)^2}, \quad (4.9)$$

$$r_{sp} = r_{ps} = 0,$$

onde θ_1 e θ_2 são ângulos definidos na Figura 4.6 e n_1 e n_2 são índices de refração dos meios, relacionados entre si pela lei de Snell-Descartes.

Constata-se que a partir dos coeficientes da Equação (4.9), que o termo r_{ss} não apresenta nenhuma dependência com Q e que os termos r_{sp} e r_{ps} são nulos, significando para este caso específico, do efeito transversal, que ao invés de uma rotação na polarização da luz incidente ocorre apenas uma variação no coeficiente de reflexão da onda \mathbf{E}_p .

Lembrando que a onda $\mathbf{E}_p(\mathbf{E}_p^r)$ refletida pode ser escrita como:

$$E_p^r = r_{ps} E_s^i + r_{pp} E_p^i, \quad (4.10)$$

sendo $r_{ps} = 0$, podemos afirmar que a intensidade da luz refletida será dependente apenas do coeficiente r_{pp} , o qual pode ser desmembrado em componentes independentes r_{pp}^0 ou dependentes $\Delta r(M)$ da interação magneto-óptica:

$$r_{pp} = r_{pp}^0 + \Delta r(M), \quad (4.11)$$

onde \mathbf{M} representa a magnetização superficial do material em que a reflexão está ocorrendo.

Uma vez que a componente r_{pp}^0 é independente da magnetização, será a variação $\Delta r(M)$ em função do campo magnético aplicado externamente quem determinará o comportamento magnético da superfície magnética. O magnetômetro a ser construído no escopo desta tese visa medir esta variação relativa da intensidade da luz refletida, que chamaremos de variação relativa da reflexividade $\Delta R/R$. Valor típico de $\Delta R/R$, grandeza que para o efeito Kerr transversal é proporcional a componente da magnetização normal ao plano de incidência da luz, é de cerca de 10^{-3} .

5 MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA E GIGANTE

A magnetorresistência de filmes finos e multicamadas magnéticos é uma propriedade de transporte que resulta do espalhamento diferenciado de elétrons com spin para cima e para baixo. Os sensores magnetorresistivos são baseados neste fenômeno, em que a resistência elétrica varia em função de um campo magnético aplicado. O efeito magnetorresistivo, MR, é medido em percentuais da variação na resistência com o campo magnético externo, ou seja,

$$\text{MR (\%)} = \Delta R/R = (R(H) - R_{H\text{sat}}) * 100/R_{H\text{sat}}, \quad (5.1)$$

onde $R_{H\text{sat}}$ é a resistência quando a magnetização da amostra está saturada ou a resistência na situação em que o campo aplicado é máximo.

5.1 MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA

Magnetorresistência anisotrópica (AMR - Anisotropic Magnetoresistance) foi descoberta em metais ferromagnéticos quando, em 1857, Thomson (Lord Kelvin) observou que a resistividade apresentava uma dependência com a variação do campo magnético aplicado externamente. Thomson observou ainda que havia uma diferença entre a resistividade elétrica medida com a direção do campo magnético aplicada paralelamente ou perpendicularmente à direção da corrente elétrica.

Na Figura 5.1 é apresentado o comportamento típico da magnetorresistência para um metal ferromagnético para os arranjos experimentais a) transversal e b) paralelo. Observam-se valores crescentes de resistência quando aplicamos campo magnético perpendicular à corrente elétrica, enquanto que para campo magnético paralelo temos valores decrescentes de resistência. Este fenômeno foi interpretado segundo a teoria de Mott, na qual a densidade de estados no nível de Fermi para elétrons do estado 3d é maior para *spin-up* do que para *spin-down*, particularmente para metais que apresentam forte ferromagnetismo, como cobalto e níquel [43].

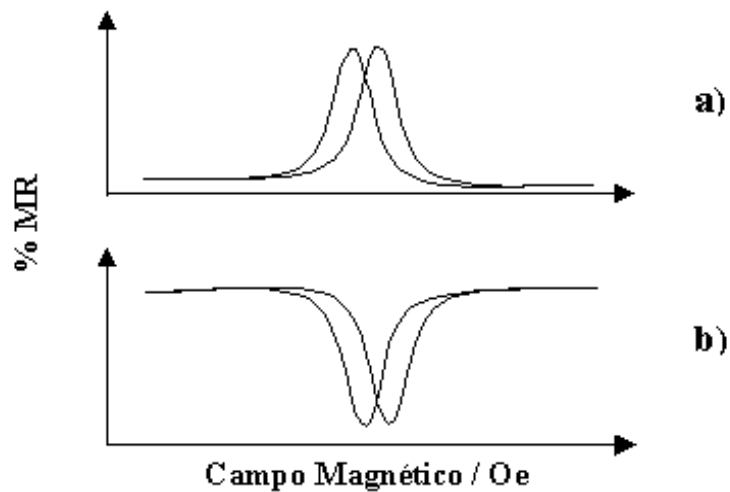


Figura 5.1 Curva de histerese de magnetorresistência anisotrópica para campos magnéticos a) transversal e b) paralelo à corrente elétrica aplicada através da superfície.

O valor absoluto da resistência para um metal ferromagnético submetido a campos magnéticos, com intensidades superiores a de saturação, oscila em função do ângulo θ entre a direção da corrente \mathbf{I} e a direção da magnetização \mathbf{M} , conforme Figura 5.2, segundo a relação [44],

$$R = R_T + R_0 \cos^2 \theta , \quad (5.2)$$

onde R_T é a resistência para \mathbf{M} perpendicular à corrente \mathbf{I} , R_P é a resistência para \mathbf{M} paralela à corrente \mathbf{I} e $R_0 = R_P - R_T$.

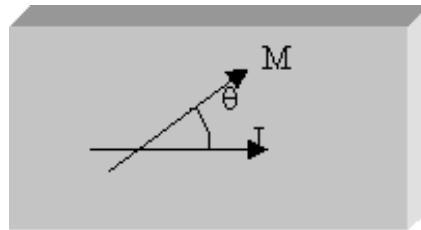


Figura 5.2 Metal ferromagnético com magnetização \mathbf{M} formando um ângulo θ em relação à corrente \mathbf{I} .

5.2 MAGNETORRESISTÊNCIA GIGANTE

A magnetorresistência observada em sistemas granulares e multicamadas apresenta um efeito muito superior ao observado em camadas ferromagnéticas (AMR), recebendo o nome de magnetorresistência gigante (GMR – *Giant Magnetoresistance*). Devido ao elevado efeito magnetorresistivo, mesmo a temperatura ambiente, a GMR passou a ser amplamente aplicada na fabricação de sensores magnéticos (ver Capítulo 2), em substituição aos materiais que apresentavam AMR. O efeito de válvula de spin, associado ao fenômeno da GMR, será descrito no final deste capítulo, juntamente com estruturas de multicamadas altamente sensíveis a campos magnéticos externos.

Magnetorresistência gigante é o fenômeno observado quando a resistência de certos materiais diminui bruscamente quando um campo magnético é aplicado. Foi observada pela primeira vez em 1988 por Baibich et al [1], em um sistema constituído por três

camadas, Fe/Cr/Fe, crescidas por epitaxia por feixe molecular (MBE) em GaAs. Posteriormente, em 1990, Parkin et. al. [45] estudou o efeito de magnetorresistência em sistemas Co/Ru e Co/Cr. Muitos grupos de pesquisa no mundo estudaram e estão estudando a magnetorresistência em sistemas de filmes finos e granulares.

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 (ver Tabela 5.1). Este fenômeno é denominado espalhamento sd. A consequência desta transferência de elétrons é uma variação na resistência do metal. Porém isto não ocorrerá para os metais de transição que possuem a camada 3d completa, característica dos metais não magnéticos, como é o caso do cobre. Na Tabela 5.1, abaixo, é mostrada a ocupação de cada estado para os metais de transição utilizados no escopo desta tese para produzir camadas eletrodepositados.

TABELA 5.1

Camadas	Elementos de transição			
	Co	Ni	Fe	Cu
3d	7	8	6	10
4s	2	2	2	1
3d + 4s	9	10	8	11

A dependência da magnetorresistência gigante com a orientação relativa da magnetização nas diferentes camadas pode então ser compreendida assumindo-se que o espalhamento de elétrons seja dependente de spin, conforme modelo apresentado na

Figura 5.3. Nesta figura, os elétrons com spin paralelo à direção de magnetização das camadas são fracamente espalhados, enquanto que, elétrons com spin antiparalelo ao sentido de magnetização são fortemente espalhados. Pode-se representar a condução de elétrons dependente de spin por uma rede de resistores, onde r_1 representaria elétrons com spin paralelos à direção de magnetização e r_2 com spins antiparalelos. Assim, ramos do circuito que apresentam só resistências r_1 serão menos resistivos do que caminhos de condução elétrica que envolvam resistências r_1 e r_2 .

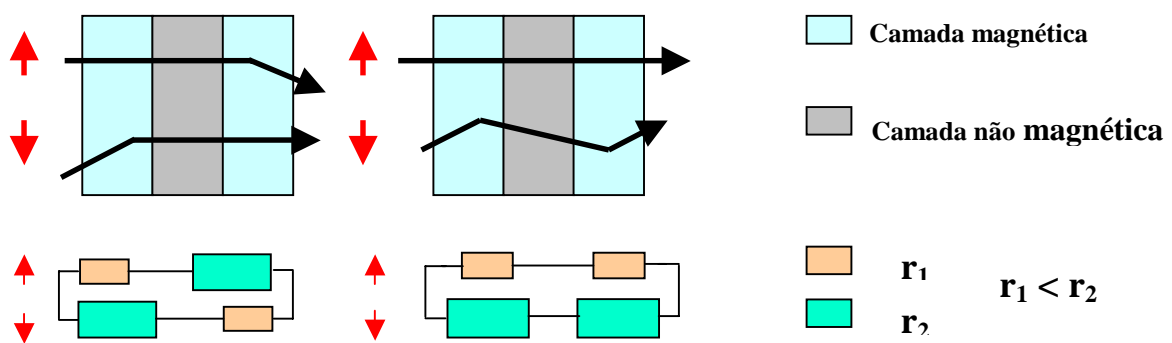


Figura 5.3 Esquema ilustrativo do modelo de espalhamento de elétrons dependente da orientação dos spins para a GMR

A aplicação de um campo magnético externo pode promover o acoplamento ferromagnético das camadas e, conseqüentemente, reduzir a resistência elétrica da multicamada. O comportamento magnetorresistivo típico em uma multicamada magnética é ilustrado na Figura 5.4. Para campo magnético igual à zero, o material apresenta um comportamento antiferromagnético correspondendo ao máximo de resistência elétrica. Para valores crescentes de campo magnético (em módulo), ocorre a reversão da magnetização nas camadas com sentido contrário ao do campo e o material passa a ter um comportamento ferromagnético com a resistência decrescendo rapidamente, tendendo a um valor mínimo. Denominamos ferromagnetismo em multicamadas quando as camadas estão alinhadas paralelamente as camadas vizinhas, como representado na Figura 5.3 b) e anti-ferromagnetismo quando as camadas

apresentam alinhamento antiparalelo em relação às camadas vizinhas, conforme a Figura 5.3 a).

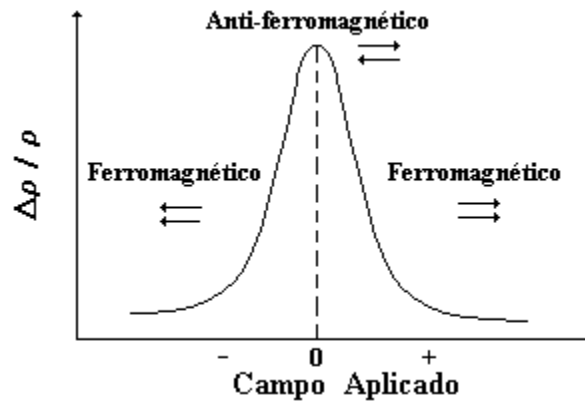


Figura 5.4 Curva de variação da magnetorresistência em função do campo magnético aplicado.

Na Tabela 5.2 são apresentadas algumas diferenças entre a magnetorresistência anisotrópica e a gigante, sendo que os três últimos itens são, geralmente, utilizados para diferenciar um efeito do outro.

TABELA 5.2

AMR	GMR
Interação spin órbita	Espalhamento sd
Observado no volume de materiais ferromagnéticos	Observados para sistemas que são compostos por materiais magnéticos e não magnéticos com dimensões nanométricas e na forma de multicamadas ou granulares
Máximo de 6% em variação de resistividade	Máximo de 150% em variação de resistividade
Depende do alinhamento entre a corrente elétrica e a magnetização	Depende do alinhamento entre as camadas ou grãos de materiais magnéticos
Resistência pode crescer ou decrescer com o campo magnético aplicado	Resistência sempre decresce com a aplicação do campo magnético

5.3 VÁLVULA DE SPIN

A cabeça leitora de discos rígidos utilizados em computadores é um sensor de campo magnético (ver seção 2.1.3 do Capítulo 2). Os sensores magnéticos baseados em válvulas de spin apresentam alta sensibilidade, ou seja, da ordem de 1%/Oe a campos magnéticos. Um exemplo de estrutura convencional de válvula de spin foi apresentado no final do Capítulo 2.

O efeito de válvula de spin é simplesmente o salto que ocorre na magnetorresistência devido à reversão da magnetização na passagem da configuração antiferromagnética para ferromagnética nas multicamadas. O dispositivo válvula de spin foi concebido com base neste efeito, buscando otimizar a etapa de reversão para que ocorra abruptamente. Transições abruptas são obtidas empregando-se materiais com diferentes campos coercivos e que apresentam anisotropia magnética. A estrutura clássica de uma válvula de spin corresponde a uma multicamada com uma camada antiferromagnética e duas camadas magnéticas, separadas por uma camada não magnética [18]. Conforme descrito na seção 2.1.3, a camada magnética que está em contato com a antiferromagnética, apresenta reversão de magnetização para campos magnéticos elevados. A outra camada magnética é projetada para ter baixa coercividade e anisotropia magnética. Na Figura 5.5 é ilustrado o comportamento magnetorresistivo idealizado para uma válvula de spin em função do campo magnético externo.

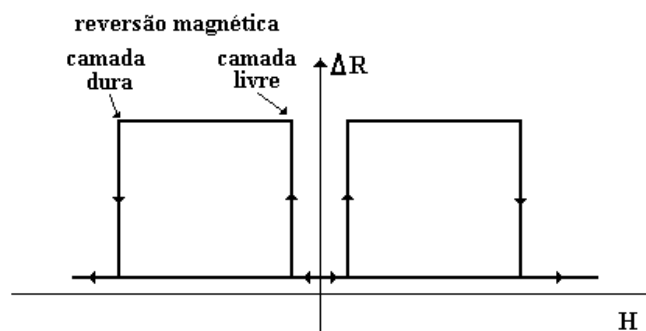


Figura 5.5 Curva idealizada representando a variação da magnetorresistência de uma válvula de spin em função do campo magnético aplicado.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais empregados na preparação e caracterização das amostras de metais eletrodepositados em silício.

6.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA (ELETRODO DE DEPOSIÇÃO)

Todas as deposições foram realizadas na superfície de substratos monocristalinos de silício tipo n, (100), com resistividade entre 1 e 10 Ohm.cm. Amostras quadradas com tamanho médio de 1 cm x 1 cm foram cortadas de lâminas obtidas comercialmente com uma face polida e outra rugosa.

Inicialmente as amostras são lavadas em um jato de água deionizada, para a remoção de partículas presentes na superfície, e em seguida imersas por aproximadamente 15 s em uma solução aquosa contendo 5% em volume de ácido fluorídrico, para a remoção de óxido nativo superficial. A amostra sai da solução com a face polida seca, indicando uma superfície hidrogenada e hidrofóbica [46].

Para garantir o contato ôhmico entre o Si e o suporte metálico do eletrodo de trabalho é aplicada na face rugosa uma camada da liga eutética de GaAl, preparada à temperatura ambiente. As amostras são fixadas no suporte de aço com uma cola condutora elétrica a base de prata. O eletrodo de trabalho e a lâmina de aço são eletricamente isolados da solução usando uma fita adesiva dupla face, deixando exposta apenas uma área circular onde ocorrerá a eletrodeposição dos metais de interesse. Foram utilizadas áreas de 0,28 e 0,478 cm². Antes do experimento ser iniciado, o silício

é novamente submetido à solução decapante contendo HF. Na Figura 6.1 é ilustrada a seqüência de preparação do eletrodo de deposição.

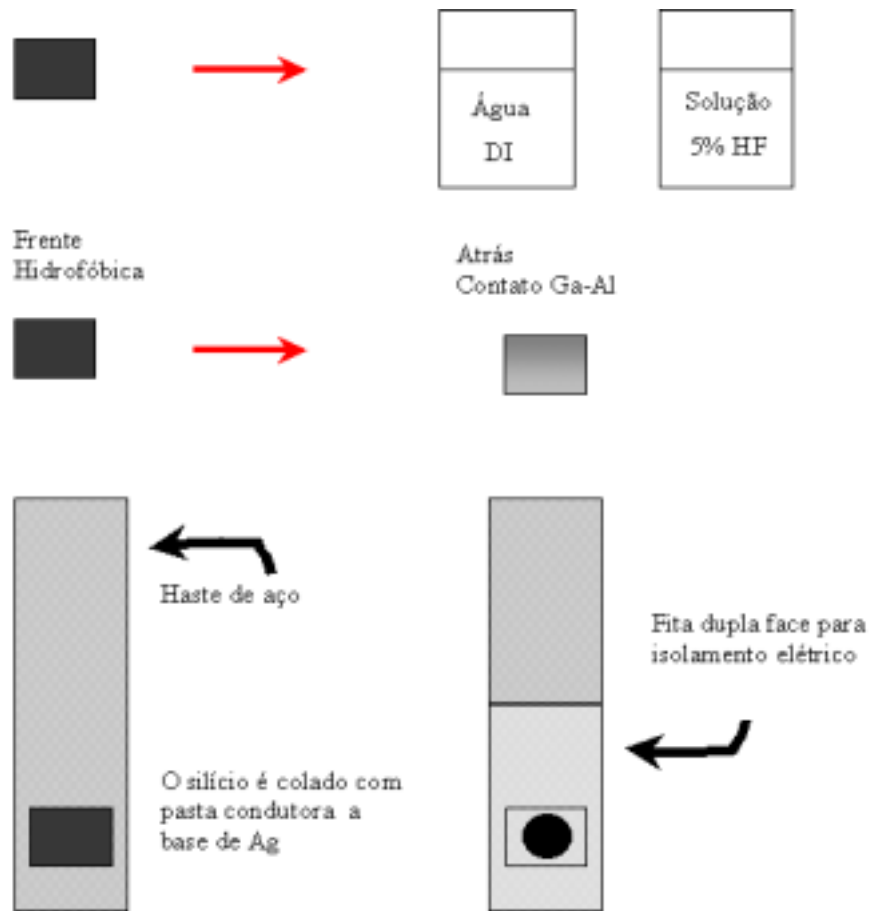


Figura 6.1 Preparação do substrato de Si para deposição eletroquímica

6.2 TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO – ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os detalhes referentes ao arranjo experimental utilizado nas eletrodeposições. Os aspectos gerais e teóricos sobre a eletrodeposição foram apresentados no Capítulo 3.

Na Figura 6.2 é apresentada a célula eletroquímica de 3 eletrodos. Experimentalmente é fundamental controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho (1)

e o de referência (2) e controlar ou medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (3). O equipamento que controla o experimento de eletrodeposição é chamado de Potenciostato/Galvanostato. Deposições realizadas por controle de potencial e medida de corrente em função do tempo são chamadas de potenciostáticas e as realizadas controlando a corrente e medindo o potencial são chamadas de galvanostáticas. Deposições via pulsos de corrente ou de tensão são chamadas de pulsadas.

