

VINÍCIUS CLAUDIO ZOLDAN

ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe EM Si MONOCRISTALINO

Florianópolis
2007

ELETRODEPOSIÇÃO DE Fe EM Si MONOCRISTALINO

Vinícius Cláudio Zoldan
Autor

André Avelino Pasa
Orientador

Maximiliano Luis Munford
Co-orientador

*Dissertação apresentada à Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.*

**UFSC – Florianópolis
Fevereiro de 2007**

DEDICATÓRIA

A meus pais

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. André Avelino Pasa que me acolheu em seu laboratório deste o primeiro semestre da graduação e que demonstrou ser acima de tudo um amigo com quem posso contar em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Maximiliano Luis Munford pela co-orientação e ajuda para a realização deste trabalho.

Aos membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) pelas discussões e sugestões e, ainda, por proporcionarem um bom ambiente de trabalho.

À minha família, pelo apoio dado em todos os momentos.

Aos velhos e bons amigos de Campos Novos que apesar da distância nunca deixaram de estar presente.

Aos amigos de Florianópolis que foram o suporte para que não desistisse durante toda esta caminhada. Em especial ao Ricardo, Marlon, Rafael, Francisney, Vagner, Germano, Everton, José, Alex, Leonardo, Dórico, Zanchinho, Clodoaldo

À amizade da Carla (Mili) que perguntou 254687956 vezes se eu já havia escrito os agradecimentos e estava mais preocupada com esta página da dissertação do que com todo o resto.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação de Física.

Pelo suporte financeiro: CNPq

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um procedimento experimental de eletrodeposição potencioestática de filmes finos e aglomerados de ferro sobre superfícies de lâminas de silício monocristalino tipo-n visando a obtenção de estruturas com potencial aplicação na fabricação de dispositivos como sensores magnetorresistivos. Na busca por um sistema estável para medidas magnetorresistivas em depósitos com espessuras nanométricas foram estudados eletrólitos contendo sulfato de ferro (FeSO_4), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os parâmetros de eletrodeposição, como concentrações dos reagentes, potencial de deposição, pH e temperatura do eletrólito, foram otimizados para a obtenção de depósitos com boa aderência ao substrato de silício, revestimento uniforme e aspecto metálico.

Através da técnica de voltametria observamos os potenciais de eletrodo que promovem as reações de oxidação e redução. Os transientes de corrente obtidos durante a preparação das amostras foram comparados com modelos teóricos para melhor compreender o processo de crescimento dos depósitos de Fe. A morfologia das superfícies foi observada através de imagens de microscopia de força atômica (AFM). As propriedades elétricas foram analisadas a partir de medidas da resistividade dos filmes finos e por curvas $I \times V$ das interfaces metal-semicondutor, enquanto que as propriedades magnéticas foram investigadas a partir de medidas de magnetorresistência (MR) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

Os melhores resultados foram obtidos para o eletrólito composto por 10mM de FeSO_4 e 5mM de H_3BO_3 e com pH de 2,3 estabilizado com a adição de H_2SO_4 . A espessura dos filmes de Fe eletrodepositados variou de 20 à 500 nm, sendo que a máxima rugosidade media quadrática observada foi de 18 nm.

ABSTRACT

The main objective of this work was the development of an experimental procedure for the potentiostatic electrodeposition of iron thin films and clusters on the surface of single crystalline n-type silicon. Iron deposits on silicon are potentially applicable in magnetoresistive devices.

The most significant results were obtained by using an electrolyte containing iron sulphate (FeSO_4) and boric acid (H_3BO_3) at a pH of 2.3, adjusted by adding sulfuric acid (H_2SO_4). The electrodeposition parameters, such as reagents concentration, deposition potential, pH and temperature of the electrolyte, have been optimized to achieve the desired properties of the layers, i. e. low resistance (metallic appearance), lateral uniformity, and adhesion, for example.

The experimental techniques used were: voltammetry (polarization curves) and current transients analysis, atomic force microscopy, vibrating sample magnetometry and electrical and magnetoresistive measurements.

Deposits with uniform layers or clusters were obtained with metallic appearance, low resistance and low surface roughness for the higher thicknesses and a magnetoresistive behavior typical of granular films.

INTRODUÇÃO.....	1
PARTE I – CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-EXPERIMENTAIS	3
I.1. ELETRODEPOSIÇÃO	3
I.1.1 CARGA ELETRODEPOSITADA	4
I.1.2 VOLTAMETRIA	6
I.1.3 TRANSIENTES DE CORRENTE	9
I.2. MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS	13
I.2.1 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO	16
I.2.2 MAGNETORRESISTÊNCIA	17
PARTE II – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	20
II.1. PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO	20
II.2. CONFECÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	20
II.3. VOLTAMETRIAS E TRANSIENTES DE CORRENTE	22
II.4. CONFECÇÃO DOS CONTATOS	24
II.5. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS	25
II.5.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	25
II.5.2. MAGNETOMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	27
II.5.3. MAGNETORRESISTENCIA (MR)	28
PARTE III – RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
III.1. VOLTAMETRIAS E TRANSIENTES DE CORRENTE	29
III.2. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS DEPÓSITOS	38
III.3. MEDIDAS ELÉTRICAS	44
III.4. MEDIDAS MAGNÉTICAS	45

III.4.1 MAGNETOMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	46
III.4.2 MAGNETORRESISTÊNCIA (MR)	48
III.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA	59

INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um processo de eletrodeposição potenciostática de filmes finos e aglomerados de ferro na superfície de lâminas de silício (100) monocristalino tipo-n.

Promissoras pesquisas envolvendo materiais magnéticos estão presentes nas mais diversas áreas. Por exemplo, diagnósticos como a magnetoencefalografia, hoje inviável devido ao seu alto custo, seriam viabilizados com o desenvolvimento de novos sensores magnéticos [1,2]. Ainda no campo da medicina, os indesejados efeitos colaterais da quimioterapia e radioterapia no tratamento do câncer poderiam ser substituídos pelo acoplamento de nanopartículas magnéticas às células cancerosas que, ao serem submetidas a um campo magnético alternado suficientemente forte, se movimentariam, causando o aquecimento local das neoplasias malignas, levando à desintegração completa do tumor [3]. Outra aplicação seria na área ambiental, onde partículas magnéticas poderiam ser utilizadas na contenção de vazamentos de óleo, facilitando a coleta e limpeza da área afetada.

Entretanto, é importante destacar que atualmente o desenvolvimento tecnológico na área do magnetismo vem acompanhado de extensa pesquisa básica, uma vez que questões fundamentais envolvendo materiais magnéticos, principalmente quando estudados em materiais com escala reduzida, ainda precisam ser explicadas. Um exemplo disto é que o número de artigos publicados envolvendo nanomagnetismo mais que triplicou nos últimos 5 anos [4]. Fenômenos que não eram observados em escala macroscópica despertaram o interesse da indústria de alta tecnologia, como o efeito da magnetorresistência gigante [5-7], que foi rapidamente empregado pela indústria da informática na fabricação de cabeças leitoras em discos rígidos.

Porém, uma das principais barreiras para a inserção da nanotecnologia no desenvolvimento de novos equipamentos e técnicas é o alto custo de fabricação das nanoestruturas, que necessitam na maioria dos casos de sistemas de ultra-alto vácuo, elevado consumo energético e temperaturas extremas. Pensando nisso a eletrodeposição desponta como uma técnica simples, barata e versátil para a confecção de tais estruturas em escala industrial.

O grupo do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Departamento de Física da UFSC possui grande experiência na eletrodeposição e caracterização de filmes finos e multicamadas em silício [8-24], sendo que foram desenvolvidos sistemas como multicamadas magnetorresistivas [20], válvulas de spin [26] e transistores de base metálica [27,28].

Estudos sobre a eletrodeposição de Fe já vêm sendo realizados utilizando os mais diversos substratos, por exemplo, em semicondutores como Si poroso [29,30], Si(111) [31-34], GaAs [35] ou em metais como o Au [36].

Na primeira parte desta dissertação é apresentada uma revisão sobre: i) eletrodeposição de metais, com ênfase na eletrodeposição potencioestática na superfície de lâminas de silício monocristalino tipo-n, ii) materiais ferromagnéticos e iii) filmes finos e superfícies. Na segunda parte são descritos os métodos experimentais empregados na preparação do eletrólito, confecção do eletrodo de trabalho, realização das eletrodeposições e caracterização dos depósitos. Na terceira parte são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

I. CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-EXPERIMENTAIS

I.1. ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um processo que utiliza as relações existentes entre os fenômenos elétricos e químicos para a produção de depósitos sólidos na superfície de substratos. Normalmente é empregada com o intuito de modificar as propriedades químicas, ópticas, mecânicas, magnéticas e elétricas de superfícies. Um dos principais fatores que tornam este processo atrativo é o baixo custo, uma vez que a técnica utiliza potências tipicamente da ordem de 10^{-2} W/cm², pressão atmosférica e geralmente em temperaturas próximas da ambiente.

A formação dos depósitos está associada com reações de oxi-redução de espécies químicas (na reação de oxidação a espécie perde elétrons, tornando-se mais positiva, e na reação de redução recebe elétrons, tornando-se mais negativa). Tais reações são produzidas pela passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos submersos em um eletrólito contendo sais de metais dissolvidos. As correntes dentro do eletrólito provêm da movimentação das espécies iônicas, que pode ocorrer via migração, convecção e difusão e subsequente oxidação/redução nos eletrodos. A migração é um mecanismo de movimentação iônica originada a partir da influência que o campo elétrico gerado pela diferença de potencial existente entre os eletrodos submersos na solução causa nas partículas carregadas. A convecção é o transporte hidrodinâmico que ocorre devido à diferença nas densidades naturais de concentração causadas por flutuações na temperatura e na concentração da solução. A difusão ocorre devido à diferença de concentração da espécie a ser depositada em função da posição (gradiente). Para eletrólitos não muito concentrados, o crescimento do depósito na superfície do eletrodo é controlado pelo transporte de massa difusivo (regime difusivo). Para eletrólitos muito concentrados, o crescimento da camada depositada é controlado pela taxa das reações de oxi-redução (regime cinético).

Se o substrato for do mesmo material do depósito que está sendo formado, a camada cresce naturalmente a partir da superfície do eletrodo de trabalho, sem a necessidade da formação de núcleos de crescimento. Já no caso em que o substrato e a espécie iônica a ser depositada são de elementos diferentes, a formação do depósito

pode ser dividida em duas partes: i) a nucleação, que seria a formação dos primeiros núcleos no substrato, e ii) o subsequente crescimento destes núcleos.

A Figura I.1a apresenta um esquema simples de uma deposição utilizando um eletrólito de sulfato de cobre e a Figura I.1b ilustra o mecanismo de formação dos depósitos. Inicialmente os íons metálicos se encontram distribuídos no volume da solução solvatados por moléculas de água. Eles são incorporados ao eletrodo sendo parcialmente ou completamente neutralizados. Nesta etapa o íon metálico se torna um adátomo, caracterizado pelo estado intermediário entre o estado iônico na solução e metálico no depósito. Tal adátomo vai se deslocar pela superfície do substrato até encontrar uma região de menor energia para se fixar. Esta região pode ser uma falha na estrutura do substrato (defeitos pontuais ou estendidos), alguma impureza ou até mesmo a parede de um núcleo de crescimento.

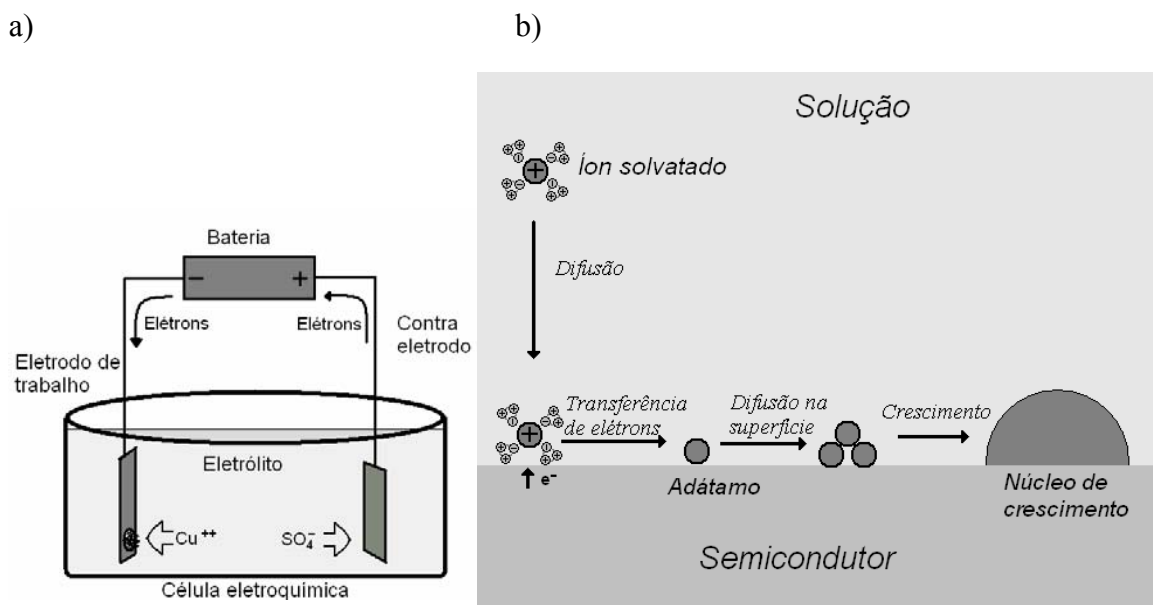


Figura I.1: Representação da deposição de cobre. (a) aparato experimental necessário para deposição; no exemplo os íons de Cu são atraídos para o eletrodo de trabalho. (b) etapas envolvidas na formação do depósito.

I.1.1 CARGA ELETRODEPOSITADA

Se levarmos em conta que toda corrente que atravessa o sistema formado pelo eletrodo de trabalho, eletrólito e contra-eletrodo for proveniente dos átomos que estão sendo depositados, podemos estimar de forma simples a carga que está sendo utilizada

para a formação do depósito no substrato (carga depositada), bem como a espessura da amostra depositada. Considerando uma reação de redução para a formação do depósito do material X pode-se escrever a seguinte equação:



onde, X^{n+} é o íon metálico que reduz para X^0 a partir da incorporação de n elétrons. Logo, a carga total Q pode ser representada em função do número de átomos N envolvidos no processo, do número de elétrons que se reduzem em um átomo do metal e da carga elementar do elétron, $e^{-} = 1,6 \times 10^{-19} C$.

$$Q = Nne^{-} \quad (\text{I.2})$$

A carga depositada pode ser obtida experimentalmente pela integração da corrente $I(t)$ no tempo t de deposição.

$$Q = \int I(t) dt \quad (\text{I.3})$$

Através da relação existente entre a densidade ρ , a massa m , e o volume V do material que está sendo depositado podemos determinar a espessura da camada:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{hA} \Leftrightarrow h = \frac{m}{\rho A} \quad (\text{I.4})$$

Sendo que:

$$m = n^{\circ} \text{mols} \cdot M = \frac{NM}{6.02 \times 10^{23}} \quad (\text{I.5})$$

onde M é a massa molecular do metal.

Substituindo (I.2) e (I.5) em (I.4) teremos:

$$h = \frac{QM}{96 \times 10^3 n \rho A} \quad (I.6)$$

que pode ser escrita de forma mais usual como:

$$h = \frac{M}{9,6n\rho A} Q \quad (I.7)$$

onde a altura (h) é dada em nanômetros e a carga (Q) em milicoulomb.

Entretanto, nem sempre temos uma eficiência de 100% nos depósitos, ou seja, nem toda a corrente que passa pelo circuito provém da reação de redução dos íons no substrato. Isso é facilmente observado na deposição de metais, onde o caráter ácido da solução e os potenciais próximos da redução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) favorecem o surgimento de uma corrente proveniente da evolução do hidrogênio. Esta corrente pode ser obtida experimentalmente com o intuito de se obter a eficiência do processo de eletrodeposição.

I.1.2 VOLTAMETRIA

Até o momento estávamos trabalhando apenas com dois eletrodos: o de trabalho e o contra-eletrodo. Agora iremos introduzir um terceiro eletrodo, o eletrodo de referência. Os mais utilizados são os de calomelano (Hg/Hg_2Cl_2) e os de prata ($Ag/AgCl$). A utilização deste terceiro eletrodo torna possível a realização de diferentes técnicas, dentre elas a voltametria. Esta técnica consiste em aplicar uma rampa de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, medindo-se simultaneamente a corrente que flui através do eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, obtendo-se assim as curvas voltamétricas, ou seja, $I(V)$. Na Figura I.2, temos de forma ilustrativa o aparato experimental que foi utilizado para realização de ensaios de voltametria e eletrodeposição, consistindo de uma célula eletroquímica de três eletrodos ligada a um potenciostato interfaceado com um microcomputador.

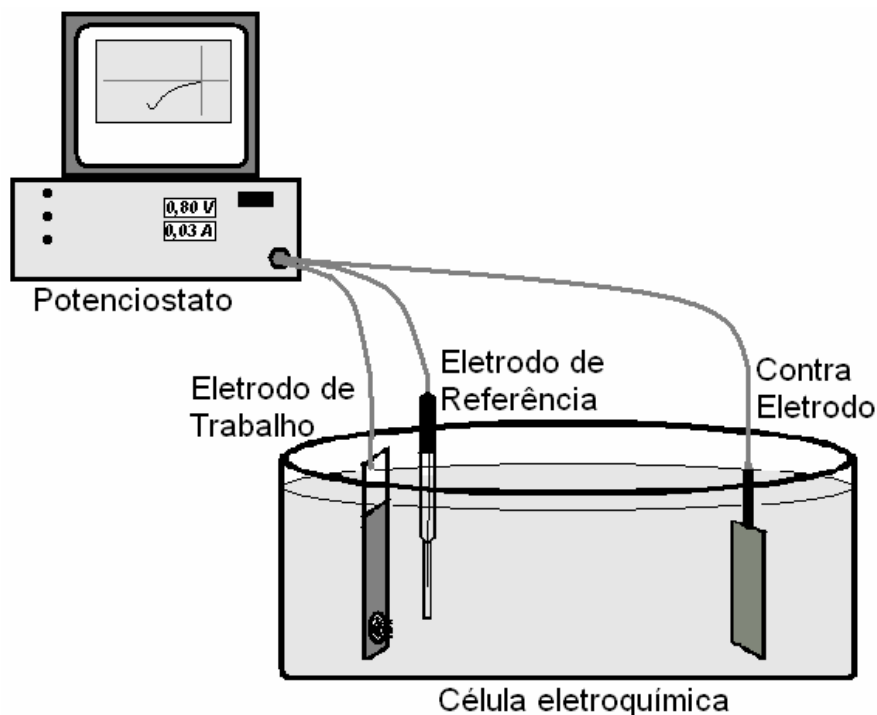


Figura I.2: Ilustração de uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato.

A varredura em potencial é feita a uma taxa constante da variação do potencial no tempo, podendo ser apenas de ida, na qual o experimento inicia em um potencial E_i e segue até o potencial final E_f , (Figura I.3a) ou formando um laço de ida e volta (voltametria cíclica), com a varredura iniciando em E_i , seguindo até o potencial de reversão E_r , e retornando para E_f , que pode ser o mesmo que E_i (Figura I.3c).

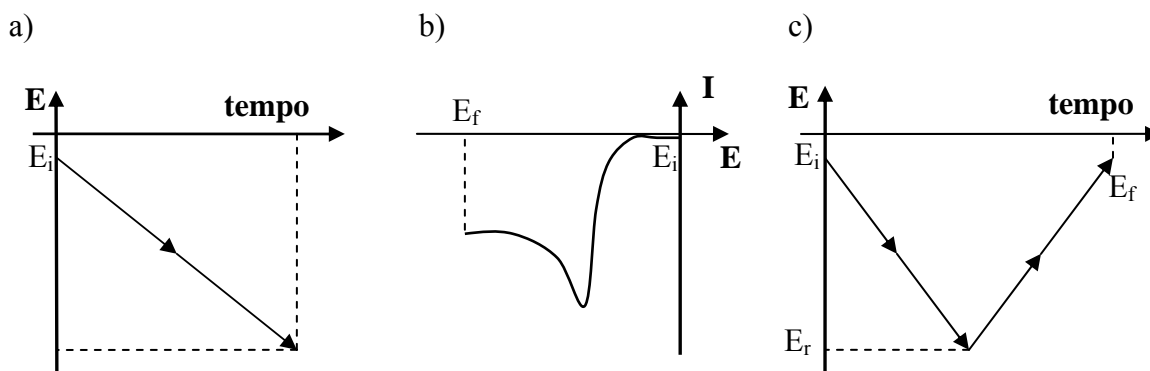


Figura I.3: (a) Ilustração da rampa de potencial para uma voltametria linear, (b) representação ilustrativa da variação da corrente em função do potencial aplicado para uma voltametria linear, e (c) rampa de potencial para uma voltametria ida e volta.

A análise da curva $I \times V$ gerada pela voltametria possui informações sobre a cinética da transferência de elétrons na interface eletrodo de trabalho-eletrólito,

possibilitando obter curvas com os picos de oxidação e de redução. Se iniciarmos a varredura de um potencial menos negativo do que o necessário para promover a reação de redução $X^{n+} + ne^- = X^0$, inicialmente não teremos corrente fluindo através do eletrodo, mas apenas acúmulo de íons na superfície do mesmo. Quando o potencial se aproxima do valor necessário para que ocorra a redução do íon começará a fluir corrente pelo sistema. A concentração superficial de X^{n+} e o módulo da corrente continuarão a aumentar pois o potencial continua a ficar mais negativo. Quando a taxa de reação da redução torna-se superior ao fornecimento de íons X^{n+} pelo volume do eletrólito, a concentração de X^{n+} na superfície do eletrodo começa a diminuir, reduzindo em módulo a corrente que flui através da célula eletroquímica até que seja atingido o equilíbrio entre o consumo de X^{n+} na superfície do eletrodo e o transporte do mesmo do volume da solução. A consequência da variação da taxa de varredura do potencial no tempo (V/s) é o surgimento do pico de corrente referente à reação de redução ou oxidação de alguma espécie química presente no eletrólito (Figura I.3b).

