

Alexsandro Silvestre da Rocha

# **Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu**

Florianópolis  
2006

# **Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu**

Alexsandro Silvestre da Rocha  
**Autor**

Maria Luisa Sartorelli  
**Orientadora**

UFSC – Florianópolis  
01 de novembro de 2006

# Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu

ALEXSANDRO SILVESTRE DA ROCHA

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Física**, na área de concentração em **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

---

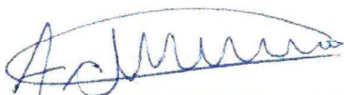
Profa. Dra. Maria Luisa Sartorelli  
(FSC/UFSC-Orientador)

---

Profa. Dra. Débora Peres Menezes  
(FSC/UFSC-Coordenadora do Curso)

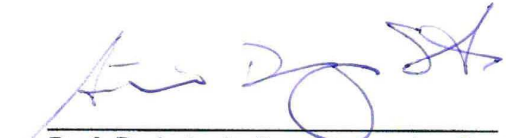
---

Profa. Dra. Maria Luisa Sartorelli  
(FSC/UFSC - Presidente)



---

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira  
(UFSCar)



---

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos  
(USP)

---

Prof. Dr. Osvaldo Frederico Schilling Neto  
(FSC/UFSC)

---

Prof. Dr. Paulo César Tettamanzy D'Ajello  
(FSC/UFSC)

---

Profa. Dra. Françoise Toledo Reis  
(FSC/UFSC - Suplente)

## Agradecimentos

- ⇒ À professora Dra. Maria Luisa Sartorelli pelo empenho e dedicação, como minha orientadora durante os anos de estudo, preparação e conclusão deste trabalho.
- ⇒ Ao professor Dr. André Avelino Passa pelo companheirismo, conselhos e auxílio durante boa parte deste trabalho.
- ⇒ À professora Dra. Lia Silva de Oliveira pelas palavras amigas e sábias, que me ajudaram durante este tempo.
- ⇒ Ao professor Dr. Horst Niehus coordenador do grupo ASP - Atomic collisions and Surface Physics sediado no Instituto de Física da Universidade Humboldt de Berlim, pelo apoio e suporte durante os seis meses que passei em seu grupo aprendendo algumas técnicas aplicadas neste trabalho (Danke sehr).
- ⇒ Aos membros (amigos) do grupo ASP - Atomic collisions and Surface Physics, pelo apoio durante minha estadia na Alemanha.
- ⇒ Aos membros do LabSiN e LFFS, por sugestões e o excelente convívio todos estes anos, ou seja, aos amigos que fiz durante este período:
  - Edna, Everton, Rafael, Vinícius, Ricardo, Max, Wagner, Guilherme, Miro, Lucas, Claudia, René, Carlos, João, Douglas, Christian, Clodoaldo, Germano, Dorico, e outros.
- ⇒ A meus pais, Olimpio de Rocha e Irene Silvestre da Rocha, e a meu irmão Leandro Silvestre da Rocha, pelo apoio incondicional durante todos os momentos.

- ⇒ À Elizabete, minha esposa que esteve ao meu lado, nos piores e melhores momentos deste trabalho.
- ⇒ À minha família, avós, tios e primos, que sempre me apoiaram.
- ⇒ Aos amigos que ficaram distantes (literalmente) devido ao rumo que a vida toma.
- ⇒ Às pessoas que de alguma maneira, direta ou indiretamente, estiveram presente durante a realização do trabalho.
- ⇒ Aos membros da banca, por terem aceito o convite.
- ⇒ Aos professores, funcionários e alunos do bloco G, e de todo o Departamento de Física.
- ⇒ À coordenação do curso de Pós-graduação de física.
- ⇒ A CAPES pelo importante auxílio financeiro.

## RESUMO

As propriedades magnetorresistivas de nanoestruturas de Co/Cu eletrodepositadas é investigada para diferentes geometrias. Na primeira parte, multicamadas de Co/Cu estruturadas na forma de válvulas de *spin* são investigadas em termos da magnetorresistência gigante (GMR). Apresenta-se um processo de otimização do efeito GMR em função do potencial de deposição, espessura das camadas e uso de surfactantes.

Na segunda parte, uma técnica de nanoestruturação baseada em litografia de nanoesferas é apresentada e usada na fabricação de multicamadas porosas lamelares de Co/Cu. Suas propriedades magnéticas e de magnetotransporte são apresentadas e interpretadas qualitativamente.

**Palavras chave:** Litografia de nanoesferas. Eletrodeposição. Magnetotransporte. Válvulas de *spin*.

## ABSTRACT

The magnetoresistive properties of electrodeposited Co/Cu nanostructures is investigated for different geometries. In the first part, Co/Cu multilayers designed as spin valves are investigated in terms of their giant magnetoresistive response. An optimization of GMR effect as function of electrodeposition potential, layer thickness and the use of surfactants is presented.

In the second part, a nanostructuring technique based on nanosphere lithography is presented and used to generate an antidot multilayered Co/Cu structure. Their magnetic and magnetotransport properties are presented and explained qualitatively.

**Key words:** Nanosphere lithography. Electrodeposition. Magnetotransport. Spin-valves.

# ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1. ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	4
<b>a. Efeitos Galvanomagnéticos</b> .....	4
a.1. Efeito Hall Ordinário (OHE).....	4
a.2. Magnetorresistência ordinária (OMR).....	5
a.3. Magnetorresistência anisotrópica (AMR).....	5
a.4. Magnetorresistência gigante (GMR).....	6
<b>b. Válvulas de Spin</b> .....	9
b.1. Princípio usual da válvula de spin.....	9
b.2. Válvula de Spin de Co/Cu.....	11
<b>c. Auto-ordenamento de Nanoesferas</b> .....	15
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	17
<b>a. Eletrodeposição</b> .....	17
a.1. Vantagens e Desvantagens da Técnica de Eletrodeposição.....	19
a.2. Vantagens e Desvantagens de Dispositivos Eletrodepositados em silício.....	20
<b>b. Célula Eletroquímica</b> .....	21
<b>c. Preparação do Eletrodo de Trabalho</b> .....	23
<b>d. Litografia de Nanoesferas</b> .....	27
d.1. Soluções Coloidais Aquosas.....	28
d.2. Preparação do Substrato.....	28
d.3. Técnicas de produção dos cristais coloidais.....	30
<i>i.</i> Sedimentação Inclinada.....	30
<i>ii.</i> Sedimentação Gravitométrica com Anel de Teflon.....	32
<i>iii.</i> Spin-Coater.....	34
<b>e. Microscopia de Força Atômica (AFM)</b> .....	37
e.1. Qualidade da Imagem.....	40
e.2. Fidelidade da Imagem.....	42
e.3. Invariância por Escala.....	43
<b>f. Magnetometria de Gradiente de Força Alternada (AGFM)</b> .....	48
<b>g. Medidas de Magnetorresistência (MR)</b> .....	51



g.1. Filmes Nanoestruturados.....	52
<b>3. RESULTADOS: OTIMIZAÇÃO DE VÁLVULAS DE SPIN DE Co/Cu.....</b>	<b>54</b>
<b>a. Voltametria.....</b>	<b>54</b>
<b>b. Transientes de corrente.....</b>	<b>56</b>
<b>c. Eletrodeposição com Controle por Tempo de Deposição: RESULTADOS.....</b>	<b>57</b>
c.1. Otimização do Potencial de Deposição do Cobre.....	57
c.2. Otimização do Potencial de Deposição do Cobalto.....	58
c.3. Otimização da Espessura das Camadas de Cobre.....	59
<b>d. Eletrodeposição com Controle por Tempo de Deposição: ANÁLISE....</b>	<b>60</b>
<b>e. Eletrodeposição por Controle de Carga.....</b>	<b>64</b>
<b>f. Eletrodeposição por Controle de Carga: RESULTADOS E ANÁLISE.....</b>	<b>67</b>
f.1. Otimização do Potencial de Deposição do Cobalto.....	67
f.2. Otimização do Potencial de Deposição do Cobre.....	69
f.3. Otimização de Espessura das Camadas de Cobalto e Cobre.....	73
<b>g. Ação de Surfactante.....</b>	<b>76</b>
g.1. Nucleação.....	77
g.2. Análise Topográfica por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	79
g.3. Fidelidade da Imagem.....	81
g.4. Análise por Invariância de Escala.....	79
g.5. Preparação das Válvulas de Spin.....	82
<b>4. RESULTADOS: NANOESTRUTURAÇÃO POR ELETRODEPOSIÇÃO VIA LITOGRAFIA DE NANOESFERAS.....</b>	<b>86</b>
<b>a. Litografia de Nanoesferas.....</b>	<b>86</b>
a.1. Sedimentação Inclinada.....	86
a.2. Sedimentação Gravitométrica com Anel de Teflon.....	91
a.3. Spin-Coater.....	93
<i>i.</i> Fabricação de Máscaras Hidrofóbicas.....	94
<i>ii.</i> Qualidade das Máscaras Coloidais.....	95
<i>iii.</i> Cristal Bimodal.....	97