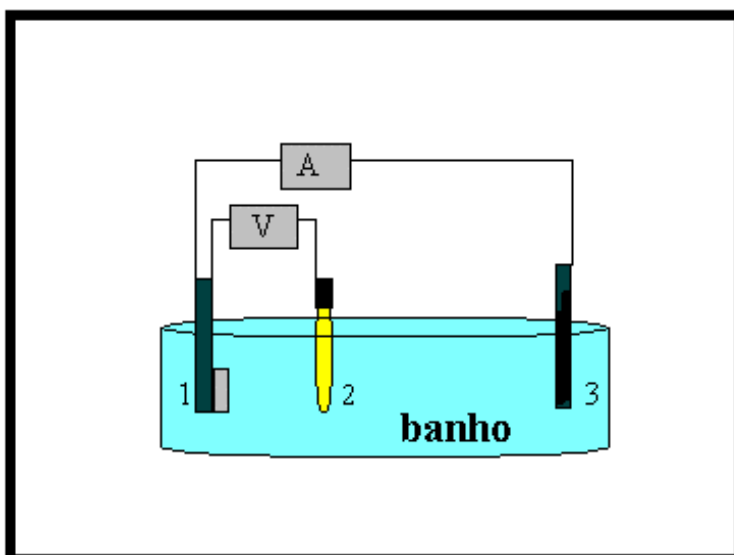
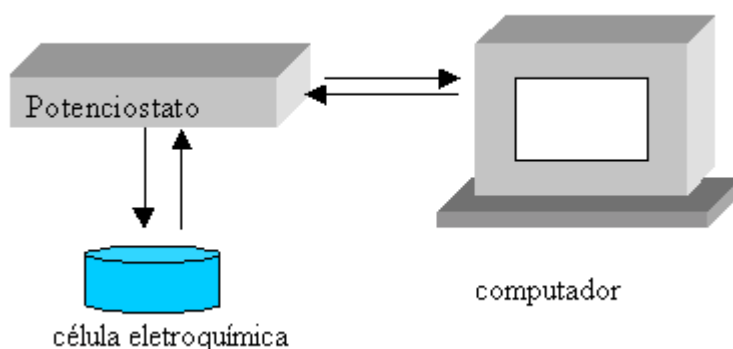


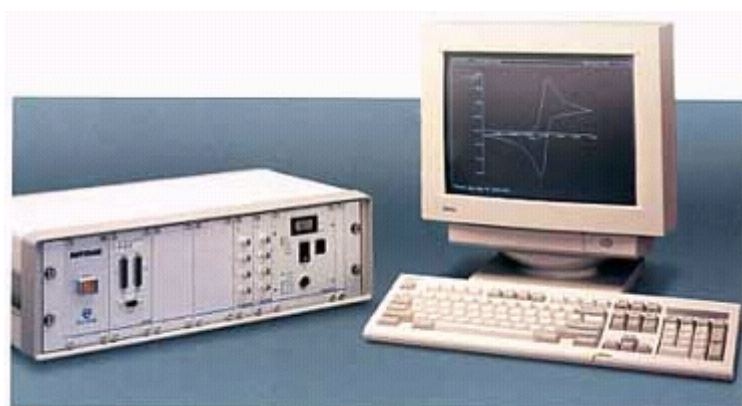
Figura 6.2 Célula eletroquímica de três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo de referência de calomelano saturado e (3) contra-eletrodo de Pt.

Um potenciostato/galvanostato da firma Ecochemie (Autolab - PGSTAT 30) conectado a computador, conforme Figura 6.3 a) e b), eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e contra-eletrodo de Pt foram empregados nas medidas voltamétricas e nas deposições dos filmes finos e multicamadas. O eletrodo de trabalho

é o substrato de Si monocristalino. Tendo em vista que este material é fotossensível, todas as deposições foram realizadas no escuro.



a)



b)

Figura 6.3 a) Arranjo experimental para eletrodeposição: Célula eletroquímica, potenciostato/galvanostato e computador. b) Foto do equipamento utilizado.

6.3 VOLTAMETRIA

A técnica de voltametria foi empregada no estudo dos eletrólitos de deposição dos filmes finos e multicamadas dos metais cobalto, cobre e níquel. As curvas voltamétricas fornecem informações sobre as correntes de saturação dos banhos, os potenciais de redução dos íons e a influência de aditivos.

Os voltamogramas (curvas de corrente versus tensão) são obtidos aplicando-se uma rampa de potencial em um intervalo escolhido previamente. As taxas de variação do potencial com o tempo, taxas de varredura, podem ser bastante diferenciadas. No entanto, para o presente trabalho foram escolhidas taxas de 20 mV/s.

Na Figura 6.4 está representada uma curva voltamétrica. Para valores negativos da densidade de corrente (potenciais de redução) é observado o pico devido a redução dos íons. Para valores positivos de corrente (potenciais anódicos) surge o pico referente a oxidação das espécies no eletrodo de trabalho, que resulta na remoção/dissolução do depósito.

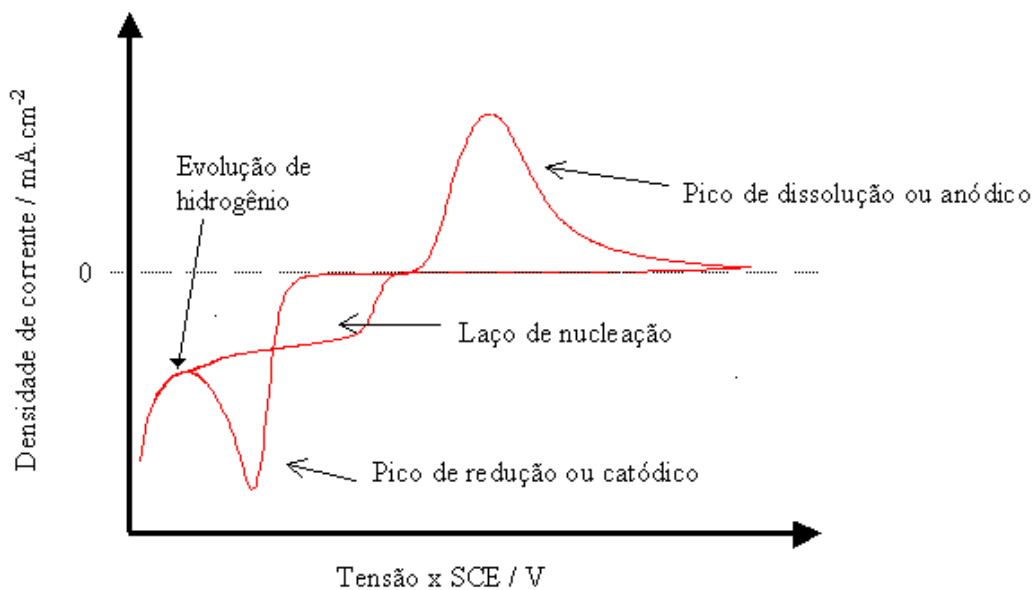


Figura 6.4 Voltamograma ilustrando características de eletrólitos típicos para a deposição de metais em substrato semiconductor.

Os potenciais de deposição são escolhidos a partir do disparo da corrente catódica. Valores próximos ao do pico de redução normalmente resultam em filmes com

aparência metálica. O laço formado pela corrente, ilustrado na Figura 6.4, indicando que no retorno da varredura de potencial os íons se reduzem para potenciais mais positivos que o potencial de disparo, é denominado de laço de nucleação. A formação de núcleos na superfície do eletrodo exige potenciais mais negativos que os necessários para a redução simples das espécies iônicas que formarão o depósito.

O valor de máxima corrente na região catódica da curva, observado normalmente logo após o pico de redução e no retorno da varredura em voltagem, também denominado de corrente de saturação, é proporcional a concentração de eletrólito na solução.

A partir das curvas voltamétricas podem ser obtidas informações sobre a condutividade elétrica e mecanismo de transporte de íons nos eletrólitos. Curvas em que o disparo da corrente catódica ocorre de forma lenta indicam soluções com baixas concentrações de íons (baixa condutividade). Situações em que a corrente de saturação depende linearmente da concentração de íons da espécie que forma os depósitos, indicam transporte iônico controlado por difusão (ver seção 3.1 no Capítulo 3).

6.4 TRANSIENTES DE CORRENTE

Ao ser mantido constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtém-se uma curva de corrente versus tempo que descreve a evolução do depósito na superfície. Esta curva é conhecida como transiente de corrente e está representada na Figura 6.4. As variações em corrente acontecem normalmente nos instantes iniciais de formação das camadas, sendo observado um ponto de máximo (em

módulo) denominado de pico de nucleação. A partir da análise dos transientes pode-se determinar o mecanismo de nucleação. Em outras palavras, os mecanismos de nucleação instantâneo e progressivo podem ser facilmente identificados pela dupla normalização dos transientes de corrente [47].

A partir da curva de deposição (transientes de corrente) podemos calcular a espessura dos depósitos através da carga total gasta para reduzir os íons. Esta técnica denomina-se Coulometria e será descrita a seguir.

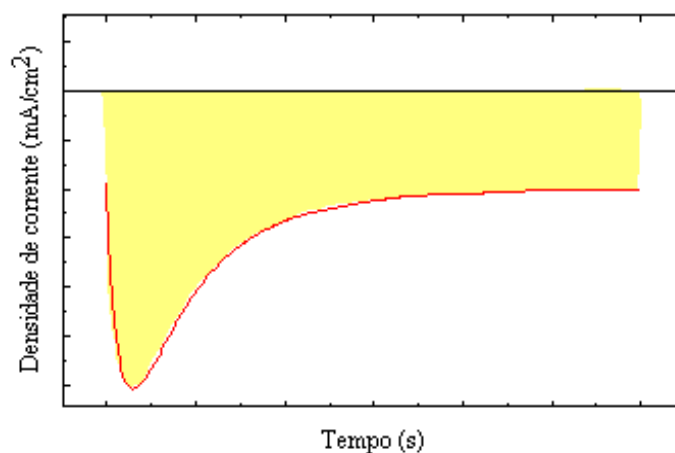


Figura 6.5 Transiente de corrente (curva de deposição) característico para a deposição de metais. A área sob a curva representa a carga gasta no processo de redução das espécies no eletrodo de trabalho.

6.5 COULOMETRIA

A área determinada pela curva ilustrada na Figura 6.5, calculada através da equação $Q = \int I \cdot dt$, corresponde a carga total gasta no processo eletroquímico. A espessura da camada depositada, h , pode ser calculada através da equação,

$$h = \frac{Q}{\rho \cdot A}, \quad (6.1)$$

onde Q é a carga total, e é a carga do elétron, $1,6 \times 10^{-19}$ C, ρ é a densidade (átomos / cm^{-3}) do depósito formado e A é a área do depósito no eletrodo de trabalho em cm^2 . Esta expressão considera reações de redução em que apenas 2 elétrons estão envolvidos. Na Tabela 6.1 são apresentados valores das densidades volumétricas dos metais utilizados neste trabalho.

Em muitos casos experimentais em que a eletrodeposição é realizada em potenciais muito negativos, ocorre a reação de evolução de hidrogênio concomitante à redução das espécies metálicas. Esta reação também consome elétrons, fazendo com que o cálculo da espessura através da Equação 6.1 resulte em valores superestimados. É importante, portanto, conhecer ou determinar a eficiência dos banhos de deposição empregados.

Tabela 6.1

Elementos	Número atômico	Densidade x 10^{22} (átomos / cm^3)
Co	27	8,97
Ni	28	9,14
Cu	29	8,45

6.6 MULTICAMADAS

Multicamadas necessárias para se obter o efeito magnetorresistivo descrito no Capítulo 5 podem ser preparadas por eletrodeposição a partir de eletrólitos contendo sais de diferentes metais. A eletrodeposição potenciostática de multicamadas é realizada alternando-se o potencial de deposição entre os valores adequados para a redução dos

elementos a serem depositados. A escolha dos potenciais se dá através da observação da curva de voltametria, onde os elementos mais nobres têm o potencial de redução menos negativo. Necessariamente, um dos elementos escolhidos deve possuir potencial de redução distinto dos demais elementos, para que o chaveamento em tensão possa ser realizado. A Tabela 6.2 mostra potenciais de deposição típicos (versus SCE – *Saturated Calomel Electrode*) para eletrodos de trabalho de Si para os elementos eletrodepositados nesta tese. Uma revisão sobre a eletrodeposição de multicamadas em metais pode ser encontrada no trabalho de Schwarzacher e Lashmore [25].

Tabela 6.2 Potenciais típicos de redução

Elemento	$V_{\text{dep.}}$ (V) X SCE
Cu	-0,50
Co	-1,15
Ni	-1,2

Da Tabela 6.2 conclui-se que as multicamadas eletrodepositadas, considerando-se os elementos Co, Ni e Cu, terão Cu como uma das camadas sendo a outra constituída de Ni ou de Co, ou de ligas destes elementos com Cu (CoNi, CuNi, CuCo e CoNiCu). Como o Cu possui o potencial menos negativo, será sempre depositado, mesmo para potenciais mais negativos. A concentração deste elemento na camada alternada é controlada pela concentração do sal de Cu no eletrólito de deposição. Para camadas de Ni, por exemplo, com concentração de Cu inferior a 1 at.%, é necessário que a concentração do sal de Ni seja cerca de 200 vezes superior a concentração do sal de Cu.

Na Figura 6.6, é ilustrado um transiente de corrente para deposição de multicamada a partir de banho contendo sais de dois metais com potenciais de redução diferentes, isto é, M_1 com potencial de deposição $-V_1$ e M_2 com potencial de deposição $-V_2$, sendo $V_2 > V_1$.

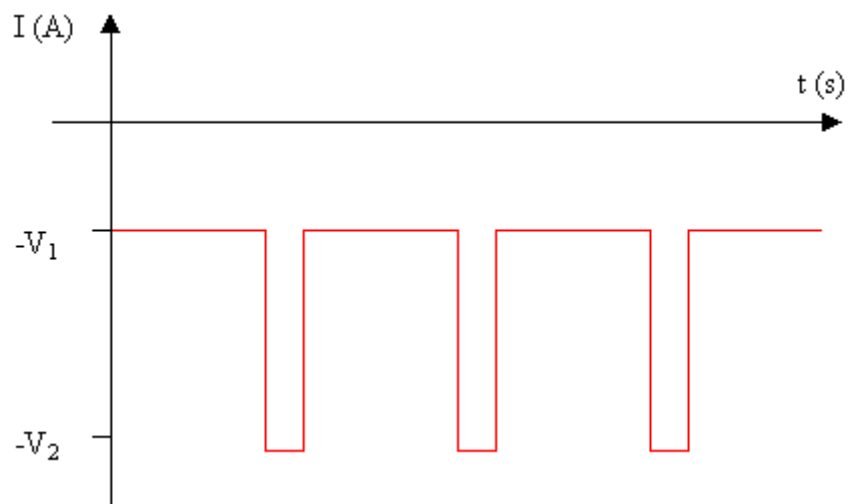


Figura 6.6 Transiente de corrente para solução contendo dois metais distintos M_1 e M_2 , com potenciais de redução $-V_1$ e $-V_2$, respectivamente, sendo $V_2 > V_1$.

É importante ressaltar que durante a deposição do elemento M_2 , ocorre a deposição simultânea de M_1 e que a concentração de M_1 na camada de M_2 é determinada pela concentração relativa destes elementos no banho eletrolítico.

6.7 ELETRÓLITOS UTILIZADOS

As soluções para as eletrodeposições foram obtidas a partir da dissolução dos sais sulfato de cobalto (CoSO_4), sulfato de cobre (CuSO_4) e sulfamato de níquel ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$), todos de fabricação Merck com grau PA, num volume de 250 ml de água destilada e deionizada (resistividade 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). As concentrações dos sais empregadas nas deposições serão descritas na apresentação dos resultados correspondentes a cada banho. Os eletrólitos de suporte utilizados foram sulfato de sódio (Na_2SO_4) e ácido bórico (H_3BO_3).

6.8 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

A técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS - Rutherford Backscattering Spectroscopy) permite a avaliação da espessura e das proporções entre as concentrações de constituintes de camadas superficiais de amostras. Em uma experiência típica de RBS incide-se um feixe de partículas alfa (^4He) monoenergético na superfície da amostra que se deseja analisar e detecta-se a energia e o número de partículas alfa retro-espalhadas, conforme ilustrado na Figura 6.7. A energia destas partículas dependerá da profundidade de penetração na amostra até que ocorra a colisão e o retro-espalhamento e da massa dos átomos com os quais colidiram. Uma referência excelente sobre a técnica RBS é o livro *Backscattering Spectrometry* dos autores Chu, Mayer e Nicolet [48].

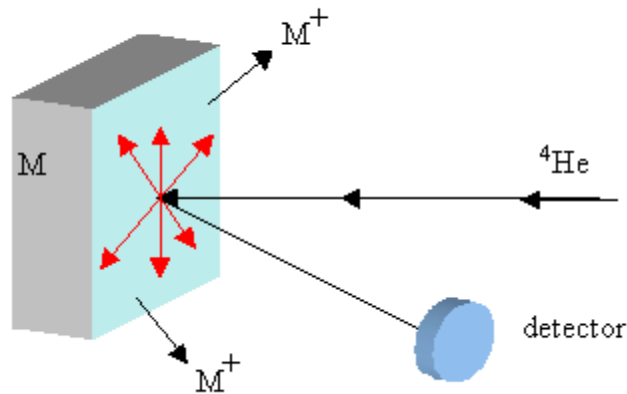


Figura 6.7 Representação da técnica de retro-espalhamento Rutherford baseada no bombardeamento de uma superfície por partículas alfa.

6.8.1 MEDIDA DA ESPESSURA DE FILMES METÁLICOS

Consideraremos uma camada constituída de átomos idênticos de massa \mathbf{M} e espessura $\Delta\mathbf{x}$ depositada sobre um substrato de qualquer natureza com massa \mathbf{m} , sendo necessariamente $\mathbf{M} > \mathbf{m}$. A energia das partículas espalhadas pela superfície \mathbf{E}_1 será:

$$E_1 = K_M E_0, \quad (6.2)$$

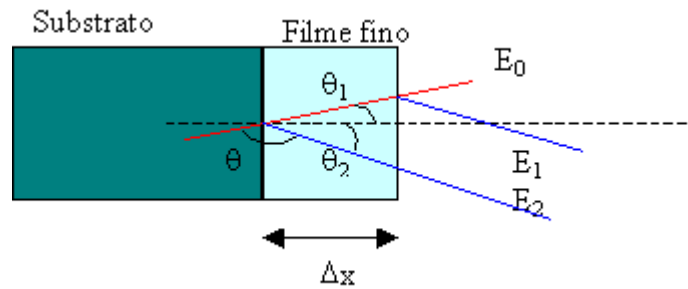
onde \mathbf{E}_0 é a energia do feixe incidente e \mathbf{K}_M é o fator cinemático da colisão. A energia das partículas espalhadas na profundidade $\Delta\mathbf{x}$ por átomos de massa \mathbf{M} será:

$$E_2 = K_M E_0 - \Delta E, \quad (6.3)$$

onde ΔE a quantidade de energia perdida pelas partículas alfa após penetrar o metal. O fator cinemático é expresso por K_M :

$$K_M = \frac{[m \cos \theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2}{(M + m)^2}, \quad (6.4)$$

onde θ é definido na Figura 6.8.



E_0 : energia do feixe incidente

E_1 : energia de espalhamento na superfície

E_2 : energia de espalhamento após colisão

Δx : profundidade do projétil no momento da colisão

Figura 6.8 Representação da energia incidente E_0 e energias retro-espalhadas E_1 e E_2 e ângulos correspondentes.

Para a determinação de ΔE , na equação 6.3, é necessário conhecer-se a energia E das partículas antes de colidirem na profundidade Δx . Para tanto serão necessárias algumas aproximações: 1) considerar constante a perda de energia por unidade de comprimento $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ das partículas ao atravessarem o material e 2) calcular a perda de energia das partículas alfa no material na energia E_0 para o caminho de entrada e na energia KE_0 para o caminho de saída (aproximação de superfície [48]). Então,

$$E = E_0 - \frac{\Delta x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}, \quad (6.4)$$

$$E_2 = K_M E - \frac{\Delta x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}, \quad (6.5)$$

e isolando-se ΔE na equação 6.3 , obtém-se

$$\Delta E = K_M E_0 - E_2, \quad (6.6)$$

substituindo-se o valor de E (Equação 6.4) na Equação 6.5 e introduzindo-se o resultado na Equação 6.6, obtemos:

$$\Delta E = \Delta x \left[\frac{K_M}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \right], \quad (6.7)$$

ou

$$\Delta E = N \cdot \Delta x \cdot [\epsilon_0], \quad (6.8)$$

onde N é a densidade atômica do material e $[\epsilon_0]$ é o fator de seção de choque de freamento definido por:

$$[\epsilon_0] = \frac{K_M}{\cos\theta_1} \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \epsilon(K_M E_0), \quad (6.8)$$

onde $\varepsilon(E_0)$ e $\varepsilon(K_M E)$ são as seções de choque de freamento expressas por:

$$\varepsilon(E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon(E_0) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_M E_0} \quad (6.9)$$

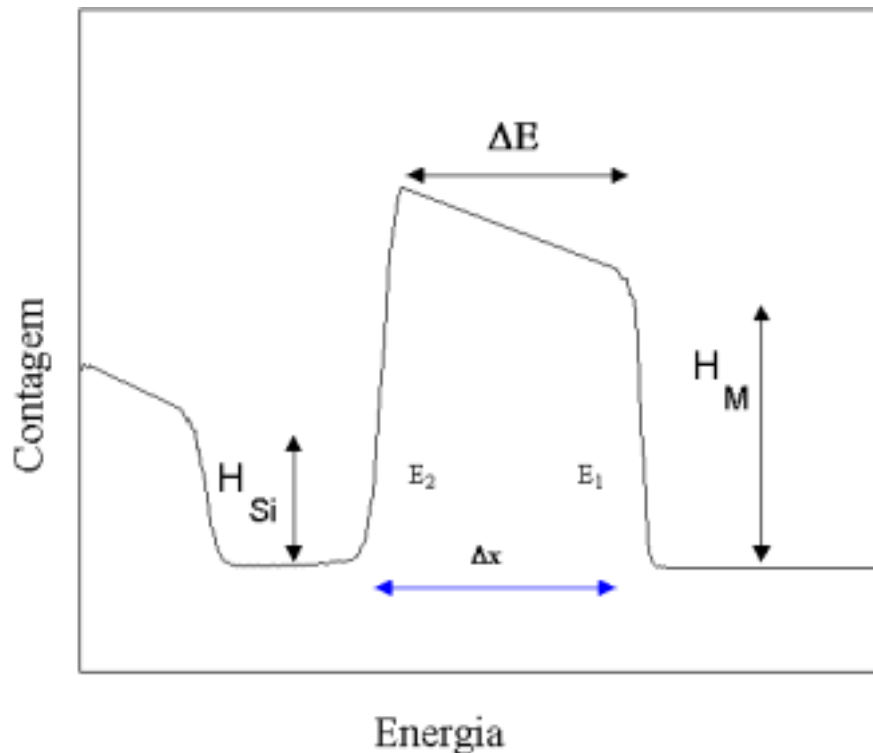


Figura 6.9 Espectro de RBS característico para um filme fino de metal depositado sobre silício.