Para sistemas reversíveis a voltametria com ciclo completo apresenta dois picos de corrente opostos simétricos conforme apresentado na Figura I.4. Um para correntes catódicas ($I < 0$), correspondente à reação de redução ($X^{n+} + ne^- = X^0$), e outro para as correntes anódicas ($I > 0$), correspondente à reação de oxidação ($X^0 = X^{n+} + ne^-$).

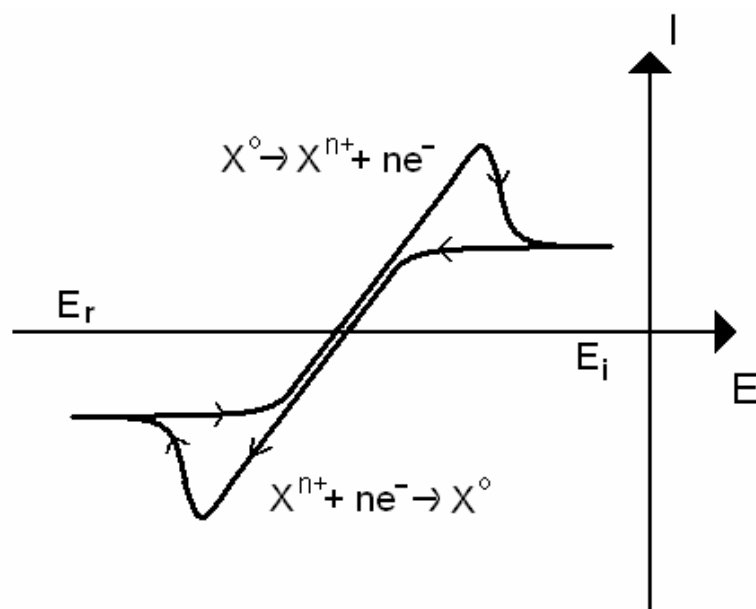


Figura I.4: Ilustração da variação da corrente em função do potencial aplicado em uma voltametria cíclica de um sistema reversível.

Caso o eletrodo de trabalho não seja do mesmo material daquele que está sendo depositado, será observado no voltamograma um laço de nucleação (Figura I.5). Isso ocorre porque no caso da eletrodeposição o sistema não é reversível desde o começo, pois na redução as espécies estão em solução e na oxidação elas se encontram na superfície do eletrodo. Além disso, na varredura de volta já ocorreu a nucleação do depósito, fazendo com que seja necessário um potencial menor em módulo para a reação de redução dos íons.

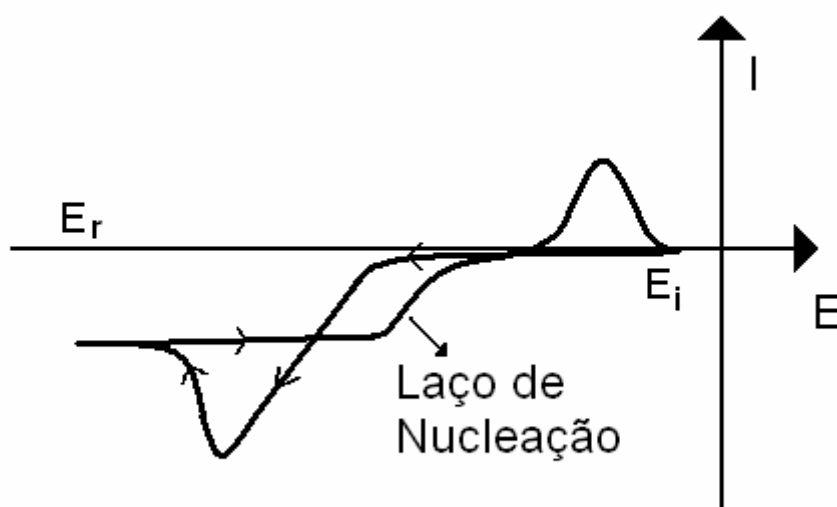


Figura I.5: Ilustração da variação da corrente em função do potencial aplicado em uma voltametria cíclica onde esta presente o laço de nucleação.

I.1.3 TRANSIENTES DE CORRENTE

A eletrodeposição geralmente é realizada de dois modos principais: deposição potenciostática, quando o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência é mantido constante no tempo; ou deposição galvanostática, quando a corrente entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo é mantida constante no tempo. O controle dos mecanismos microscópicos da eletrodeposição é realizado através da manipulação da concentração dos sais no eletrólito, do controle do potencial ou taxa de reação, da adição de aditivos, do controle do pH e da temperatura.

Neste trabalho foi dada ênfase à deposição potenciostática. Na Figura I.6 está representada a curva típica da variação da corrente no tempo durante uma eletrodeposição potenciostática, cujo mecanismo consiste no crescimento de núcleos tridimensionais de metais, com crescimento limitado por difusão, sobre a superfície de um substrato. Inicialmente observa-se um aumento acentuado no módulo da corrente devido ao rápido crescimento da área eletroativa durante a formação e crescimento dos núcleos. Com a diminuição da quantidade dos íons que estavam próximos à superfície do eletrodo de trabalho, a taxa de deposição passa a ser limitada pela quantidade dos íons que chegam do volume da solução. Paralelamente a isso ocorre o fechamento (recobrimento) da superfície através da união dos núcleos, coalescência. Para tempos longos a taxa de deposição é controlada pelo transporte de massa ou pela taxa de reação e a corrente que flui através do eletrodo de trabalho tende a um valor estacionário.

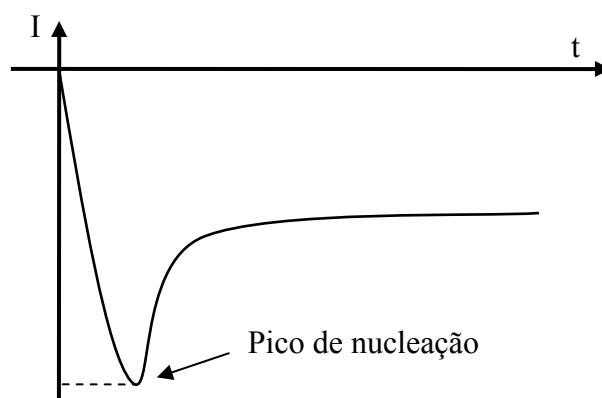


Figura I.6: Representação típica de um transiente de corrente em uma eletrodeposição potenciostática

Para alguns casos é observado no transiente de corrente dois modos de nucleação, com dois processos de crescimento, correspondentes a formação bidimensional e tridimensional dos depósitos [37,38]. Neste caso a corrente total seria formada pelas contribuições da corrente devido à dupla camada I_{DL} (acúmulo das espécies carregadas e dipolos na superfície da interface eletrodo/eletrólito), da corrente proveniente do processo de nucleação bidimensional com o crescimento limitado pelo processo de incorporação na rede I_{2D-Li} , e pela corrente relativa a um crescimento tridimensional limitado pelo controle de difusão. Ou seja, teremos que a corrente total será:

$$I = I_{DL} + I_{2Di-LI} + I_{3D-DC} \quad (I.8)$$

onde, a corrente referente à formação da dupla camada, I_{DL} (Equação I.9), será representada pelo formalismo previamente usado por Kolb e colaboradores[39], estabelecida matematicamente através da equação (9), onde $k_1 = k_2 q_{ads}$ e k_2 esta relacionado com a carga total devido ao processo de absorção.

$$I_{DL}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (I.9)$$

A corrente proveniente de um processo instantâneo de nucleação bidimensional será descrita pelo modelo de Bewick, Fleischmann, e Thirsk (BFT) [40], que foi desenvolvido para descrever um crescimento determinado pela incorporação de adátomos na periferia da rede de crescimento do núcleo, levando em conta a sobreposição entre os núcleos vizinhos. Através deste modelo temos que:

$$I_{2DL-II}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0 k_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (I.10)$$

onde, zF é a carga molar transferida durante a deposição, M e ρ são a massa atômica e a densidade do depósito respectivamente, N_0 é a densidade de sítios ativos, h é a altura da camada depositada, k_g é a razão de crescimento lateral do núcleo e t é o tempo de deposição.

Já para descrever a corrente devido ao processo de nucleação tridimensional limitado por difusão usaremos o modelo proposto por Scharifker e Mostany [41,42]:

$$I_{3D-DC}(t) = \left(\frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\right) \left\{1 - \exp\left[-N_0 \pi k' D \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A}\right)\right]\right\} \quad (I.11)$$

onde C é a concentração volumétrica de espécies eletroativas, A é a razão de nucleação, e D o coeficiente de difusão. Portanto a corrente total será:

$$I = k_1 \exp(-k_2 t) + p_1 t \exp(-p_2 t^2) + p_3 t^{-1/2} \left\{ 1 - \exp \left[-p_4 \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (\text{I.12})$$

Onde:

$$p_1 = \frac{2\pi z F M h N_0 k_g^2 t}{\rho}, \quad p_2 = \frac{\pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2}, \quad p_3 = \frac{z F D^{1/2} C}{\pi^{1/2}}, \quad p_4 = N_0 \pi k' D$$

Na Figura I.7 temos a representação das curvas teóricas descritas pela equação I.12 para a cinética de nucleação do cobre, em um eletrólito contendo 1mM CuSO₄ + 0.1 M H₂SO₄ (pH 4), sobre a superfície de um substrato de Au(111). Também estão representadas as curvas experimental e teórica para deposição potencioestática utilizando um potencial de -0,490V [37]. Observamos que no crescimento do filme estão presentes tanto o crescimento bidimensional quanto o tridimensional, sendo que o processo bidimensional ocorre primeiro.

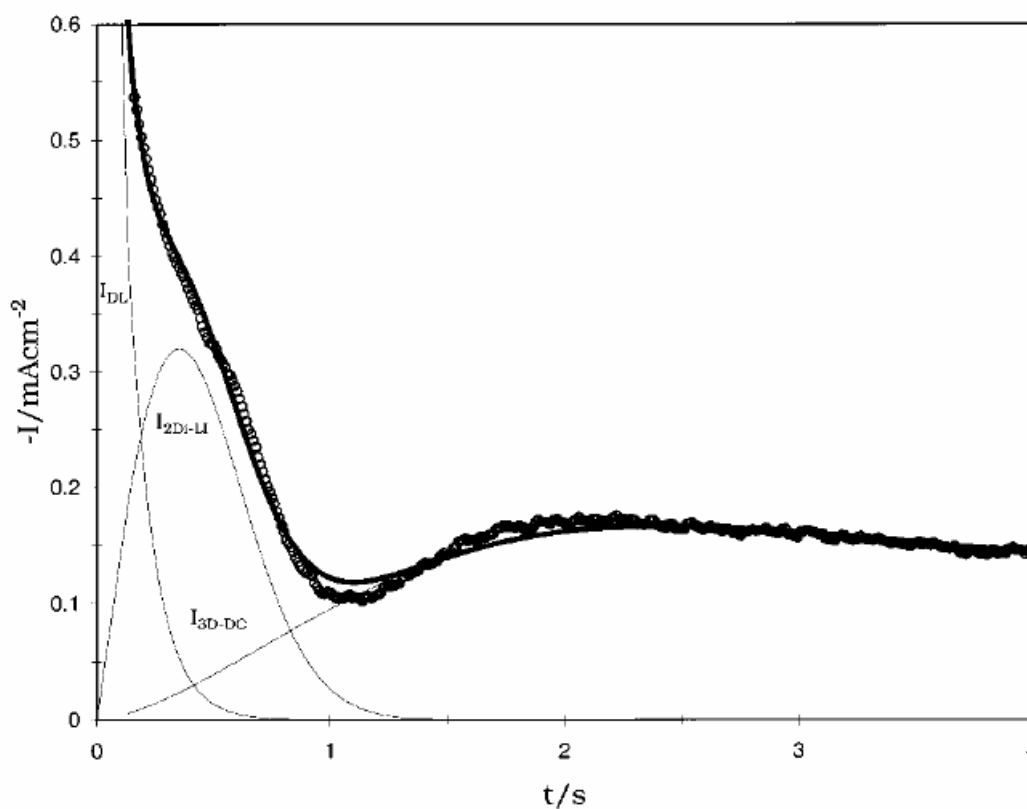


Figura I.7: Comparação entre o transiente de corrente experimental (-) e o correspondente transiente teórico (o) para um depósito de Cu sobre Au(111) a uma diferença de potencial constante de -0,490V. Contribuições individuais das 3 componentes da corrente[37, Fig 6].

I.2 MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS

Substâncias magnéticas são aquelas que ao serem colocadas sobre a influência de um campo magnético sofrem forças ou torques. Desta forma podemos classificar os materiais pela forma como eles respondem a um campo magnético aplicado, devido à sua susceptibilidade relativa. A susceptibilidade é calculada em relação ao vácuo sendo definida pela razão existente entre magnetização e campo aplicado:

$$\chi = M/H \quad (\text{I.13})$$

Assim podemos classificar os materiais magnéticos em 3 grupos: os diamagnéticos com $\chi < 1$, os paramagnéticos com $\chi > 1$ e os antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos com $\chi \gg 1$. Materiais diamagnéticos são aqueles que são repelidos pelos ímãs. O campo magnético gerado pelo ímã faz com que o movimento dos elétrons se altere, como se uma corrente elétrica estivesse passando pelo material, gerando assim um outro campo magnético. Esse campo se alinha em direção oposta ao do ímã, causando a repulsão. Os paramagnéticos são aqueles materiais atraídos pelos ímãs. Eles possuem elétrons desemparelhados que se alinham na direção do campo magnético, diminuindo a energia. Sem a influência do campo, o material mantém os spins de seus elétrons orientados aleatoriamente. Sendo essa a diferença entre os materiais paramagnéticos e ferromagnéticos. Os materiais ferromagnéticos são aqueles que mantêm sua magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a um pequeno campo externo, como é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como o cobalto, o ferro e o níquel.

Já os materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos tendem a alinhar seus momentos magnéticos na mesma direção, mas em sentidos opostos. Nos antiferromagnéticos os momentos são antiparalelos e de mesma intensidade resultando em uma magnetização nula, enquanto que nos ferrimagnéticos apesar dos momentos serem antiparalelos, os momentos vizinhos possuem diferentes intensidades o que resulta em uma magnetização diferente de zero. Na Figura I.8 temos a representação de forma ilustrativa do ordenamento dos momentos magnéticos vizinhos para materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

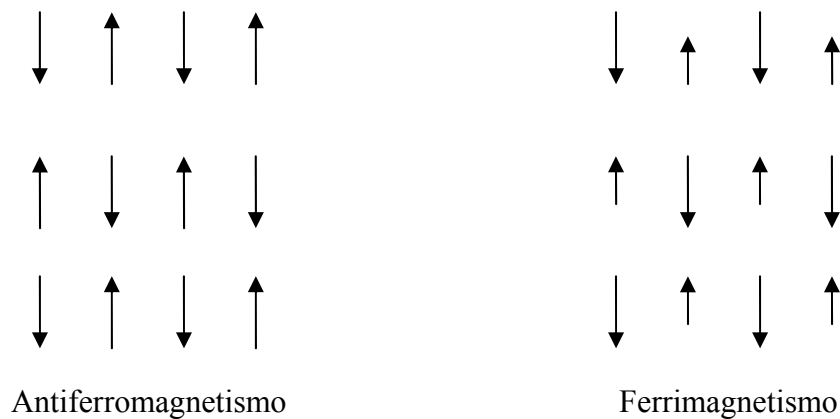


Figura I.8: Representação ilustrativa do ordenamento dos momentos magnéticos vizinhos para materiais anti- e ferrimagnéticos.

Daremos ênfase neste trabalho para o magnetismo nos materiais metálicos dos elementos de transição do ferro. Nestes metais os elétrons ocupam estados em bandas de energia, sendo as mais importantes a 3d e a 4s. A banda 4s é a responsável pela maior parte da condutividade, uma vez que os elétrons estão quase livres. A banda 3d é a do magnetismo. Nos elementos como o Co, Ni, Fe, a camada 3d está incompleta mesmo possuindo elétrons na camada 4s. Nas reações químicas os elétrons da camada 4s serão utilizados, enquanto que a camada 3d ficará incompleta gerando um íon com momento magnético total não nulo.

Na Figura I.9a temos as curvas das densidades de estados, $E(k)$ correspondentes às bandas 3d e 4s, para temperaturas abaixo da temperatura de Curie (nos materiais ferromagnéticos conforme a temperatura vai aumentando a magnetização dos materiais diminui devido a agitação térmica dos momentos magnéticos, até o ponto em que atinge a temperatura crítica ou temperatura de Curie onde a magnetização se torna nula). Existe uma mistura de estados e a curva da densidade de estados tem a forma mostrada na Figura I.9b. Devido à interação de intercâmbio a energia de um elétron com spin para cima no estado k é menor que a energia de um elétron no mesmo estado k com spin para baixo. A energia de intercâmbio (*exchange*) resulta da diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons nas situações de spins paralelo e antiparalelo, uma vez que a energia eletrostática total do conjunto depende da distribuição espacial da carga elétrica. Portanto, conforme indicado na Figura I.9b a banda de densidade de estados separa-se em duas, uma com menor energia que a outra. Isso da origem a uma

magnetização espontânea e comportamento ferromagnético, pois como os estados são ocupados até o nível de Fermi, a banda com menor energia ficará com mais estados ocupados que a outra resultando em um momento magnético total não nulo.

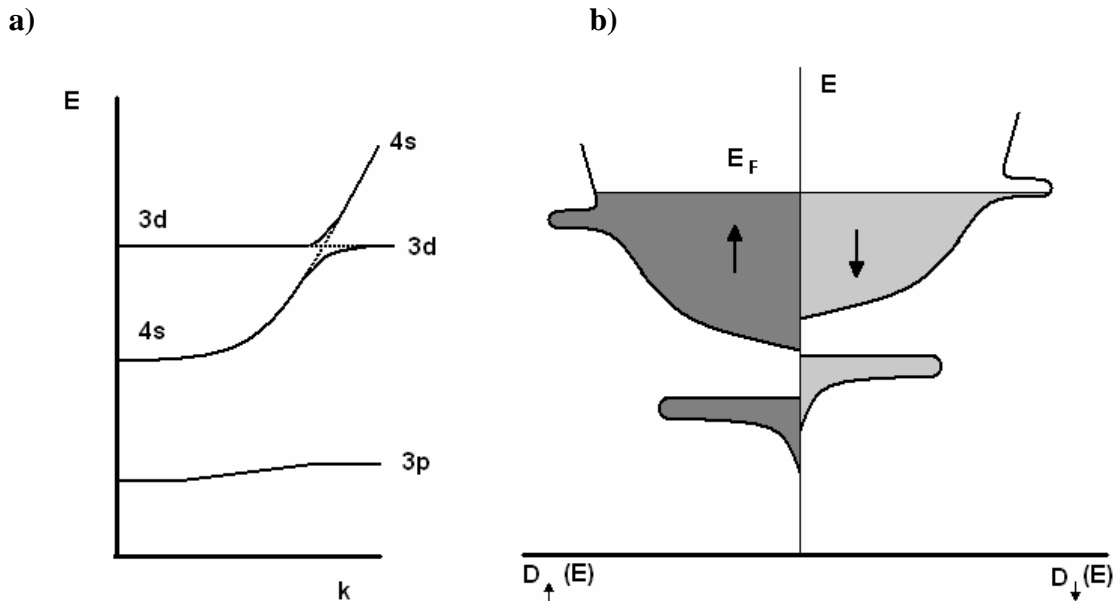


Figura I.9: Representação das últimas bandas de energia para os metais do grupo de transição do ferro: a) curvas de $E(k)$, b) ocupação dos estados.

Antes de analisarmos as curvas de magnetização é importante saber de forma clara o que são os domínios magnéticos. Domínios magnéticos são regiões existentes nos materiais ferromagnéticos, abaixo da temperatura de Curie, onde os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente com o intuito de diminuir a energia total do sistema. Os principais tipos de energia que contribuem para energia total são: a energia de Zeeman (devida à interação dos momentos com um campo aplicado externamente), a energia magnética, a energia de intercâmbio e a energia de anisotropia cristalina (devida à interação entre os momentos orbitais e o campo elétrico cristalino). A forma e o tamanho dos domínios magnéticos variam de material para material visando a minimização da energia total do sistema. Por exemplo, devido à energia de intercâmbio, mesmo na ausência de um campo externo, existe uma tendência de todos os momentos magnéticos se alinharem. Entretanto, neste caso teríamos pólos magnéticos nas extremidades do material que criariam um campo macroscópico externo relativamente alto, deixando a distribuição dos momentos magnéticos muito instável. Uma camada chamada de “parede de domínio”, onde a orientação dos momentos varia gradualmente se forma na fronteira entre dois domínios. Tais paredes têm normalmente de 100 a

1000nm, enquanto que os domínios, dependendo do campo externo aplicado e das características do material, podem ser da ordem de alguns μm a cm.

I.2.1 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

Um material ferromagnético virgem (desmagnetizado) possui seus domínios magnéticos distribuídos de tal forma que a magnetização total da amostra torna-se nula, como mostrado na Figura I.10a. Quando submetida a um pequeno campo externo ocorre um deslocamento das paredes de domínio para diminuir a energia de Zeeman, causando um aumento na magnetização da amostra devido ao deslocamento reversível das paredes de domínio (Figura I.10b). Entretanto, se o campo aplicado for retirado a amostra volta a ter magnetização nula. Conforme o campo externo vai aumentando as paredes de domínio vão se deslocando e ocorre também a rotação dos domínios perpendiculares ao campo (Figura I.10c). Neste momento se tirarmos o campo externo, a amostra já não vai voltar para a configuração inicial devido às imperfeições do material e apresentará uma magnetização diferente de zero denominada de magnetização remanescente, M_r , que ocorre devido aos deslocamentos irreversíveis dos domínios, que acarretam no aprisionamento de paredes. Deste modo a amostra estará magnetizada. Este deslocamento das paredes de domínio causado pelo aumento do campo externo irá ocorrer até o momento em que todos os domínios magnéticos estejam com a mesma direção e sentido do campo externo e o material atingirá sua magnetização de saturação (M_s), Figura I.10d.