<b>b. Eletrodeposição de Nanoestruturas via Litografia de Nanoesferas: RESULTADOS.....</b>	<b>99</b>
<b>c. Controle da Espessura de Nanoestruturas Preparadas via EDLiN.....</b>	<b>107</b>
<b>d. Fator de Preenchimento.....</b>	<b>113</b>
<b>e. Comparação entre as Propriedades Magnéticas de Filmes de Cobalto Compactos e Porosos.....</b>	<b>118</b>
e.1. Influência do Surfactante.....	118
<i>i.</i> Filmes Compactos.....	118
<i>ii.</i> Filmes Porosos.....	119
<b>f. Eletrodeposição de Multicamadas de Co/Cu via Litografia de Nanoesferas.....</b>	<b>122</b>
f.1. Nanoestruturação em 165 nm.....	122
f.2. Nanoestruturação em 496 nm.....	127
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>130</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>132</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Fig. 1.1:</b> (a) Geometria da amostra para observação do efeito Hall – O campo Hall ( $\mathbf{E}_H$ ) aparece transversalmente à densidade de corrente ( $\mathbf{J}$ ) e perpendicularmente ao campo ( $\mathbf{H}$ ). (b, c) Mecanismo que gera uma voltagem Hall positiva para portadores de carga positiva (buracos) (b) ou voltagem Hall negativa para elétrons (c).	4
<b>Fig. 1.2:</b> Efeitos de magnetorresistência anisotrópica em função de campo magnético (a) transversal e (b) paralelo à corrente elétrica aplicada através da superfície.	6
<b>Fig. 1.3:</b> Representação esquemática da difusão do spin numa multicamada. (a) Alinhamento paralelo (válvula aberta). (b) Alinhamento antiparalelo (válvula fechada).	7
<b>Fig. 1.4:</b> Representação da condução eletrônica numa multicamada utilizando um circuito de resistores. (a) Alinhamento paralelo (válvula aberta). (b) Alinhamento antiparalelo (válvula fechada).	8
<b>Fig. 1.5:</b> Ilustração de um sensor magnetorresistivo tipo válvula de spin convencional.	10
<b>Fig. 1.6:</b> Magnetorresistência de multicamadas Co/Cu em função do campo aplicado. (a) Co/Cu sobre GaAs [23]. (b) Co/Cu sobre silício [24].	12
<b>Fig. 1.7:</b> Magnetorresistência em função do campo magnético. Sistema CoCu/Cu [25].	13
<b>Fig. 1.8:</b> Magnetorresistência em função do campo magnético. (a) 30 bicamadas de CoNiCu/Cu [27]. (b) 50 bicamadas de FeCoNi/Cu [28].	13
<b>Fig. 1.9:</b> Estrutura de válvula de spin tipo espelhada composta por camadas de Co/Cu.	14
<b>Fig. 1.10:</b> Efeito capilar. (a) Força capilar normal devido à ponte líquida entre partículas. (b) Forças de imersão que causam deformação na superfície do líquido [29].	15
<b>Fig. 1.11:</b> Auto ordenamento de filme coloidal sobre substrato plano. (a) Migração das partículas esféricas devido ao processo de evaporação, onde $F$ é a força capilar de imersão entre as partículas capturadas pelo filme fino de líquido. $F_d$ é a força hidrodinâmica que é causada pelo fluxo hidrodinâmico $J_w$ . (b) Ação entre partículas localizadas em um determinado domínio [29].	16
<b>Fig. 2.1:</b> (a) Variação do potencial na deposição potencioestática. (b) Transiente de corrente (curva de corrente em função do tempo) característico para a deposição de metais. A área em destaque representa a carga nominal depositada durante a redução das espécies no eletrodo de trabalho.	18
<b>Fig. 2.2:</b> (a) Variação de potencial na voltametria. (b) Varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito (em destaque o “laço de nucleação”).	18
<b>Fig. 2.3:</b> Esquema de uma célula eletrolítica.	21
<b>Fig. 2.4:</b> Esquema do processo de limpeza do substrato de silício utilizado como base dos dispositivos nanoestruturados.	25
<b>Fig. 2.5:</b> Esquema da montagem do conjunto denominado eletrodo de trabalho.	26
<b>Fig. 2.6:</b> (a) Base de teflon usada para apoiar os substratos de silício; (b) mesmo suporte	29

durante o processo de oxidação química em um banho maria.

- Fig. 2.7:** Dispositivo de inclinação com ângulo variável utilizado na preparação de cristais coloidais via sedimentação inclinada. 30
- Fig. 2.8:** Cristais coloidais preparados por sedimentação inclinada. (a) evaporação da solução coloidal em substrato inclinado; (b) tratamento térmico por 24 horas a 64°C, para aumentar a aderência do cristal ao substrato. 31
- Fig. 2.9:** Dispositivo simples contendo duas peças de acrílico presas por parafusos que pressionam o anel de teflon contra o substrato. 32
- Fig. 2.10:** Cristais coloidais por sedimentação gravitométrica com anel de teflon. (a) a solução coloidal é colocada dentro da área delimitada pelo anel de teflon e posta a secar por cinco dias; (b) tratamento térmico por 24 horas a 64°C, para aumentar a aderência do cristal ao substrato. 33
- Fig. 2.11:** Spin-coater usado no trabalho e suas especificações. 34
- Fig. 2.12:** Protocolo de dois passos para formação de cristal coloidal por *spin-coating*. 35
- Fig. 2.13:** Fabricação do cristal coloidal por *spin-coating*. 36
- Fig. 2.14:** Curva de força que demonstra a região atrativa e repulsiva onde opera o AFM. 37
- Fig. 2.15:** Operação do *cantilever* no modo não-contato (a) e contato (b). 38
- Fig. 2.16:** Imagens típicas de AFM. No caso, estanho dopado com flúor, depositado sobre vidro. (a) Imagem da topografia “real” da amostra. (b) Imagem gerada pela deflexão do *cantilever*. 39
- Fig. 2.17:** Imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um *cantilever* de AFM e ampliação esquemática da ponta piramidal comumente utilizada, explicitando seu raio de curvatura. 40
- Fig. 2.18:** Esquema que indica o efeito de convolução da ponta com a amostra (a), e a imagem resultante (b). 41
- Fig. 2.19:** Máximos e mínimos locais usados para calcular o ângulo de abertura [47]. 43
- Fig. 2.20:** Três perfis de superfície obtidos por processo browniano com valores de H: (a) 0,9, (b) 0,5 e (c) 0,1 (ver análogo em ref. 49). 44
- Fig. 2.21:** Ilustração da dependência da largura da interface com o comprimento de escala utilizado para medir a rugosidade. Em pequenos comprimentos de escala, a altura média é pequena, mas largura de interface medida cresce com o comprimento de escala até atingir um valor de saturação pelo fato de que as variações na superfície são finitas. 46
- Fig. 2.22:** Esquema do Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada. 49
- Fig. 2.23:** Típica curva de histerese, obtida por AGFM. 50
- Fig. 2.24:** Ilustração do método de quatro pontas com geometria quadrada. Corrente elétrica entre as pontas 1 e 2 é correspondente à MR transversal e entre 1 e 4 à MR paralela, por exemplo. 51
- Fig. 2.25:** Curva de GMR. 52
- Fig. 2.26:** Desenho esquemático do método de duas pontas. Contato elétrico feito com cola 53

prata.

<b>Fig. 3.1:</b> Voltamograma característico para o sistema Si/eletrólito ( $\text{CoSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ).	55
<b>Fig. 3.2:</b> (a) Transiente de corrente para a deposição de multicamadas. (b) Exemplo de chaveamento de potencial e comportamento da corrente. Deposição de cobalto com potencial de $-1,15 \text{ V}$ , e o cobre depositado em $-0,40 \text{ V}$ .	57
<b>Fig. 3.3:</b> Variação da GMR em função do potencial de deposição do cobre.	58
<b>Fig. 3.4:</b> Variação da GMR em função do potencial de deposição do cobalto.	58
<b>Fig. 3.5:</b> GMR em função da espessura média das camadas de cobre. A legenda em cada ponto indica o tempo de deposição de cobre, relativo ao tempo original de 55 s.	59
<b>Fig. 3.6:</b> Espessura média das camadas de cobre em função do tempo de deposição.	60
<b>Fig. 3.7:</b> Transiente de corrente para a deposição de multicamadas dando ênfase à curva de deposição de cobre. $V_{\text{Co}} = -1,15\text{V}$ e $V_{\text{Cu}} = -0,40 \text{ V}$ .	61
<b>Fig. 3.8:</b> Transiente de corrente para a deposição de multicamadas dando ênfase aos picos positivos referentes à dissolução anódica de Co. $V_{\text{Co}} = -1,15\text{V}$ e $V_{\text{Cu}} = -0,40 \text{ V}$ .	61
<b>Fig. 3.9:</b> Transiente de corrente (curva de deposição) característico para a deposição de multicamadas de Co/Cu. As áreas em destaque representam a carga depositada durante o processo.	62
<b>Fig. 3.10:</b> Variação da magnetorresistência gigante e da espessura em função do potencial de deposição do cobre (a) e do cobalto (b).	63
<b>Fig. 3.11:</b> Região de baixas correntes de um transiente obtido com o novo sistema de eletrodeposição.	65
<b>Fig. 3.12:</b> GMR versus potencial de deposição do Co.	68
<b>Fig. 3.13:</b> Concentração de cobre nas camadas de cobalto em função do potencial de deposição do Co.	68
<b>Fig. 3.14:</b> A influência do potencial de deposição do cobre sobre a magnetorresistência e espessura das camadas de Cu e Co.	70
<b>Fig. 3.15:</b> Efeito magnetorresistivo em função da aplicação de um campo magnético externo. O gráfico apresenta três curvas para amostras fabricadas com diferentes potenciais de deposição de cobre ( $-0,2 \text{ V}$ , $-0,45 \text{ V}$ e $-0,7 \text{ V}$ ), mas mantendo o potencial de deposição de cobalto em $-1,2 \text{ V}$ .	71
<b>Fig. 3.16:</b> Magnetorresistência anisotrópica para um filme de cobalto depositado sobre silício (100).	72
<b>Fig. 3.17:</b> Comportamento da magnetorresistência gigante de acordo com a espessura das camadas de Cu.	73
<b>Fig. 3.18:</b> Comportamento da magnetorresistência gigante de acordo com a espessura das camadas de Co.	74
<b>Fig. 3.19:</b> Voltametria cíclica das soluções que contém (solução <b>A</b> ) e não contém o dodecilsulfato de sódio (solução <b>B</b> ) em sua composição.	76
<b>Fig. 3.20:</b> Transiente de corrente referente à deposição de cobalto sobre silício (100) tipo n	78

usando solução com e sem dodecilsulfato de sódio (SDS).