Na Figura 6.9 é ilustrado um espectro RBS de uma amostra semelhante à apresentada na Figura 6.8, onde H_M representa a altura do patamar do metal, H_{Si} é a altura do patamar do substrato, nesse caso silício, ΔE a quantidade de energia perdida pelas partículas alfa retro-espalhadas por átomos de metal na interface metal/substrato, E_1 corresponde a energia das partículas espalhadas na superfície e E_2 a energia das partículas espalhadas após percorrer uma distância Δx dentro do metal. Como o valor de

ΔE se obtém diretamente do espectro RBS (Figura 6.9), resta ainda para o cálculo de Δx empregar os valores tabelados de densidade atômica dos materiais (Tabela 6.1) e conhecer as seções de choque de freamento, que podem ser obtidas a partir do polinômio abaixo:

$$\varepsilon = (A_0 + A_1E + A_2E^2 + A_3E^3 + A_4E^4 + A_5E^5) \times 10^{-15} \text{ eV.cm}^2, \quad (6.10)$$

onde a energia é expressa em MeV e os coeficientes estão especificados na literatura [48].

Neste trabalho os espectros RBS experimentais foram analisados empregando o programa RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*), que consiste em uma série de subrotinas na linguagem FORTRAN, designada para análise de dados e simulação de espectros de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Foi desenvolvido na Universidade de Cornell, pelo grupo de pesquisa do Dr. J. M. Mayer sendo comercializado pela firma *Computer Graphic Service*.

6.9 ANÁLISE MORFOLÓGICA DE SUPERFÍCIE

A morfologia superficial dos filmes finos foi investigada via microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC e microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS). A determinação da qualidade das superfícies

(recobrimento, granulometria, rugosidade, etc.) é etapa fundamental na preparação de camadas metálicas.

Diferentemente do SEM, em que a morfologia é registrada em duas dimensões, o AFM gera uma imagem de perfilometria em três dimensões da superfície da amostras, permitindo determinar o tamanho e a altura dos grãos.

Para a determinação da composição dos depósitos foi usada a técnica EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) acoplada ao SEM. Para as camadas de Cu foi também utilizada a técnica SIMS (*Secondary Ions Mass Spectrometry*), sendo as medidas realizadas pelo Dr. Mauro Sardela (Universidade de Illinois, Urbana – Champagnat - USA).

7 MAGNETÔMETRO DE EFEITO KERR E MEDIDAS DE MAGNETORRESISTÊNCIA

Tendo em vista que os materiais a serem depositados são ferromagnéticos (camadas de Co e de Ni) foram implementados um magnetômetro de efeito Kerr e um sistema de medida de magnetorresistência para a determinação das propriedades magnéticas. Ambos os sistemas de medida estão em pleno funcionamento no LFFS e serão descritos a seguir.

7.1 CONSTRUÇÃO DE MAGNETÔMETRO DE EFEITO KERR

Existem diferentes técnicas para a medida da magnetização de camadas finas, sendo bastante diferenciadas entre si no que se refere à sensibilidade de detecção e custo para implementação e manutenção. Algumas destas técnicas para medir propriedades magnéticas dos materiais estão relacionadas a seguir:

- Balança de Faraday (*Faraday force balance*)
- Magnetômetro de Amostra Vibrante (*vibrating sample magnetometer - VSM*),
- Susceptômetro CA (*AC Susceptometer*)
- Magnetômetro SQUID (*SQUID Magnetometer*)
- Magnetômetro de gradiente de força alternado (*Alternating Gradient Force Magnetometer – AGFM*)
- Magnetômetro de efeito Kerr (*Kerr-Effect Magnetometer*)

Neste trabalho escolhemos obter a magnetização por meio de um magnetômetro de efeito Kerr no modo transversal (ver Capítulo 4), que mede a intensidade de luz polarizada refletida na superfície da amostra. Esta técnica é considerada uma técnica de análise de superfície, principalmente quando a camada magnética de interesse está depositada em substrato não magnético. Para filmes finos a profundidade de análise está baseada na profundidade de penetração da luz laser em cada material (cerca de 30 nm em metais).

A escolha desta técnica para ser construída no LFFS foi fundamentada no baixo custo de implementação e manutenção, na aplicabilidade a superfícies e filmes finos e na facilidade de interpretação dos resultados. A variação extremamente pequena da intensidade da luz refletida, de cerca de um milésimo do valor médio da intensidade, pode ser detectada por um amplificador síncrono (*lock-in*), sendo o resultado da medida uma curva de histerese, que é a curva da intensidade do laser refletido na superfície em função do campo magnético aplicado, sendo a variação da intensidade de luz refletida proporcional à magnetização.

7.1.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a construção de um magnetômetro Kerr operando no modo transversal são necessários os seguintes equipamentos: 1 eletroímã, 1 laser ($\lambda = 670$ nm), 1 fotodetector, 1 lente, 1 polarizador 1 amplificador síncrono e 1 computador. Na implementação do magnetômetro no LFFS foi utilizado um eletroímã existente no LabMat, posteriormente cedido ao LFFS, que gera campos de até 6000 Oe (0,6 T), uma fonte de corrente variável de 0 a 4 A, construída no Instituto de Física da UFRGS e empregada para variar a intensidade do campo gerado pelo eletroímã. Os demais itens

foram adquiridos através de recursos de taxa de bancada ou doação (polarizador foi doado pelo Dr. Walther Schwarzacher do Laboratório de Física H. H. Wills da Universidade de Bristol, Inglaterra e o fotodetector foi doado pelo Dr. H. P. Grieneisen do Laboratório de Laser do IF-UFRGS).

Na Figura 7.1 é mostrado o diagrama de blocos do magnetômetro Kerr construído no LFFS e na Figura 7.2 uma fotografia da montagem final.

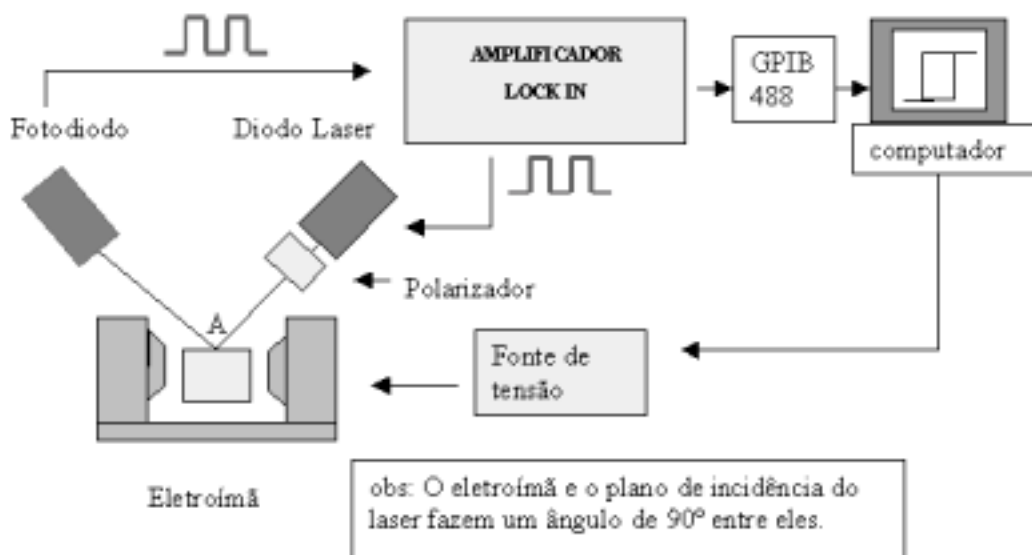


Figura 7.1 Diagrama de blocos do magnetômetro de efeito Kerr Transversal montado no LFFS-UFSC.

O feixe produzido por um diodo laser, modelo LSX 250-670-3 da Lasermax Inc., com comprimento de onda de 670 nm, atravessa um polarizador e incide na amostra, a qual está submetida a ação de um campo magnético externo gerado pelo eletroímã. Para garantir que a direção de polarização do laser esteja contida no plano de incidência da luz, o polarizador é posicionado com o auxílio de um segundo

polarizador, cuja direção de polarização é conhecida. A direção do campo magnético aplicado é perpendicular à direção de polarização, condição necessária para a medição do efeito Kerr Transversal (Capítulo 4).

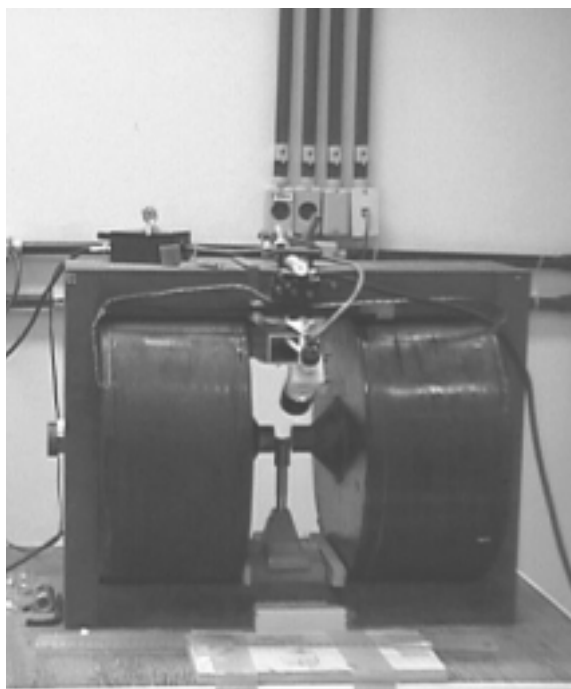


Figura 7.2 Foto da montagem do magnetômetro Kerr no LFFS. Os equipamentos eletrônicos não estão mostrados.

O eletroímã é conectado a fonte de corrente controlada por microcomputador. Para calibrar os valores de corrente em valores de campo magnético, foi utilizado um Gaussímetro. A luz refletida é focalizada com o auxílio de uma lente, com distância focal de 50 mm, sobre o diodo detector de luz modelo OPT 210 do fabricante Burr-Brown, reduzindo a dispersão do sinal. O detector está conectado a um amplificador síncrono da firma EGG, modelo 7220 DSP. O amplificador envia o sinal modulador ao laser, mantendo-o em modo pulsado. Durante a leitura, o amplificador síncrono utiliza

este sinal modulador para distinguir ruídos do sinal coletado, amplificando apenas o sinal sincronizado da amostra. O sinal do fotodiodo, amplificado em função da varredura em corrente, convertida em campo magnético, resulta em uma curva de histerese da superfície das amostras magnéticas medidas. A calibração da escala vertical de tensão em magnetização não é um procedimento usual, devido à presença de diversos fatores que contribuem para a intensidade da luz refletida.

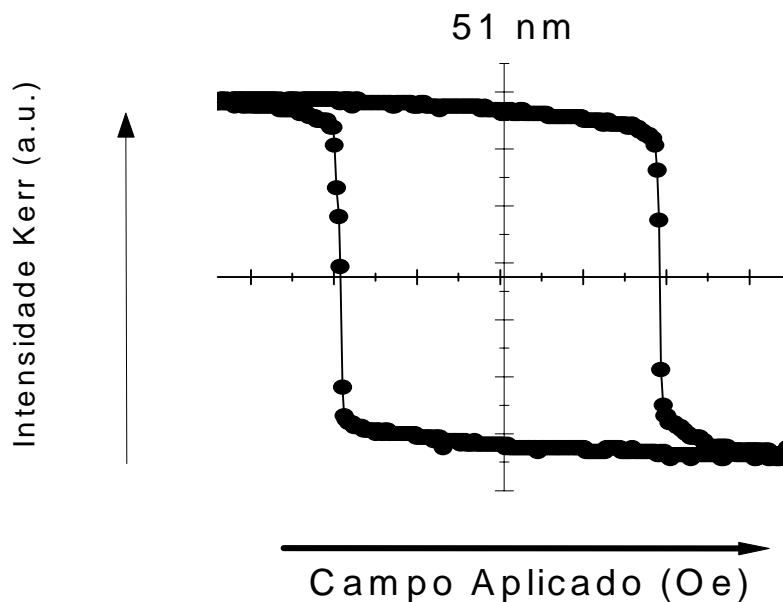


Figura 7.3 Curva de magnetometria Kerr de uma amostra de Co eletrodepositado em Si medida na montagem experimental descrita nesta seção.

A amostra é fixada no centro do eletroímã por um suporte que mantém a posição horizontal, paralela ao campo magnético aplicado, e que permite rotações de até 360° para a determinação da presença ou não de anisotropia magnética nos materiais. O suporte foi fabricado a partir de material não magnético, latão, para não alterar a distribuição do campo magnético na região de medida.

Na Figura 7.3 é mostrada uma curva de histerese obtida no equipamento montado no LFFS de um filme de Co eletrodepositado em Si com espessura de 51 nm. Este resultado confirma a qualidade das medidas realizadas no equipamento implementado no escopo desta tese, principalmente no que tange aos propósitos iniciais de caracterização de camadas magnéticas eletrodepositadas.

7.2 MEDIDAS DE MAGNETORRESISTÊNCIA

A montagem para as medidas de magnetorresistência foi baseada no método de 4-pontas. Neste método as pontas podem ser montadas em diferentes geometrias, sendo as mais usuais em linha ou formando um quadrado. No nosso caso foi empregada a formação em quadrado, em que a corrente é aplicada paralelamente (magnetorresistência paralela) ou perpendicularmente (magnetorresistência transversal) ao campo magnético do eletroímã. Em duas pontas é aplicada a corrente elétrica e nas outras duas é medida a voltagem. Como as medidas são realizadas com o objetivo de determinar o efeito magnetorresistivo nas amostras, não é necessário levar em conta qualquer fator geométrico, tais como espessura, tamanho, posicionamento das pontas, distância entre pontas, etc., para o cálculo da magnetorresistência. Nos gráficos é colocada a variação da magnetorresistência em percentuais, obtida da variação da voltagem em função do campo magnético, para um valor fixo de corrente elétrica aplicada. Na Figura 7.4 é mostrada a cabeça de medida com as 4 pontas e ilustrado o arranjo em quadrado das pontas.

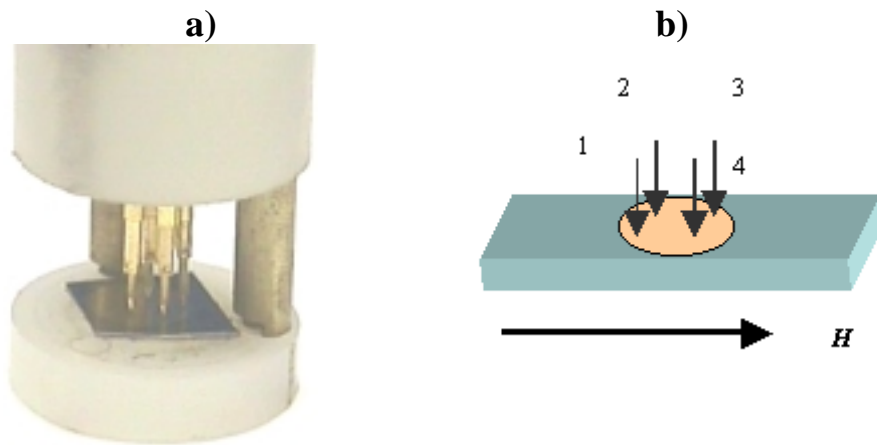


Figura 7.4 a) Foto da cabeça de medida com as 4 pontas e b) ilustração das 4 pontas em forma de quadrado na presença do campo magnético externo. Corrente elétrica entre as pontas 1 e 2 corresponde a MR transversal e entre 1 e 4 a MR paralela, por exemplo.

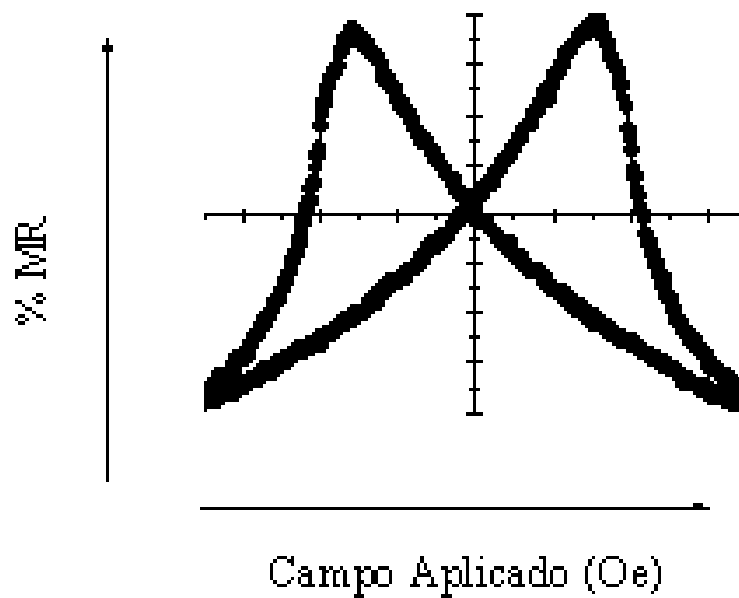


Figura 7.5 Curva de MR medida na montagem descrita nesta seção da amostra de Co em Si cuja curva de histerese é apresentada na Figura 7.4.

As pontas que entram em contato com a superfície do filme são recobertas por Au (pontas adquiridas comercialmente e que possuem uma mola interna para garantir um contato estável com a superfície das camadas). Todo o aparato de medida de magnetorresistência é de material não magnético (cobre, alumínio e nylon), para não interferir no campo magnético do eletroímã. A fonte de corrente de 1 a 100 mA foi construída no Instituto de Física da UFRGS. A tensão é medida através de multímetro modelo 2000 da Keithley.

Na Figura 7.5 é mostrada uma curva de magnetorresistência obtida no equipamento montado no LFFS da amostra cuja curva de histerese é apresentada na Figura 7.3. Este resultado atesta o funcionamento adequado do sistema de medida implementado nesta tese.

8 ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBRE E DE COBALTO EM SILÍCIO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a eletrodeposição de filmes finos de cobre e de cobalto em silício. Foram testadas diferentes soluções eletrolíticas e os resultados não estão diretamente ligados ao objetivo principal desta tese, que é a obtenção e a caracterização de multicamadas metálicas magnéticas. No entanto, como o magnetômetro de efeito Kerr estava sendo implementado de forma relativamente lenta, devido a problemas diversos (escassez de recursos, importação de componentes, etc.), vários experimentos foram realizados em paralelo para ganhar experiência no processo de eletrodeposição. Estes experimentos visavam o estabelecimento dos parâmetros típicos de deposição (composição dos banhos, taxa de deposição, potenciais de trabalho, etc.) e a determinação das propriedades estruturais e físicas dos depósitos (morfologia superficial, granulometria, continuidade, uniformidade, magneto-resistência, coercividade, etc.).

8.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE

Primeiramente serão apresentados os resultados sobre a eletrodeposição de cobre obtidos com soluções contendo duas concentrações de sulfato de cobre e 0,5 M de sulfato de sódio (eletrólito de suporte). Posteriormente, serão apresentados os resultados da influência do eletrólito de suporte sobre o comportamento da solução e sobre os depósitos produzidos.

8.1.1 ELETRÓLITO COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE Na_2SO_4

Para o eletrólito contendo uma concentração de 0,5 M de sulfato de sódio foram testadas inicialmente as concentrações de 0,013 e 0,104 M de sulfato de cobre. Resultados obtidos anteriormente (49) mostravam que este eletrólito produzia bons filmes de cobre em silício.

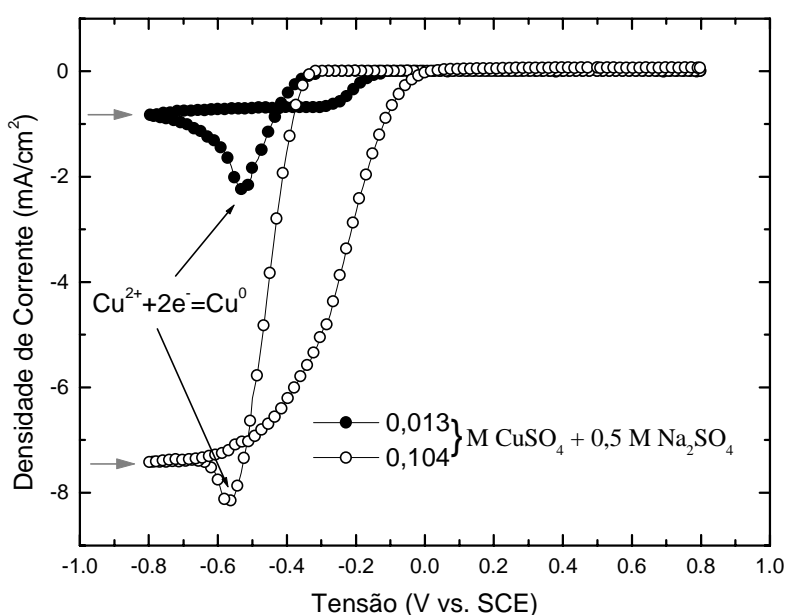


Figura 8.1 Voltamogramas para soluções de cobre com concentrações de 0,013 e 0,104 M. A concentração de eletrólito de suporte Na_2SO_4 é de 0,5 M.