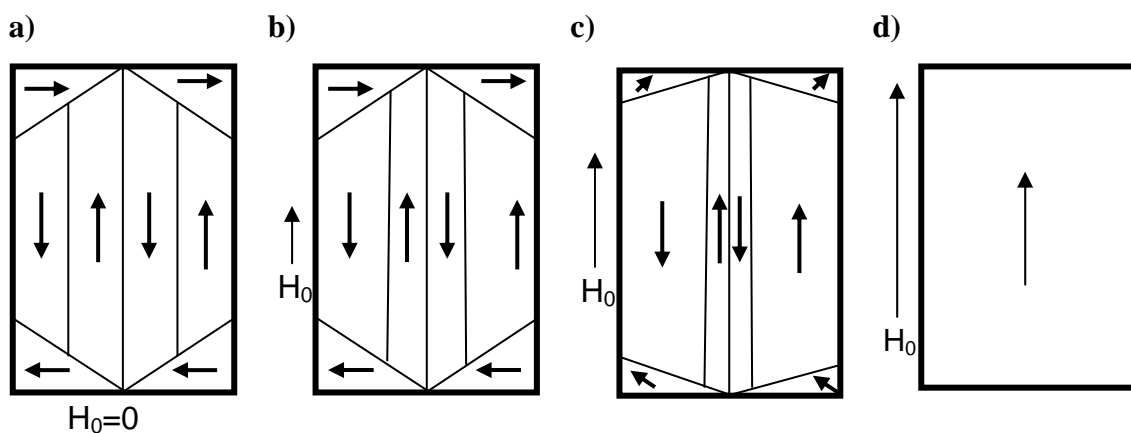


Figura I.10: Esquema ilustrativo da movimentação das paredes de domínio de uma amostra desmagnetizada submetida a um campo externo variável.

Diminuindo o campo aplicado até ficar nulo, encontraremos novamente a M_r . Se continuarmos diminuindo o campo externo, fazendo com que agora o campo esteja no sentido oposto daquele aplicado anteriormente, chegará um ponto onde os domínios magnéticos irão girar deixando a amostra com magnetização nula novamente. Este campo é chamado de campo coercivo (H_c). Fazendo com que o campo aplicado percorra um ciclo completo encontraremos a curva ou ciclo de histerese, como apresentado na Figura I.11.

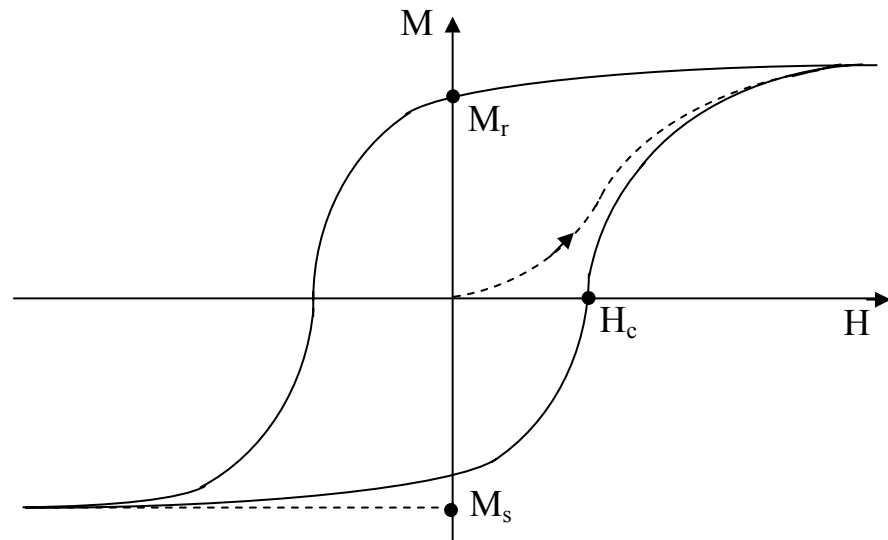


Figura I.11: Representação qualitativa de um ciclo de histerese.

I.2.2 MAGNETORRESISTÊNCIA

A magnetorresistência é a variação da resistência elétrica R medida em função de um campo magnético externo aplicado H a uma temperatura fixa. A magnetorresistência é usualmente definida como:

$$MR(H) = \left(\frac{R_0 - R_H}{R_H} \right) \cdot 100\% \quad (I.14)$$

onde: R_0 é o maior valor da resistência em módulo, resistência no pico do efeito magnetorresistivo, e R_H é a resistência do material na presença do campo magnético H . O efeito magnetorresistivo pode ser ordinário, gigante, túnel, colossal, balístico ou anisotrópico.

Nos ferromagnetos presentes em um campo magnético externo o comportamento da corrente que flui através deles está relacionado com a interação spin-órbita, existente entre a trajetória do elétron (órbita) e a magnetização (spin). Assim, a magnetização pode depender da geometria do sistema, ou seja, da relação entre a direção da corrente que flui no material ferromagnético e a direção do campo externo aplicado, magnetorresistência anisotrópica (AMR).

A variação da resistividade ρ para um ferromagneto pode ser expressa em função do campo magnético H e da magnetização M [59]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto a\left(\frac{H}{\rho}\right)^2 + b\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \quad (\text{I.15})$$

O primeiro termo descreve a magnetorresistência ordinária (deflexão das cargas carregadas devido ao efeito Hall, fenômeno no qual um campo elétrico transversal E_H aparece através de uma amostra quando um campo magnético H tem componente perpendicular à densidade de corrente) e o segundo termo a magnetorresistência anisotrópica ou espontânea.

Na Figura I.12 é ilustrado o comportamento típico observado para a magnetorresistência de filmes finos de cobalto e ferro, medidos nas geometrias paralela (linha pontilhada, na qual a corrente é paralela ao campo externo) e transversal (onde a corrente é perpendicular ao campo externo, mas ainda no plano da amostra) [25].

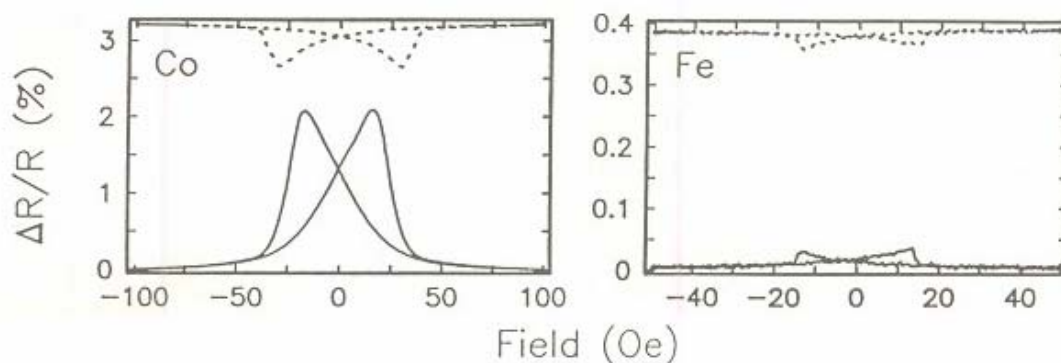


Figura I.12: Curvas de magnetorresistência para filmes finos de Co e Fe medidas nas geometrias paralela, linha pontilhada, e transversal, linha contínua.

Entretanto o efeito magnetorresistivo em filmes finos ferromagnéticos sofre influência de muitos fatores como a estrutura de banda, desordem estrutural, rugosidade

superficial e impurezas, que fazem com que em alguns casos não seja observada a variação positiva e negativa (pico de magnetorresistência para cima e para baixo.) para a relação $\Delta R/R$ em função do ângulo existente entre a corrente e o campo. Um exemplo no qual a geometria existente entre a corrente e o campo aplicado não altera o sinal da porcentagem da variação da resistência elétrica em uma medida magnetorresistiva é observada em sistemas que apresentam caráter (forma) granular. Neste caso, o efeito microscópico da passagem da corrente entre os grãos vizinhos exerce influência predominante na resistência total do sistema [44-47,56].

No caso de filmes finos o caráter granular pode ser originado por uma falha estrutural, ou então os grãos podem estar preenchidos por um óxido ou simplesmente ser uma região antiferromagnética. Uma forma de ocorrer a passagem da corrente entre os grãos vizinhos é por tunelamento [43], onde a variação da condutância é dada por:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{2PP'}{(1+PP')} \quad \text{I.16}$$

sendo ΔG a variação da condutância, $P=2a-1$ e $P'=2a'-1$, com a e a' representando respectivamente a fração de elétrons que tunelam entre os grãos vizinhos.

Já no caso de uma interface antiferromagnética a probabilidade da transferência de elétrons spin-polarizados através do contorno de grão é proporcional ao $\cos^2 \theta/2$ [44,45], onde θ é o ângulo entre a magnetização de grãos adjacentes.

Nos filmes finos com caráter granular a MR pode ser similar ao efeito de magnetorresistência gigante, GMR, observado em multicamadas, onde o efeito magnetorresistivo está relacionado com a orientação relativa entre as camadas (partículas) magnéticas adjacentes. A maior resistência do filme fino ocorre quando a magnetização é nula, ou seja, quando os momentos magnéticos da amostra estão desalinhados a resistência será máxima. Conforme o depósito vai sendo magnetizado, os momentos magnéticos começam a se alinhar e a resistência elétrica da amostra começa a diminuir.

II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os detalhes técnicos dos procedimentos seguidos para a realização dos experimentos, desde a preparação do eletrólito até a caracterização dos depósitos.

II.1. PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO

Para a escolha de um eletrólito que possibilite a produção de depósitos reprodutíveis e ao mesmo tempo com baixa taxa de crescimento; e que permita a eletrodeposição controlada tanto de filmes finos, quanto de aglomerados de Fe sobre Si. Tomamos como base uma solução usada por Zangari e colaboradores [36], que contém 0,1 M de sulfato de ferro, 0,05 M de ácido bórico e ácido sulfúrico para o controle do pH.

Os eletrólitos foram preparados com sais da Firma Merck, diluídos em água destilada e deionizada, com resistividade de 18,2 M Ω .cm. Os parâmetros de eletrodeposição foram otimizados para a obtenção de filmes uniformes, de aspecto metálico e que apresentassem baixa resistência elétrica, como esperado para filmes de Fe puro. Foram variadas as concentrações dos reagentes, pH do eletrólito, potencial e temperatura de deposição. No quadro abaixo estão apresentadas as diferentes combinações de concentrações dos sais que foram estudadas.

	FeSO ₄ (mM)	H ₃ BO ₃ (mM)
Solução 1.	100	50
Solução 2.	10	50
Solução 3.	10	5

Tabela II.1: Diferentes combinações de concentrações utilizadas.

II.2. CONFECÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os substratos utilizados como base para a deposição dos filmes e aglomerados de Fe foram lâminas de Silício (100) tipo-n, com resistividade ρ entre 5 e 7 Ω .cm. Para evitar qualquer contaminação da solução e da superfície de trabalho, máscaras e luvas

foram utilizadas durante o manuseio dos substratos. As lâminas de Si empregadas na realização dos experimentos foram obtidas comercialmente, possuem forma circular com 10 cm de diâmetro, 0,5 mm de espessura e apenas uma de suas faces polida. Com o intuito de definir um tamanho adequado para as amostras que permitisse a posterior análise e caracterização e evitasse o desperdício tanto de Si quanto dos sais utilizados para realização dos experimentos, as lâminas de Si foram clivadas, com o auxílio de uma caneta com ponta de diamante, em quadrados com área de 1.2 cm^2 .

O processo de preparação do eletrodo de trabalho inicia-se pela limpeza do substrato de Si em água destilada e deionizada para remoção de partículas macroscópicas da superfície, pois as lâminas foram fornecidas livres de contaminações orgânicas. Em seguida a pastilha de Si é mergulhada em uma solução de ácido fluorídrico 5% em volume por aproximadamente 15 segundos, para a retirada do óxido de silício nativo e deixando a superfície hidrofóbica [52,53]. Uma haste de aço inoxidável de aproximadamente 2 cm de largura por 12 cm de comprimento e espessura de 0,3 mm foi utilizada como suporte para simplificar o posicionamento da eletrodo de trabalho na célula eletrolítica e a conexão do eletrodo ao circuito elétrico da célula. Uma liga de GaIn foi colocado tanto na parte rugosa da pastilha de Si, quanto na região da haste de aço inoxidável onde a mesma será fixada, para evitar a formação da barreira de potencial na interface metal-semicondutor, que dificultaria a passagem da corrente elétrica para potenciais positivos aplicados ao semicondutor tipo n.

Na Figura II.1 está apresentado o esquema de montagem do eletrodo de trabalho. A região da superfície da pastilha de Si que participará efetivamente do processo de deposição é delimitada por uma fita adesiva dupla face, que possui um orifício com área conhecida. A fita também isola todo o suporte de aço inoxidável. Na grande maioria dos experimentos realizados utilizamos uma área circular de $0,48 \text{ cm}^2$, entretanto nada impede a realização de depósitos com outras geometrias ou outras áreas.

Instantes antes da introdução do eletrodo de trabalho no eletrólito é retirada a fita anti-adesiva da fita dupla face, expondo a outra face da fita. Para a remoção de possíveis partículas do ambiente que tenham se fixado na superfície do Si durante a preparação do eletrodo de trabalho, este é enxaguado com água deionizada, é mergulhado no eletrólito na mesma profundidade em que se encontram os eletrodos de referência e contra-eletrodo, para então darmos início aos experimentos.

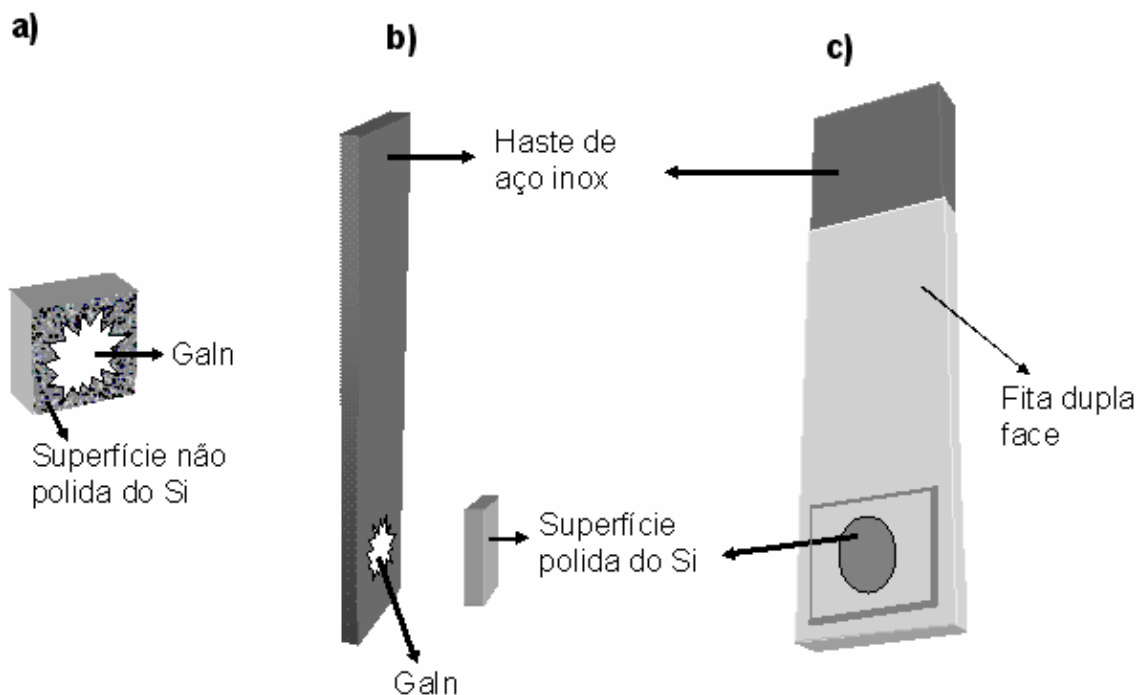


Figura II.1: Procedimento para preparação do eletrodo de trabalho. a) após a limpeza da pastilha de Si é colocado com auxílio de um cotonete GaIn na superfície não polida do Si. b) a pastilha de Si é posta sobre uma haste de inox que também recebe GaIn para garantir a qualidade do contato. c) uma fita dupla face com um orifício de tamanho conhecido é utilizada para delimitar a área eletroquimicamente ativa.

II.3. VOLTAMETRIAS E TRANSIENTES DE CORRENTE

Na Figura II.2 temos uma foto do aparato experimental utilizado para realização das voltametrias e transientes de corrente. O sistema consiste em uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato da Autolab, interfaceado com um microcomputador, que possibilita a visualização e armazenamento tanto dos potenciais quanto das correntes obtidos durante a realização dos experimentos. Como a pastilha de silício presente no eletrodo de trabalho é sensível à luz, a célula eletroquímica foi isolada em uma câmara escura feita de alumínio (também mostrada na foto da Figura II.2).



Figura II.2: Foto do aparato experimental utilizado nos experimentos eletroquímicos. Nela temos uma célula eletroquímica de três eletrodos colocada dentro de uma caixa de alumínio. A célula eletroquímica esta conectada a um potenciostato, interfaceado com um microcomputador.

O contra-eletrodo empregado foi uma folha de platina retangular com aproximadamente 2 cm de largura por 5 cm de altura. A escolha da platina se deve ao fato dela ser eletroquimicamente inerte na faixa de potencial que foi utilizada. Como eletrodo de referência utilizamos um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Porém, ao invés de apresentar os potenciais relacionados com os processos eletroquímicos em Volts (V) vs. SCE, estaremos indicando simplesmente por V.

Para realizar experimentos fora da temperatura ambiente, o recipiente do eletrólito foi parcialmente submerso em uma pequena caixa de isopor com água. A temperatura era controlada pela adição de gelo para reduzi-la ou água quente para aumentá-la. Colocar a solução em banho-maria possibilitou um bom controle da temperatura do eletrólito nos casos mais extremos testados (3 e 50°C), com uma variação de aproximadamente 1°C durante a realização da voltametria e dos depósitos.

Após a realização dos depósitos, as pastilhas de silício são lavadas com água destilada e deionizada e secadas com gás nitrogênio. Feita a retirada da fita dupla face utilizamos a ponta de algodão de um cotonete umedecida em água para a limpeza das

costas do Si (parte não polida que está com GaIn). Todo o processo foi realizado empregando máscara e pinça para preservar a superfície do depósito. O cálculo das espessuras foi realizado através da equação I.7, sem levar em consideração a corrente proveniente da evolução de hidrogênio. No caso de depósitos de ferro em uma área de $0,48\text{cm}^2$ temos que:

$$h = 0,77 \cdot Q \quad (\text{II.1})$$

onde a altura (h) é dada em nanômetros e a carga (Q) em milicoulomb.

II.4. CONFECCÃO DOS CONTATOS

Para realização das medidas de MR e curvas IxV, foram realizados contatos nas extremidades do filme de Fe conforme o procedimento descrito na Figura II.3. Após a pastilha de Si com Fe depositado estar seca e limpa (Figura II.3a), a área do contato foi delimitada utilizando fita dupla face com um orifício circular de área de $0,13\text{ cm}^2$. Este procedimento foi empregado com o intuito de garantir a reprodutibilidade da área dos contatos e da distância entre eles (Figura II.3b). Fios de cobre foram utilizados para os contatos, tomando todo o cuidado para que estivessem em contato com o depósito. Cola prata foi inserida sobre os fios de Cu cobrindo-os e preenchendo todo o círculo delimitado pela fita dupla face (Figura II.3c). O tempo esperado para secagem da cola foi de aproximadamente uma hora.

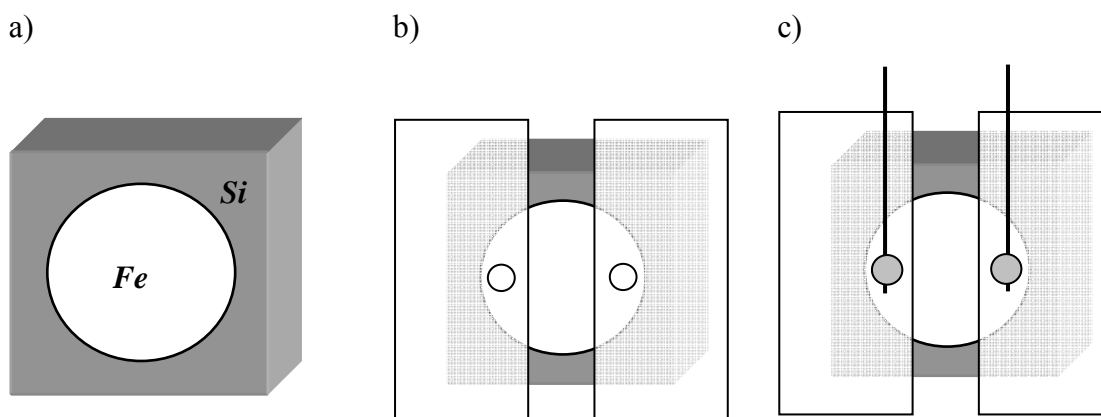


Figura II.3: Procedimento para confecção dos contatos. Após a pastilha de Si com Fe depositado estar seca e limpa (a), com auxílio de uma fita dupla face foi delimitada a área dos contatos (b). Utilizando cola prata, fios de Cu foram fixados sobre a superfície de Fe(c).

II.5. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS

Nesta seção serão apresentados as diferentes técnicas experimentais que foram utilizadas para caracterização e análise das amostras. São elas: microscopia de força atômica (AFM), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e magnetorresistência (MR).

II.5.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O modelo do AFM utilizado para o estudo da morfologia e rugosidade dos depósitos de Fe sobre silício, foi o PicoScan da Molecular Imaging, existente no LFFS da UFSC. Foram observadas áreas que variaram de 1 á 25 μm^2 . Na Figura II.4 temos a imagem 2D (a) e 3D (b) da superfície de uma amostra de Fe eletrodepositada sobre Si, com espessura de 100nm.