- Fig 3.21:** Transientes de corrente duplamente normalizados e os resultados teóricos obtidos por Scharifker e Hills. 78
- Fig 3.22:** Imagens da topografia das amostras obtidas por AFM. (a) Amostra preparada usando solução sem surfactante. (b) Amostra fabricada através de um banho eletrolítico contendo SDS. 79
- Fig. 3.23:** Comparação entre a distribuição de ângulos de abertura de dois filmes de Co, depositados a partir da solução A e B. 78
- Fig. 3.24:** Resultados obtidos pela teoria de invariância, para filmes de Co depositados a partir da solução A e B. 81
- Fig 3.25:** (a) Espessura de cobre em função do número de camadas. (b) Espessura de cobalto em função do número de camadas. 82
- Fig 3.26:** Gráfico da espessura de cobre em função do número de camadas comparando uma deposição sem correção com outra corrigida. 83
- Fig 3.27:** GMR para um dispositivo preparado com fator de correção comparando com uma amostra que não passou por esta operação. 84
- Fig 3.28:** GMR de dispositivos de mesma estrutura fabricados a partir de soluções eletrolíticas diferentes, ou seja, com e sem surfactante. 84
- Fig. 4.1:** Máscaras coloidais preparadas por sedimentação inclinada mostrando que o efeito opalescente dos cristais coloidais. 86
- Fig. 4.2:** Imagens de MEV mostrando a superfície (à esquerda, ampliação 4500 X) e a seção reta (à direita, ampliação de 10 000 X, exceto em (d): 7500 X) de cristais coloidais formados por esferas com diferentes diâmetros. (a) e (b) esferas de PS de 165 nm de diâmetro. (c) e (d) esferas de PS de 230 nm de diâmetro. (e) e (f) esferas de PS de 488 nm de diâmetro. (g) e (h) esferas de PMMA com 435 nm de diâmetro. 88
- Fig. 4.3:** A imagem de MEV evidencia um dos problemas da técnica de sedimentação inclinada: a formação de uma estrutura amorfa ou desordem (3000 X). 89
- Fig. 4.4:** Série de imagens ópticas justapostas de uma amostra preparada por sedimentação inclinada. 90
- Fig. 4.5:** Imagens de MEV mostrando a superfície (à esquerda, ampliação 4500 X) e a seção reta (à direita, ampliação de 7500 X, exceto em (f): 10000 X e (h): 4500 X) de cristais coloidais formados por esferas com diferentes diâmetros. (a) e (b) esferas de PS de 165 nm de diâmetro. (c) e (d) esferas de PS de 230 nm de diâmetro. (e) e (f) esferas de PS de 488 nm de diâmetro. (g) e (h) esferas de PMMA com 435 nm de diâmetro. 91
- Fig. 4.6:** (a) Efeito de borda causado pela geometria quadrada do silício. (b) Mesma imagem enfatizando o efeito de borda. 93
- Fig. 4.7:** Carimbo de teflon utilizado no processo de preparação das máscaras hidrofóbicas. (a) Carimbo desmontado e (b) pronto para uso. 94
- Fig. 4.8:** Esquema do carimbo usado para remover o óxido de silício (área azul) somente na região desejada. 95
- Fig. 4.9:** (a) Substrato no spin-coating após o processo de oxidação e com a solução coloidal posicionada à espera do início do processo de giro. (b) Resultado final do processo, máscara 95

coloidal formada em área circular.

- Fig. 4.10:** Imagens ópticas. Ampliação de 100 e 1000 X. Cristal formado por esferas de 165 e 496 nm de diâmetro, respectivamente. 96
- Fig. 4.11:** Imagens por MEV de cristais coloidais formados por esferas de poliestireno: (a) de 165 nm de diâmetro e (b) de 496 nm de diâmetro. As imagens possuem ampliações de 20000 e 6500 X, respectivamente. 97
- Fig. 4.12:** As imagens de MEV de cristal bimodal preparado com esferas de poliestireno com diâmetros de 165 e 488 nm. Ampliação de 2500 X e 10000 X (no detalhe). 98
- Fig. 4.13:** (a) Filme de Co depositado através de máscara coloidal (165 nm), sem banho de HF, até atingir uma carga de  $Q = 200$  mC. (b) Filme de Co depositado através de máscara coloidal (165 nm), em substrato previamente tratado em banho de HF por 30 min, até atingir uma carga de  $Q = 200$  mC. 99
- Fig. 4.14:** Imagens óticas mostrando a influência da presença de uma segunda camada de esferas (“ilhas”) no processo de eletrodeposição. (a) Cristal coloidal de esferas PS de 488 nm de diâmetro enfatizando as “ilhas” de forma delgada e em tom escuro. (b) Níquel eletrodepositado no cristal da Figura (a) após remoção das esferas. Observa-se que nas regiões previamente ocupadas por “ilhas” não houve depósito metálico. 100
- Fig. 4.15:** Imagem obtida por MEV, enfatizando uma região onde existia um cristal com duas monocamadas de esferas. O níquel foi eletrodepositado em silício via litografia de nanoesferas. 100
- Fig. 4.16:** Imagens de MEV dos primeiros testes, onde a nanoestrutura de cobalto foi preparada via EDLiN. 101
- Fig. 4.17:** Ampliação de 449 X obtida por MEV de uma nanoestrutura de Ni preparada por EDLiN. 102
- Fig. 4.18:** Imagem de MEV com ampliação de 5000 X ressaltando uma área nanoestruturada cercada por regiões que o metal cobriu as nanoesferas. 102
- Fig. 4.19:** Imagens de MEV mostrando a nanoestrutura de cobalto em 3D. As imagens (a) e (b) com ampliações de 2000 e 8000 X, respectivamente, mostram a seção reta da nanoestrutura, já (c) e (d) apresentam o topo das mesmas com ampliações semelhantes às anteriores. 103
- Fig. 4.20:** Rede porosa de paládio eletrodepositado sobre substrato de ouro. Imagens de MEV com 2000 X (a) e 1000 X (b) [58]. 103
- Fig. 4.21:** (A) & (B) Distribuição da concentração e fluxo da solução eletrolítica para a difusão normal à superfície (111) de uma rede fcc com 3 camadas de esferas [59]. (C) seção transversal do prisma triangular, na altura do plano equatorial da terceira camada de esferas. 104
- Fig. 4.22:** Imagens de MEV. Nanoestruturas de cobalto eletrodepositados sobre Si n(100) via litografia de nanoesferas. A máscara coloidal utilizada na nanoestruturação é formada por esferas de PS com 496 nm de diâmetro. As imagens (a, b, c, d) são mostradas com diferentes ampliações, 1000 X, 2500 X, 5000 X e 10000 X, respectivamente. 106
- Fig. 4.23:** Variação da área eletroativa durante o aumento da espessura do filme nanoestruturado. 107
- Fig. 4.24:** Esquematização da área triangular entre as esferas. 109
- Fig. 4.25:** Geometria utilizada no processo de formulação do cálculo que descreve o 110

comportamento da espessura do filme nanoestruturado.

<b>Fig. 4.26:</b> Relação entre a espessura de um filme compacto com a espessura de filme nanoestruturado.	111
<b>Fig. 4.27:</b> Transiente de corrente em máscaras coloidais. (a) Comparação entre dois banhos eletrolíticos. (b) Relação entre a forma do transiente e o nível de preenchimento do filme metálico.	114
<b>Fig. 4.28:</b> Transientes de corrente de deposições de cobalto em máscaras coloidais.	116
<b>Fig. 4.29:</b> Transiente de corrente das amostras de cobalto preparadas a partir da solução <b>B</b> .	116
<b>Fig. 4.30:</b> Imagens de AFM das nanoestruturas preparadas via EDLiN.	117
<b>Fig. 4.31:</b> Comparação entre as curvas de histerese das amostras compactas de Co.	119
<b>Fig. 4.32:</b> Comparação entre as curvas de histerese dos filmes de cobalto nanoestruturados.	120
<b>Fig. 4.33:</b> Comparação das curvas de histerese obtidas a partir de amostras compactas e porosas, com e sem SDS.	121
<b>Fig. 4.34:</b> Comparação entre as curvas de histerese de amostras com uma e duas camadas magnéticas.	122
<b>Fig. 4.35:</b> Magnetorresistência (curva negra, eixo à esquerda) e histerese (curva vermelha, eixo à direita) em função do campo magnético aplicado.	123
<b>Fig. 4.36:</b> Distribuição de corrente em uma rede porosa de simetria cúbica [61].	124
<b>Fig. 4.37:</b> Imagem de MFM (a) e simulação do comportamento magnético (b) [60].	124
<b>Fig. 4.38:</b> Curvas de histerese das amostras com 4 e 10 camadas de cobalto em estrutura com poros de 165 nm.	126
<b>Fig. 4.39:</b> Curvas de GMR em função do campo magnético aplicado. (a) valor medido; (b) curvas normalizadas. Máscaras de esferas de 165 nm.	127
<b>Fig. 4.40:</b> Curvas de GMR em função do campo magnético aplicado. (a) valor medido; (b) curvas normalizadas. Máscaras de esferas de 496 nm.	128
<b>Fig. 4.41:</b> Comparação da GMR das amostras com 10 e 7 camadas magnéticas.	129



## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabela 2.1:</b> Propriedades físicas e químicas de esferas submicrométricas utilizadas neste trabalho.	28
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros utilizados na deposição de multicamadas potenciostáticas controladas por tempo de deposição.	56
<b>Tabela 3.2:</b> Espessuras nominais referentes às camadas depositadas.	67
<b>Tabela 3.3:</b> Valor médio nominal das espessuras de cobalto e cobre para $V_{Cu} = -0.4$ V e $V_{Cu} = -0.6$ V.	69
<b>Tabela 3.4:</b> Resultados obtidos pela teoria da invariância.	81
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros utilizados na preparação de máscaras coloidais: $\phi$ = diâmetro; $\theta$ = ângulo de inclinação; $\Delta t$ = tempo de secagem; $d$ = diluição; $V$ = volume.	87
<b>Tabela 4.2:</b> A tabela mostra os parâmetros utilizados na preparação dos cristais coloidais: $\phi$ = diâmetro; $\Delta t$ = tempo de secagem; $d$ = diluição; $V$ = volume.	92
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros usados no <i>spin-coating</i> para obtenção das melhores máscaras.	96
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros usados na preparação dos cristais bimodais.	97
<b>Tabela 4.5:</b> Relação entre a espessura de filmes compactos e nanoestruturados.	112
<b>Tabela 4.6:</b> Parâmetros usados na preparação dos dispositivos nanoestruturados por máscaras coloidais de 165 nm de diâmetro.	125
<b>Tabela 4.7:</b> Tabela de parâmetros usados na preparação das multicamadas nanoestruturadas por máscaras coloidais de 496 nm de diâmetro.	128

# INTRODUÇÃO

Dentro da ciência dos materiais, a nanotecnologia, definida como a habilidade de fabricar/controlar estruturas em escala nano ou mesoscópica, é um dos campos mais vastos e promissores da atualidade. Há um enorme potencial para a aplicação de dispositivos nanoestruturados em fotônica [1], spintrônica [2], mídia magnética [3], bioengenharia [4] e catálise [5].

A nanoestruturação de materiais pode ser realizada por diversas técnicas, tais como litografia de elétrons ou deposição seletiva de monocamadas por epitaxia molecular. Estas são técnicas normalmente usadas na indústria de semicondutores e envolvem equipamentos muito caros e sofisticados, disponíveis somente em alguns centros de excelência.

Uma estratégia alternativa, que prescinde de grandes investimentos e exhibe imenso potencial, consiste na exploração de processos auto-organizados [6]. A nível molecular a auto-organização é um processo chave na formação de estruturas biológicas complexas tais como membranas lipídicas, proteínas e ácidos nucléicos estruturados, e tem sido vastamente utilizada por químicos na síntese de materiais complexos. A exploração de processos auto-organizados em escala mesoscópica é um campo ainda recente, mas tem se mostrado muito útil na fabricação de nanoestruturas de interesse tecnológico.

O Laboratório de Sistemas Nanoestruturados –LabSiN– visa a produção e caracterização de materiais nanoestruturados de alta qualidade a um custo viável, para possível aplicação em sensores e dispositivos. Neste trabalho duas estratégias de nanoestruturação serão investigadas, visando a fabricação de sistemas com propriedades magnetorresistivas diferenciadas. Assim sendo, o trabalho será dividido em duas partes.

Na primeira parte abordaremos a primeira estratégia, já muito bem estabelecida na literatura, que consiste na nanoestruturação composicional utilizando a eletrodeposição (ED) pulsada. Nesta primeira parte, realizamos a otimização dos parâmetros de fabricação de válvulas de spin de Co/Cu eletrodepositadas diretamente em substrato semicondutor, numa continuação de trabalho anterior [7].

Na segunda parte, introduzimos uma segunda estratégia de nanoestruturação, ainda inédita no país, que combina a ED com o uso de máscaras coloidais auto-

organizadas [8], denominada EDLiN. A litografia de nanoesferas (LiN), como esta última técnica é chamada, é uma técnica muito versátil e promissora, que apresenta algumas vantagens em relação à litografia tradicional: é simples, economicamente acessível e permite a definição de objetos com dimensões características que vão de 50 a 1000 nm.

A litografia de nanoesferas (LiN), além de ser economicamente acessível, possui algumas características ímpares. Por exemplo, possibilita a nanoestruturação na direção transversal ao plano do substrato, o que corresponde a um grau de liberdade a mais em relação às estruturas geradas pela litografia tradicional. As máscaras em questão são formadas por esferas nanométricas monodispersas de sílica ou polímero auto-organizadas em uma rede cristalina bi ou tridimensional. A partir dessa técnica é possível fabricar diversos tipos de nanoestruturas, entre as quais:

1. Redes de nanoporos ordenados [3]: o material a ser eletrodepositado (metais, semicondutores, polímeros) preenche de forma compacta as lacunas da máscara. Após a remoção da máscara obtém-se uma estrutura regular de poros ordenados. No caso de redes porosas magnéticas, observa-se um comportamento oscilatório do campo coercivo em função da espessura do filme, consequência direta da arquitetura tridimensional dessas estruturas [9]. Por outro lado, o confinamento das rotas eletrônicas provocado pela nanoestruturação do material dá origem a novos efeitos de magnetoresistência, ainda pouco explorados [10].
2. Redes de nanoesferas ordenadas [11]: as redes porosas obtidas acima são usadas como uma segunda máscara, através da qual é depositado um novo material nos espaços inicialmente ocupados pelas nanoesferas coloidais. Tal processo abre caminhos para a produção de uma vasta gama de metamateriais [12] (materiais com propriedades não encontradas na natureza) e compósitos ordenados, que podem ser fabricados por eletrodeposição, processo sol-gel, electroless ou deposição química a vapor. Redes ordenadas de nanoesferas supercondutoras, magnéticas [6], metálicas ou semicondutoras [13] podem ser assim produzidas. No caso de materiais magnéticos ocupando os espaços das nanoesferas, por exemplo, o comportamento magnético depende do diâmetro das esferas. Abaixo de um diâmetro crítico, característico de cada material, a configuração magnética é de monodomínio e a curva de histerese é quadrada, ideal para

aplicações em mídia magnética. Para esferas maiores, o sistema evolui para um estado de vórtice, e a curva de magnetização fica praticamente reversível, ideal para aplicações em sensores [14]. As propriedades magnetorresistivas de esferas interconectadas, como as produzidas por litografia de nanoesferas ainda não foram exploradas.

O número de trabalhos publicados, em revistas internacionais de alto nível, que envolvem o uso da técnica de LiN ou EDLiN tem crescido vertiginosamente nos últimos 3 ou 4 anos.

Diferentemente de outros grupos que utilizam substratos metálicos, nosso objetivo é utilizar a EDLiN para obter redes porosas de qualidade eletrodepositadas diretamente em substratos de silício, possibilitando a caracterização das propriedades magnetorresistivas de tais sistemas e a sua futura integração em dispositivos microeletrônicos. A caracterização magnetorresistiva de redes porosas depende criticamente da sua espessura e homogeneidade. O uso de máscaras coloidais espessas gera, no entanto, depósitos não uniformes.

Por isso, apesar do grande número de publicações no tema de EDLiN, não existe até o momento qualquer trabalho que relate a obtenção de nanoestruturas por essa via em substrato semiconductor. Alguns poucos trabalhos que mencionam incursões na área são explícitos ao relatar problemas de homogeneidade [15] ou criam estratégias para contornar a impossibilidade de EDLiN direta em semicondutores.

Neste trabalho apresentaremos uma técnica própria que permite a obtenção de redes metálicas porosas de espessura homogênea, passíveis de serem caracterizadas em termos de suas propriedades magnetorresistivas. Graças a essa técnica, somos capazes de fabricar máscaras coloidais de uma, duas ou mais camadas de nanoesferas, com excelente reprodutibilidade e em áreas da ordem de centímetros quadrados (podendo ser estendida para áreas maiores sem dificuldades). Apresentaremos os primeiros resultados de caracterização magnética e magnetorresistiva de filmes de cobalto e multicamadas de Co/Cu porosos.

No primeiro capítulo faremos uma breve exposição dos conceitos físicos que estarão sendo explorados no trabalho. No segundo capítulo introduziremos todas as técnicas experimentais utilizadas. Os resultados, discussão e conclusões serão apresentados no terceiro e quarto capítulos.