Na Figura 8.1 são mostrados os voltamogramas correspondentes as concentrações de cobre utilizadas. Observa-se que para valores positivos de potencial não é registrada qualquer corrente, caracterizando a formação de uma barreira de potencial (barreira Schottky) entre o semicondutor e o metal, que impede a dissolução da camada metálica depositada. Em ambos os casos é observada a formação de um laço de nucleação e o pico característico de redução dos íons de Cu. O cálculo da razão entre

as correntes de saturação (indicadas pelas setas horizontais) apresenta uma boa concordância com o valor esperado, igual a 8, para a razão entre as concentrações de íons metálicos utilizadas. Os voltamogramas também possibilitam a constatação de que o processo de redução do Cu inicia-se para potenciais mais negativos do que -0,40 V.

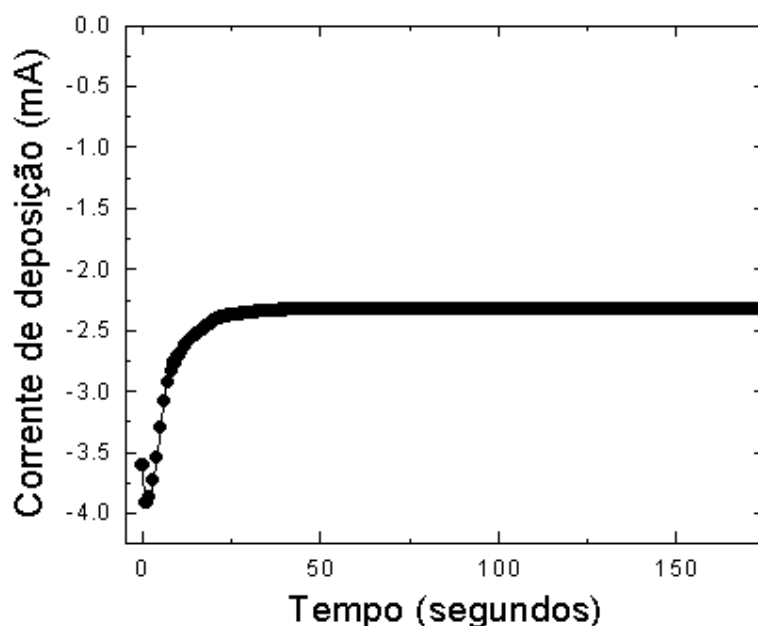


Figura 8.2 Transiente de corrente característico obtido em eletrólito contendo 0,104 M de sulfato de cobre e 0,5 M de Na_2SO_4 . Potencial de deposição de -0,50 V.

8.1.1.1 Transientes de Corrente

Na Figura 8.2 é apresentado um transiente de corrente cujo comportamento em função do tempo é característico para as deposições de cobre realizadas com eletrólitos contendo 0,013 e 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M de N_2SO_4 . O transiente mostrado foi obtido para uma concentração de 0,104 M e potencial de -0,50 V. Observa-se o pico referente ao processo de nucleação e a evolução temporal da corrente para um valor

estacionário. A análise dos transientes segundo a teoria de nucleação heterogênea [47, 50] não será realizada no escopo deste trabalho, tendo em vista que já foi objeto de estudo no LFFS em trabalhos realizados em paralelo a esta tese [51, 52]. Os transientes de corrente permitem a determinação da espessura nominal das camadas eletrodepositadas a partir da carga total depositada (ver Figura 8.2), conforme mostrado na seção 6.8.

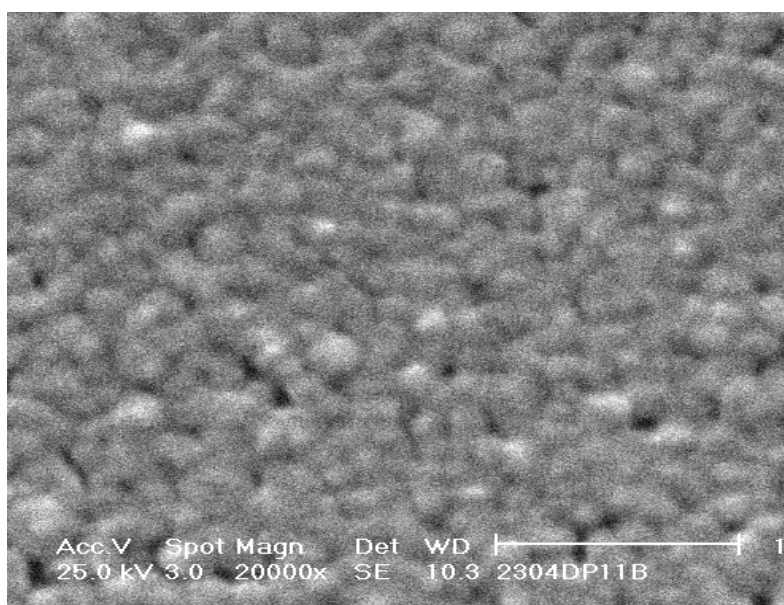


Figura 8.3 Micrografia MEV de depósito de cobre sobre silício para eletrólito contendo 0,013 M de CuSO_4 + 0,5 M de Na_2SO_4 para potencial de $-0,44$ V aplicado durante 300s.

8.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes de cobre eletrodepositados a partir dos eletrólitos contendo 0,013 e 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M de Na_2SO_4 apresentaram, para potenciais de deposição próximos ao pico de redução, aparência superficial metálica. A análise via micrografias MEV (Figura 8.3) revelou a presença de camadas granulares e compactas.

8.1.1.3 Espessura dos Filmes Finos de Cobre: Coulometria x RBS

Foi realizado um estudo comparativo entre as técnicas de Coulometria e RBS (ver Capítulo 6) para a determinação da espessura dos filmes finos produzidos por eletrodeposição. Conhecer a espessura dos filmes e a taxa de deposição para diferentes metais e eletrólitos é fundamental para o planejamento de experimentos e de dispositivos baseados em multicamadas com diferentes materiais e espessuras. Apesar da evolução de hidrogênio não ocorrer simultaneamente com a redução dos íons de Cu, é importante testar por diferentes técnicas a espessura das camadas eletrodepositadas.

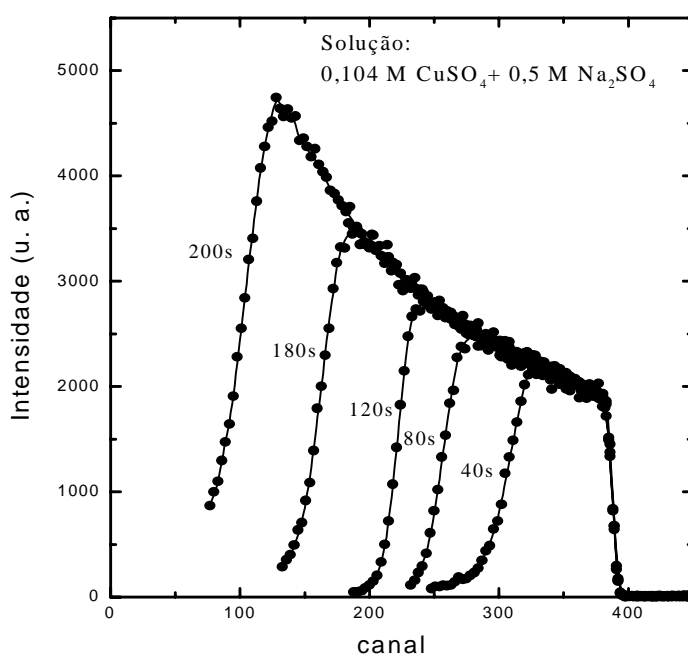


Figura 8.4 Sequência de espectros RBS de filmes finos de cobre para diferentes tempos de deposição. A solução utilizada continha 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M de Na_2SO_4 . Potencial de deposição de $-0,50$ V.

Uma sequência de filmes com cinco tempos diferentes de deposição para as duas soluções citadas anteriormente foi preparada para essa análise. Os tempos escolhidos foram de 50s, 80s, 120s, 180s e 200s para potencial de redução de $-0,50$ V.

Na Figura 8.4 é apresentada a série de medidas RBS realizadas na amostras depositadas a partir de solução contendo 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M Na_2SO_4 . Pode-se identificar pelos espectros que os filmes finos apresentam boa uniformidade em espessura para todos os tempos de deposição.

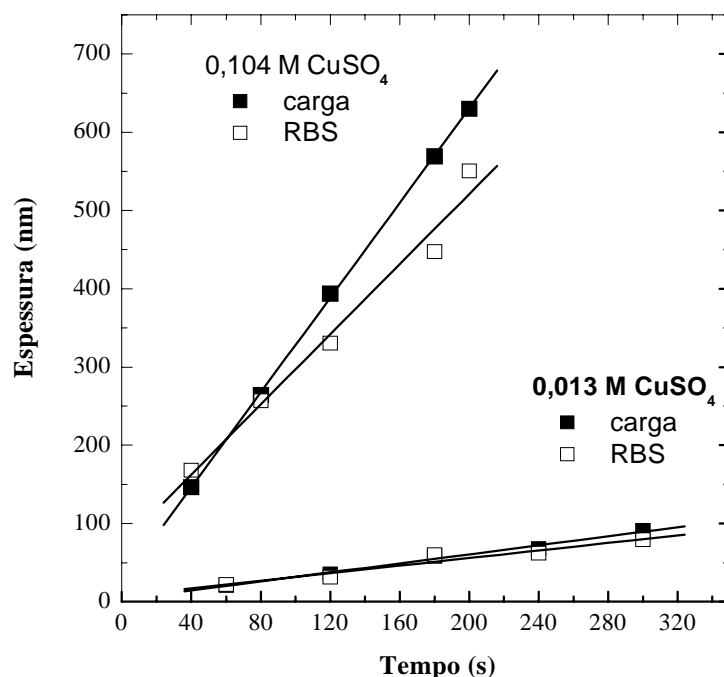


Figura 8.5 Comparação das espessuras calculadas pela carga depositada (■ ■ ■) e medidas por RBS (□ □ □), para soluções com 0,013M e 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M de Na_2SO_4 . Potencial de deposição de $-0,50$ V.

Na Figura 8.5 são comparadas as medidas de espessura dos filmes finos de cobre obtidas a partir das duas técnicas utilizadas. Observa-se que as espessuras medidas por RBS, no centro das amostras, são inferiores às calculadas pela carga depositada. Este fato pode ser explicado assumindo-se que os depósitos são mais espessos nas bordas. A partir da técnica RBS obteve-se taxas de 0,24 e 2,24 nm/s para as concentrações de 0,013 e 0,104 M de CuSO_4 , respectivamente.

8.1.1.4 Perfis de Concentração em Profundidades

Com o auxílio da técnica de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) foram realizados perfis em profundidade dos filmes finos de cobre. A amostra, cujo perfil encontra-se abaixo (Figura 8.6), foi preparada a partir de solução de 0,104 M de CuSO_4 e 0,5 M Na_2SO_4 para um potencial de redução de $-0,50$ V e tempo de deposição de 150 s, correspondente a uma espessura nominal de 300 nm. Uma camada de 30 nm de níquel foi depositada na superfície para minimizar a oxidação do filme de cobre.

A medida de SIMS foi executada para dois diferentes tipos de feixes primários, Césio e Oxigênio. Essa estratégia na escolha dos feixes é devido à característica de cada elemento a ser analisado, isto é, Cs é mais adequado para elementos que se ionizam preferencialmente na forma negativa (ex.: C, O, F, Si, P, Cl, Cu, N), enquanto que, O_2 é mais adequado para os elementos que se ionizam preferencialmente na forma positiva (ex: B, O, Na, Mg, Si, Ca, Cu) [54].

As curvas pouco abruptas na região da interface entre Cu e Si são devidas, provavelmente, ao processo de mistura que ocorre durante o desbaste iônico. As contaminações detectadas no filme de cobre por esta técnica foram calibradas quantitativamente em átomos/cm³, conforme pode ser observado na escala do lado esquerdo dos gráficos da Figura 8.6. É interessante constatar que o sódio e o enxofre, presentes no banho, são incorporados no filme de cobre em concentração inferior à 10^{18} e 10^{19} átomos/cm³, respectivamente. Outras impurezas, como O, C e B, também são observadas no depósito de Cu. Apesar do perfil de Cu apresentar uma concentração constante, as impurezas apresentam um comportamento típico de difusão, sendo mais concentradas próximo da superfície da camada depositada. O pico observado para todos

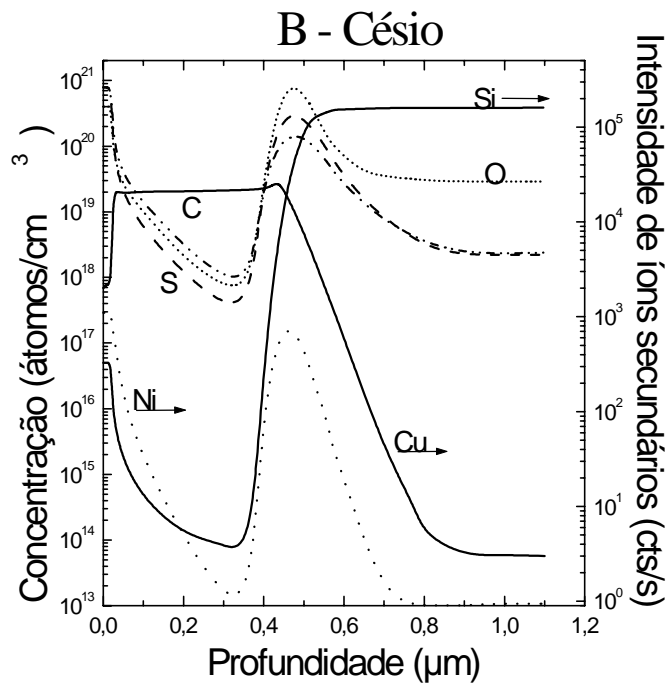
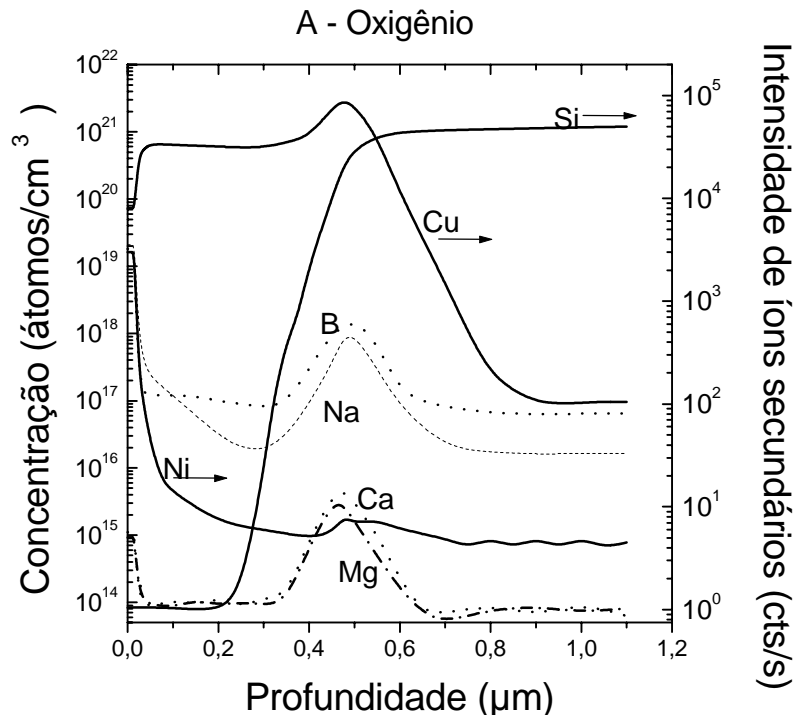


Figura 8.6 Espectro SIMS de filme de cobre eletrodepositados em silício obtidos pelo bombardeamento da superfícies com feixes de A) O e B) Cs.

os elementos na interface Cu/Si é inerente à técnica SIMS, a qual é fortemente dependente da matriz em que os átomos estão inseridos.

8.1.2 *BANHOS ELETROLÍTICOS COM CONCENTRAÇÃO VARIÁVEL DE COBRE*

Diversas soluções eletrolíticas foram testadas com o objetivo de encontrar a melhor condição para produção dos filmes finos de cobre, uma vez que o eletrólito com alta concentração de sulfato de sódio havia sido escolhido de forma empírica. Foram escolhidas as concentrações de 0, 0,1 e 0,5 M de sulfato de sódio (eletrólito de suporte) e variada a concentração do sal de cobre (sulfato de cobre) no intervalo de 0,013 a 0,104 M. A seguir serão apresentados os resultados obtidos com estes eletrólitos.

8.1.3 *VOLTAMETRIA*

Utilizando-se soluções com diferentes concentrações de sulfato de cobre, para três diferentes concentrações de sulfato de sódio, realizou-se um estudo sistemático dos eletrólitos, a partir de curvas de voltametria. As curvas de densidade de corrente versus potencial são apresentadas na Figura 8.7.

Na Figura 8.7 a) observa-se os voltamogramas para diferentes concentrações de CuSO_4 , na ausência do eletrólito de suporte Na_2SO_4 . Fica evidente o aumento da densidade de corrente de redução com a concentração do sal de Cu e o comportamento ôhmico do eletrólito. O disparo de corrente ocorre de forma pouco abrupta e não se

observa a formação de um pico de redução. Para concentrações elevadas do íon metálico não é atingida a saturação.

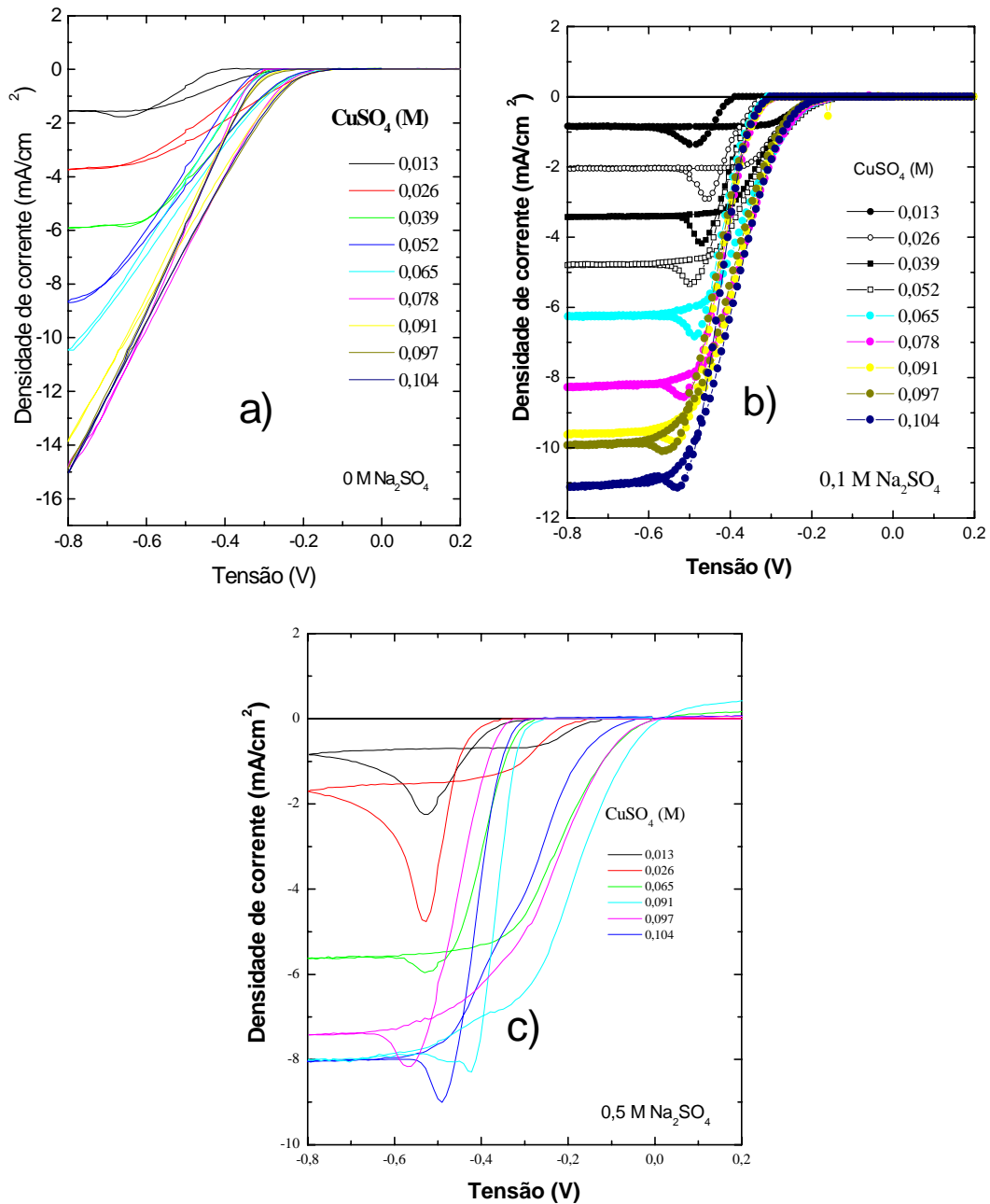


Figura 8.7 Voltamogramas para solução contendo x M de CuSO₄, onde x está variando entre 0,013 e 0,104, para concentrações do eletrólito de suporte de a) 0, b) 0,1 e c) 0,5 M.