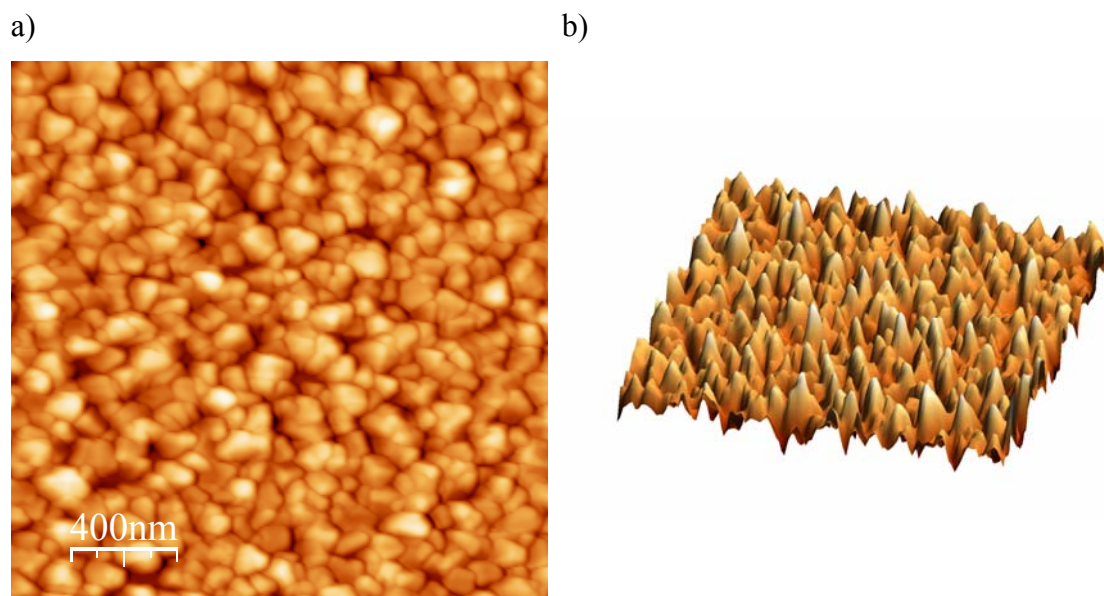


Figura II.4: Imagens 2D (a) e 3D (b) feitas com um AFM na superfície de uma amostra de Fe eletrodepositada sobre Si com espessura de 100nm.

A imagem obtida pelo AFM [50] é construída através da varredura de uma ponta de prova. Com isso não temos uma foto da superfície, mas sim uma matriz que carrega a informação das diferenças de alturas existentes na amostra, o que possibilita o cálculo da rugosidade média quadrática da superfície. Na Figura II.5a temos de forma ilustrativa

o modo de varredura da ponta pela superfície, na Figura II.5b a imagem gerada da superfície de uma amostra de Fe eletrodepositada sobre Si, além de um quadrado com comprimento lateral L , que representa a área que está sendo analisada e na Figura II.5c o perfil da linha destacada na Figura II.5b.

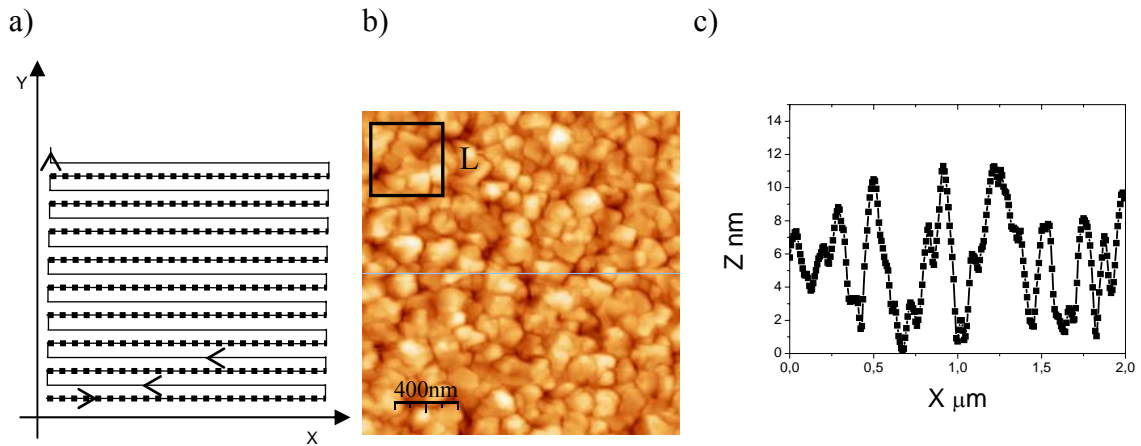


Figura II.5: a) esquema ilustrativo do modo de varredura do AFM utilizado no LFFS, b) imagem de uma amostra de Fe eletrodepositada em Si, c) o perfil da linha que está destacada na figura b).

O cálculo da rugosidade média quadrática w é feito através da Equação II.2, onde h é a altura, L_x e L_y são os comprimentos das coordenadas (x,y) , e t é o tempo de deposição. Através da variação de w em função de L é possível observar o L_c , comprimento de correlação, que é o diâmetro médio de grão da superfície [54].

$$w(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} [h(i,j,t) - \bar{h}_L(t)]^2} \quad (\text{II.2})$$

onde:

$$\bar{h}_L(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} h(i,j,t) \quad (\text{II.3})$$

A análise da evolução da rugosidade média quadrática que surge pelo aumento da espessura do depósito foi realizada com um programa desenvolvido no escopo deste trabalho utilizando a linguagem computacional MATLAB [51].

Na Figura II.6 temos de forma ilustrativa alguns resultados que podem ser obtidos na análise da superfície das amostras utilizando a Equação II.2. Na Figura II.6a é apresentada a curva da evolução da rugosidade calculada através da Equação II.2, para

um filme de Ni depositado sobre GaAs [54]. Na Figura II.6b temos a comparação do comprimento de correlação (L_c) com o diâmetro médio de grãos (d). O L_c é obtido da curva da w em função do comprimento lateral da área da amostra analisada conforme exemplificado na Figura II.6a. O diâmetro médio de grão foi calculado pelas imagens de AFM dos perfis da amostra, semelhantes ao apresentado na Figura II.5c.

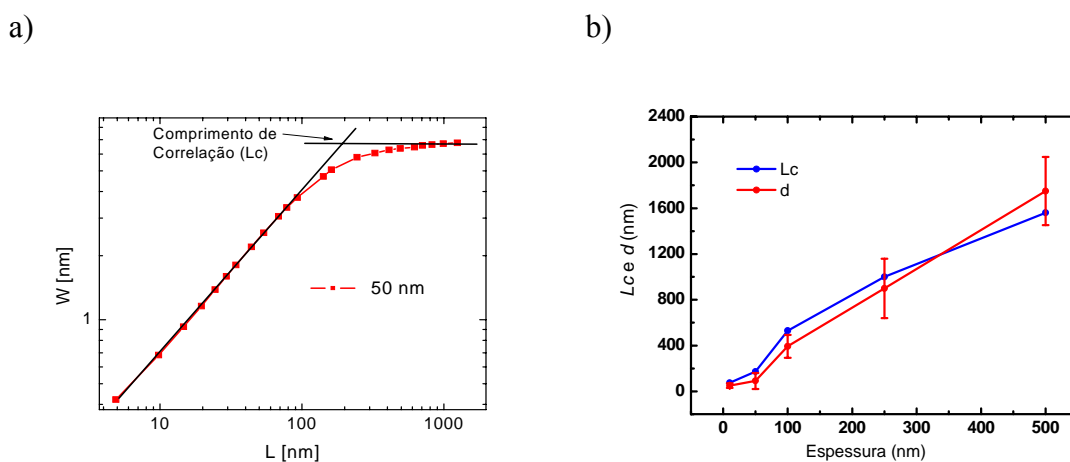


Figura II.6: a) Evolução da rugosidade para um filme de Ni com 50 nm de espessura sobre GaAs, b) comparação entre o comprimento de correlação e o diâmetro médio de grãos para filmes de Ni sobre GaAs[54].

II.5.2. MAGNETOMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

Esta técnica permite a obtenção de informações fundamentais dos materiais ferromagnéticos através da aquisição do ciclo de histerese dos mesmos. De tais curvas é possível extrair o campo coercivo, a magnetização de saturação e a magnetização remanente das amostras.

O princípio de funcionamento do VSM está baseado na aplicação de um campo magnético uniforme, através de um eletroímã, e da leitura da resposta magnética da amostra a este campo externo. Ou seja, a amostra é fixada em uma região de campo uniforme centrada entre quatro bobinas coletoras e colocada a vibrar verticalmente. O momento magnético induzido na amostra causa uma variação no fluxo de campo magnético que flui através das espiras, induzindo nas bobinas coletoras uma força eletromotriz. O valor da magnetização é obtido da força eletromotriz medida. Para a obtenção do ciclo de histerese o campo magnético é variado lentamente e a leitura da magnetização é feita para cada valor do campo magnético externo [48].

II.5.3. MAGNETORRESISTÊNCIA (MR)

Medidas magnetorresistivas foram realizadas com o objetivo de caracterizar e descrever a influência que o campo magnético externo causa na resistência dos filmes de Fe no sistema Fe/Si. O programa utilizado para tais medidas foi desenvolvido no próprio LFFS, utilizando a linguagem computacional LabVIEW [49].

Para obtenção da curva de magnetorresistência é feita a leitura da diferença de potencial da amostra que é submetida a uma corrente constante, enquanto que um campo magnético externo variável é aplicado na mesma. Foram utilizadas duas configurações, como exemplificado na Figura II.7. Na medida em paralelo a corrente segue na mesma direção do campo magnético externo, enquanto que na transversal a corrente flui perpendicularmente ao campo magnético. Em ambos os casos, o campo magnético é aplicado no plano da amostra.

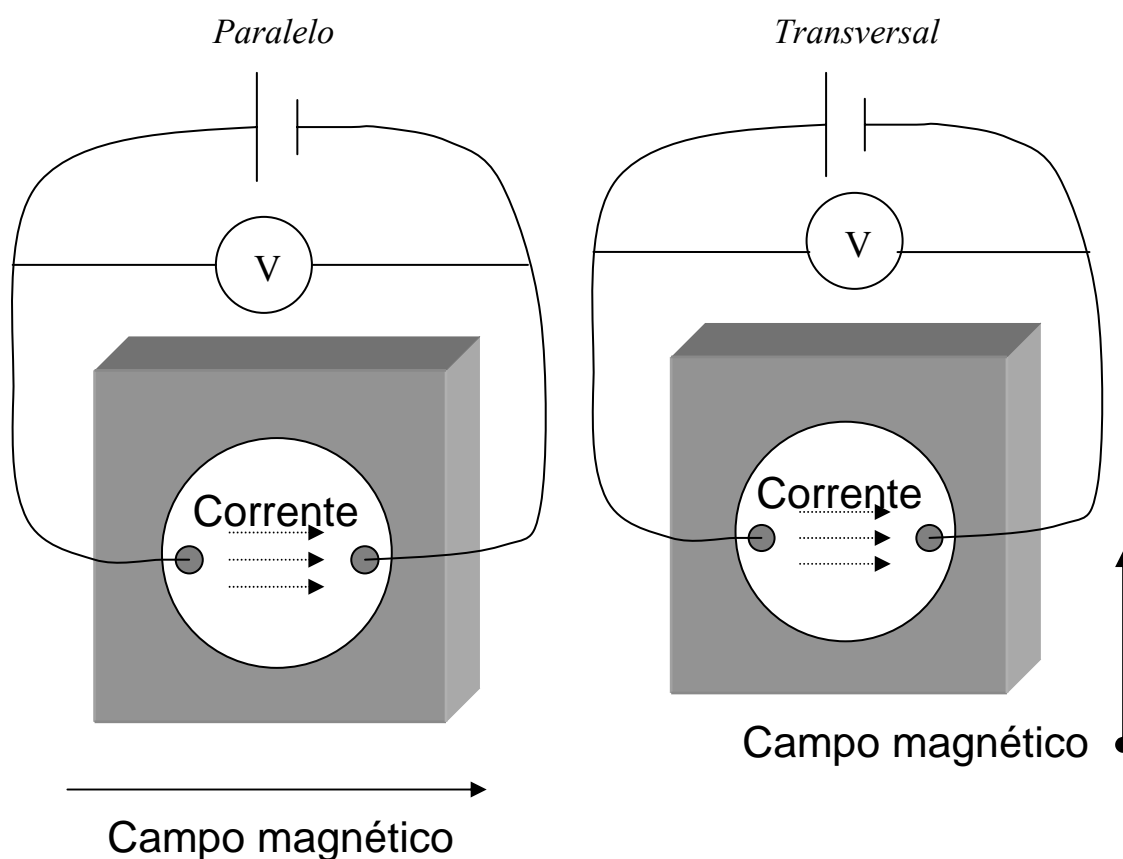


Figura II.7: Ilustração das configurações utilizadas para as medidas de magnetorresistência.

CAPITULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos na preparação dos depósitos de Fe, bem como na caracterização dos mesmos.

III.1. VOLTAMETRIAS E TRANSIENTES DE CORRENTE

Os depósitos de Fe foram preparados na superfície de lâminas de Si(100) tipo n, a partir de soluções aquosas de sulfato de ferro e de ácido bórico, com a adição de ácido sulfúrico para controle do pH.

Na Figura III.1 abaixo estão apresentadas as voltametrias para as taxas de varredura de 2 e 5 mV/s, bem como o transiente de corrente para um potencial de -1,2 V, realizados em um eletrólito composto por 100 mM de FeSO₄, 50 mM de H₃BO₃ e H₂SO₄ para estabilizar o pH em 2,5, conforme descrito na referência 36.

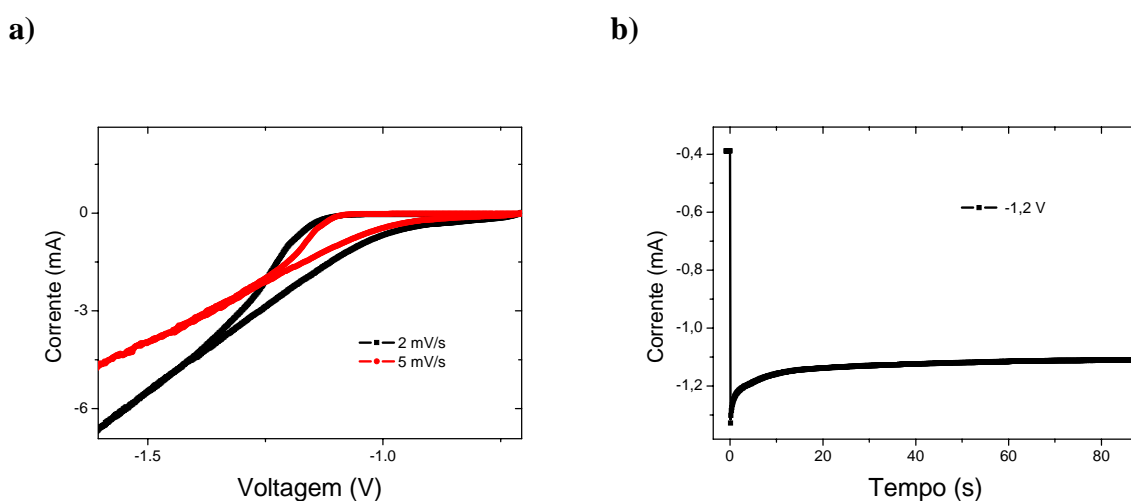


Figura III.1: Voltametrias com velocidade de varredura de 2 e 5 mV/s a), transiente de corrente para um potencial de deposição de -1,2 V b), feitos a partir de um eletrólito contendo 100 mM de FeSO₄, 50 mM de H₃BO₃ e H₂SO₄ para estabilizar o pH em 2,5, a temperatura ambiente.

Através dos voltamogramas para as taxas de varredura de 2 e 5 mV/s (Figura III.1a), observamos o início do disparo na corrente devido à redução dos íons de Fe, para um potencial de aproximadamente -1,1 V. Entretanto, o pico de redução para esta solução não é evidente na voltametria, pois a redução dos íons de Fe ocorre

simultaneamente com a evolução de hidrogênio. A presença de um processo de nucleação do Fe na superfície do Si pode ser constatada pela presença do laço de nucleação na varredura de volta do voltamograma. O pico de nucleação também não foi observado no transiente de corrente, (Figura III.1.b). Os depósitos de Fe obtidos utilizando este eletrólito apresentam caráter metálico, baixa resistência elétrica e são aderentes ao Si.

Como o intuito é trabalhar com filmes muito finos ou até mesmo apenas aglomerados, foi reduzida a concentração do sulfato de ferro por um fator igual a 10. Na Figura III.2 temos o voltamograma realizado a 5 mV/s para o novo eletrólito, que contém 10 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 para estabilizar o pH em 2,5.

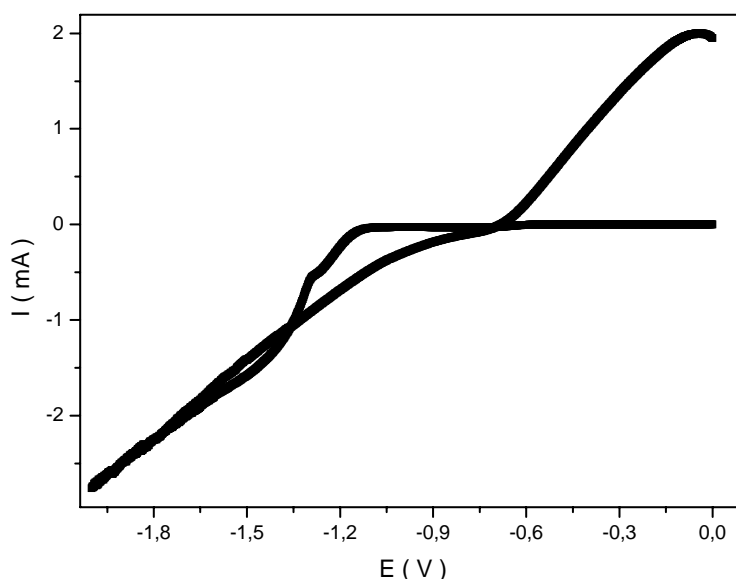


Figura III.2: Voltametria com velocidade de varredura de 5 mV/s, feitos a partir de um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 para estabilizar o pH em 2,5, à temperatura ambiente.

Neste caso, além de continuamos observando o início do disparo na corrente, devido à redução dos íons de Fe, para um potencial de aproximadamente -1,1 V, aparecem dois novos picos, para -1,26 e -1,50 V, que, devido à evolução de hidrogênio, não estão bem definidos. A diminuição da concentração de sulfato de ferro na solução resultou em depósitos sem caráter metálico (visualmente foscos), com alta resistência elétrica (para filmes com espessuras da ordem de 50 nm foram medidas resistências de alguns M Ω s) e magnetorresistências que não estabilizavam com o tempo de medida.

Por fim, após diversas tentativas com diferentes concentrações dos reagentes do eletrólito, optou-se pela redução em um fator 10 nas concentrações de sulfato de ferro e

de ácido bórico, como sendo o eletrólito mais adequado para o desenvolvimento da proposta deste trabalho, conforme será mostrado a seguir. Em uma segunda etapa, visando aperfeiçoar ainda mais as condições para fabricação dos depósitos, foi estudada a influência que o pH, o potencial de deposição e a temperatura do eletrólito, exercem no sistema.

Inicialmente, com a solução contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e o pH estabilizado em 2,5 com a adição de H_2SO_4 , foi investigada qual seria a velocidade de varredura do potencial que permitiria melhor observar o comportamento da corrente que flui do contra-eletródo para o eletródo de trabalho através do eletrólito. (OBS: foi utilizada uma solução diluída de H_2SO_4 , pois algumas gotas deste reagente eram suficientes para alterar significativamente o pH). Foram testadas as velocidades de 2, 5 e 10 mV/s e os voltamogramas são mostrados na Figura III.3. Apesar de ainda existir uma forte influência da evolução do hidrogênio, foi possível observar o pico de redução do Fe.

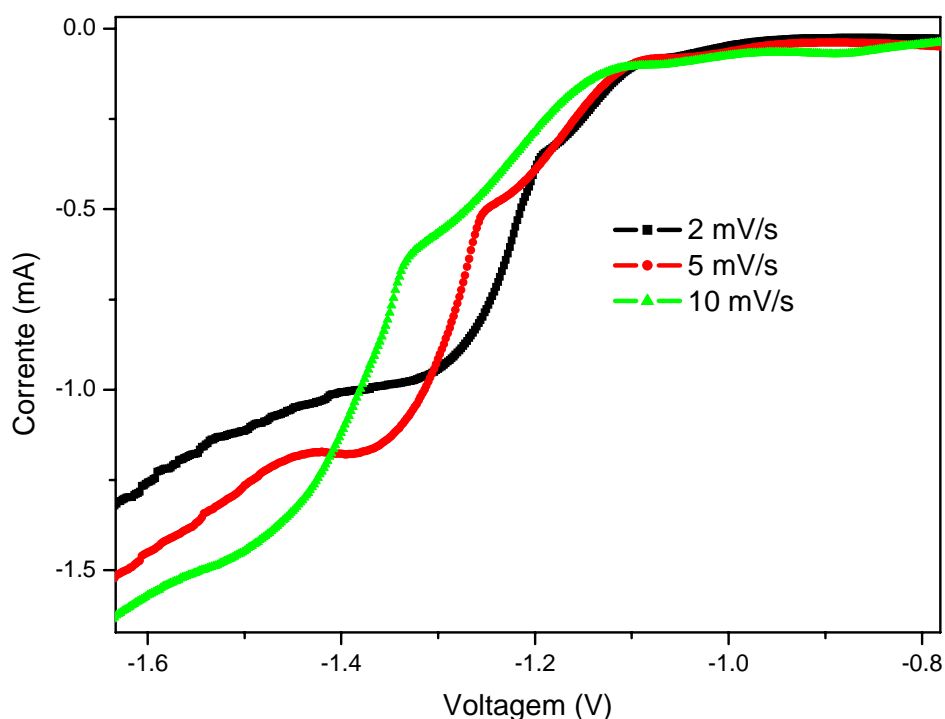


Figura III.3: Voltametrias com velocidade de varredura de 2, 5 e 10 mV/s obtidos a partir de um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , com pH = 2,5, à temperatura ambiente.