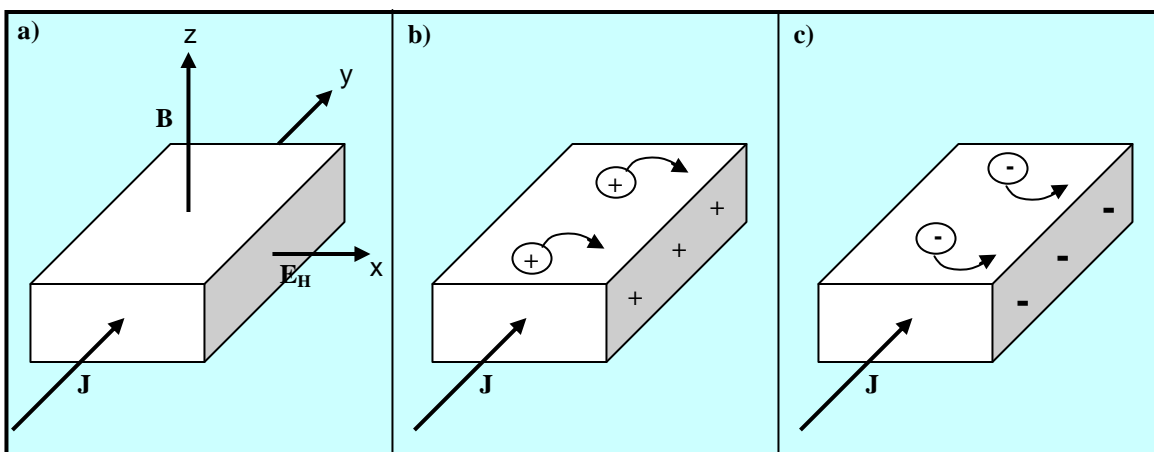
# 1. ASPECTOS TEÓRICOS

## a. Efeitos Galvanomagnéticos

A denominação *efeito galvanomagnético* se refere a propriedades de transporte eletrônico afetadas pela aplicação de um campo magnético.

### a.1. Efeito Hall Ordinário (OHE)

Este fenômeno consiste no surgimento de um campo elétrico transversal à corrente na presença de um campo magnético perpendicular à amostra (Figura 1.1). Este efeito tem origem na força de Lorentz ( $F = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ ) e é bastante pronunciado em semicondutores, pois estes apresentam baixa condutividade e alta mobilidade de portadores (carga elétrica) [16].



**Fig. 1.1:** (a) Geometria da amostra para observação do efeito Hall – O campo Hall ( $\mathbf{E}_H$ ) aparece transversalmente à densidade de corrente ( $\mathbf{J}$ ) e perpendicularmente ao campo ( $\mathbf{H}$ ). (b, c) Mecanismo que gera uma voltagem Hall positiva para portadores de carga positiva (buracos) (b) ou voltagem Hall negativa para elétrons (c).

## a.2. Magnetorresistência ordinária (OMR)

A presença de um campo magnético externo também causa uma mudança na resistência do material, porque desvia os portadores de carga da direção da corrente. Quando o portador de carga começa a orbitar em torno da direção do campo magnético aplicado, ele deixa de contribuir para a densidade de corrente até ser espalhado. Portanto, quanto maior o tempo médio entre colisões (baixa resistividade), maior o efeito do campo magnético sobre a resistência. Além disso, como a deflexão dos portadores de carga em qualquer direção perpendicular à corrente gera um aumento na resistividade, a dependência da resistência deve ser de ordem par. Ou seja, em primeira aproximação [16]:  $\Delta\rho/\rho \propto (H/\rho)^2$ .

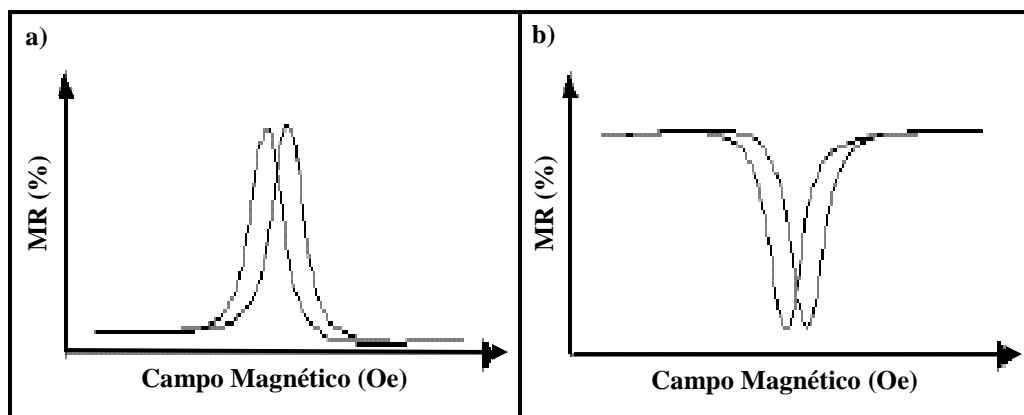
## a.3. Magnetorresistência anisotrópica (AMR)

Em materiais ferromagnéticos (materiais onde os *spins* dos átomos possuem forte tendência a se alinhar uns aos outros) os efeitos de transporte anisotrópico “ordinário” também estão presentes, mas são acompanhados de um fenômeno análogo, mas muito mais intenso, que surge da interação entre a corrente e os campos internos ao material, que são proporcionais à magnetização da amostra. Os efeitos galvanomagnéticos de origem ferromagnética são denominados “extraordinários”, “espontâneos” ou “anômalos” por serem mais intensos que o “ordinário” [16].

Em 1857 Thomson descobriu que a resistividade de um material magnético depende do ângulo entre a corrente e a direção de magnetização, sendo por isso chamada de magnetorresistência anisotrópica ou AMR (AMR – *anisotropic magnetoresistance*). Experimentos sistemáticos mostram que a resistividade é maior quando a magnetização é paralela à direção da corrente. Investigações teóricas mostraram que o efeito surge do espalhamento anisotrópico dos elétrons, devido à interação spin-órbita. O efeito pode ser mensurado pela razão AMR, definida como  $(\rho_{//}-\rho_{\perp})/\rho_{//}$ , onde  $\rho_{//}$  e  $\rho_{\perp}$  são as resistividades medidas, respectivamente, nas direções paralela e transversal à magnetização. Uma série de

ligas à base de ferro, cobalto e níquel exibem valores altos de AMR (por exemplo, 6,6% a 300 K para  $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ ), que se tornaram tecnologicamente importantes no campo de gravação magnética [17].

No caso de filmes finos, a magnetorresistência pode ser medida em três configurações: longitudinal, quando o campo magnético é aplicado paralelo à corrente; transversal, quando o campo é aplicado no plano do filme e perpendicular à corrente; polar, quando o campo é aplicado na direção normal ao filme. Nesses casos, mede-se a grandeza  $\text{MR}(\text{H}) = [\text{R}(\text{H}) - \text{R}(\text{H}_{\text{SAT}})] / \text{R}(\text{H}_{\text{SAT}})$ . A Figura 1.2 ilustra uma curva típica de histerese de magnetorresistência para um filme ferromagnético, usando dois arranjos experimentais, transversal (a) e longitudinal (b). Ao contrário da OMR que é proporcional a  $H^2$ , a magnetorresistência anisotrópica satura em altos campos.



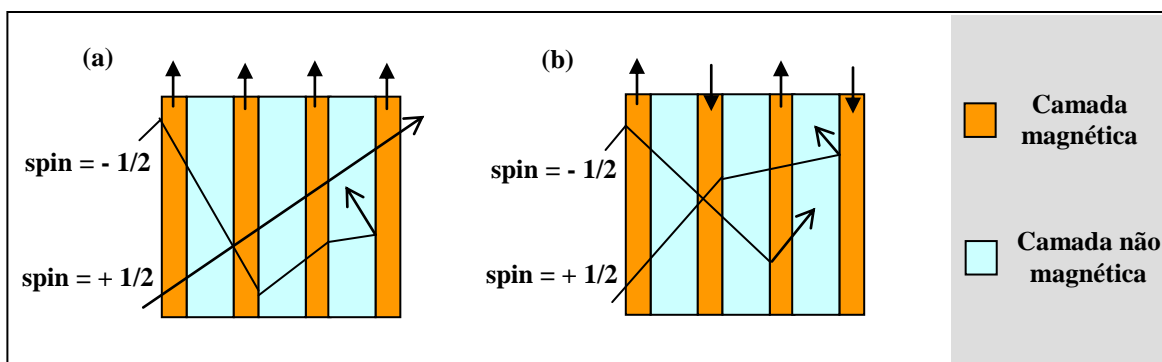
**Fig. 1.2:** Efeitos de magnetorresistência anisotrópica em função de campo magnético (a) transversal e (b) paralelo à corrente elétrica aplicada através da superfície.

#### **a.4. Magnetorresistência gigante (GMR)**

A GMR foi descoberta em 1988 por Baibich co-autores [18], em um dispositivo composto por três camadas (Fe/Cr/Fe), crescidas pela técnica de MBE (Epitaxia por Feixe Molecular) sobre GaAs (110). A aplicação de um campo magnético provocava uma mudança significativa na resistividade elétrica (MR da ordem de 50 % a 4.2 K), muito superior à provocada pela magnetorresistência anisotrópica.

O efeito de magnetorresistência apresentado nas camadas de Fe/Cr está relacionado à variação da orientação relativa da magnetização das camadas ferromagnéticas, e por ser muito grande, foi chamado de magnetorresistência gigante. Outro aspecto importante da descoberta da GMR está relacionado ao acoplamento que ocorre entre camadas ferromagnéticas separadas por uma camada espaçadora metálica não magnética. À medida que a espessura da camada separadora aumenta, a natureza do acoplamento entre as camadas oscila entre ferro e antiferro. Esse acoplamento oscilatório tem origem em um mecanismo de propagação da interação de “exchange” do tipo RKKY [19, 20] e é muito mais intenso, em curtas distâncias (até 20 Å), que o gerado por interações dipolares (que também provocam uma orientação relativa antiferro entre duas camadas ferromagnéticas). Desde que foram descobertos, a GMR, e o acoplamento oscilatório entre camadas gerou grande interesse em pesquisadores através do mundo todo.

A Figura 1.3 mostra o comportamento resistivo de uma multicamada magnética de maneira simplificada. Também é feita uma analogia entre a condução eletrônica numa multicamada e um circuito de resistores, Figura 1.4.