Quando acrescentamos à solução sulfato de sódio em baixa concentração, isto é, 0,1 M, podemos observar (Figura 8.7 b)) curvas com um comportamento regular, ditado pela concentração do íon metálico. A influência do sulfato de sódio torna o eletrólito bem mais condutivo, com disparos de corrente de redução abruptos e correntes de saturação bem definidas para todas as concentrações testadas. Nota-se também que o pico de redução do cobre torna-se evidente. No entanto, há um limite para o acréscimo de Na_2SO_4 , conforme pode ser constatado na Figura 8.7 c). Na série de curvas para a quantidade de 0,5 M é evidente um alargamento do laço de nucleação para baixas concentrações de CuSO_4 e um disparo de corrente catódica que varia com a concentração de sulfato Cu.

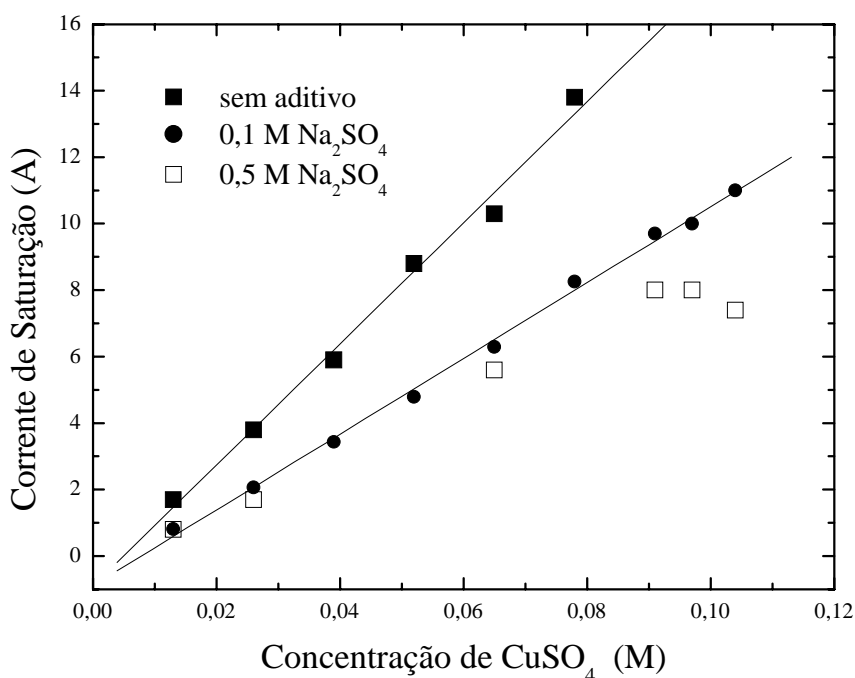


Figura 8.8 Corrente de saturação versus concentração de CuSO_4 em soluções com e sem eletrólito de suporte.

Na Figura 8.8 são apresentadas as correntes de saturação em função da concentração do íon metálico. Constata-se uma redução na densidade de corrente na

presença de eletrólito de suporte e um desvio na linearidade para a concentração de 0,5 M de Na₂SO₄. A linearidade da corrente de saturação em função da concentração de sulfato de sódio confirma que a corrente limite é dominada pela difusão das espécies na solução, segundo modelo freqüentemente utilizado em livros de eletroquímica em que a densidade de corrente é proporcional ao coeficiente de difusão e a diferença entre as concentrações das espécies reativas na superfície e no volume do eletrólito e inversamente proporcional a largura da camada de difusão [55, 56].

Os resultados de voltametria mostram a necessidade de que seja empregado um suporte para melhorar a condutividade das soluções de Cu e que a concentração, no caso de sulfato de sódio, deve ser inferior a 0,5 M. Portanto, apesar dos depósitos de Cu apresentados na seção 8.1.1 serem de boa qualidade, os resultados desta seção sugerem que a concentração de sulfato de Cu foi muito elevada.

8.2 ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE COBALTO

Para os filmes de cobalto, assim como nos filmes de cobre, foi realizado um estudo do comportamento das soluções utilizadas para a deposição e para a determinação das características morfológicas dos depósitos e das propriedades magnéticas.

8.2.1 ELETRÓLITOS

Soluções contendo diferentes concentrações de sulfato de cobalto (0,026 e 0,104 M) e sulfato de sódio (0,5 M) na presença ou não de ácido bórico, foram utilizadas para preparar filmes finos de cobalto em silício. Todas as soluções testadas apresentaram

bons resultados, tanto do ponto de vista morfológico quanto de propriedades magnéticas. Ênfase foi dada para o estudo das soluções sem adição de ácido bórico. Neste caso não foi realizado um estudo voltamétrico para determinar se a concentração de sulfato de sódio é adequada ou excessiva, como no caso do Cu apresentado na seção anterior.

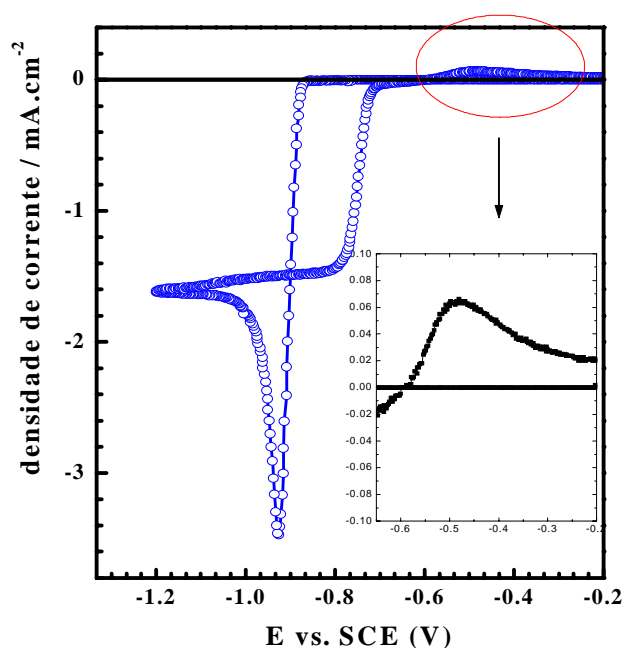


Figura 8.9 Voltamograma típico para solução eletrolítica contendo 0,026M de CoSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 .

8.2.2 VOLTAMETRIA

De modo análogo ao estudo do comportamento das soluções contendo sulfato de cobre, as soluções de cobalto também foram submetidas a análises pela técnica de voltametria com o objetivo de escolher o melhor potencial de deposição. A Figura 8.9 mostra um voltamograma típico de uma solução com baixa concentração, isto é,

contendo 0,026M CoSO₄ e 0,5M Na₂SO₄. A taxa de varredura desta curva foi de 20 mV/s, para potenciais entre -1.2 V e -0.2 V.

Semelhantemente aos voltamogramas nas soluções contendo Cu, observa-se um laço de nucleação largo e o pico correspondente a reação de redução $\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$. Potenciais a partir do limiar de -0,9 V foram utilizados para a deposição dos filmes. No voltamograma pode-se constatar também a presença de uma corrente anódica, conforme mostrado no gráfico inserido na Figura 8.9, correspondente a remoção de átomos de Co.

A quantidade de material removido é extremamente baixa, podendo ser inferida pela comparação entre as áreas (parte negativa e parte positiva). A dissolução de Co ocorreu, provavelmente, em regiões localizadas onde não ocorre a formação de barreira Schottky entre o metal e o semicondutor.

8.2.3 *TRANSIENTE DE CORRENTE*

A análise dos transientes permite identificar o mecanismo de nucleação das camadas. Para o cobalto, nas concentrações utilizadas nesta tese, em trabalho realizado em paralelo no LFFS [53], foram identificados os mecanismos progressivo e instantâneo no processo de formação de núcleos, para 0,026 M e 0,104 M, respectivamente. Neste trabalho, os transientes foram utilizados para a determinação da espessura nominal das camadas eletrodepositadas.

8.2.4 *ANÁLISE MORFOLÓGICA FILMES FINOS DE COBALTO*

Para a análise da morfologia dos filmes de cobalto foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica. Os resultados mostram

filmes metálicos com granulometria regular e compactos. Na Figura 8.10 é apresentada uma micrografia AFM de camada de cobalto com espessura de aproximadamente 100 nm. Observa-se uma densidade elevada de grãos com diferentes alturas. O cálculo da rugosidade média quadrática, a partir das alturas medidas por AFM, resultou em um valor de ~ 3 nm. Este valor é bastante reduzido frente a espessura da camada crescida, confirmando a excelente qualidade dos depósitos de Co em Si.

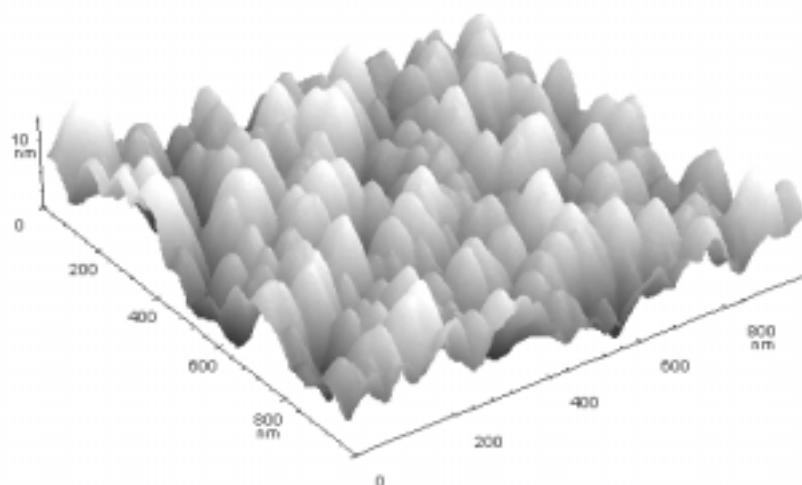


Figura 8.10 Micrografia de AFM de um depósito de Co obtido em -1.15 V durante 160 s em solução contendo 0,026 M de CoSO_4 + 0,5 M de Na_2SO_4

8.2.5 ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE COBALTO: COULOMETRIA X RBS

A medida de espessura dos filmes finos de cobalto segue o mesmo procedimento realizado para os filmes finos de cobre. As espessuras medidas por coulometria foram comparadas com os resultados de RBS. Novamente, o objetivo foi determinar as taxas de deposição e a eficiência do processo de deposição.

Na Figura 8.11 a) é apresentada uma seqüência temporal de espectros RBS obtidos para um potencial de $-1,15\text{V}$ em solução contendo $0,104\text{ M}$ de CoSO_4 e $0,5\text{ M}$ de Na_2SO_4 . Constata-se a formação de depósitos com espessura uniforme na região bombardeada pelo feixe de partículas alfa (diâmetro do feixe é de 2 mm).

Na Figura 8.11 b) são comparadas as espessuras obtidas por carga e por RBS e, novamente, observa-se valores superiores obtidos por coulometria. Assumindo-se que alguma carga promova a evolução de hidrogênio desprezando-se o efeito de borda na espessura das camadas, determina-se uma eficiência superior a 90% para ambas soluções ($0,026\text{ M}$ e $0,104\text{ M}$). As taxas de deposição obtidas por RBS, neste caso, foram $0,56\text{ nm}$ e $2,81\text{ nm}$ para $0,026\text{ M}$ e $0,104\text{ M}$, respectivamente.

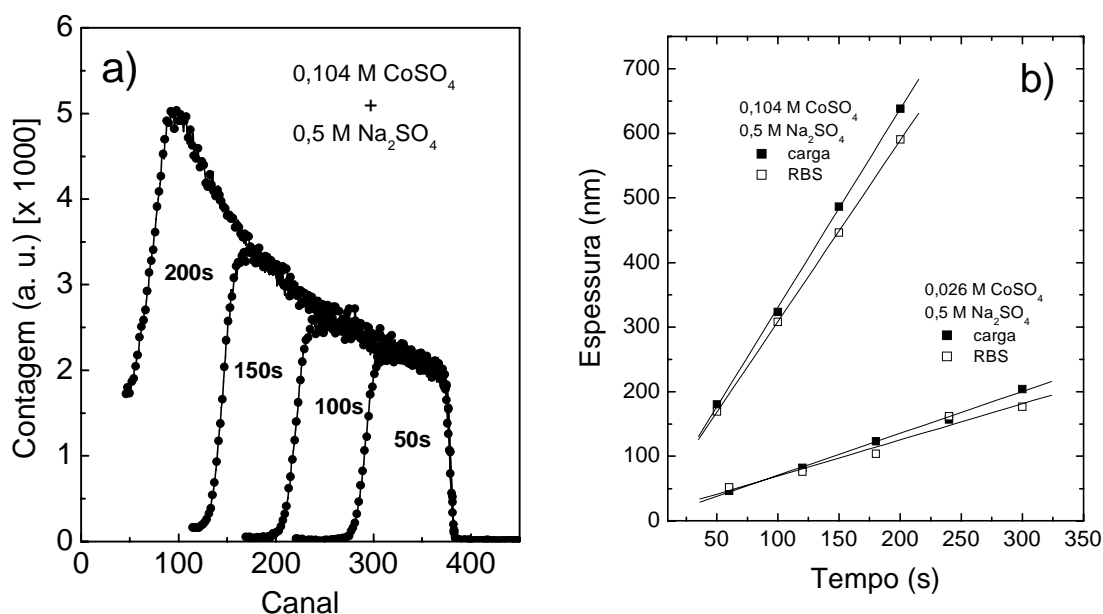


Figura 8.11 a) Série de espectros RBS de camadas de Co em função do tempo de deposição a um potencial de $-1,15\text{ V}$. b) Comparação das espessura nominais (■ ■ ■) com as obtidas por RBS Soluções com $0,026\text{ M}$ e $0,104\text{ M}$ de CoSO_4 e $0,5\text{ M}$ de Na_2SO_4 . Potencial de deposição de $-1,15\text{ V}$.

Para testar a linearidade da taxa de deposição em função da concentração do sal de cobalto nas soluções, foi investigada uma solução adicional contendo apenas $0,005$

M de CoSO_4 . Para as três concentrações utilizadas observou-se uma variação linear da taxa de deposição com a concentração, conforme Figura 8.12.

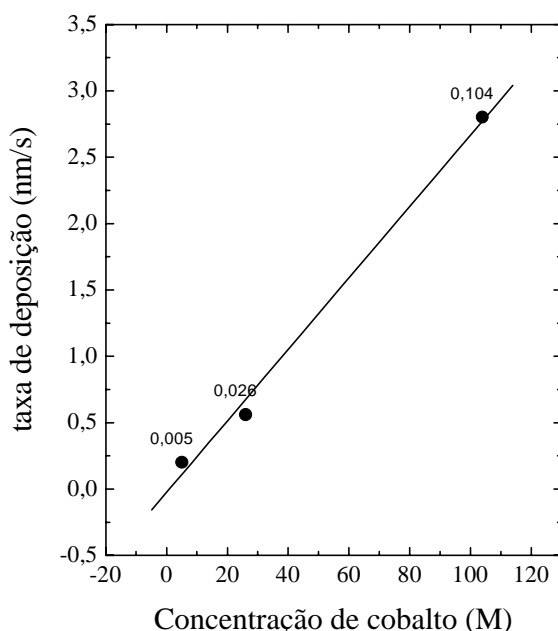


Figura 8.12 Taxa de deposição nominal, versus concentração de sulfato de cobalto.

8.2.6 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MAGNETORRESISTÊNCIA

As propriedades magnéticas dos filmes finos de Co eletrodepositados em Si foram investigadas através das técnicas de magnetometria Kerr e magnetorresistência implementadas no LFFS para a realização desta tese (Ver Capítulo 7).

Conforme descrito no Capítulo 4, o efeito Kerr magneto-óptico transversal é sensível à magnetização planar na superfície da amostra e, segundo o Capítulo 5, a magnetorresistência anisotrópica (AMR) é sensível à direção entre a magnetização e a corrente elétrica aplicada à superfície do filme fino.

Iniciando a apresentação pelos resultados de Kerr, podemos observar na Figura 8.13 a) curvas de histerese correspondentes a filmes de filmes de Co com três

espessuras diferentes. Consta-se laços quadrados significando reversões abruptas de magnetização na superfície e coercividade variável com a espessura. Na Figura 8.13 b) os resultados de AMR confirmam a dependência da coercividade e sugerem que no volume do material a reversão magnética ocorre de forma mais lenta do que na superfície, para as amostras com espessura reduzida.

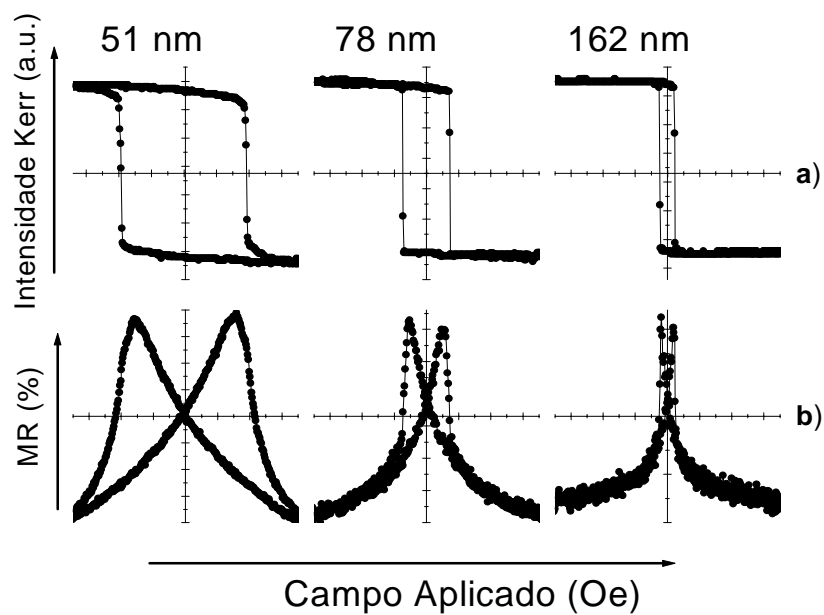


Figura 8.13 a) Curvas de histerese Kerr e b) de magnetorresistência de filmes finos de cobalto para três espessuras crescentes. Depósitos obtidos de solução contendo 0,104 M de CoSO_4 e 0,5 M de Na_2SO_4 para potencial de $-1,15\text{V}$.

A análise qualitativa dos dados da Figura 8.13, juntamente com dados adicionais referentes a uma seqüência de amostras com espessura crescente, é apresentada na Figura 8.14. Esta figura evidencia uma forte dependência do campo coercivo com a espessura das amostras. Para espessuras variando entre 20 e 80 nm, são medidos campos coercivos H_c entre 400 e 80 Oe, sendo os valores da solução mais concentrada deslocados para a direita em relação à solução menos concentrada.

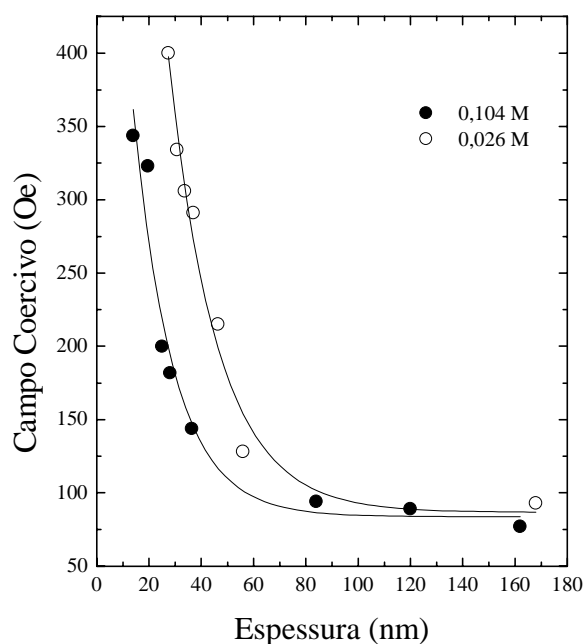


Figura 8.14 Comportamento do campo coercivo em função da espessura para os filmes finos de cobalto, para duas soluções com concentrações de sulfato de cobalto diferentes.