A taxa de varredura de 5 mV/s, foi a velocidade mais satisfatória para obter informações da dinâmica da solução, conforme mostrado no voltamograma da Figura

III.4, obtido para um intervalo maior de potenciais, entre -1,9 V e 0,5 V. Pode-se observar dois picos de redução: para -1,24 V e -1,40 V, além de um primeiro pico que provavelmente seja referente à redução do H^+ presente na solução. Também foram observados o laço de nucleação e o pico de oxidação (remoção do depósito).

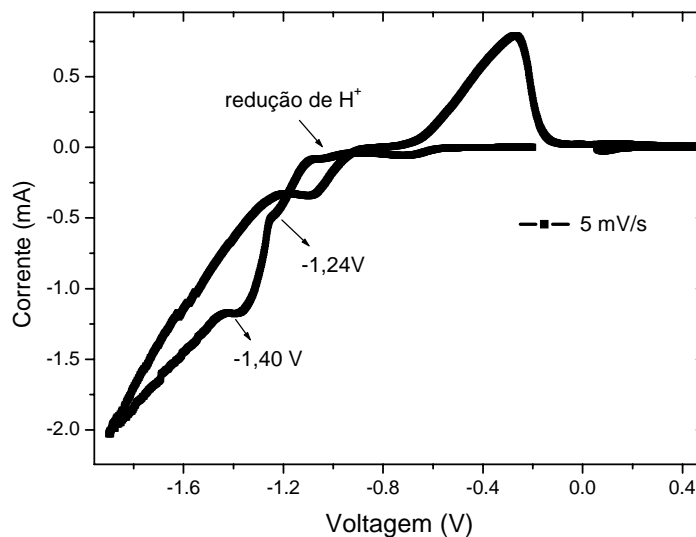


Figura III.4: Voltametria cíclica com taxa de varredura 10 mV/s obtidos a partir de um eletrólito contendo 10 mM de $FeSO_4$, 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 para estabilizar o pH em 2,5, à temperatura ambiente.

Devido à presença de dois picos de redução e à formação de bolhas na superfície do silício, provenientes da evolução de hidrogênio, foi realizada uma série de depósitos variando o potencial de deposição de -1,15 V até -1,50 V, (Figura III.5), procurando obter o potencial que possibilitasse a formação de depósitos uniformes e de aparência metálica.

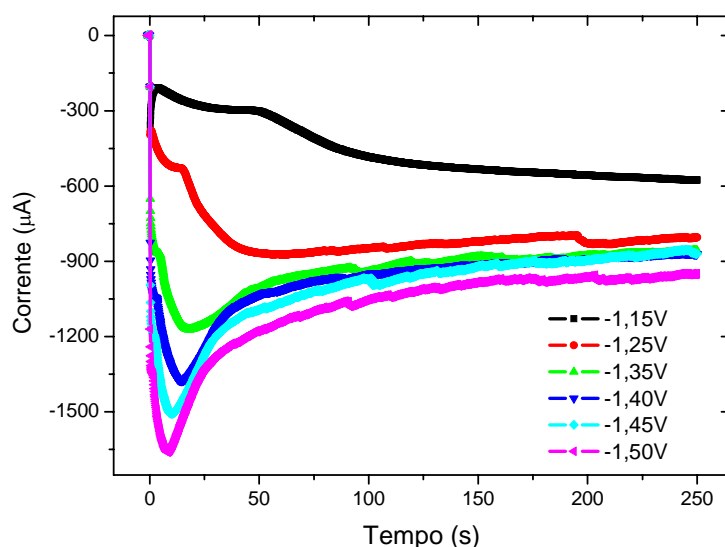


Figura III.5: Transientes de corrente a temperatura ambiente, para potenciais de deposição variando entre -1,15 V a -1,50 V.

A busca constante pela aparência metálica vem da constatação empírica de que tais filmes apresentam efeitos magnetorresistivos estáveis até mesmo para baixas espessuras (na ordem de 50 nm), enquanto que para os filmes não metálicos o efeito magnetorresistivo não estabiliza, mesmo para tempos de medida elevados, e é difícil de ser estimado devido às oscilações da resistência durante a medida, conforme mostrado na Figura III.23.

Conforme exemplificado no capítulo I, Figura I.7, é possível observar nos instantes iniciais dos transientes de corrente mostrados na Figura III.5 (principalmente para os potenciais de -1.25 V e -1.35 V) que o processo de nucleação possui dois modos de crescimento: I_{2D-Li} e o I_{3D-DC} . Sendo que inicialmente temos a predominância do crescimento bidimensional limitado pelo processo de incorporação na rede (I_{2D-Li}) e depois o crescimento tridimensional limitado pelo controle de difusão (I_{3D-DC}).

Na Figura III.6 comparamos o transiente de corrente obtido para o potencial de -1,5 V com as curvas teóricas previstas para uma eletrodeposição potenciostática com nucleação progressiva ou instantânea [9, 55]. É importante observar que as curvas estão duplamente normalizadas em relação aos valores do pico de corrente. Sendo j_{max} o valor máximo da corrente em módulo (pico de corrente), e t_{max} o tempo de deposição em que o pico ocorreu.

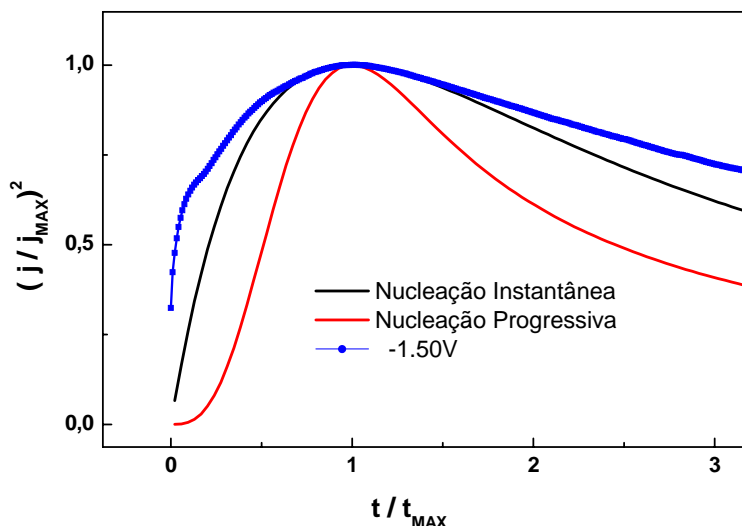


Figura III.6: Comparação das curvas teóricas previstas para uma eletrodeposição potenciostática com nucleação progressiva ou instantânea com um transiente de corrente obtido para o potencial de -1,5V.

Para a nucleação progressiva o módulo da corrente nos instantes iniciais da deposição cresce mais lentamente do que nos processos com nucleação instantânea. Após atingir o valor máximo, a corrente decresce de forma mais brusca na nucleação progressiva do que na nucleação instantânea. O transiente de corrente experimental ficou mais próximo da curva prevista para o crescimento do depósito com nucleação instantânea, no entanto não se ajustou adequadamente a nenhuma das curvas teóricas. Como o transiente de corrente não pode ser descrito pelos modelos acima apresentados, voltaremos a discutir a forma de nucleação dos depósitos através das imagens de AFM contidas na seção III.2.

Com relação à influência exercida pelo pH na solução eletrolítica foram preparados três eletrólitos com diferentes pH's, contendo 10mM de $FeSO_4$, 5mM de H_3BO_3 . Os pH's foram controlados pelo acréscimo de ácido sulfúrico. Na Figura III.7 são apresentadas as voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 5m V/s para os pH's de 1,9, 2,3 e 2,7 (a), bem como os respectivos transientes de corrente (b).

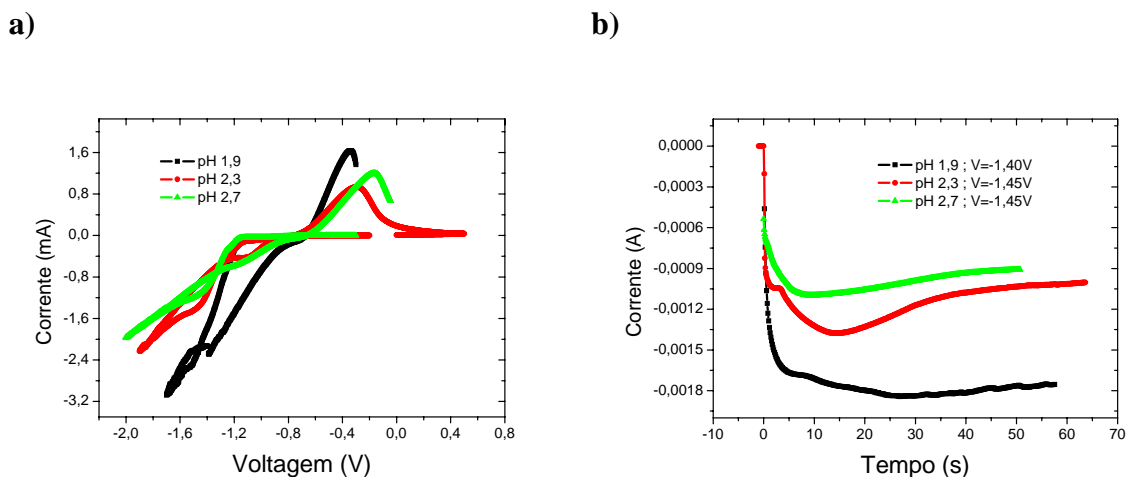


Figura III.7: Voltametrias com velocidade de varredura de 5 mV/s, para os pHs de 1,9, 2,3 e 2,7 a) e seus respectivos transiente de corrente b), feitos a partir de um eletrólito contendo 10mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , à temperatura ambiente.

O pH exerce forte influência no sistema de eletrodeposição. A diminuição do pH aumenta a concentração de hidrogênio, favorecendo a evolução deste elemento. A intensidade da corrente que flui através do eletrodo de trabalho aumenta com a diminuição do pH, alterando a dinâmica de nucleação e crescimento dos depósitos. Nos pH's de 1,9 e 2,7, obtemos filmes visualmente foscos e com alta resistência. Medidas de magnetorresistência foram realizadas para os depósitos nestes dois pH's, mas não obtivemos medidas magnetorresistivas estáveis. O eletrólito com pH 2,3 foi o que apresentou os melhores resultados. Como pode ser visto na Figura III.7b, o transiente de deposição possui forma semelhante ao transiente da Figura I.7, o que leva a crer que o sistema apresenta nos seus instantes iniciais predominância do crescimento bidimensional limitado pelo processo de incorporação na rede (I_{2D-Li}) e depois o crescimento tridimensional limitado pelo controle de difusão (I_{3D-DC}), como já tinha sido observado anteriormente para o pH de 2,5.

Por apresentar os melhores resultados obtidos até o momento, daqui em diante estaremos trabalhando com o eletrólito que contém 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 para estabilizar o pH em 2,3.

Outra variável que imprime grande influência no sistema é a temperatura. Na Figura III.8 temos as voltametrias para diferentes temperaturas, feitas com velocidade de varredura do potencial de 5 mV/s.

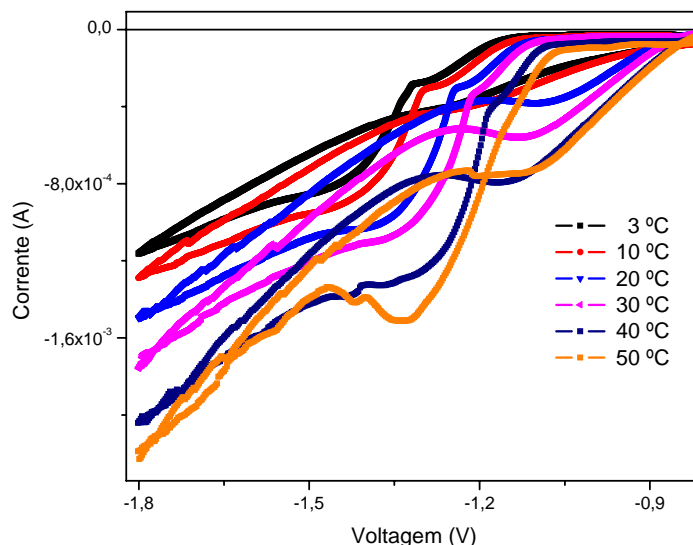


Figura III.8: Voltametrias cíclicas para um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, com taxa de varredura de 5 mV/s, feito para temperaturas variando entre 3 e 50°C.

A utilização de temperaturas abaixo da ambiente proporcionou filmes com caráter metálico, baixa resistência, e uma menor presença de bolhas causadas pela evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho. Já no caso de temperaturas mais altas como 40 e 50°C, os depósitos apesar de manter uma baixa resistência, ficaram escuros e com aparência de “carvão”.

O aumento da temperatura fez com que gradativamente o segundo pico de redução dos íons de Fe fosse deslocando-se em direção ao primeiro causando a fusão dos dois picos e tornando-se bem mais definido. Além disto, como era esperado, devido ao aumento da energia térmica do sistema foi observado um aumento gradual da intensidade da corrente. Um possível motivo que pode ter causado a aparência escura do depósito é que, apesar do pico de redução dos íons de Fe se deslocar em função da temperatura do eletrólito, todas as amostras foram preparadas com o mesmo potencial de deposição (-1,5 V).

Através dos transientes de corrente da Figura III.9 constata-se que a elevação da temperatura aumenta a magnitude da corrente durante o depósito, além de evidenciar melhor o pico de nucleação.

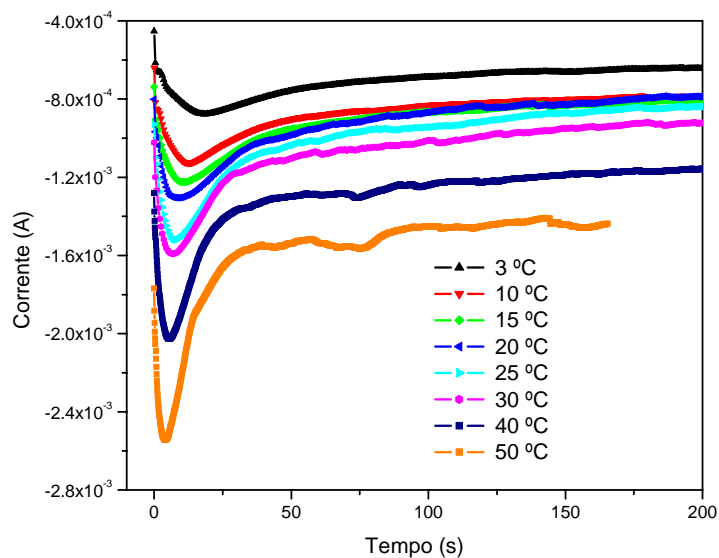


Figura III.9: Transientes de corrente para um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, com potencial de deposição de $-1,50$ V, feito para temperaturas variando entre 3 e 50 °C.

As instabilidades de corrente, presentes principalmente nos transientes obtidos à 40 e 50 °C, após o pico de nucleação são proporcionadas pela alta concentração de bolhas de hidrogênio na superfície do depósito. Uma alternativa para obter filmes com melhor qualidade em temperaturas mais elevadas seria diminuir em módulo o potencial de deposição.

Na Figura III.10 é apresentada a variação da corrente estacionária em função da temperatura do eletrólito durante a deposição. Como era esperado observamos uma dependência exponencial da corrente com a temperatura, sendo que apenas os dois pontos logo acima do primeiro não se encaixam no ajuste exponencial (linha em vermelho).

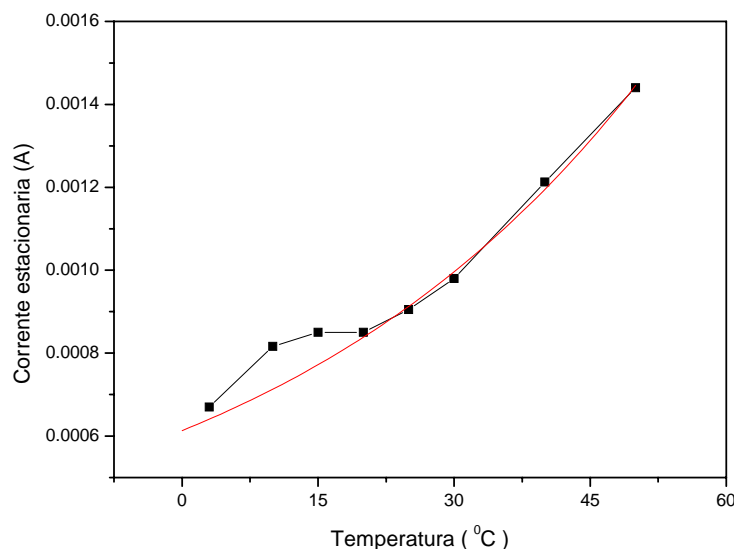


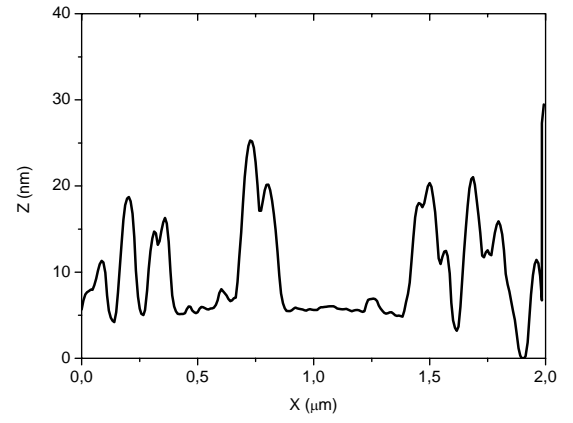
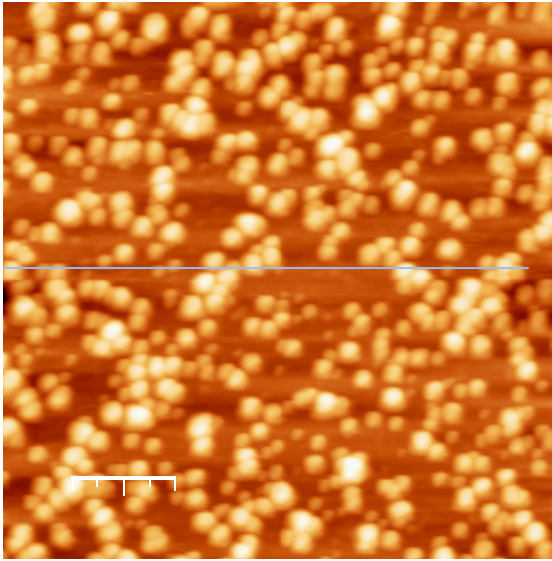
Figura III.10: Dependência da corrente estacionária em função da temperatura do eletrólito durante a deposição.

III.2. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DOS DEPÓSITOS

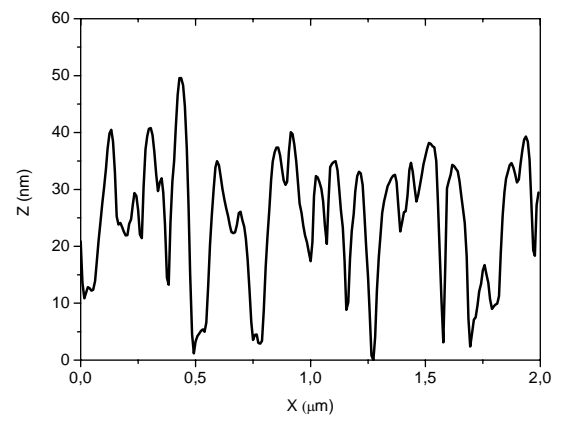
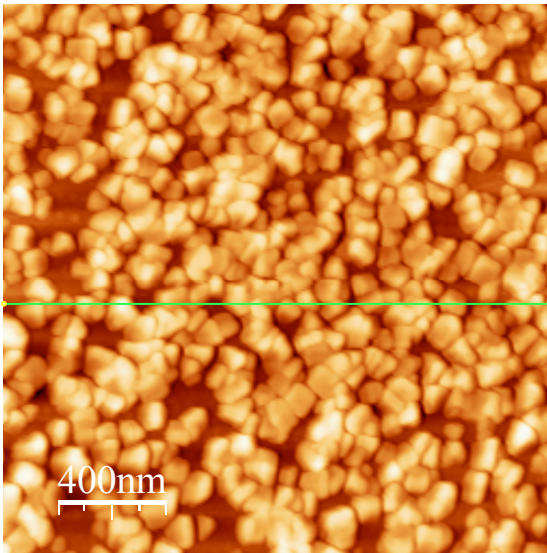
A morfologia da superfície dos depósitos de Fe foi avaliada através de imagens obtidas pelo AFM. Analisamos depósitos produzidos a partir da solução contendo 10mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, à temperatura ambiente (aproximadamente 19°C) e em dois potenciais diferentes. Todas as espessuras foram calculadas pela Equação I.7 sem considerar a evolução de hidrogênio.