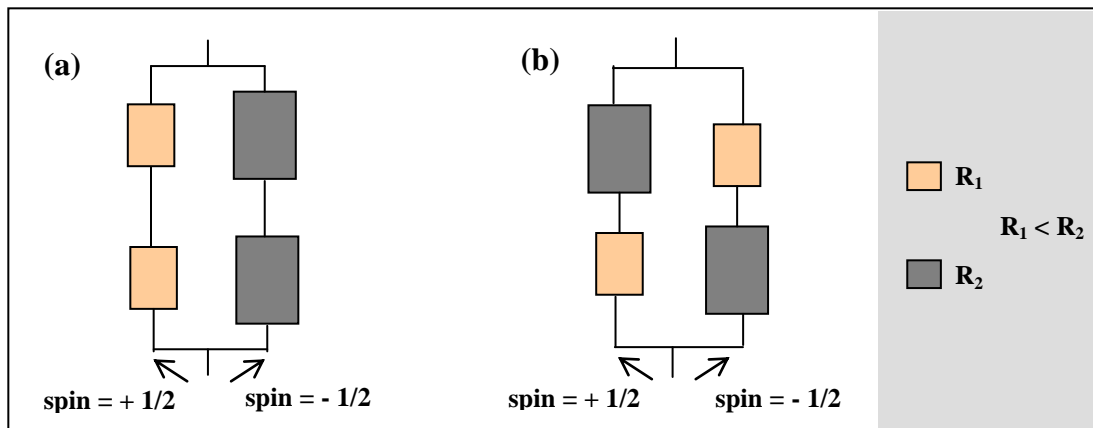
**Fig. 1.3:** Representação esquemática da difusão do spin numa multicamada. (a) Alinhamento paralelo (válvula aberta). (b) Alinhamento antiparalelo (válvula fechada).

Como pode ser visto na Figura 1.3, os elétrons com spin paralelo à direção de magnetização das camadas são fracamente espalhados, enquanto que, elétrons com spin antiparalelo ao sentido da magnetização são fortemente espalhados.

É possível representar pela Figura 1.4 a condução de elétrons dependente de spin por uma rede de resistores, onde  $R_I$  representaria elétrons com spin paralelos à direção de



magnetização e  $R_2$  com spins antiparalelos. Assim, ramos do circuito que apresentam apenas resistência  $R_1$  serão menos resistivos do que caminhos de condução elétrica que envolvam resistências  $R_1$  e  $R_2$ .



**Fig. 1.4:** Representação da condução eletrônica numa multicamada utilizando um circuito de resistores. (a) Alinhamento paralelo (válvula aberta). (b) Alinhamento antiparalelo (válvula fechada).

A aplicação de um campo magnético externo pode promover o alinhamento ferromagnético das camadas reduzindo a resistência elétrica das multicamadas (configuração ferromagnética). Para um campo magnético igual a zero, o material apresenta uma configuração antiferromagnética correspondendo ao máximo de resistência elétrica. Para valores crescentes de campo magnético (em módulo), ocorre a reversão da magnetização das camadas com sentido contrário ao do campo magnético e o material passa a ter um comportamento ferromagnético com a resistência decrescendo rapidamente, tendendo para um valor mínimo.

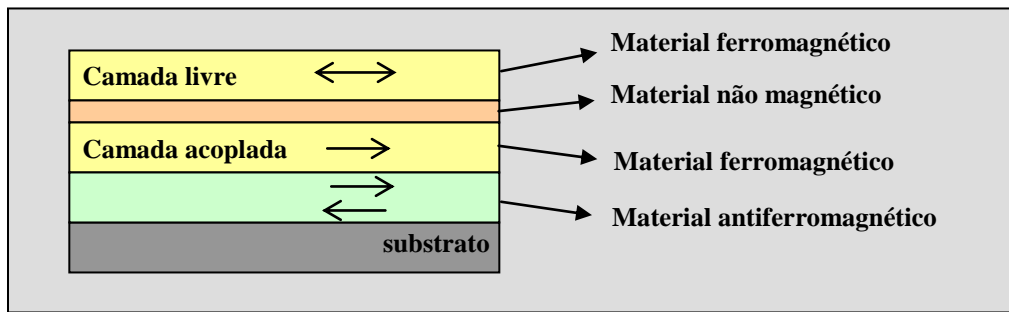
## **b. Válvulas de Spin**

O efeito de válvula de spin corresponde à brusca variação de resistência que ocorre motivado pela reversão da magnetização na passagem da configuração antiferromagnética para ferromagnética nas multicamadas. O dispositivo chamado de válvula de spin foi concebido com base neste efeito, buscando otimizar a etapa de reversão para que esta ocorra abruptamente, e é utilizado em cabeças de leitura magnetorresistivas.

A estrutura clássica de uma válvula de spin consiste basicamente em duas camadas ferromagnéticas de baixo campo coercivo ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ , Ni), desacopladas e separadas por uma camada metálica não magnética (Cu, Ag, Au). Uma das camadas ferromagnéticas, no entanto, está depositada diretamente sobre uma camada antiferro com a qual se acopla resultando numa camada magneticamente “dura”, que reverte sua magnetização somente em campos altos. A segunda camada ferro, por outro lado, estando desacoplada da primeira, reverte sua magnetização “livremente”, em baixos valores de campo aplicado [21]. A magnetorresistência do conjunto sofre um forte aumento quando as magnetizações das duas camadas ferromagnéticas se alinham antiparalelamente.

### **b.1. Princípio usual da válvula de spin**

Para melhor descrever o funcionamento de um dispositivo de válvula de spin [21, 22] será apresentado um sensor magnetorresistivo baseado neste dispositivo, como pode ser visto na Figura 1.5.



**Fig. 1.5:** Ilustração de um sensor magnetorresistivo tipo válvula de spin convencional.

Camadas finas de material magnético e não magnético são depositadas sequencialmente em um substrato, seguindo uma ordem específica: primeiramente uma camada de material antiferromagnético, que terá como função acoplar magneticamente a camada ferromagnética adjacente. Estas duas camadas formarão um sistema magnético rígido que sofre a reversão da magnetização em campos magnéticos altos. Sobre a camada ferromagnética é depositada uma camada de material não magnético, utilizado para separar as camadas. Sobre a camada não magnética é colocada uma segunda camada ferromagnética que será chamada de camada livre, pois sofrerá reversões de magnetização para campos magnéticos relativamente baixos quando comparados aos campos necessários para chavear a camada acoplada ao material antiferromagnético.

O processo de leitura ocorre por efeito magnetorresistivo. A camada livre se orientará facilmente com o sentido da mídia magnética a ser lida, enquanto que a camada dura manterá o sentido da magnetização fixado pela camada antiferromagnética. Como a resistência elétrica da estrutura depende do alinhamento magnético (magnetorresistência), teremos duas configurações, uma de baixa resistência, quando camadas magnéticas possuem alinhamento paralelo ou uma configuração de alta resistência, quando as camadas estão antiparalelas, correspondendo aos bits 1 e 0. O sistema é chamado válvula de spin, pois a rotação da camada livre funciona como uma válvula, aumentando ou diminuindo a resistência elétrica do dispositivo.

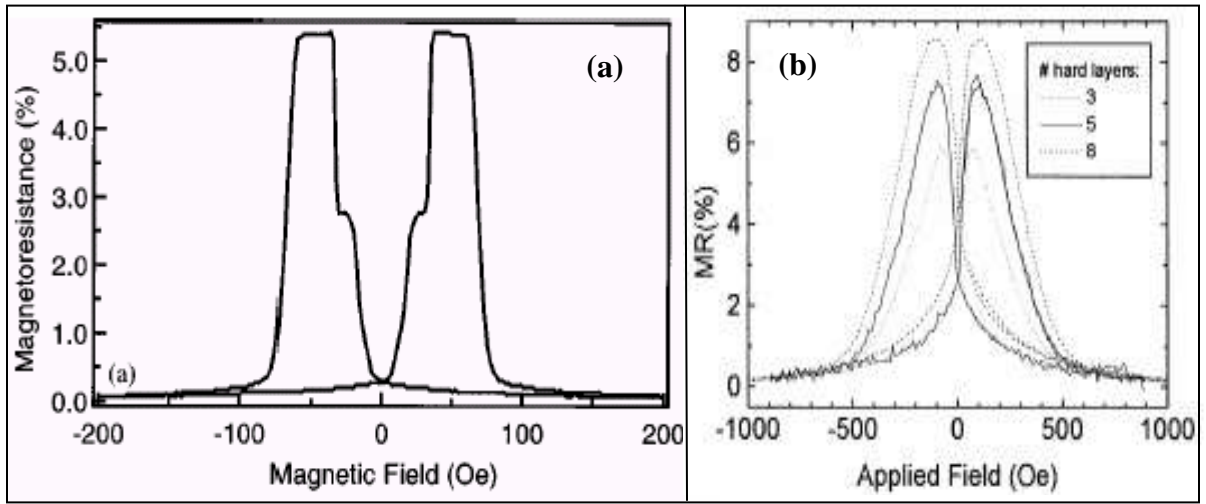
O efeito magnetorresistivo usado em cabeças leitoras magnetorresistivas também é aplicado em dispositivos prosaicos, como por exemplo,

- a) **Bússola eletrônica:** Para um sensor de campo magnético dentro de um sistema de bússola, a tecnologia magnetorresistiva oferece uma relação custo benefício muito mais efetiva, já que possui um processo de fabricação simplificado e maior sensibilidade quando comparado a seus antecessores.
  