A dependência do campo coercivo com as dimensões da amostra não é um fato novo, mas em nosso caso é observada também a influência da concentração de sulfato de cobalto sobre os valores medidos. Este resultado indica que os filmes preparados segundo os eletrólitos com concentrações baixa (0,026 M) e alta (0,104 M) apresentam propriedades diferentes, dependentes de fatores como mecanismo de nucleação, tamanho de grão, rugosidade superficial, etc. Um estudo sistemático está sendo realizado atualmente no LFFS que visa correlacionar os fatores acima relacionados com as propriedades das camadas eletrodepositadas [57]. A dependência do H_c com a espessura será utilizada no próximo capítulo para projetar uma estrutura de válvula de spin.

9 MULTICAMADAS MAGNÉTICAS E VÁLVULAS DE SPIN

Como foi visto no Capítulo 5, multicamadas magnéticas são estruturas preparadas artificialmente a partir da deposição de uma seqüência de camadas muito finas e alternadas de metais magnéticos e não magnéticos. Válvulas de spin são também multicamadas magnéticas, porém apresentam alta sensibilidade a campos magnéticos. A estrutura de válvula de spin foi idealizada de tal forma que pelo menos uma das camadas magnéticas sofra uma rotação de magnetização em presença de campos magnéticos relativamente baixos. Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos em multicamadas magnéticas eletrodepositadas, será proposta uma válvula de spin e os resultados obtidos nesta nova estrutura.

9.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS DE NiCo / Cu

Nesta etapa do trabalho foi implementada no LFFS a metodologia necessária para a produção de multicamadas magnéticas em Si. Este processo havia sido testado com sucesso no Laboratório de Física H. H. Wills da Universidade de Bristol, possibilitando a preparação de multicamadas magnéticas com as propriedades desejadas [58]. Foram realizados estudos voltamétricos e medidas magnéticas e magnetorresistivas para a determinação da influência dos parâmetros de deposição e da dependência das propriedades físicas em função destes parâmetros.

9.1.1 ELETRÓLITO UTILIZADO

Para a produção de multicamadas de NiCo foi utilizada solução contendo 0,41M de CoSO_4 , 0,05 M de CuSO_4 , 0,5 M de H_3BO_3 , e 2,3 M de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$. Este eletrólito é normalmente empregado na eletrodeposição de multicamadas de NiCo/Cu sobre substratos de Cu e de GaAs [24, 25]. Para deposições em metal foi determinado, para este banho, uma eficiência de deposição de ~60% [59].

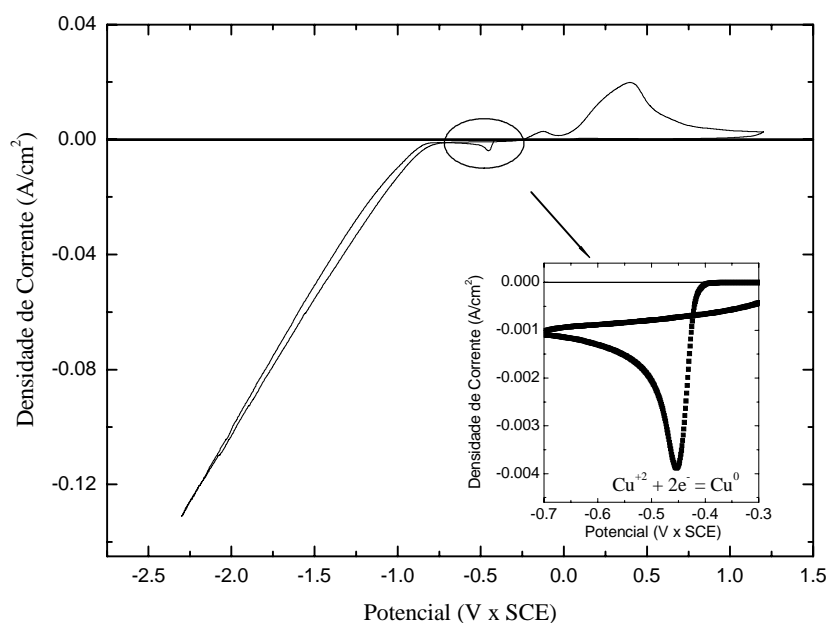


Figura 9.1 Voltametria obtida para eletrodo de trabalho de Si e contra-eletrodo de Pt, empregando eletrólito contendo 0,41 M de CoSO_4 , 0,05 M de CuSO_4 , 0,5 M de H_3BO_3 e 2,3 M de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$. No detalhe, pico de redução dos íons de Cu^{2+} .

9.1.2 VOLTAMETRIA

Na Figura 9.1 é mostrado um voltamograma da solução para deposição de multicamadas de NiCo/Cu. Observa-se o pico referente à redução dos íons de Cu (ver

detalhe) e o disparo da corrente referente aos íons de Co e Ni. Devido à elevada concentração dos íons magnéticos e a concomitante evolução de hidrogênio, não é observada a saturação no sinal de corrente para os potenciais mais negativos. O voltamograma da Figura 9.1 apresenta corrente anódica, indicando a dissolução de parte do depósito formado. A partir deste voltamograma conclui-se que potenciais mais negativos que $-0,4$ e $-0,8$ V são adequados para a eletrodeposição de Cu e NiCo, respectivamente.

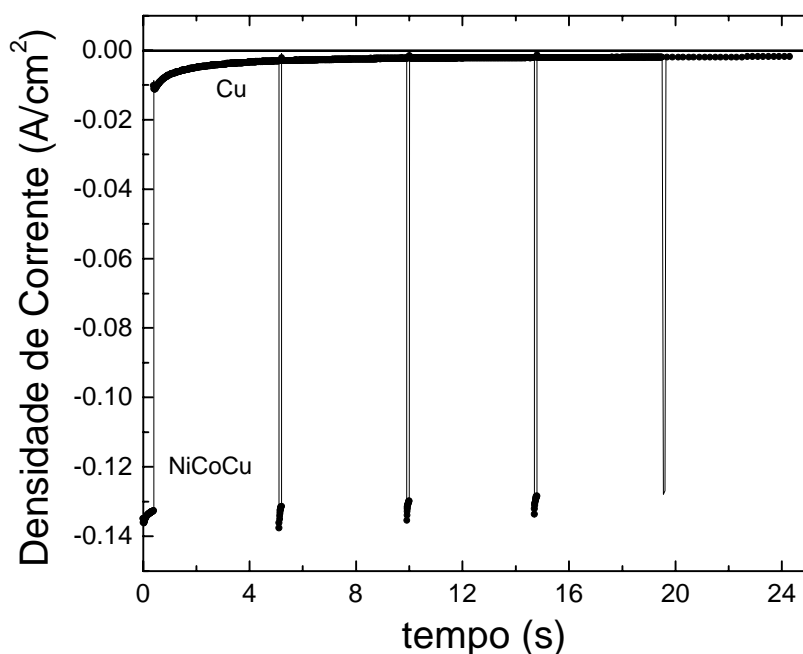


Figura 9.2 Transiente de corrente típico para a deposição de multicamada de NiCo/Cu a partir da solução contendo 0,41M de CoSO_4 , 0,05 M de CuSO_4 , 0,5 M de H_3BO_3 e 2,3 M de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$. Os potenciais de deposição foram $-0,6\text{V}$ para o Cu e $-1,9\text{V}$ para a liga NiCo.

9.1.3 CORRENTE DE DEPOSIÇÃO

Para a deposição das multicamadas metálicas em silício foi escolhida a primeira camada como sendo magnética, na maioria dos casos. Esta escolha está baseada na

elevada concentração de íons de Co e de Ni, que promove a formação de camadas uniformes e de baixa rugosidade, conforme mostrado recentemente [57].

Na Figura 9.2 é apresentada uma seqüência de pulsos de corrente para a deposição da multicamada $[\text{NiCo/Cu}]_n$, com $n = 5$, depositada em potenciais de $-0,6$ (camadas espaçadoras) e de $-1,9$ V (camadas magnéticas). Os depósitos apresentam aspecto metálico e morfologia granular. A duração dos pulsos é determinada pela concentração dos íons no eletrólito em que centenas de milissegundo são suficientes para a camada magnética e alguns segundos para a camada não magnética, correspondendo em ambos os casos a espessuras da ordem de nanômetros. Depreende-se da Figura 9.2 que nos instantes iniciais a corrente de Cu tende para o regime controlado por difusão e que a razão entre as correntes de deposição da liga e de Cu, de cerca de 57, é muito próxima do valor esperado a partir da razão entre as concentrações dos íons no eletrólito.

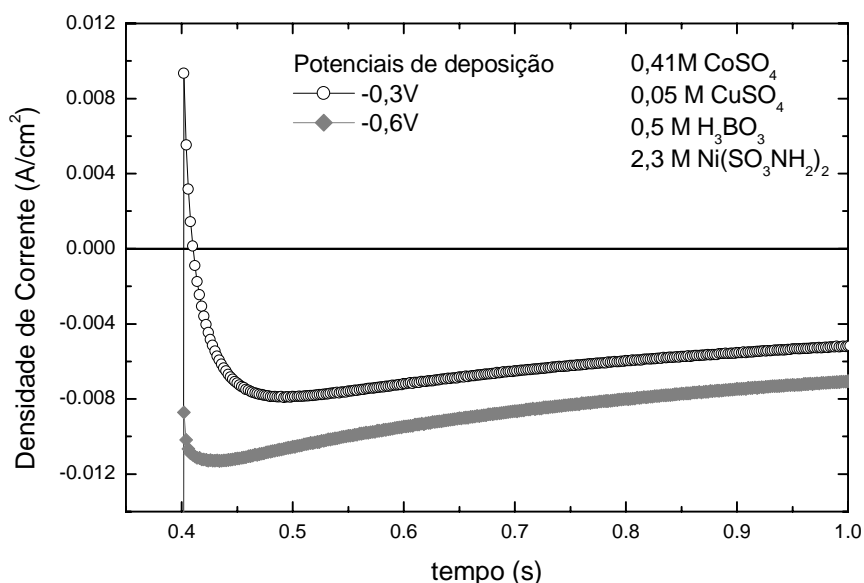


Figura 9.3 Comparação entre os transientes de corrente para deposição da camada de Cu a partir de 2 potenciais diferentes, $-0,3\text{V}$ (○) e $-0,6\text{V}$ (◊), com o eletrólito contendo 0,41M de CoSO_4 , 0,05 M de CuSO_4 , 0,5 M de H_3BO_3 e 2,3 M de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$.

A aplicação de potenciais menos negativos para a camada de espaçamento pode levar a uma diminuta remoção da camada magnética recém depositada. Este fato pode ser observado na Figura 9.3, onde a aplicação de um potencial de $-0,3 \text{ V}^1$ levou a uma corrente positiva. O surgimento deste pulso de corrente positiva pode ser atribuído à dissolução da camada de metais menos nobres (Ni e Co) ou a descarga da dupla camada elétrica que se forma na superfície do eletrodo [60, 61].

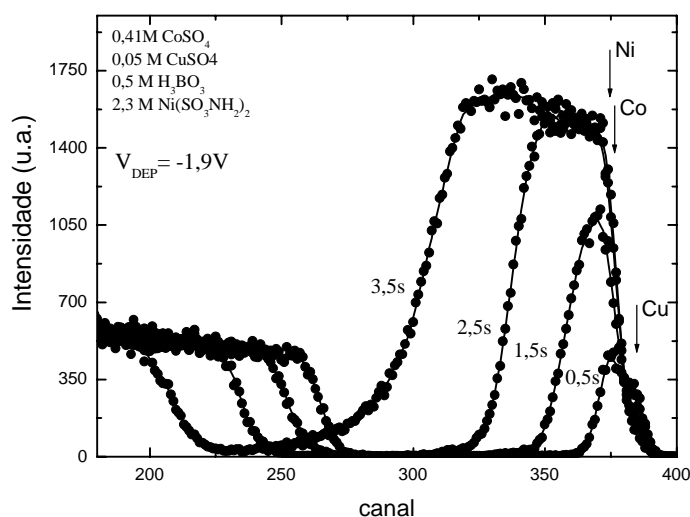


Figura 9.4: Seqüência de espectros RBS de filmes finos de liga NiCo para diferentes tempos de deposição. A solução utilizada contém 0,41M de CoSO_4 , 0,05 M de CuSO_4 , 0,5 M de H_3BO_3 e 2,3 M de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$. Potencial de deposição de $-1,9 \text{ V}$ e a energia do feixe de análise é de 1,2 MeV.

9.1.4 CARACTERIZAÇÃO VIA RBS

Camadas espessas de NiCo foram depositadas em Si para a caracterização por Espectrometria de Retro-Espalhamento Rutherford. Para energia do feixe de partículas

¹ Este potencial pode ser aplicado, apesar de estar abaixo do valor constatado no voltamograma para a camada de Cu, pois neste caso a deposição está ocorrendo na superfície da liga NiCo.

alfa de 1,2 MeV, foram observadas camadas espessas e uniformes, conforme Figura 9.4, com espessuras de 75 e 130 nm, para tempos de deposição de 2,5 e 3,5 s, respectivamente. Para camadas finas, para as quais foram calculadas espessuras de 12 e 32 nm, para tempos de deposição de 0,5 e 1,5 s, respectivamente, não ocorreu a formação de um patamar no sinal referente aos metais no espectro RBS. A análise dos espectros via RUMP forneceu as composições relativas e as espessuras. As espessuras obtidas pela simulação estão em concordância com os valores calculados a partir da carga depositada, empregando uma eficiência de 60 %. Para as camadas espessas foram obtidos valores de concentração relativa entre os elementos, em at.%, de 20 para o Ni, 50 para o Co e 30 para o Cu. A razão de Co em relação a Ni, de cerca de 2,5, está de acordo com medidas de composição por microanálise por dispersão em energia de raios-X [58], indicando a formação de camadas ricas em Co apesar da concentração deste elemento no eletrólito ser inferior a de Ni. Nas camadas mais finas é evidente a maior concentração relativa do Cu, conforme evidenciado nos espectros RBS, já que a energia das partículas espalhadas por este metal são superiores, sendo detectadas em canais superiores aos do Co e do Ni (Ver Figura 9.4). O resultado de composição mostra que na liga NiCo a concentração de Cu é muito alta, no entanto, continuaremos a denominar esta liga de NiCo.

9.1.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS EM MULTICAMADAS

O comportamento das camadas de liga NiCo em função do campo magnético externo foi estudado empregando a técnica de magnetometria de amostra vibrante e magnetometria Kerr. Foram efetuadas medidas de curvas de histerese para amostras da

liga, na forma de filme fino ou na forma de multicamada, eletrodepositadas diretamente em Si.

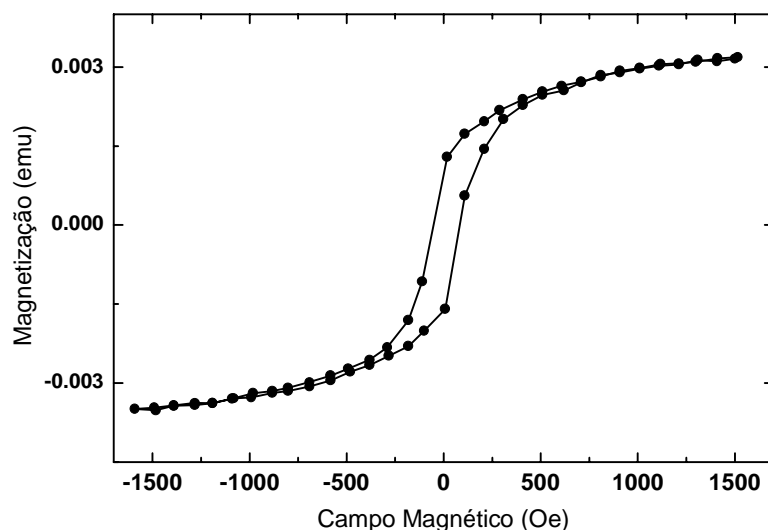


Figura 9.5 Curva de histerese obtida por VSM para liga de NiCo com espessura de 120 nm depositada em $-1,9$ V.

Na Figura 9.5 é apresentada uma curva de histerese de volume, obtida com o campo aplicado paralelo à superfície da amostra, para uma camada de NiCo com espessura de 120 nm. Constata-se um comportamento típico para este sistema, em que a reversão da magnetização ocorre de forma não muito abrupta. O campo coercivo medido é de ~ 65 Oe.

Na Figura 9.6 a) é apresentada uma curva de histerese Kerr característica para a magnetização da superfície de camadas magnéticas de NiCo. Nesta figura, para uma camada de 100 nm de espessura, constata-se, semelhantemente ao observado na Figura 8.13, que a reversão da magnetização na superfície ocorre de forma abrupta. O campo coercivo medido é de ~ 66 Oe, muito próximo do observado por VSM (Figura 9.5).

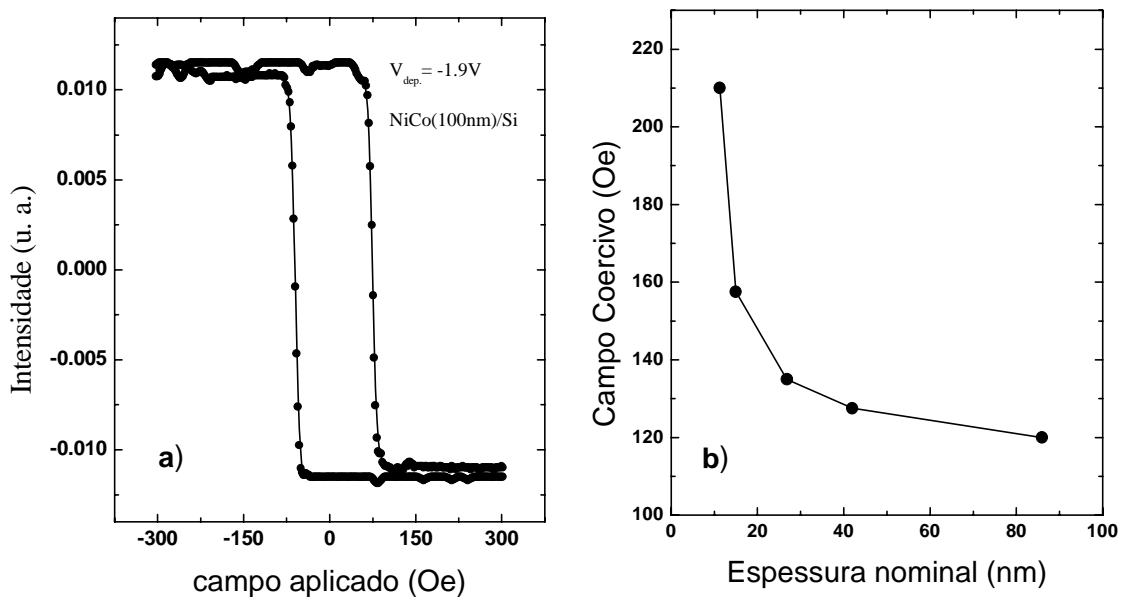


Figura 9.6 a) Curva de histerese Kerr de camada de liga NiCo de ~100 nm depositada em Si. b) Variação do campo coercivo (H_c) em função da variação da espessura da liga no topo da estrutura de tricamada NiCo/Cu/NiCo/Si.

A partir de curvas de histerese semelhantes à da Figura 9.6.a foi realizado um estudo para verificar a variação do campo coercivo com a espessura das camadas de liga. No capítulo anterior foi constatado que a coercividade varia fortemente com a espessura da camada de Co. Na Figura 9.6.b observa-se comportamento similar, em que a coercividade da superfície de uma tricamada NiCo/Cu/NiCo/Si decresce com o aumento da espessura entre 10 e 90 nm.

9.1.6 MAGNETORRESISTÊNCIA

Medidas da resistência elétrica em função do campo magnético (magnetorresistência) foram realizadas em multicamadas com diferentes quantidades de camadas e diferentes espessuras das camadas individuais.

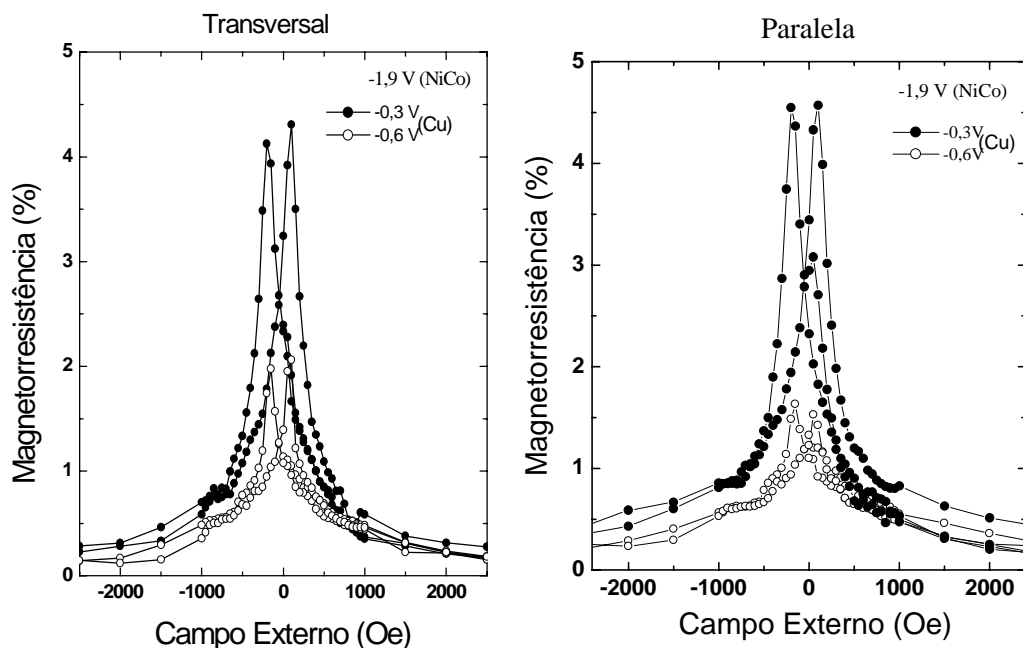


Figura 9.7 Magnetorresistência transversal da multicamada [NiCo(3,5nm)/Cu(6 nm)]₄/ NiCo(15 nm)/Si obtidas com eletrólito contendo 0,41M CoSO₄, 0,05 M CuSO₄, 0,5 M H₃BO₃ e 2,3 M Ni(SO₃NH₂)₂, para potenciais de deposição de -0,3 V (●) e -0,6 V (○) para o Cu e -1,9 V para a liga NiCo.