Na Figura III.11 temos imagens para depósitos de Fe sobre Si com área de $4 \mu\text{m}^2$, eletrodepositados a $-1,50 \text{ V}$ e com espessuras nominais de 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200nm (d). Para o depósito de 20nm observa-se um sistema granular no qual o substrato de Si está coberto apenas por *clusters* com altura média de 15nm e diâmetro médio de 70 nm. Na amostra de 50 nm apesar de ainda não termos um filme fechado, o depósito já cobre praticamente toda a superfície do substrato sendo que os grãos possuem em média 30 nm de altura e 70 nm de diâmetro. Para as espessuras de 100 e 200 nm a superfície do substrato já está completamente coberta pelo depósito de Fe e os grãos apresentam formas facetadas. A altura e o diâmetro médio dos grãos foram calculados utilizando perfis das imagens de AFM como os apresentados nas Figuras III.11a e III.11b.

a)



b)



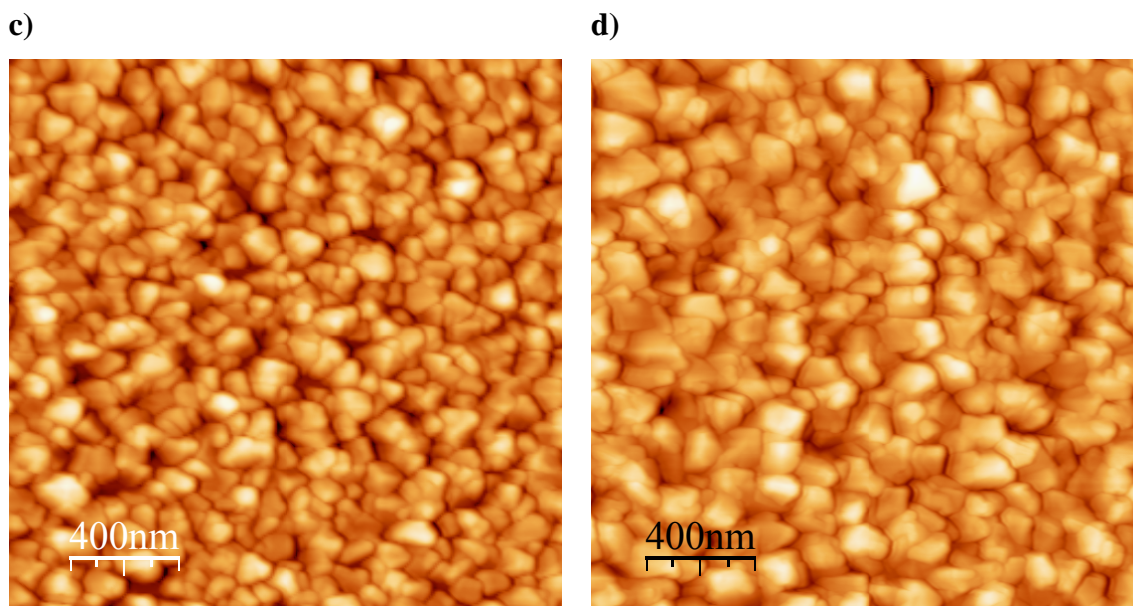


Figura III.11: Imagens de AFM com área de $4 \mu\text{m}^2$, de depósitos de Fe sobre Si a partir de um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, potencial de deposição de $-1,5 \text{ V}$ e espessuras de: a) 20 nm, b) 50 nm, c) 100 nm e d) 200 nm. Também é apresentado o perfil de uma linha da imagem de AFM nos depósitos com 20 e 50 nm.

Analisando individualmente o tamanho dos grãos através de linhas de perfil análogas a da Figura II.5.c, observamos na amostra com espessura nominal de 20 nm grãos com diâmetro variando entre 30 e 95 nm; enquanto que na amostra com 50 nm de espessura os grãos apresentaram diâmetro variando entre 35 e 100 nm, o que leva a crer que nosso sistema de eletrodeposição possui nucleação progressiva, contrariando a análise realizada através do transiente de corrente (Figura III.6).

O efeito causado pelas bolhas de hidrogênio que surgem na superfície do depósito pode ser observado na Figura III.12a, onde um buraco aparece no filme de 100nm apresentado anteriormente (Figura III.11c), que aparentava estar completamente fechado.

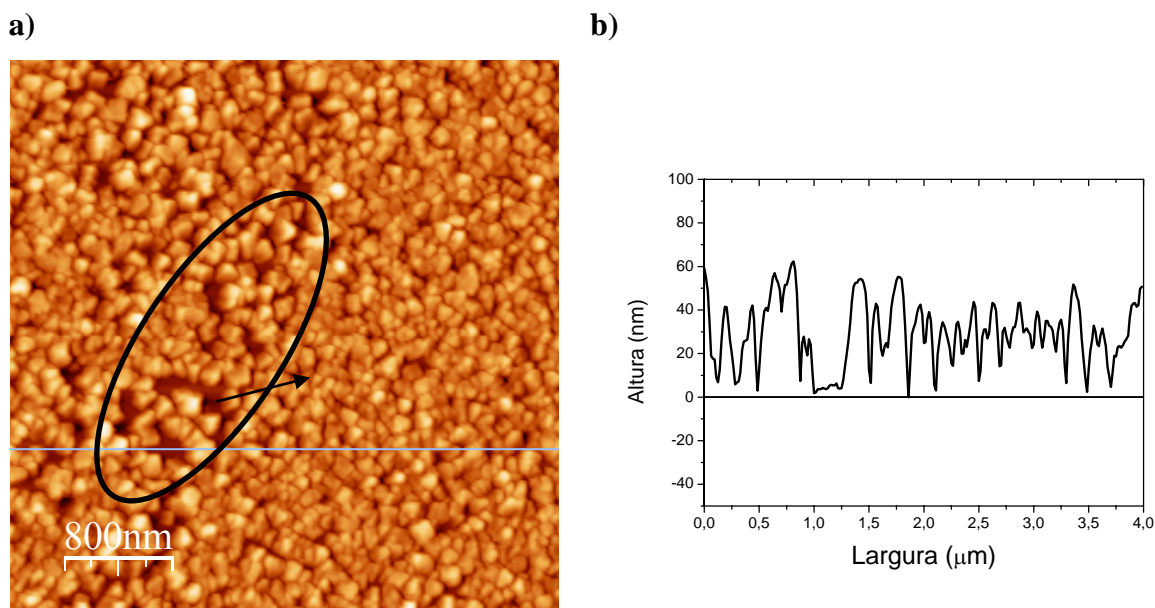


Figura III.12: a) Imagem de AFM com área de $16 \mu\text{m}^2$, do depósito de Fe sobre Si apresentado na figura III.11c em uma diferente região do filme onde ocorreu a formação de uma bolha de hidrogênio. b) perfil de alturas tirado da região onde ocorreu a formação da bolha.

Na Figura III.12b temos o perfil de alturas extraído da região onde ocorreu a formação da bolha. O tamanho preciso da falha causada no filme pela evolução de hidrogênio é difícil de ser estimada, pois com o crescimento da bolha a falha se desloca pelo depósito deixando para trás uma região onde o crescimento foi menor, porque a formação da bolha impede a chegada dos íons do eletrólito no substrato. Devido a limitações técnicas do *scanner* utilizado no AFM durante a realização da imagem não foi possível realizar uma imagem ampliada desta área, o que possibilitaria observar a abrangência total da influência da bolha de hidrogênio no crescimento do depósito.

Para o potencial de $-1,3 \text{ V}$ foram analisadas amostras com espessuras nominais de 50, 100, 300 e 500 nm, Figura III.13. A formação de bolhas na superfície do substrato de Si devido à evolução de hidrogênio foi observada em menor quantidade durante a preparação das amostras com potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$, sendo que as imagens feitas por AFM não foram conclusivas quanto ao efeito que as bolhas de hidrogênio causam no depósito.

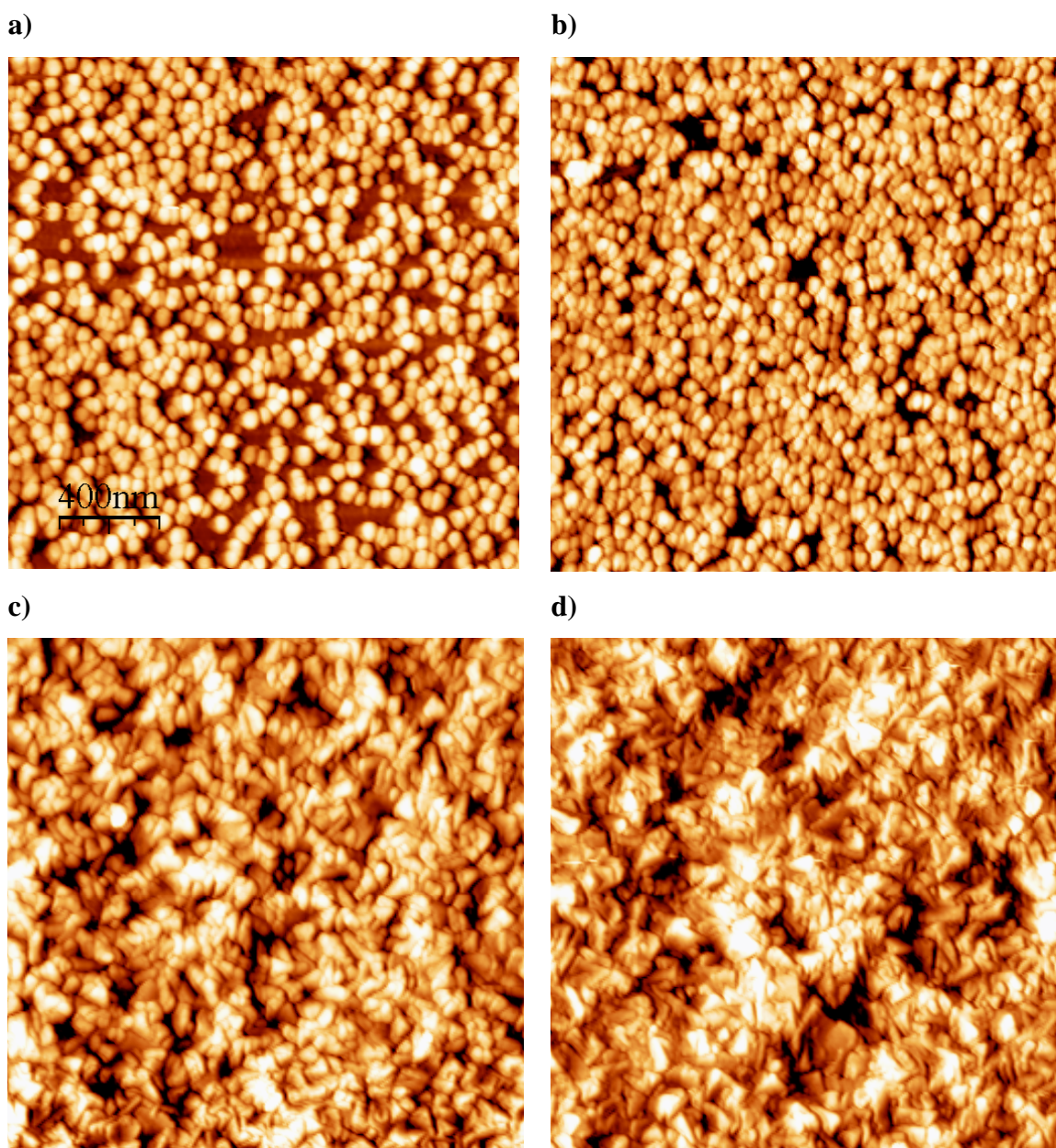


Figura III.13: Imagens de AFM com área de $4 \mu\text{m}^2$ de depósitos de Fe sobre Si a partir de um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ e espessuras de: a) 50 nm, b) 100 nm, c) 300 nm e d) 500 nm.

Para a amostra com espessura de 50 nm o depósito está na forma de aglomerados com aproximadamente 20 nm de altura, 60 nm de diâmetro e aparência granular. No depósito com 100 nm de espessura o filme manteve o caráter granular apresentando em média grãos com 30 nm de altura e 55 nm de diâmetro. Para depósitos com espessuras de 300 e 500 nm a superfície do substrato já está completamente coberta e os grãos apresentam formas facetadas. Na amostra com 20 nm e potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$

observamos que o depósito possui uma pequena variação no tamanho dos grãos o que leva a crer que a nucleação na formação dos depósitos de Fe é progressiva.

Na Figura III.14 temos as curvas da evolução da rugosidade w calculadas pela equação II.2, conforme descrito no capítulo II, para os potenciais de -1,5 V (a) e -1,3 V (b), além da comparação de como a variação do potencial influenciou no Lc (c) e na w (d).

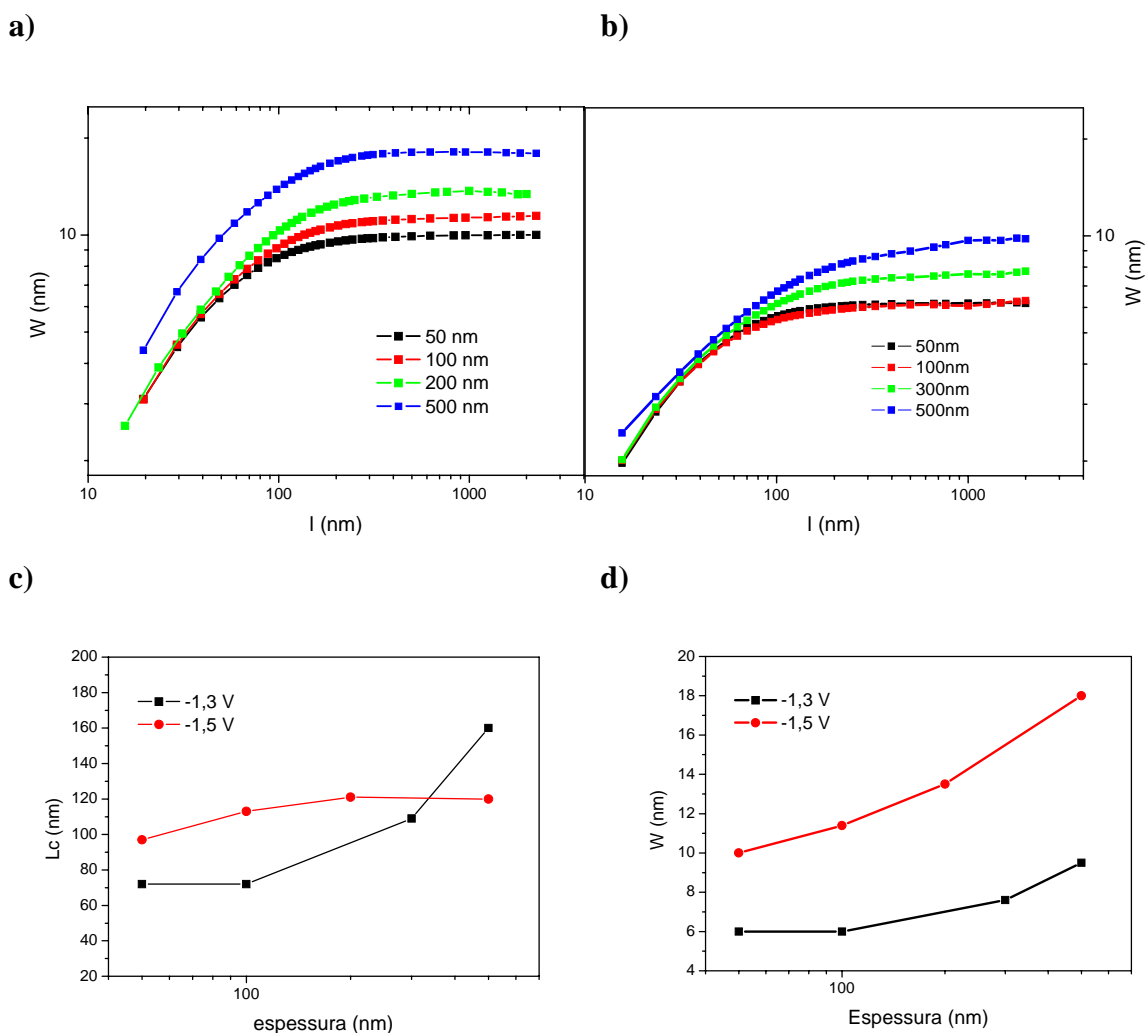


Figura III.14: Curvas da evolução da rugosidade de depósitos de Fe com diferentes espessuras para os potenciais de -1,5 V (a) e -1,3 V (b), além da relação entre Lc (c) e W (d), em função da espessura.

Para o potencial de deposição de -1,5 V (Figura III.11a) não foi calculada a rugosidade média quadrática da amostra de 20 nm de espessura, pois o depósito é formado por apenas alguns *clusters* (Figura III.11.a). Para o depósito de 50 nm de espessura a rugosidade média quadrática foi de 9,6 nm, enquanto que o comprimento de

correlação foi de 70 nm. Nos depósitos com espessura superior a 100 nm os filmes de Fe já cobrem toda superfície do Si, sendo que para 100 nm temos w de 11 nm e L_c de 113 nm.

Para o potencial de deposição de -1,3 V (Figura III.b) observamos uma menor rugosidade média quadrática quando comparada com as amostras preparadas a -1,5 V. w variou ente 6,0 e 9,5 nm para as amostras de 50 e 500 nm.

A tendência geral observada é que w cresce com o aumento da espessura dos depósitos e com o aumento do potencial de deposição.

III.3. MEDIDAS ELÉTRICAS

A análise da interface metal-semicondutor foi realizada através da medida de curvas I-V da junção Fe/Si. O contato utilizado para tal medida foi similar ao descrito na Figura II.4, com cola prata e área de $0,13\text{cm}^2$, sendo que nas costas do silício o contato foi preparado de forma similar ao de fabricação dos substratos (Figura II.1). Na Figura III.15 temos a curva I-V obtida para uma amostra de Fe com 150nm de espessura, eletrodepositado sobre Si tipo-n. A curva obtida na interfase metal-semicondutor é característica de um diodo de barreira Schottky sendo que a corrente reversa encontrada foi de $-0,7\mu\text{A}$.

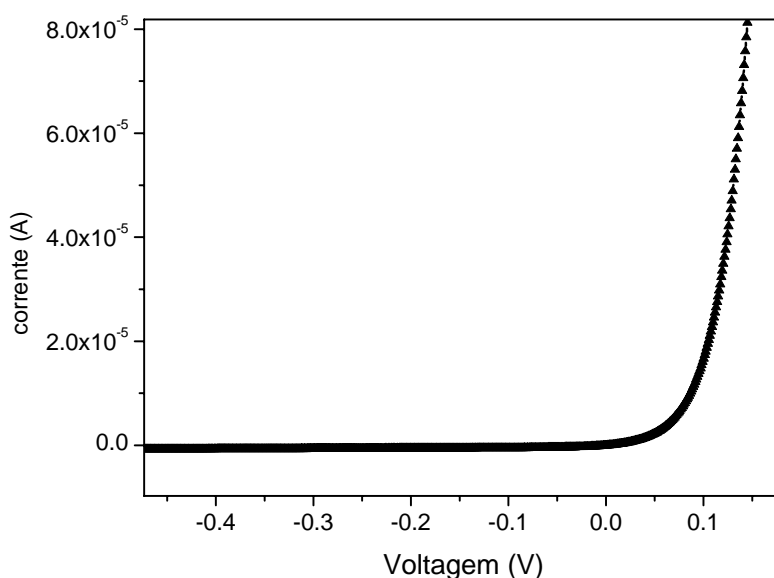


Figura III.15: Curva I-V feita a partir de um depósito de Fe com 150nm de espessura, fabricadas com um eletrólito contendo 10mM de FeSO_4 , 5mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, potencial de deposição de -1,5V e temperatura ambiente.

Obtemos também a variação da resistência e conseqüentemente a variação da resistividade dos filmes de Fe com espessura variando entre 30 e 600nm, Figura III.17.

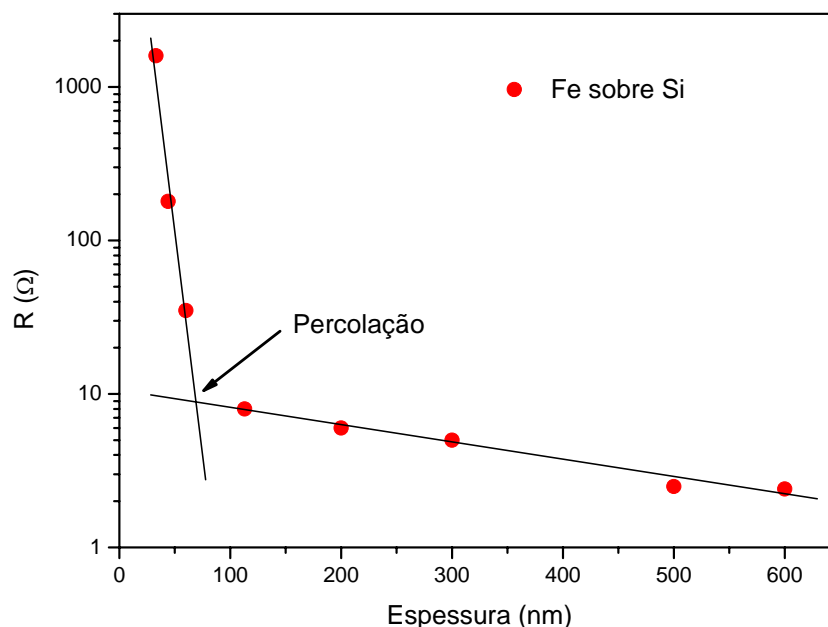


Figura III.17: Dependência da resistência elétrica com a espessura para filmes de Fe sobre Si.

A corrente utilizada para obter a resistência dos filmes finos de Fe foi de 1 mA e a distância entre os contatos foi mantida constante para todas as amostras. Para menores espessuras a queda da resistência é exponencial, tendendo depois a estabilizar para as maiores espessuras em aproximadamente 2,5 Ω . Através da análise destes dados obtivemos que a percolação do filme, espessura na qual o filme de ferro começou a cobrir toda a superfície do silício, ocorreu para 70 nm, o que está de acordo com as imagens de AFM apresentadas na Figura III.11.

III.4. MEDIDAS MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas foram analisadas através de medidas de MR e das curvas de histerese das amostras.

III.4.1 MAGNETOMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

Na Figura III.18a temos os ciclos de histerese obtidos para amostras de 100 nm de espessura nominal, preparadas à temperatura ambiente, aproximadamente 19°C, a partir de uma solução aquosa contendo 10 mM de FeSO₄, 5 mM de H₃BO₃ e pH = 2,3, com potenciais de -1,3 V e -1,5 V. Já na Figura III.18b temos o gráfico da variação do H_c em função da espessura do filme para estes dois potenciais.