- b) **Medição de proximidade/deslocamento:** Estes sensores podem ser utilizados para detectar a presença de meios magnéticos. Esta detecção pode ocorrer graças à perturbação de um campo magnético aplicado externamente ou devido ao próprio campo gerado pelo material. Este tipo de aplicação pode ser empregado em detecção de falhas em certas peças metálicas.

## **b.2. Válvula de Spin de Co/Cu**

Um dispositivo de válvula de spin é caracterizado por uma estrutura de multicamadas, devendo apresentar camadas magnéticas com diferentes coercividades que permitam uma MR elevada e alta sensibilidade em baixos campos.

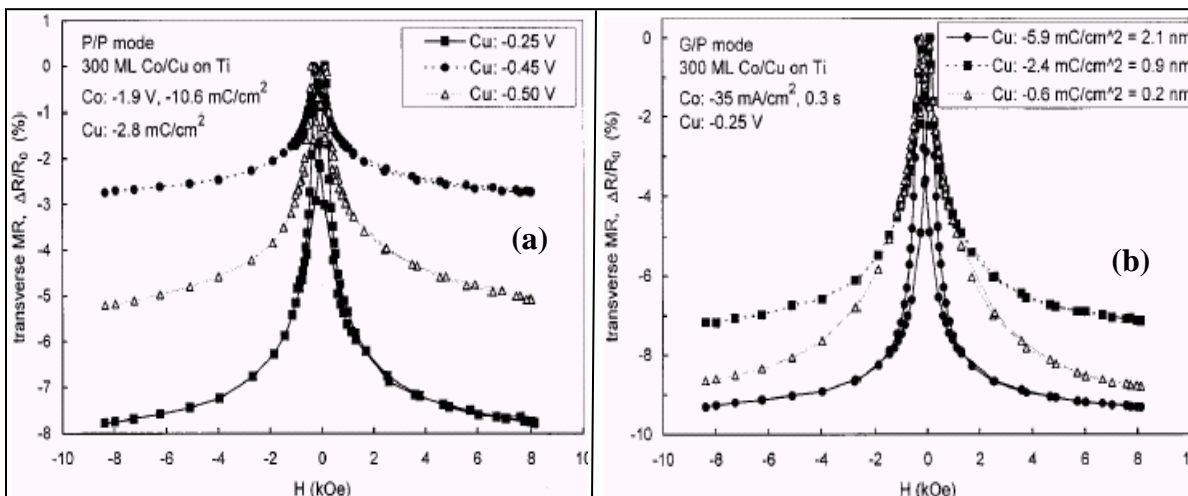
Attenborough e colaboradores [23] produziram uma válvula de spin de Co/Cu de alta sensibilidade e baixo campo de chaveamento combinando duas camadas de Co/Cu e um sistema antiferromagnético artificial, composto de algumas bicamadas de Co/Cu fortemente acopladas. A estrutura foi eletrodepositada diretamente em GaAs, apresentando um GMR de 5,4 % e sensibilidade máxima de 0,55 %/Oe (Figura 1.6 (a)).



**Fig. 1.6:** Magnetorresistência de multicamadas Co/Cu em função do campo aplicado. (a) Co/Cu sobre GaAs [23]. (b) Co/Cu sobre silício [24].

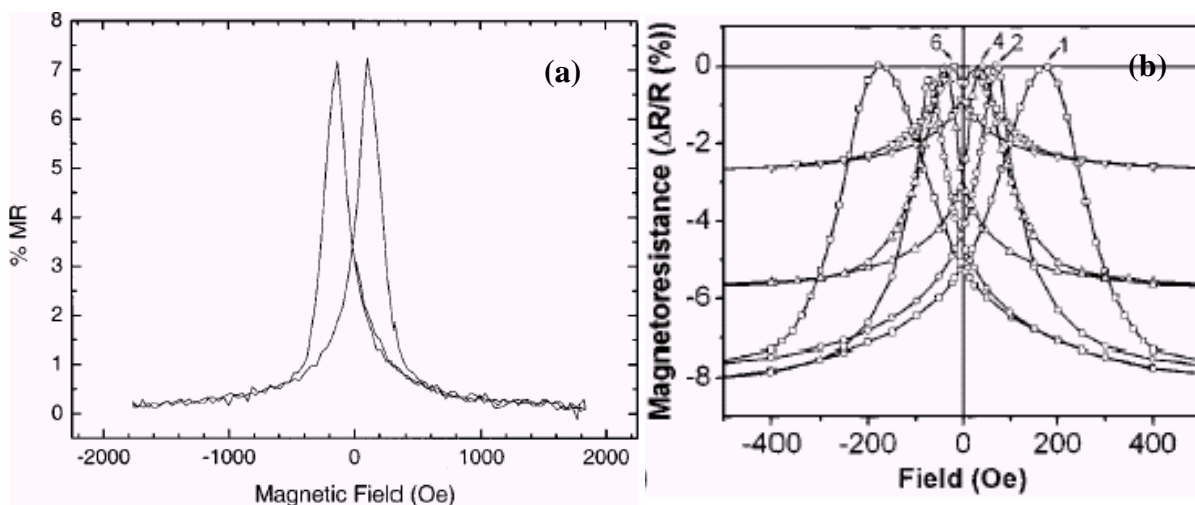
Motivados por esse trabalho e usando uma estrutura de 10 bicamadas de Co/Cu (ver Figura 1.6 (b)), Seligman [24] obteve uma magnetorresistência de 8,6 %, com uma sensibilidade de 0,1 %/Oe e um campo coercivo em torno de 100 Oe. No entanto essa estrutura apresentava uma quadratura menor que um ( $M_R < M_S$ ), evidenciando um processo de rotação gradativa dos momentos de *spin*. Como consequência, a curva de MR apresentava picos arredondados e a ausência de campos de inversão claramente definidos.

Uma revisão da literatura mostra que pouco se avançou desde então. A maioria dos trabalhos versa sobre multicamadas eletrodepositadas em substratos metálicos ou metalizados. Sistemas de CoCu/Cu [25, 26] ou CoNiCu/Cu [27] com dezenas ou centenas de bicamadas não conseguem ultrapassar cerca de 7 a 10% de GMR a temperatura ambiente (Figura 1.7). Além disso, as curvas de GMR não saturam mesmo em campos da ordem de 10 kOe, ou seja, a sensibilidade dessas estruturas é muito baixa [25, 26].



**Fig. 1.7:** Magnetoresistência em função do campo magnético. Sistema CoCu/Cu [25].

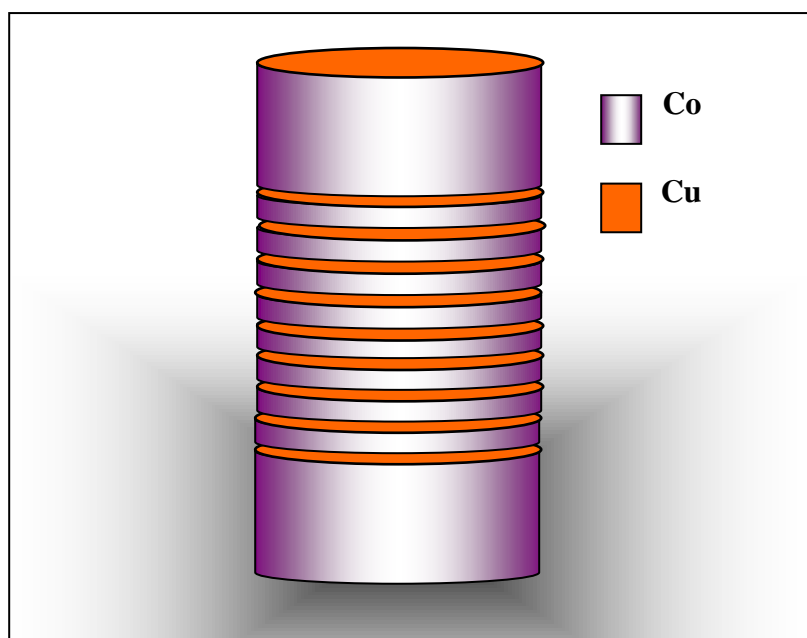
Dois trabalhos se aproximam do resultado de Seligman [27, 28]. Em [27], trinta bicamadas de CoNiCu/Cu eletrodepositadas em n-Si apresentam uma GMR de 7% (Figura 1.8(a)). Em [28] são 50 bicamadas de FeCoNi/Cu eletrodepositadas em n-Si: a melhor sensibilidade obtida é de 0,11 % / Oe com uma GMR de 6,1 % em 4 kOe (Figura 1.8 (b)). Vale notar que ambos os sistemas são mais doces que o sistema Co/Cu.



**Fig. 1.8:** Magnetoresistência em função do campo magnético. (a) 30 bicamadas de CoNiCu/Cu [27]. (b) 50 bicamadas de FeCoNi/Cu [28].

O propósito da primeira parte deste trabalho foi tentar otimizar os parâmetros de fabricação de válvulas de spin de Co/Cu a fim de obter um efeito magnetorresistivo maior e com maior sensibilidade em baixos campos. Os parâmetros investigados foram: a espessura das camadas, o potencial de deposição e a influência de surfactantes.

A Figura 1.9 mostra o dispositivo de válvula de spin que será utilizado neste trabalho e que apresenta uma estrutura espelhada baseada em estudos realizados por Attenborough [23]. O dispositivo, formado por duas camadas de cobalto externas espessas com baixo  $H_c$  e oito camadas internas finas com  $H_c$  alto, possui ainda nove camadas de cobre usadas como espaçadores e uma camada fina no topo, para proteção, totalizando vinte camadas.