Na Figura 9.7 são apresentadas curvas de magnetorresistência transversal e paralela para duas multicamadas com 5 (cinco) camadas magnéticas e 4 não magnéticas. As camadas de Cu nestas multicamadas foram depositadas em potenciais de -0,3 e -0,6 V, para testar a influência do potencial da camada não magnética sobre as propriedades magnetorresistivas da estrutura. Constata-se um efeito magnetorresistivo cerca de duas vezes superior na amostra preparada em potencial mais positivo, indicando que a corrente positiva observada no transiente de corrente da Figura 9.3 estaria influenciando nas propriedades elétricas e magnéticas das multicamadas. Para a multicamada com maior razão magnetorresistiva (MR), em torno de 4,3 %, foi determinada uma sensibilidade de cerca de 0,01%/Oe. Esta sensibilidade está próxima de valores obtidos na literatura para este sistema [58], porém muito aquém de valores observados para multicamadas de NiCo/Cu eletrodepositadas em GaAs [62]. A

comparação entre a medida transversal e a paralela confirma a existência de magnetorresistência gigante nestas multicamadas, sofrendo maior influência da AMR a estrutura depositada em $-0,6$ V.

9.2 VÁLVULAS DE SPIN DE Co/Cu ELETRODEPOSITADAS

Paralelamente às experiências realizadas com soluções contendo Ni, Co e Cu, foram depositadas multicamadas de Co/Cu a partir de banho eletrolítico contendo alta concentração de Co, levemente mais concentrado do que o banho utilizado originalmente por Lenczowski para a preparação de multicamadas magnéticas em substrato de cobre [63]. A publicação, na época, de uma estrutura de válvula de spin com alta sensibilidade, preparada com eletrólito similar em GaAs [64], sugeria que os esforços desta tese deveriam ser concentrados para o sistema Co/Cu.

Válvulas de spin são estruturas de multicamada com camadas magnéticas que apresentam diferentes coercividades que permitem uma razão MR elevada e alta sensibilidade (ver seção 5.3). A válvula de spin preparada em GaAs é baseada numa estrutura antiferromagnética artificial que confere a dureza magnética ao sistema. Esta estrutura que consiste em camadas magnéticas de um mesmo material acopladas na forma antiferromagnética foi proposta por van den Berg et. al. [65] para substituir as camadas duras de válvulas de spin convencionais que exigiam a deposição de uma camada antiferromagnética.

A estrutura de válvula de spin proposta neste momento está baseada no efeito observado para os filmes de Co e para as ligas de NiCo, em que a coercividade das camadas varia com a espessura das mesmas. Esta é uma proposta totalmente original,

que permite obter estruturas com camadas magnéticas de coercividade controlada e, portanto, válvulas de spin com camadas duras e livres de um mesmo elemento, pelo simples controle da espessura das camadas magnéticas, agregando ou não o conceito de estruturas rígidas antiferromagnéticas artificiais.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados da investigação do eletrólito contendo 1,42 M de CoSO_4 , 0,008 M de CuSO_4 e 0,65 M de H_3BO_3 que resultaram na descrição detalhada do processo de eletrodeposição de camadas de Co e Cu em Si e em um sensor com alto efeito magnetorresistivo e alta sensibilidade, baseado na proposta de válvula de spin apresentada no parágrafo anterior.

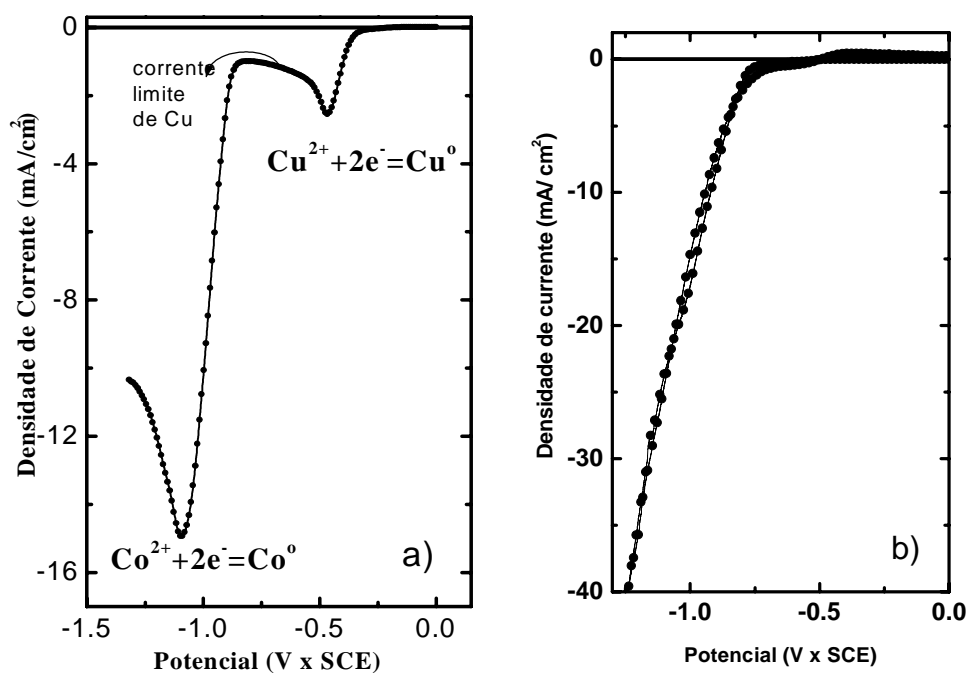


Figura 9.8 Voltametria realizada utilizando solução contendo a) 0,104M de CuSO_4 , 0,013M de CuSO_4 e 0,5M de Na_2SO_4 e b) 1,42 M de CoSO_4 , 0,008 M de CuSO_4 e 0,65 M de H_3BO_3 .

9.2.1 VOLTAMETRIA

Na Figura 9.8 são apresentados voltamogramas obtidos com eletrólitos contendo sulfato de cobalto e de cobre para eletrodo de trabalho de Si. Em a) a solução contém uma proporção de cobalto em relação a Cu igual a 8 e em b) igual a 177. Em ambos os casos é possível identificar o pico de redução do Cu e a região de corrente limitada por difusão dos íons deste elemento. No caso mais concentrado, a corrente de cobalto cresce indefinidamente no intervalo de potencial investigado. A partir destes voltamogramas pode-se identificar os potenciais de deposição dos metais Co e Cu para estes eletrólitos e eletrodo de trabalho.

9.2.2 ESPESSURA DOS FILMES FINOS DE Cu E Co

Com o mesmo propósito do Capítulo 8, foi realizado um estudo para a determinação dos parâmetros de deposição das camadas de Cu e Co a partir do eletrólito contendo íons destes dois elementos que será utilizado para a deposição das multicamadas de Co/Cu.

Na Figura 9.9 são apresentados espectros RBS de camadas de Co e de Cu utilizando o eletrólito contendo alta concentração de sal de Co e baixa concentração de sal de Cu. Para a camada de Co, obtida para um potencial de -1.15 V e tempo de deposição de 32 s, observa-se uma excelente uniformidade em espessura. Na superfície há uma camada de cerca de 4 nm de Cu, formada pela dissolução espontânea da camada de Co, durante a remoção do substrato da célula de deposição (tempo de remoção: 5 a 7 s). Este processo é decorrente da reação de deslocamento entre o Co metálico e os íons de Cu na solução.

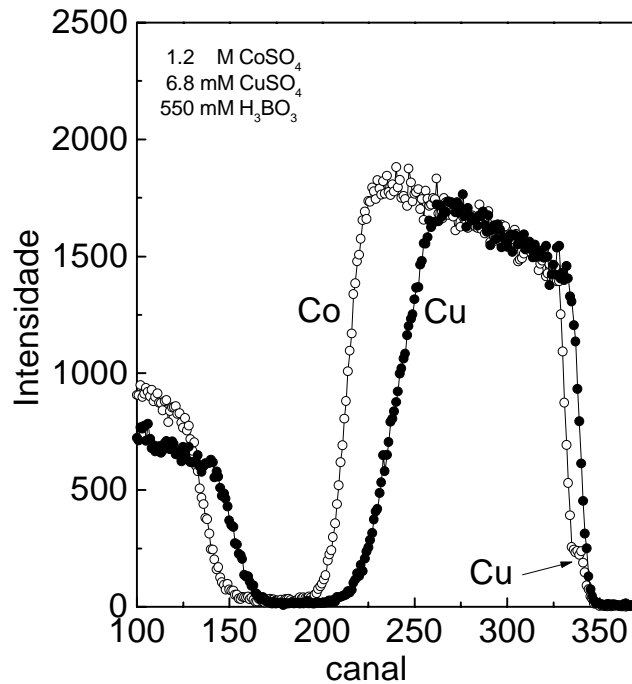


Figura. 9.9 :Espectros RBS de camadas de Co e Cu depositadas em -1.15 e -0.4 V, respectivamente, com eletrólito contendo íons metálicos destes metais.

Um importante passo para o empilhamento de camadas alternadas de Co/Cu é a deposição de Cu a partir do eletrólito contendo íons destes metais. Na Figura 9.9 é mostrado um espectro RBS de camada de Cu eletrodepositada em -0.4 V por 4200 s. Indiferentemente do fato de que a concentração de CuSO_4 é extremamente reduzida no eletrólito, as camadas de Cu depositadas são compactas e uniformes. A borda não abrupta de baixa energia do espectro RBS revela a presença de uma camada fina de Co (~ 20 nm) eletrodepositada previamente na superfície do Si para melhorar a qualidade dos depósitos de Cu. A espessura das camadas de Co e Cu na Figura 9.9 tem a magnitude de cerca de 200 nm.

Na Figura 9.10 são mostradas as espessuras nominais e calculadas a partir de espectros RBS para o eletrólito contendo 1,42 M de CoSO_4 , 6,8 mM de CuSO_4 e 550 mM de H_3BO_3 . Para ambos os metais a espessura dos filmes cresce linearmente com o

tempo, a taxas de deposição de 6.8 nm/s para o Co e 0.05 nm/s para o Cu. Eficiências de deposição superiores a 60 e 80 % foram obtidas para o Co e para o Cu, respectivamente.

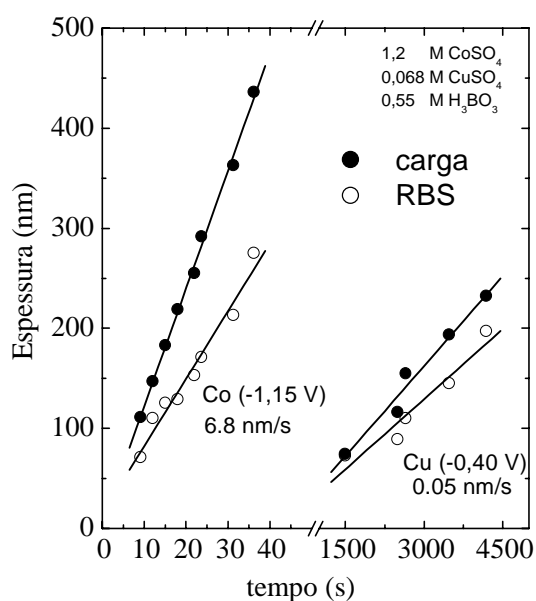


Figura. 9.10 Medidas de espessura realizadas por carga (●) e por RBS (○) em função do tempo de deposição, para potenciais de $-1,15$ V (Co) e $-0,40$ V (Cu) e eletrólito contendo 1,42 M de CoSO_4 , 0,068 M CuSO_4 e 0,55 M de H_3BO_3 .

9.2.3 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS FILMES FINOS DE Co

Na Figura 9.11 é apresentado o comportamento do campo coercivo das camadas de Co eletrodepositadas diretamente sobre Si ou em estrutura de tricamadas. Nesta figura a espessura das camadas variou entre 20 e 300 nm. Como pode ser observada, a dependência do campo coercivo, obtido de seqüências de curvas de histerese como as mostradas na Figura 8.13, é similar para Co depositado diretamente em Si ou no topo da estrutura de tricamada. O valor de H_c foi controlado de forma reprodutível no intervalo entre 25 e 250 Oe para a tricamada e entre 25 e 450 Oe para Co diretamente em Si. Nenhuma mudança significativa é observada para rotações da amostra em relação ao campo aplicado, indicando a ausência de anisotropia no plano. Entretanto, o campo

coercivo das camadas de Co depositadas no topo da estrutura Cu (53 nm)/Co (27 nm)/Si mostrou um deslocamento em espessura, caracterizando a influência do substrato no crescimento das camadas eletrodepositadas.

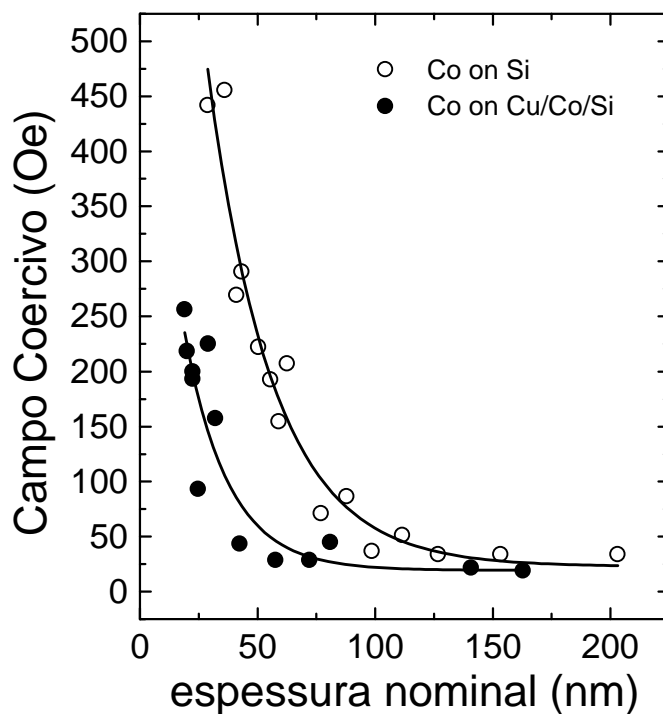


Figura. 9.11 Campo coercivo de filmes finos de Co eletrodepositados sobre Si ou no topo da estrutura Cu (53 nm)/Co (27 nm)/Si em função da espessura nominal. Potencial de deposição $-1,15$ V.

9.2.4 TRANSIENTE DE CORRENTE (CURVA DE DEPOSIÇÃO)

Na Figura 9.12 são apresentadas curvas de deposição de multicamadas de Co/Cu obtidas pelo método pulsado. O potencial aplicado alterna-se entre dois valores constantes, em a) $-1,15$ e $-0,5$ V e em b) $-1,15$ e $-0,3$ V, onde se depositam, respectivamente, as camadas de Co e de Cu. Apenas para lembrar, como no caso de eletrodeposição de camadas simples, na multicamada a área sob a curva de densidade de corrente versus tempo fornece diretamente a carga depositada, que por sua vez é

proporcional à espessura da camada. Variando-se o tempo de deposição em cada um dos potenciais aplicados, obtém-se diferentes espessuras da camada magnética de Co e da camada espaçadora de Cu. Verifica-se uma corrente anódica (corrente positiva) para o potencial de $-0,3$ V, semelhantemente ao que foi descrito na seção 9.1.3.

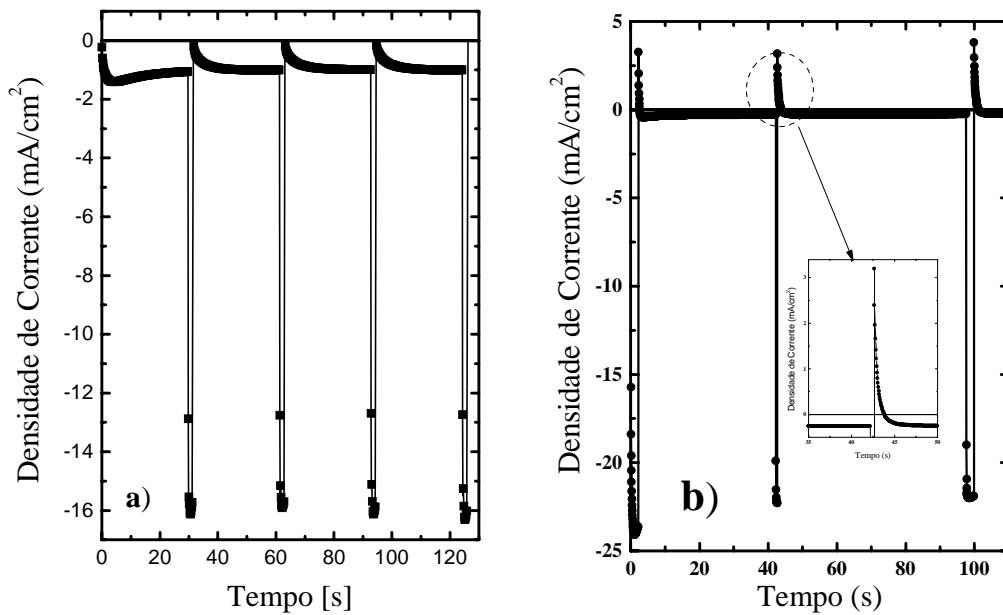


Figura 9.12 Eletrodeposição de multicamadas de CoCu/Cu obtidas pelo método pulsado. O potencial aplicado alterna-se entre dois valores constantes, $-1,15$ V para o Co e a) $-0,5$ V e b) $-0,3$ V para o Cu.

9.2.5 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS VÁLVULAS DE SPIN

Nesta seção serão apresentados os resultados de medidas magnéticas (magnetorresistência e magnetometria de amostra vibrante e Kerr) em válvulas de spin.

Na Figura 9.13 é mostrada uma estrutura de válvula de spin com duas camadas espessas de Co para atuarem como camadas livres e três camadas finas como camadas duras. Na mesma figura é mostrada a corrente de deposição com os pulsos correspondentes à deposição de cada camada da estrutura.

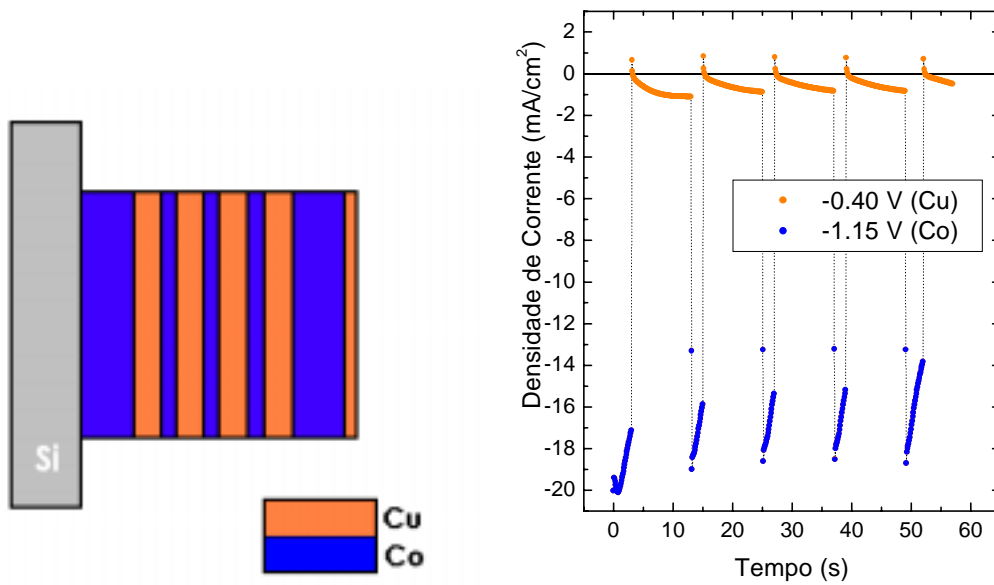


Figura 9.13 Eletrodeposição de válvula de spin de Co/Cu com 2 camadas livres e três duras.

Estruturas de válvulas de spin como as da Figura 9.13 foram utilizadas para as medidas magnéticas, variando-se o número de camadas depositadas. Por exemplo, na Figura 9.14 é mostrada uma curva de magnetorresistência para uma tricamada consistindo de Si/Co(24 nm)/Cu(23 nm)/Co (49 nm). A camada do topo é a camada livre para girar em campos magnéticos baixos. Um efeito MR de cerca de 2,2 % é observado, com uma reversão de magnetização da camada livre ocorrendo abruptamente para ~ -100 Oe. A camada magnética inferior começa uma reversão gradual em torno de -250 Oe. A curva de histerese Kerr, na mesma figura, é referente à camada de topo, mostrando uma boa concordância com a curva de MR.