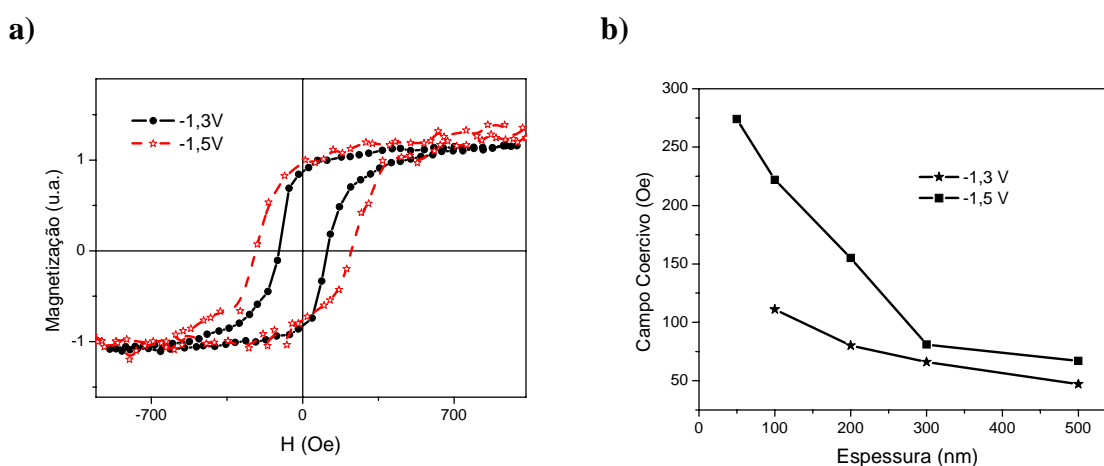


Figura III.18: a) Ciclos de histerese para filmes de Fe com 100 nm de espessura. b) comparação da variação do campo coercivo em função do potencial de deposição para diferentes espessuras.

Apesar dos ciclos de histerese terem sido normalizados, através da Figura III.18a podemos observar que as curvas apresentam comportamento semelhante no que diz respeito a relação M_s/M_r (magnetização de saturação/magnetização remanente). Já a variação existente no campo coercivo (H_c) de 112 para 222 Oe nas amostras de 100 nm preparadas respectivamente com potenciais de -1,3 V e -1,5 V pode ter origem no fato que a amostra produzida em potencial mais elevado pode ter mais defeitos, pois cresceu mais rapidamente, pode ter tamanho de grão menor, pois a taxa de nucleação é maior, e estes fatores fazem o H_c aumentar. Esta tendência de aumento que ocorre no H_c com o aumento da rugosidade superficial para amostras de mesma espessura também foi observada nos demais depósitos preparados nestes potenciais (Figura III.18b).

Observamos também o efeito que a temperatura do eletrólito (temperatura de preparação das amostras) causa na curva de histerese. Foram analisados filmes finos com 200 nm de espessura, potencial de -1,5 V e temperatura variando entre 3 e 50°C. Na Figura III.19 temos as curvas de histerese para algumas destas amostras.

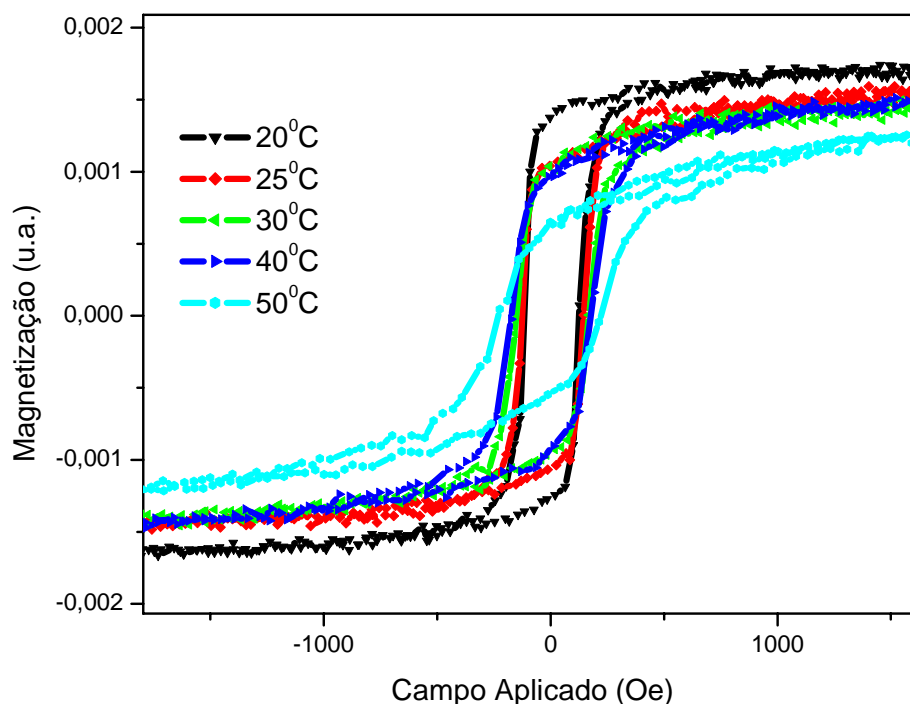


Figura III.19: Campo coercivo para filmes de Fe com 200 nm de espessura preparados com um potencial de -1,5 V em diferentes temperaturas.

Gradativamente com o aumento da temperatura do eletrólito na preparação das amostras ocorreu a diminuição da magnetização e o aumento do campo coercivo. O motivo que pode ter ocasionado a diminuição da magnetização é que a espessura do filme foi calculada pela Equação I.7, que não leva em conta a contribuição da corrente proveniente da evolução de hidrogênio, que aumenta com o incremento da temperatura, diminuindo assim a espessura real do filme. O aumento do Hc pode ser devido a vários fatores, entre eles o fato que a elevação da temperatura aumenta a intensidade da corrente de deposição aumentando assim a rugosidade superficial da amostra, o tamanho de grão e o número de defeitos, além disso, a diminuição da espessura também aumenta o Hc.

Na Figura III.20 é apresentado o valor do campo coercivo para amostras que foram preparadas com a temperatura da solução variando entre 3 e 50 °C, sendo que obtivemos uma variação do Hc de 86 a 226 Oe.

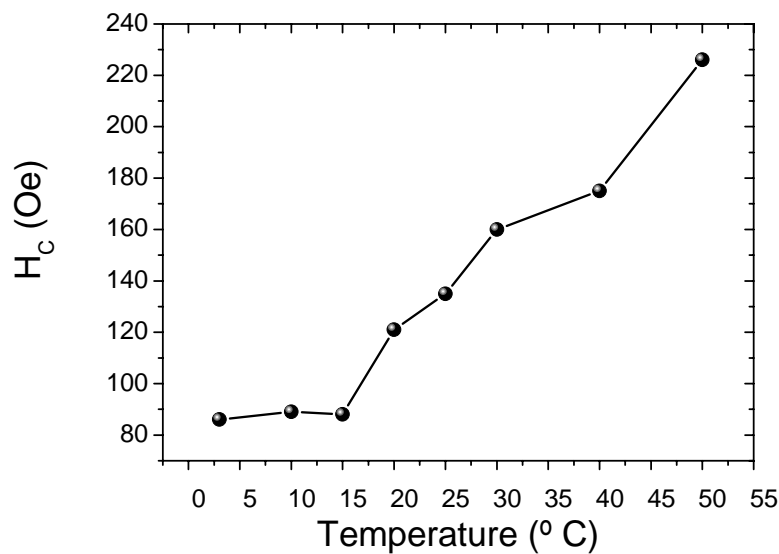
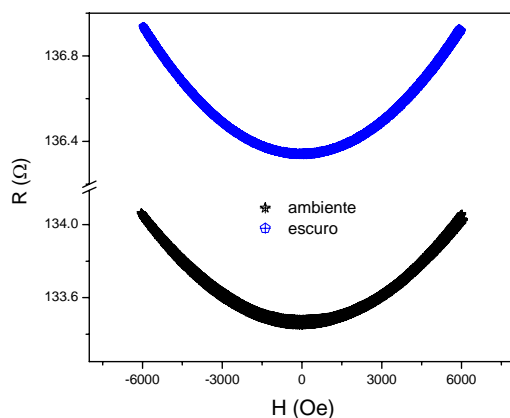


Figura III.20: Variação do campo coercivo em função da temperatura de deposição para filmes de Fe com 200nm de espessura nominal.

III.4.1 MAGNETORRESISTÊNCIA

Como todas as amostras foram preparadas sobre superfícies de lâminas de Si(100) tipo-n, inicialmente investigamos qual é o efeito que um campo magnético externo causa na condução elétrica das pastilhas de Si. Neste caso, os contatos foram feitos na face polida do Si utilizando GaIn pois ao utilizar cola prata a barreira Schottky existente entre o silício e a cola prata impede que a medida seja realizada. Como o silício é fotossensível foram realizadas medidas no escuro e à luz ambiente, utilizando um campo máximo de aproximadamente 6 kOe e uma corrente na amostra para a medida da resistência de 10 mA, conforme apresentado na Figura III.21.

a) paralelo



b) transversal

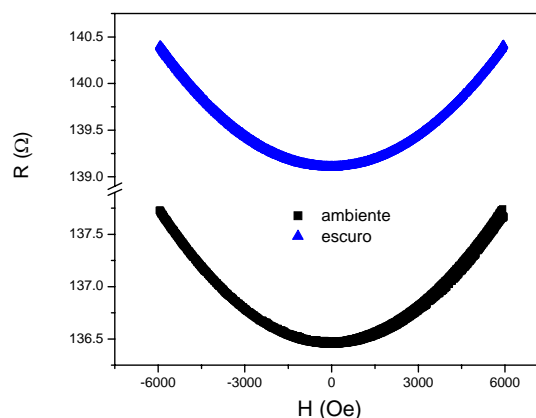


Figura III.21: Variação da resistência das pastilhas de Si em função do campo magnético aplicado para medidas feitas com luz ambiente e no escuro para a geometria paralela a) e transversal b)

Nas medidas em paralelo, onde a corrente se desloca no mesmo sentido do campo magnético, os valores encontrados para a magnetorresistência foram de -0.43% no escuro e -0.45% em luz ambiente. Já para a geometria transversal, onde a corrente se desloca perpendicular ao campo magnético, mas ainda no plano da amostra, obtivemos um efeito magnetorresistivo de -0.91% no escuro e -0.92% em luz ambiente. Em ambos os casos observamos um comportamento parabólico, que é típico de magnetorresistência ordinária, ou seja, a resistência da amostra tem uma dependência quadrática com o campo magnético aplicado, que são os valores esperados para este efeito [58].

A corrente utilizada para as demais medidas aqui apresentadas foi de 1 mA e todas as medidas de magnetorresistência apresentadas daqui em diante foram realizadas na ausência de luz.

Na Figura III.22 estão apresentadas as curvas da magnetorresistência nas geometrias paralela e transversal, realizadas para uma amostra de 50 nm de espessura nominal preparadas com o eletrólito composto por 100 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 , pH = 2,5 e à temperatura ambiente.

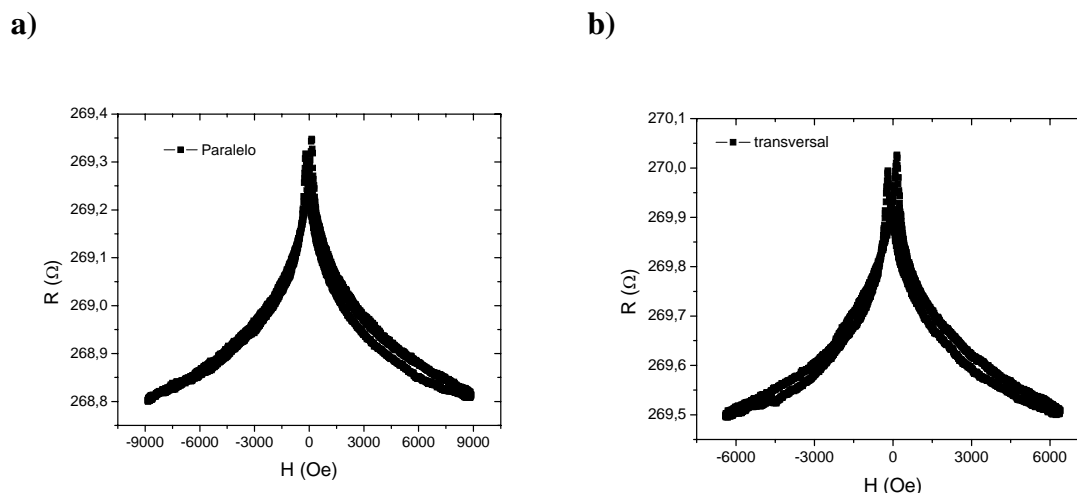


Figura III.22: Variação da resistência em função do campo magnético aplicado, medido nas geometrias paralela a) e transversal b), para uma amostra de 50 nm de Fe, preparada com um eletrólito contendo 100 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , pH = 2,5 e à temperatura ambiente.

Era esperado constatar uma dependência da resistência com relação à geometria do sistema (magnetorresistência anisotrópica) que é típica de filmes finos ferromagnéticos, como foi apresentado na seção I.2.2, figura I.12. Entretanto, obtivemos resultados muito semelhantes para as medidas independentes do ângulo existente entre a corrente e o campo magnético, onde os dois picos estão para cima ao invés de um para cima e outro para baixo. O resultado é típico de MR dependente do alinhamento de momentos magnéticos, como a magnetorresistência gigante (GMR). Uma possível explicação para o resultado observado é que o filme fino de ferro sobre silício possui uma formação granular, ou seja, o depósito é constituído por grãos (ilhas), que estão isolados um dos outros por uma fina camada de óxido ou material antiferromagnético, como comentado na seção I.2.2. A magnetorresistência observada foi de aproximadamente 0,2% tanto na geometria paralela (Figura III.22a) quanto na geometria transversal (Figura III.22b).

Na Figura III.23 temos as curvas da magnetorresistência nas geometrias paralela e transversal realizadas para uma amostra de 50 nm de espessura nominal, preparada com o eletrólito com concentração de sulfato de ferro reduzida em um fator 10, ou seja, por 10 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 , pH = 2,5 e à temperatura ambiente.

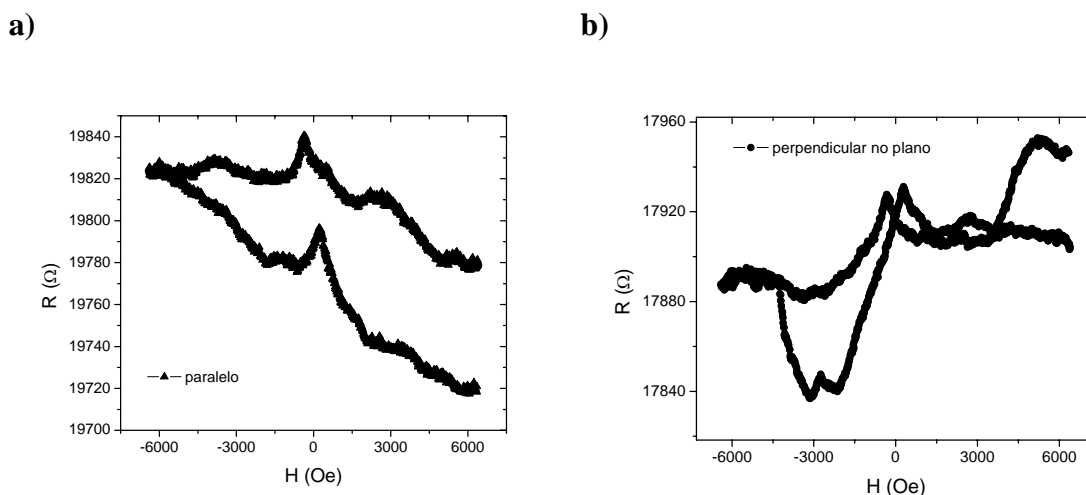


Figura III.23: Variação da resistência em função do campo magnético aplicado, medido nas geometrias paralela a) e perpendicular b), para uma amostra de 50nm de Fe, preparada com um eletrólito contendo 10 mM de FeSO_4 , 50 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , pH = 2,5 e à temperatura ambiente.

Pode-se observar na Figura III.23 um comportamento semelhante ao da Figura III.22, no entanto, todas as amostras preparadas com este eletrólito apresentaram resistências elevadas e instáveis, o que demonstrou que este não é um bom eletrólito para a produção dos depósitos de Fe.

Como a ênfase desta dissertação é a produção de filmes finos e aglomerados de Fe, foi dada atenção especial para a solução composta por 10 mM de FeSO_4 , 5 mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , com pH = 2,3, para a qual as amostras demonstraram ter melhor qualidade visual, ou seja, caráter metálico. Além do aspecto visual medidas magnéticas como a apresentada na figura acima foram um critério adicional na escolha do eletrólito.

Na Figura III.24 temos a magnetorresistência nas geometrias paralela e transversal para uma amostra de 50 nm de Fe preparada a temperatura ambiente, aproximadamente 19° C e potencial de deposição de -1,5 V.

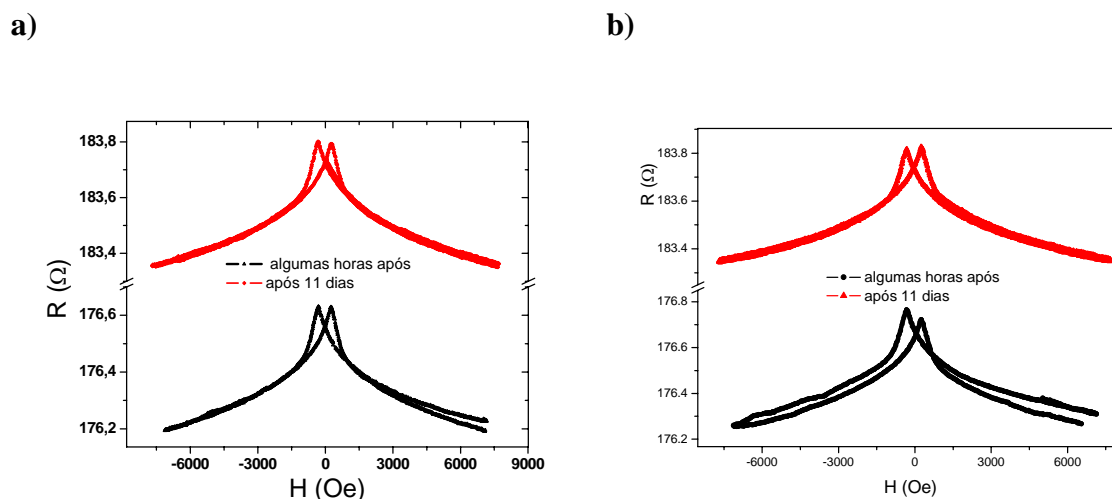


Figura III.24: Variação da resistência em função do campo magnético aplicado, medido nas geometrias paralela a) e transversal b), para uma amostra de 50nm de Fe, preparada com um eletrólito contendo 10mM de FeSO_4 , 5mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 , pH = 2,5 e em temperatura ambiente.

Também são apresentadas na Figura III.24 as medidas de magnetorresistência repetidas após 11 dias para a verificar a estabilidade da resistência, sendo que a amostra foi guardada em atmosfera ambiente. Logo depois do preparo do filme de Fe o efeito magnetorresistivo foi de 0,25% para a medida em paralelo e 0,31% para a medida na transversal. Já nas medidas realizadas após 11 dias foi observado um aumento na resistência da amostra de alguns ohms, o que indica que o filme de Fe sofreu uma pequena oxidação, além disso, caso fosse uma transformação total em óxido, o valor da resistência teria sido muito maior. No que diz respeito à magnetorresistência medida em paralelo o efeito foi de 0,23%, enquanto que na transversal foi de 0,26%.

Nos depósitos em que a espessura do filme variou de 30 a 300 nm não foi observada grande variação do efeito magnetorresistivo. Para este intervalo a porcentagem da variação da resistência flutuou entre 0,2 e 0,3%, enquanto que a resistência das amostras variou quase 3 ordens de grandeza, passando de 1,6 k Ω na amostra de 30 nm para apenas 5 Ω no depósito com 300 nm.

Na Figura III.25 são apresentadas as curvas de MR, para a configuração transversal, e de histerese para uma amostra com 200nm de espessura, preparada à temperatura ambiente com um potencial de -1,5 V.

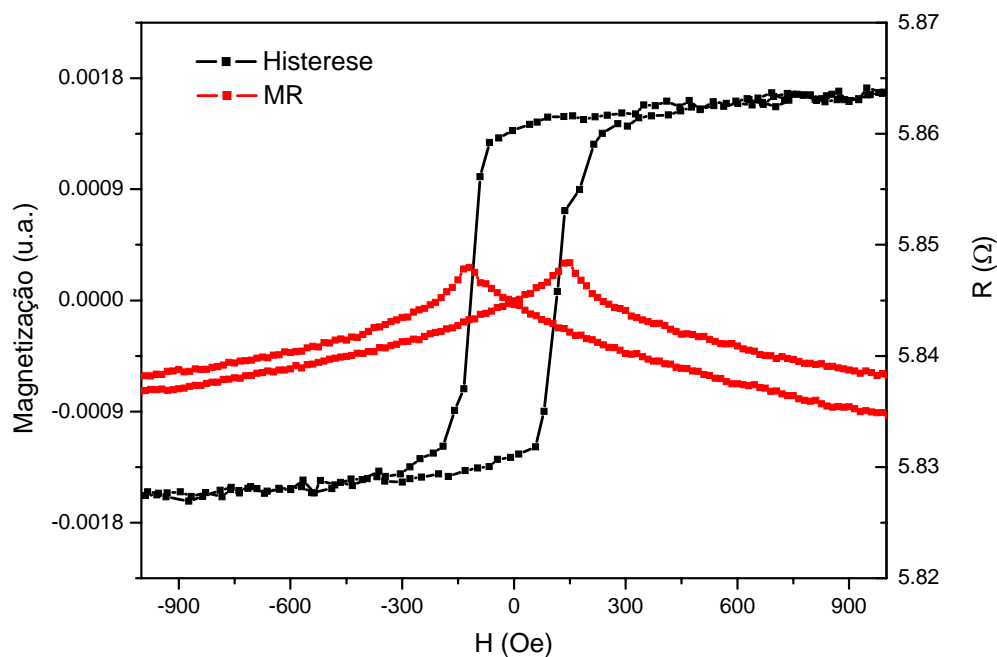
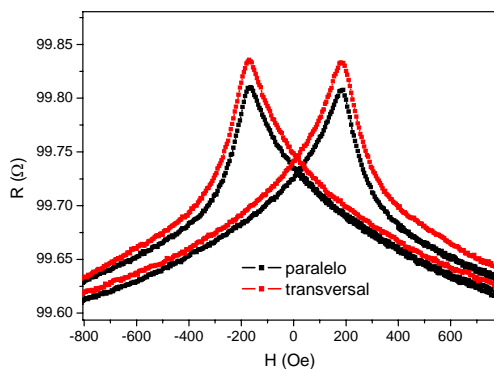


Figura III.25: Curvas de MR, para a configuração transversal, e de histerese, para uma amostra com 200 nm de espessura, preparada a temperatura ambiente com um potencial de -1,5 V

Podemos observar através da Figura III.25 que a maior resistência ocorre quando a magnetização é nula, ou seja, quando os momentos magnéticos da amostra estão desalinhados a resistência será máxima. Conforme o depósito vai sendo magnetizado, os momentos magnéticos começam a se alinhar e a resistência elétrica da amostra começa a diminuir. Este efeito é típico de sistemas que apresentam MR similar a GMR, magnetorresistência gigante [25].