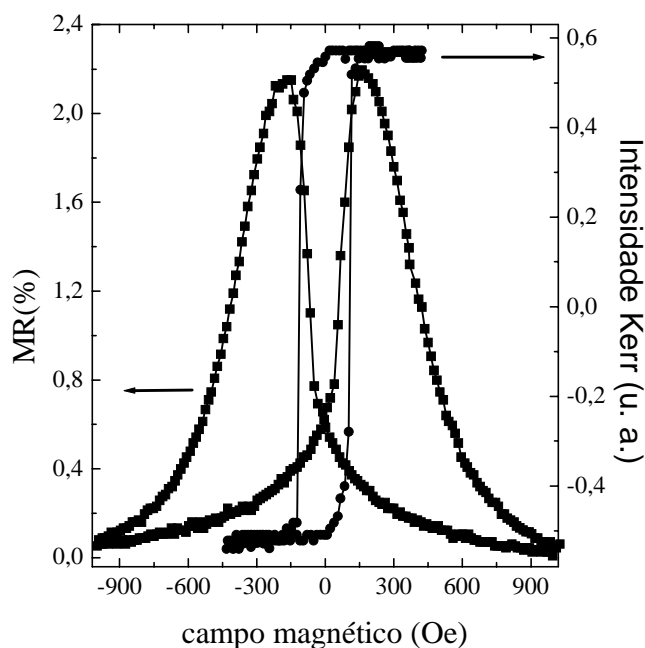


Figura 9.14 Medidas de MR e Kerr simultâneas na tricamada eletrodepositada Si/Co(24 nm)/Cu(23 nm)/Co(49 nm).

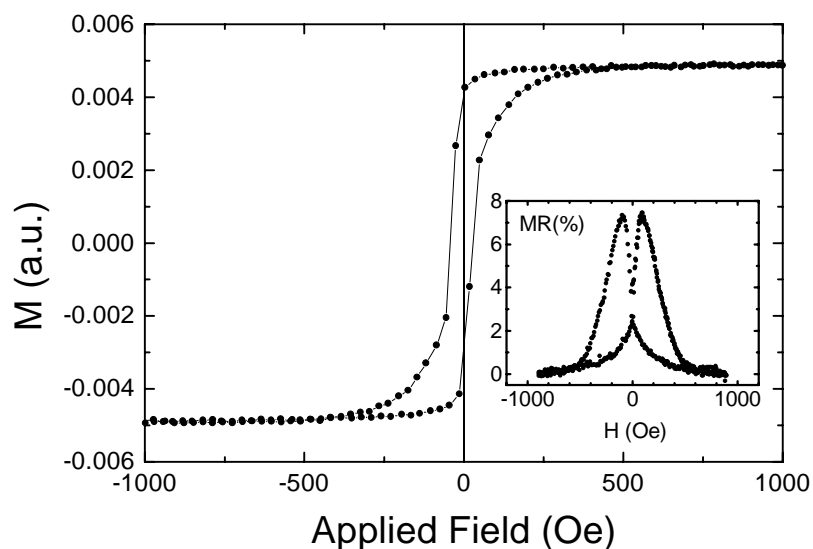


Figura 9.15 Curva de magnetização VSM da estrutura Si/Co(27,5 nm)/Cu(6,5 nm)/[Co(3,5 nm)/Cu(5,5 nm)]₅/Co(25,5 nm)/Cu(0,7 nm). No detalhe: Medida de magnetorresistência transversal.

Na Figura 9.15 é mostrada uma curva de magnetização VSM para uma estrutura com $n=5$, ou seja, Si/Co(27,5 nm)/Cu(6,5 nm)/[Co(3,5 nm)/Cu(5,5 nm)]₅/Co(25,5 nm)/Cu(0,7 nm). Nesta estrutura a reversão de magnetização ocorre novamente em dois estágios, um abrupto, em torno de -20 Oe, no qual é associado o chaveamento das

camadas livres e (espessas), e um mais gradual, que inicia em -80 Oe e está relacionado à reversão das camadas duras (finas). Da curva de MR, no detalhe da mesma figura, pode-se constatar que o processo de alinhamento completo dos momentos magnéticos só ocorre para campo magnéticos externos da ordem de 500 Oe.

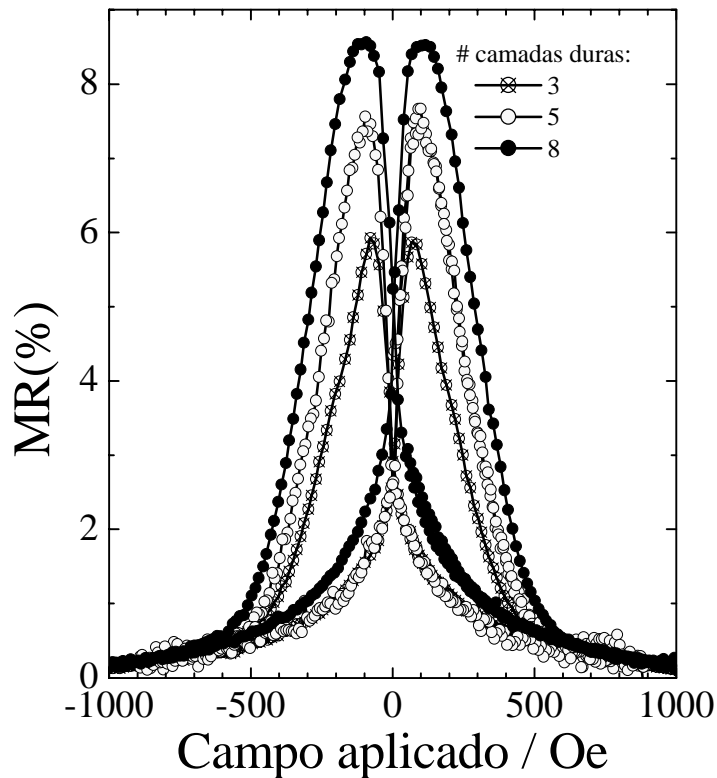


Figura 9.16 Magnetorresistência Gigante Transversal em válvula de spin com 3, 5 e 8 camadas magnéticas.

Para produzir válvulas de spin com elevado efeito magnetorresistivo e alta sensibilidade foi estudada a dependência destas grandezas com a espessura das camadas de Co e de Cu, bem como com o número de camadas duras de Co. A camada de Cu deve ter uma espessura mínima para efetivamente separar camadas adjacentes de Co. Os melhores resultados foram obtidos com a estrutura Si/Co(27.5 nm)/Cu(6.5 nm)/[Co(3.5 nm)/Cu(5.5 nm)]_n/Co(25.5 nm)/Cu(0.7 nm), com **n** sendo um inteiro. Na Figura 9.15 foram apresentados resultados para a estrutura de válvula de spin com **n** = 5. A Figura

9.16 mostra as curvas de MR para a seqüência com $n = 3, 5$ e 8 . Para $n = 8$, isto é, um empilhamento de 10 bicamadas Co/Cu, um máximo na razão MR de 8.6% é medido, com uma sensibilidade de 0,25 %/Oe.

O resultado obtido para 10 bicamadas é muito significativo, pois a sensibilidade e o efeito magnetorresistivos observados são comparáveis aos existentes na literatura para estruturas eletrodepositadas e ao mesmo tempo um recorde para multicamadas/válvulas de spin eletrodepositadas em Si.

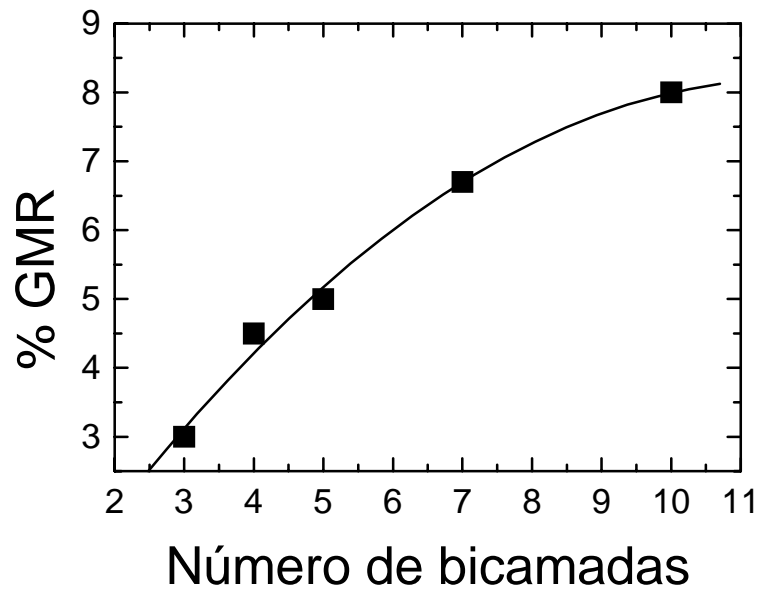


Figura 9.17 Efeito MR em função do número de bicamadas Co/Cu.

Para finalizar a apresentação dos resultados desta seção, é mostrado na Figura 9.17 a dependência do efeito magnetorresistivo com o número de bicamadas Co/Cu. Constata-se um aumento na razão MR que pode ser descrito como linear no início, tendendo para uma saturação para valores acima de 7 bicamadas, indicando uma limitação quanto ao acréscimo de camadas no desempenho da válvula de spin.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal implantar no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da UFSC a eletrodeposição potenciostática de multicamadas magnéticas em substratos monocristalinos de silício.

Para atingir este objetivo foram desenvolvidas as etapas relacionadas a seguir:

1. Foi construído um magnetômetro Kerr transversal. O equipamento se encontra em pleno funcionamento, permitindo o estudo de diferentes materiais no LFFS.
2. Foi montada uma bancada para medida de magnetorresistência. O sistema está em pleno funcionamento, sendo empregado no LFFS para a medida de filmes finos e multicamadas.
3. Foram depositados os metais Cu e Co em silício. Para estes metais foram investigados os parâmetros de deposição e propriedades dos depósitos (morfológicas, composicionais e físicas).
4. Foram depositadas multicamadas de NiCo/Cu e Co/Cu. Nesta etapa foram determinados os parâmetros de deposição e as propriedades magnetorresistivas das multicamadas magnéticas eletrodepositadas em silício.

Especificamente para o Cu e o Co foram utilizados banhos eletrolíticos contendo sulfatos destes metais, sendo determinados os potenciais e as taxas de deposição, e os aspectos morfológicos e estruturais/composicionais. As camadas apresentam aspecto metálico e granularidade regular e compacta. Para o Cu foram realizadas medidas SIMS que revelaram a presença de impurezas presentes no eletrólito, tais como Na e S, em concentrações muito inferiores a 1 at.%. Constatou-se também que 0,5 M de sulfato de sódio, eletrólito de suporte, é uma quantidade que deve ser reduzida para que seja melhorado o desempenho dos banhos eletroquímicos utilizados para depositar os

metais. Para o metal Co foram medidas, por AFM, rugosidades de superfície extremamente baixas e, por magnetometria Kerr, uma dependência do campo coercivo com a espessura das camadas e com a concentração de sulfato do metal no eletrólito.

Para as multicamadas de NiCo/Cu e Co/Cu Co foram utilizados banhos eletrolíticos contendo sulfato destes metais, sendo determinados os potenciais de deposição, aspectos morfológicos e propriedades físicas (magnetorresistência). Constatou-se que potenciais mais positivos de deposição do Cu levam a uma rápida dissolução do (s) metal (is) magnético (s), que é fundamental para aumentar o efeito magnetorresistivo observado nas multicamadas. Nesta etapa do trabalho buscou-se depositar camadas de Cu com espessura adequada para separar as camadas magnéticas adjacentes.

Como ponto alto da presente tese de doutorado pode-se citar a fabricação de uma válvula de spin baseada em estrutura proposta no escopo deste trabalho, em que as camadas duras e a camada livre são determinadas pela espessura do metal magnético eletrodepositado, que apresentou um efeito magnetorresistivo superior a 8% e sensibilidade para campos magnéticos da ordem de 0,25 %/Oe.

Certamente a contribuição deste trabalho foi fundamental para as pesquisas que estão sendo realizados no LFFS atualmente. Busca-se, por exemplo, compreender a evolução da rugosidade superficial dos filmes eletrodepositados, a deposição de nanoestruturas, como nanofios e nano-aglomerados, e a preparação de ligas de alta permeabilidade magnética, como permalloy e CoP. A continuação deste trabalho, no LFFS, visa induzir anisotropia magnética nas camadas de Co para aumentar a sensibilidade das válvulas de spin.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. M. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Daun and F. Petroff; *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattice*; Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*; Phys. Rev. B. **39**, 4828 (1989).
- [3] A. Maeda, M. Kume, S. Oikawa, and K. Kuroki, *Origin of giant magnetoresistance effect in granular thin films*, J. Appl. Phys. **76**, 6793 (1994).
- [4] Website da IBM: [<http://www.ibm.com.br>].
- [5] Website da Nonvolatile Eletronics, Inc.: [<http://www.nve.com>].
- [6] P. C. Andricacos, *Copper on-chip interconnections: a breakthrough in electro-deposition to make better chips*, Interface **8**, 32 (1998).
- [7] D. Josell, D. Wheeler, W. H. Huber and T. P. Moffat, *Superconformal electro-deposition in submicron features*, Phys. Rev. Lett. **87**, 6102 (2001).
- [8] Website da AMD: [<http://www.amd.com/us-en>].
- [9] Website da Motorola: [<http://www.motorola.com/>].
- [10] K. Sieradzki, S. R. Brankovic, and N. Dimitrov, *Electrochemical Defect-Mediated Thin-Film Growth*, Science **284**, 138 (1999).
- [11] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. R. Morrone, J. E. Schmidt, C. Chappert, P. Allongue, *Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers*, Phys. Rev. B **63**, 4419 (2001).
- [12] J. L. Simonds, *Magnetics remains the leading technology base of the giant recording industry, while novel magnetic device technologies may enable other large market applications*, Physics Today **48**, 4 (1995).
- [13] Y. Miura, *Growth of magnetic disk drive industry and future*, J. Mater. Sci. & Technol. **16**, 221 (2000).

- [14] S. Tsunashima, *Magneto-optical recording*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, R87 (2001).
- [15] C. A. Ross, *Patterned magnetic recording media*, Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 203 (2001).
- [16] R. Carey, D. M. Newman and B. W. J. Thomas, *Magneto-optic recording*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 2207 (1995).
- [17] J. F. Qiu, M. L. Xu, K. N. R. Taylor and G. J. Russell, *A rotating analyzer technique for measuring Kerr magneto-optical rotation and its application to GdTbFeCo thin films*, Meas. Sci Technol., **4** 1024 (1993).
- [18] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri, *Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers*, Phys. Rev. **43**, 1297 (1991).
- [19] J. L. Simonds, *Magneto-electronics today and tomorrow*, Physics Today **48**, 26 (1995).
- [20] J. B. Talbot, *Mechanism of Electrodeposition of Thin-Films of Permalloy*, J. Electrochem Soc. **134**, C475 (1987).
- [21] D. L. Grimmett, M. Schwartz and K. Nobe, *Electrodeposition of FeNi Alloys .1. INVAR*, J Electrochem Soc **134**, C442 (1987).
- [22] D. L. Grimmett, M. Schwartz and K. Nobe, *Electrodeposition of iron-nickel (INVAR) alloys*, Plat. Surf. Finish, **75**, 94 (1988).
- [23] M. Alper, K. Attenborough, R. Hart, S. J. Lane, D. S. Lashmore, C. Younes and W. Schwarzacher, *Giant magnetoresistance in electrodeposited superlattices*, Appl. Phys. Lett. **67**, 1316 (1995).
- [24] R. Hart, P. A. Midgley, A. Wilkinson and W. Schwarzacher, *Single-crystal magnetic metal films on GaAs grown by electrodeposition*, Appl. Phys. Lett. **67**, 1316 (1995).
- [25] W. Schwarzacher and D. Lashmore, *Giant magnetoresistance in electrodeposited films*, IEEE Trans. Magn. **32**, 3133 (1996).
- [26] S. Roy Morrison in *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York 2nd Ed. 1984.

- [27] E. Budevski, G. Staikov and W. J. Lorenz in *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, VCH New York (USA) 1996.
- [28] W. Schindler and J. Kirschner, *Ultrathin magnetic films: Electrochemistry versus molecular-beam epitaxy*, Phys. Rev. B, 55, R1989 (1997).
- [29] L. D. Landau and E. M. Lifshift, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, London (1960).
- [30] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Florida (1976).
- [31] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1964).
- [32] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [33] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1965).
- [34] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, Taylor & Francis (1997).
- [35] R. Carey, D. M. Newman and B. W. J. Thomas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 2207 (1995).
- [36] Heinrich and Bland (Eds.) *Ultrathin Magnetic Structures I – A introduction to the electronic, magnetic and structural properties*, chapter 2, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [37] J. Ferré, G. Pénissard, C. Marlière, P. Beauvillain and J. P. Renard, *Magneto-optical Studies of Co Au Ultrathin Metallic Film*, Appl. Phys. Lett., **56**, 1588 (1990).
- [38] C.-J. Lin, G.L. Gorman, C.H. Lee, R.F.C. Farrow, E.E. Marinero, H.V. Do and H. Notarys, *Magnetic and Structural-properties of Co/Pt Multilayers*, J. Magn.Magn. Mater. **93** 194 (1991).
- [39] Z.Q. Qiu, J. Person and S.D. Bader, *Magneto-optical Kerr Ellipticity of Epitaxial Co/Cu Overlayers and Superlattices*, Phys. Rev. B **46** 8195 (1992).

- [40] J. F. Qiu, M. L. Xu, K. N. R. Taylor and G. J. Russell, *A rotating analyzer technique for measuring Kerr magneto-optical rotation and its application to GdTbFeCo thin films*, Meas. Sci Technol., **4** 1024 (1993).
- [41] A. V. Sokolov, *Optical Properties of Metals*, American Elsevier Publishing Company, Inc. New York (1967).
- [42] A. P. B. Tufaile, *O Magnetômetro a Efeito Kerr em Baixas Temperaturas e o Filme Amorfo de Dy-Co*, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Física, USP (1996).
- [43] Heinrich and Bland (Eds.) *Ultrathin Magnetic Structures II – A Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties*, chapter 2, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [44] T. R. Potter and R. I. McGuire, *Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys*, IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, 18 (1975).
- [45] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, *Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures: Co/Ru, Co/Cr and Fe/Cr*, Phys. Rev Lett. **64** 2304 (1990).
- [46] Y. Morita and H. Tokumoto, *Ideal hydrogen termination of Si(001) surface by wet-chemical preparation*, Appl. Phys. Lett. **67**, 2654 (1995).
- [47] B. R. Scharifker and G. J. Hills, *J. Electrochim. Acta* **28**, 879 (1993).
- [48] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London (1998).
- [49] L. F. O. Martins, *Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n monocristalino*, Dissertação de mestrado, Departamento de Física UFSC (1996).
- [50] P. C. T. D'Ajello, M. L. Munford, A. A. Pas, *Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description*, J. Chem. Phys. **111**, 4267 (1999).
- [51] A. A. Pasa and W. Schwarzacher, *Electrodeposition of thin films and multilayers on silicon*, Phys. Stat. Sol. (a) **173**, 73 (1999).
- [52] E. Fuckner, *Nucleação e crescimento de Cobre em Silício*, Dissertação de mestrado, Departamento de Física UFSC (2000).

- [53] M. L. Munford, *Eletrodeposição de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino* Dissertação de mestrado, Departamento de Física UFSC (1998).
- [54] P. Williams, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 517 (1985).
- [55] K. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press Inc, San Diego (1994).
- [56] A. Bard and Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons Inc (1992).
- [57] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman and A. A. Pasa, *Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si*, *J. Electrochem. Soc.* **149**, C274 (2002).
- [58] A. P. O'Keeffe, I. O. Kasyutich, W. Schwarzacher, L. S. de Oliveira and A. A. Pasa, *Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on n-Si*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1002 (1998).
- [59] G. Nabiyouni, Tese de doutorado, Universidade de Bristol, 1997.
- [60] M. Alper, W. Schwarzacher and S. J. Lane, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2346 (1997).
- [61] I. Kazeminezhad and W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Letts.* **78**, 1014 (2001).
- [62] R. Hart, M. Alper, K. Attenborough and W. Schwarzacher, *Giant magnetoresistance in Ni-Co-Cu/Cu superlattices on n-type (100) GaAs substrates*, *Proc. 3rd International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices*, *Electrochem. Soc. Proc.* **94**, 215 (1994).
- [63] S. K. J. Lenczowski, C. Schönenberger, M.A.M. Gijs, W.J.M. de Jonge, *J. Magn. Mater.* **148**, 455 (1995).
- [64] [50] K. Attenborough, H. Boeve, J. de Boeck and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2206 (1999).
- [65] H. A. M. van den Berg, W. Clemens, G. Gieres, G. Rupp, W. Schelter and M. Vieth, *GMR sensor scheme with artificial antiferromagnetic subsystem*, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 4624 (1996).