Já na Figura III.26 temos as medidas de MR obtidas nas configurações paralela e transversal para filmes com 100nm de espessura, depositados à temperatura ambiente e com potenciais de -1,3 V e -1,5 V. As escalas horizontais dos gráficos foram apresentadas de -800 a 800 Oe para deixar claro a influência que o campo coercivo da amostra causa na curva de magnetorresistência. Conforme apresentado na Figura III.18b a amostra preparada com o potencial de -1,3 V possui maior H_c e, conseqüentemente, o valor máximo da resistência ocorre para um campo magnético maior do que na amostra preparada com o potencial de -1,5 V.

a) -1,3 V



b) -1,5 V

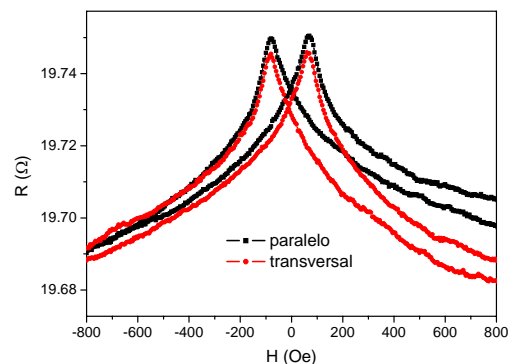


Figura III.26: Medidas obtidas para o efeito magnetorresistivo, nas configurações paralela e transversal para amostras de 100 nm de espessura, preparadas a temperatura ambiente e com potenciais de -1,3 e -1,5 V.

As medidas de MR nas configurações paralela e transversal medidas para a amostra preparada com potencial de deposição de -1,3 V, mostradas na figura III.26a, não apresentaram grande diferença com relação à porcentagem de variação da resistência quando comparadas com as obtidas para a amostra preparada com potencial de -1,5 V, figura III.26b. Em ambos os casos, tanto nas medidas em paralelo quanto naquelas na transversal, a MR observada foi de aproximadamente 0,3%.

Um fator que mostrou exercer forte influência sobre as propriedades magnetorresistivas foi a temperatura de preparação dos depósitos e, devido a isso, foram preparadas amostras onde a temperatura do eletrólito variou de 3 a 50°C. Na Figura abaixo temos os gráficos obtidos para o efeito magnetorresistivo nas configurações paralela e perpendicular para as amostras de 200nm de espessura, preparadas à 3 e 30°C, com um potencial de -1,5 V.

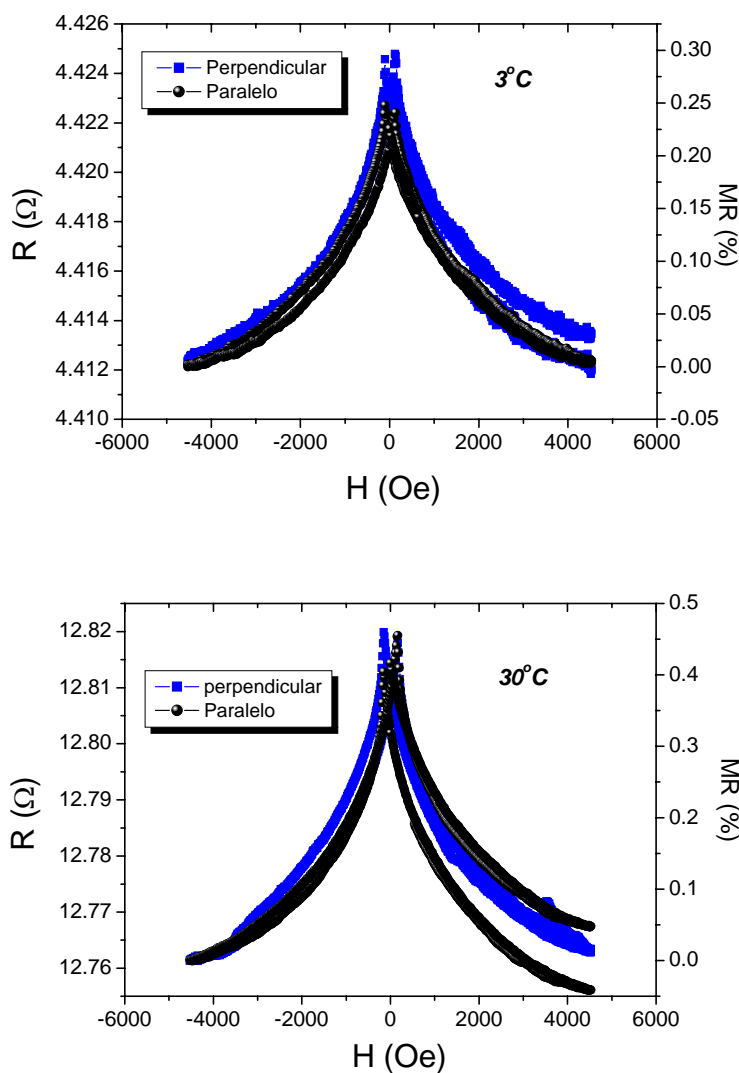


Figura III.27: Medidas obtidas para o efeito magnetorresistivo, nas configurações paralela e transversal para as amostras de 200 nm de espessura, preparadas á 3 e 30°C, com um potencial de -1,5 V.

Para todas as temperaturas o comportamento das curvas de magnetorresistência tanto na configuração em paralelo quanto na transversal foram semelhante, porém a porcentagem de magnetorresistência em função da temperatura de preparação das amostras variou entre 0,25 e 0,47 %, conforme é apresentado na Figura III.28.

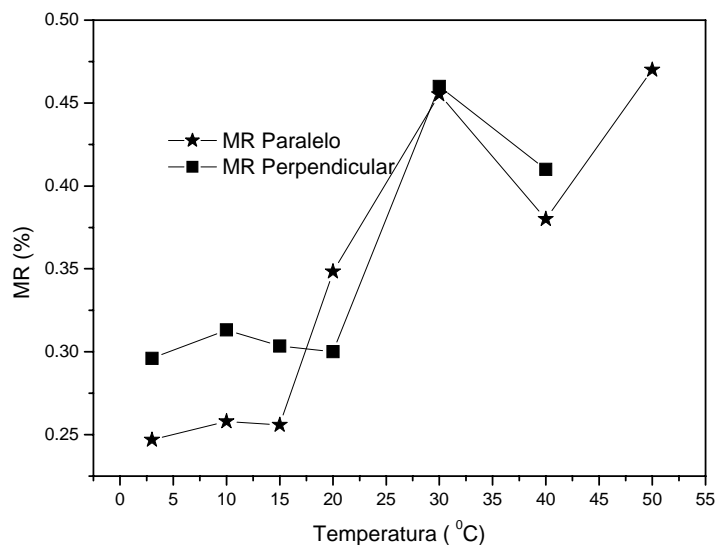


Figura III.28: Gráfico da porcentagem de magnetorresistência em função da temperatura de preparação das amostras, para as configurações paralela e transversal.

Por fim, para certificar a estabilidade do sistema de deposição foi medida uma amostra com 200 nm de Fe que havia sido armazenada à atmosfera e temperatura ambiente durante seis meses. Neste período o depósito sofreu oxidação, sendo que a resistência do mesmo passou de 6 para 138 Ω , entretanto o efeito magnetorresistivo permaneceu praticamente inalterado, com um valor de 0,22 % tanto para a configuração em paralelo quanto para a configuração transversal (Figura III.29).

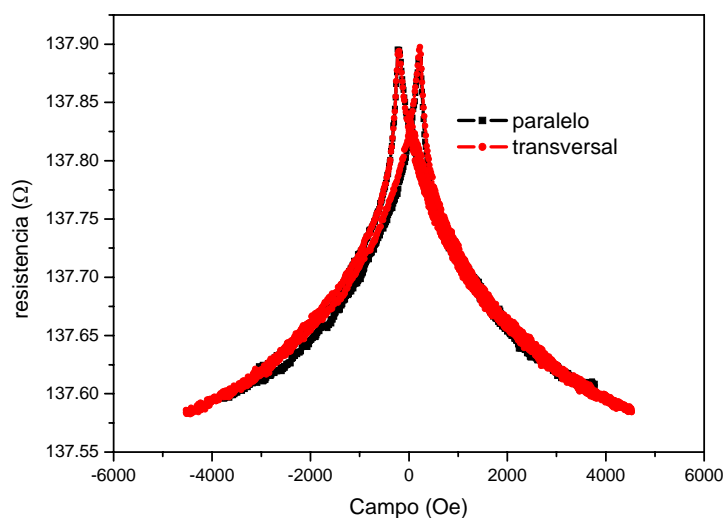


Figura III.29: Gráfico da porcentagem de magnetorresistência para uma amostra de Fe medida 6 meses após seu preparo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo principal deste trabalho, que era desenvolver um sistema que permitisse a eletrodeposição de aglomerados e filmes finos de Fe sobre a superfície de lâminas de Si, foi alcançado, entretanto alguns pontos ainda ficaram pendentes e serão desenvolvidos posteriormente, na continuação deste trabalho. Um deles é estimar qual é a eficiência de deposição para diferentes potenciais de eletrodo e temperaturas do eletrólito, para que seja possível calcular de forma precisa a espessura das amostras, uma vez que estamos comparando propriedades físicas das amostras com suas espessuras.

Um outro ponto que ainda precisa ser melhor compreendido é a questão de que as amostras não apresentam dependência da magnetorresistência em função do ângulo existente entre a corrente elétrica, utilizada para medir a resistência da amostra, e o campo magnético aplicado, o que era esperado para filmes finos de depósitos ferromagnéticos. Uma possível interpretação para isso é que a amostra possui uma formação granular, na qual o filme seria constituído por “grãos” isolados um dos outros por uma fina camada de óxido ou material antiferromagnético, fazendo com que o depósito apresente um comportamento típico de sistemas com MR similar à GMR.

A magnetorresistência com picos coincidindo com o campo coercivo, observada nos filmes de Fe com espessura de até aproximadamente 500nm, é devido ao alinhamento da magnetização dos grãos pelo campo aplicado, sendo que este efeito está associado com o transporte intergranular de elétrons spin-polarizados. Entretanto, para melhor observação da injeção de spin em amostras formadas apenas por clusters e em filmes em que está começando a ocorrer a coalescência (fechamento do depósito), é importante garantir o caráter ôhmico dos contatos e respeitar o limite de potencial para a medida da resistência elétrica das amostras, no qual a injeção de corrente não sofra influência de uma barreira Schottky na interface Fe/Si.

Medidas de Raio-X e de efeito Mössbauer foram realizadas em amostras com espessura nominal de 500nm, preparadas através de um eletrólito contendo 10mM de FeSO_4 , 5mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 com $\text{pH} = 2,3$, utilizando um potencial de -1,5V e indicaram que as amostras que estamos trabalhando são de ferro puro e não de um de seus óxidos.

CONCLUSÕES

A eletrodeposição de ferro na superfície de lâminas de Si(100) tipo n, a partir de soluções aquosas de sulfato de ferro e de ácido bórico, adicionando ácido sulfúrico para controle do pH, demonstrou ser um processo altamente viável. As concentrações dos reagentes, potencial de deposição, temperatura e pH do eletrólito demonstraram ser parâmetros de eletrodeposição que podem ser otimizados para a obtenção das características físicas desejadas para o depósito.

A solução que apresentou os melhores resultados no preparo de filmes finos e aglomerados de Fe foi aquela composta por 10mM de FeSO_4 , 5mM de H_3BO_3 e H_2SO_4 para estabilizar o pH em 2,3. Entretanto, na maioria dos casos, depósitos com espessura nominal superior a 600nm preparadas com este eletrólito descolavam do substrato de silício.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM), demonstraram que as amostras preparadas com a solução descrita acima, à temperatura ambiente e para os potenciais de -1,3 e -1,5V, apresentam relação direta entre potencial de deposição, rugosidade e campo coercivo. O aumento do potencial, aumenta a rugosidade e aumenta o campo coercivo.

Medidas magnéticas demonstraram que os picos da magnetorresistência são para cima tanto nas medidas em paralelo quanto naquelas na transversal e coincidem com o campo coercivo. Este efeito em filmes finos é típico de sistemas granulares com o transporte intergranular de elétrons spin-polarizados, que apresentam MR similar a GMR.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Ripka P.; J Magn. Magn. Mat. 215-216, 735-9 (2000)
- 2- R. H. Koch, J. G. Deak, and G. Grinstein; Appl. Phys. Lett. **75**, 3862-4 (1999)
- 3- Cad. Cat. Ens. Fis., Florianópolis, **3** (1): 36-40, abr. (1986)
- 4- Web of Science (ISI). Acesso em 2006
- 5- Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Vandau F. N., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G, Friederich A. and Chazelas J.; Phys. Rev. Lett., **61** (21), 2472 (1988)
- 6- Araki S, Shinjo T; Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Letters, **29** (4): L621-L624 Apr (1990)
- 7- Pchellyakov O. P., Bolkhovityanov Y. B., Dvurechenskii A. V., Sokolov L. V., Nikiforov A. I. and Voigtlander B.; Semiconductors, **34** (11), 1229 (2000)
- 8- Martins L. F. O; Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1996)
- 9- Munford M. L; Eletrodeposição de Filmes finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (1998)
- 10- dos Santos Filho S. G., Martins L. F. O., D'Ajello P. C. T., Pasa A. A. and Hasenack; Microeletronic Engineering, **33**, 65 (1997)
- 11- Pasa A. A. and Scwarzacher W.; Phys. Stat. Solid. A **173**: (1) 73-16 (1999)
- 12- D'Ajello P. C. T., Munford M. L. and Pasa A. A., J. Chem. Phys. **111**, 4667 (1999)
- 13- Santos, W. Cavalcanti, A.A. Pasa e W. Figueiredo, Physica A **308**, 313 (2002)
- 14- Munford M L, Sartorelli M L, Seligman L e Pasa A.A., J. Electrochem Soc. **149** (5) C274 (2002)
- 15- Pasa A A, Munford M L, Voltolini E, Seligman L, Sardela M e Sartorelli M L, Proceeding of the Magnetic Materials, processes and device VI. The Electrochemical Society, **2000**,137 (2001)
- 16- da Silva R C, Sartorelli M L, Sardela M and Pasa A A; Phys. Stat. Solid. A, **187**: (1) 85-89 2001
- 17- Sartorelli ML, Schervenski AQ, Delatorre RG, Klauss P., Maliska AM and Pasa AA Phys. Stat. Solid. A, **187**: (1) 91-95 (2001)

- 18- Munford ML, Seligman L, Sartorelli ML, E. Voltolini, L.F.O. Martins, W. Schwarzacher and Pasa A.A. *J Magn. Magn. Mat.*, **226**: 1613-1615 Part 2 Sp. Iss. (2001)
- 19- D'Ajello PCT, Fiori MA, Pasa AA, et al. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4562 (2000)
- 20- O'Keeffe A. P., Kasyutich O. I., Schwarzacher W., de Oliveira L. S. e Pasa A. A., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1002 (1998)
- 21- Martins LFO, Seligman L, dos Santos SG, et al., Hasenack CM and Pasa AA *Rev. Bras. Apl. Vácuo* **17**, 52 (1998)
- 22- Boldo EM, Seligman L, Martins LFO, et al. *Rev. Bras. Apl. Vácuo* **17**, 57 (1998)
- 23- dosSantos SG, Martins LFO, DAjello PCT, Pasa AA e Hasenack CM *Microeletron Eng.* **33**, 59 (1997)
- 24- dosSantos SG, Pasa AA, Hasenack CM *Microeletron Eng.* **33**, 149 (1997)
- 25- Heinrich B, Bland J. A. C; *Ultrathin Magnetic Structures II*; p 155-185, Ed Spring. 1 edtidion (1994)
- 26- Seligman L., Sartorelli M. L., Pasa A. A., Schwarzacher W. and Kasyutich O. I., *J Magn. Magn. Mat.* **226**: 752-753 Part 1 Sp. Iss. SI (2001)
- 27- Delatorre, R G ; Munford, M L ; Stenger, V ; Schwarzacher, W ; Pasa, A. A. ; Merúvia, M S; Hümmelgen, I A; *J. Appl Phys, Eua*, **99**, N. 08h704, P. 1-3, (2006)
- 28- Delatorre, R G ; Zandonay, R ; Munford, M L ; Zoldan, V C ; Pasa, A. A. ; Schwarzacher, W ; Meruvia, M S ; Hümmelgen, I A; *Appl Phys Lett, Eua*, **88**, 233504 (2006)
- 29- Ronkel F, Schultze Jw, Arensfischer R; *Thin Solid Films* **276** (1-2): 40-43 Apr 15 (1996)
- 30- Renaux C, Scheuren V, Flandre D; *Microelectronics Reliability* **40** (4-5): 877-879 Apr-May (2000)
- 31- Lee JD, Lee JJ, Ahn BY, et al., *J. Korean Physical Soc.* **46** (4): 883-889 Apr (2005)
- 32- Lee LD, Kim KH, Lee JJ, et al.; *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **45** (4a): 2470-2475 Apr (2006)
- 33- Kim KH, Lee JD, Lee JJ, et al.; *Thin Solid Films* **483** (1-2): 74-78 Jul 1 (2005)

- 34- Zarpellon J, Jurca HF, Klein JJ, et al.; J. Electrochem. Soc. **152** (12): C808-C812 (2005)
- 35- Gundel A, Devolder T, Chappert C, et al.; Physica B-Condensed Matter **354** (1-4): 282-285 Dec 31 (2004)
- 36- Liu YK, Scheck C, Schad R, et al.; J. Appl. Phys. **95** (11): 6546-6548 Part 2 Jun 1 (2004)
- 37- Palomar-Pardave M, Gonzalez I, Batina N; J. Phys. Chem. B **104** (15): 3545-3555 APR 20 (2000)
- 38- Palomar-Pardave M, Miranda-Hernandez M, Gonzalez I, et al.; Surface Science **399** (1): 80-95 MAR 1 (1998)
- 39- Holzle, M. H.; Retter, U.; Kolb, D. M.; J. Electroanal. Chem. **371**, 101. (1994)
- 40- Bewick A, Thirsk Hr, Fleischmann M; Trans. Faraday Soc. **58** (479): 2200& (1962)
- 41- Scharifker Br, Mostany J; Journal of Electroanalytical Chemistry **177** (1-2): 13-23 (1984)
- 42- Scharifker BR, Mostany J, Palomar-Pardave M, et al. J. Electrochem. Soc. **146** (3): 1005-1012 Mar (1999)
- 43- Julliere M; Physics Letters A **54** (3): 225-226 (1975)
- 44- Anderson Pw, Hasegawa H; Phys. Rev. **100** (2): 675-681 (1955)
- 45- Coey JMD, Berkowitz AE, Balcells L, et al.; Appl. Phys. Lett. **72** (6): 734-736 Feb 9 (1998)
- 46- Eerenstein W, Palstra TTM, Saxena SS, et al.; Phys. Rev. Lett. **88** (24): Art. No. 247204 JUN 17 (2002)
- 47- Xiao Jq, Jiang Js, Chien C L.; Phys. Rev. Lett. **68** (25): 3749-3752 Jun 22 (1992)
- 48- Luiz C. Sampaio, Flávio Garcia, Geraldo R. C. Cernicchiaro e Armando Y. Takeuchi. **Técnicas de Magnetometria:** http://www.sbfisica.org.br/rbef/Vol22/Num3/v22_406.pdf Acesso em 14 fevereiro 2007
- 49- National Instruments. **What is LabVIEW:** <http://ni.com/labview/whatis/> Acesso em: 14 fevereiro 2007
- 50- Binnig G, Quate CF, Gerber C; Phys. Rev. Lett. **56** (9): 930-933 Mar 3 (1986)

- 51- Grupo PET- Engenharia Elétrica. **Curso de Matlab:**
<http://www.del.ufms.br/tutoriais/matlab/apresentacao.htm#matlab> Acesso em:
14 fevereiro 2007
- 52- G. S. Higashi et. al.; Appl. Phys. Lett., **56** (7), 656 (1990).
- 53- L. F. O. Martins; Eletrodeposição de cobre em silício tipo-n monocristalino.
Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFSC (1996).
- 54- Zoldan, V C ; Kirkwood, D ; Munford, M L ; Figueiredo, W ; Zangari, G ;
Pasa, A. A. ; Microscopy & Microanalysis, Eua, **11**, N. Supp. 3, P. 90-93,
(2005).
- 55- B. Scharifker and G. Hills, Electrochemica Acta, **28** (7), 879 (1983)
- 56- Liu H, Jiang EY, Bai HL, et al.; Appl. Phys. Lett. **83** (17): 3531-3533 Oct 27
(2003)
- 57- Hickey B. J, Morgan G. J, Howson M. A; Spin Electronics; pp 52-70, Ed.
Spring. 1 edition (2001)
- 58- Coey JMD; J. Appl. Phys. **85** (8): 5576-5581 Part 2B APR 15 (1999)
- 59- O'Handley, Robert; Modern Magnetic Materials; pp 557-594, Ed. Wiley
Interscience. 1 edição (2000)