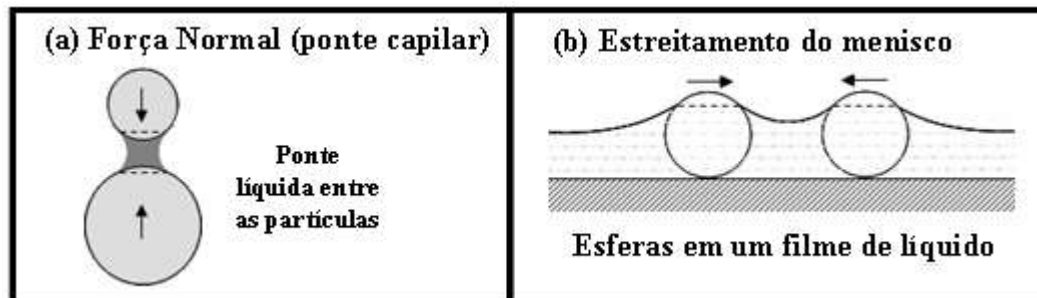
**Fig. 1.9:** Estrutura de válvula de spin tipo espelhada composta por camadas de Co/Cu.

### c. Auto-ordenamento de Nanoesferas

A litografia de nanoesferas consiste em usar como máscaras redes auto-ordenadas de esferas monodispersas de dimensões submicrométricas. Como as esferas se auto-arranjam de modo análogo aos átomos em um cristal, tais estruturas são chamadas de: cristal coloidal, por se originarem de uma solução coloidal, ou cristal opalino, por sua característica opalescente.

Os cristais coloidais a serem usados como máscaras na EDLiN são formados por auto-ordenamento de esferas nanométricas em estrutura compacta e fechada. Existem várias técnicas amplamente utilizadas na fabricação dos cristais, incluindo sedimentação gravitométrica, centrifugação, deposição vertical, entre outros.

Segundo estudo detalhado realizado por Kralchevsky e Denkov [29], os sistemas auto-ordenados são regidos por forças capilares, que são interações ente as partículas intermediadas por fluídos (Figura 1.10).



**Fig. 1.10:** Efeito capilar. (a) Força capilar normal devido à ponte líquida entre partículas. (b) Forças de imersão que causam deformação na superfície do líquido [29].

Em alguns casos a fase líquida forma uma ponte de capilaridade entre duas partículas ou corpos, como mostrado na Figura 1.10. Essa força capilar pode ser atrativa ou repulsiva dependendo do formato da ponte capilar, isto é, ponte côncava ou convexa. A força atrativa neste caso gera uma agregação e consolidação em três dimensões (3D) dos corpos.

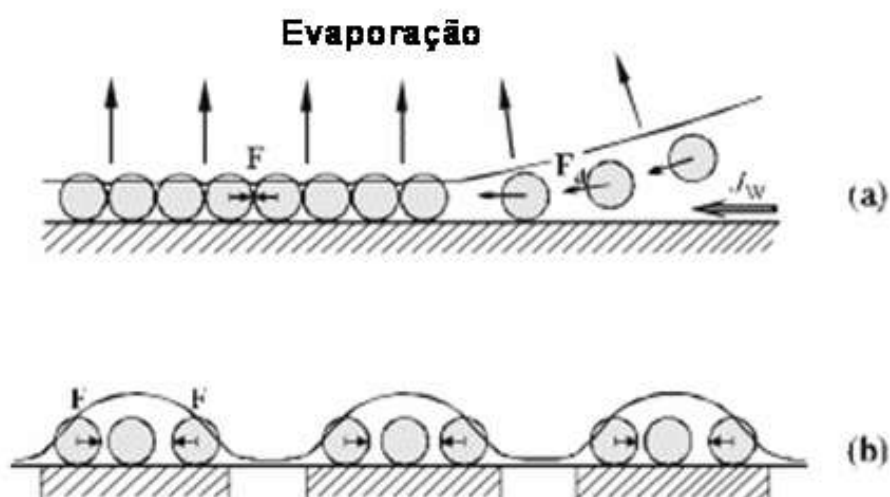
Em outros casos, cada partícula individual provoca uma perturbação na forma da interface líquida. A superposição da perturbação (menisco) em torno de duas partículas gera um aumento da força capilar lateral entre elas. Esta força é atrativa se os



meniscos formados ao redor das partículas forem ambos côncavos ou ambos convexos. A força capilar lateral atrativa gera um aglomerado e ordenamento em duas dimensões (2D).

A fabricação de camadas 2D formadas por partículas esféricas em solução através da evaporação do líquido é conhecido há vários anos [30-33]. O ordenamento das partículas em 2D por evaporação passa por dois estágios [34, 35]:

1. Formação de núcleos devido à ação de forças capilares atrativas de imersão.
2. Crescimento de cristal através do fluxo convectivo de partículas causado pela evaporação da água (Figura 1.11).



**Fig. 1.11:** Auto ordenamento de filme coloidal sobre substrato plano. (a) Migração das partículas esféricas devido ao processo de evaporação, onde  $F$  é a força capilar de imersão entre as partículas capturadas pelo filme fino de líquido.  $F_d$  é a força hidrodinâmica que é causada pelo fluxo hidrodinâmico  $J_w$ . (b) Ação entre partículas localizadas em um determinado domínio [29].

O ordenamento de partículas sob a ação de forças capilares de imersão e forças de arraste hidrodinâmicas é chamado de ordenamento convectivo. Mono e multicamadas ordenadas de partículas podem ser obtidas controlando-se simplesmente a forma da interface ar/líquido e a taxa de evaporação [34].

Na segunda parte deste trabalho introduziremos os vários métodos de cristalização por ordenamento convectivo usados na fabricação de cristais coloidais, discorrendo sobre seus problemas e vantagens. Apresentaremos também um método próprio baseado na técnica de *spin-coating* e confinamento hidrofóbico, que permite a fabricação de máscaras de qualidade, apropriadas para a utilização em EDLiN sobre silício.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### a. Eletrodeposição

Reações eletroquímicas, como os processos de oxi-redução, nos quais ocorre a transferência de elétrons entre espécies químicas, gerando uma corrente elétrica e/ou o aparecimento de um potencial elétrico, podem ser empregados para o crescimento de depósitos.

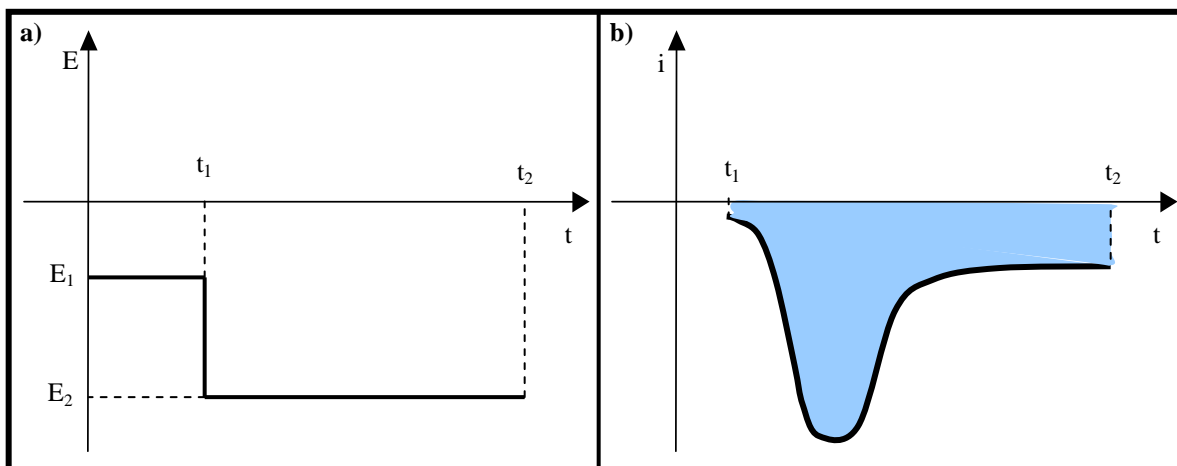
Através do processo de oxi-redução, substâncias presentes em uma solução eletrolítica são reduzidas ou oxidadas sobre um eletrodo (local onde ocorrem reações), produzindo assim uma camada de material depositado. Neste caso, a técnica é conhecida como eletrodeposição, sendo amplamente utilizada para a produção de depósitos metálicos.

Os métodos mais comumente utilizados na eletrodeposição são: (i) a deposição galvanostática, na qual a corrente elétrica que passa pelo sistema é mantida constante, e (ii) deposição potencioestática, na qual o potencial elétrico aplicado ao sistema é mantido constante. Em ambos os casos, a espessura do depósito pode ser controlada pelo tempo de deposição ou pela carga depositada. Além disso, o registro do transiente (i. e., o comportamento em função do tempo) do potencial, no caso do processo galvanostático, ou do transiente de corrente, na deposição potencioestática, fornece informações importantes sobre o crescimento do depósito e do próprio sistema eletrodo/eletrólito.

Na prática, uma célula eletroquímica é composta por eletrodos e solução eletrolítica ou eletrólito. O arranjo experimental normalmente utilizado é a célula convencional de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, sobre o qual ocorre a reação de interesse, o eletrodo de referência, relativo ao qual é medido o potencial elétrico, e o contra-eletrodo. O equipamento utilizado para a medição e controle da corrente elétrica e do potencial em uma célula eletroquímica é chamado de potencioestato. Os elementos da célula eletrolítica serão explicados em maior detalhe na seção 2.b.

A Figura 2.1 mostra um diagrama do potencial elétrico na célula eletroquímica durante um processo de deposição potencioestática. O potencial no eletrodo de trabalho

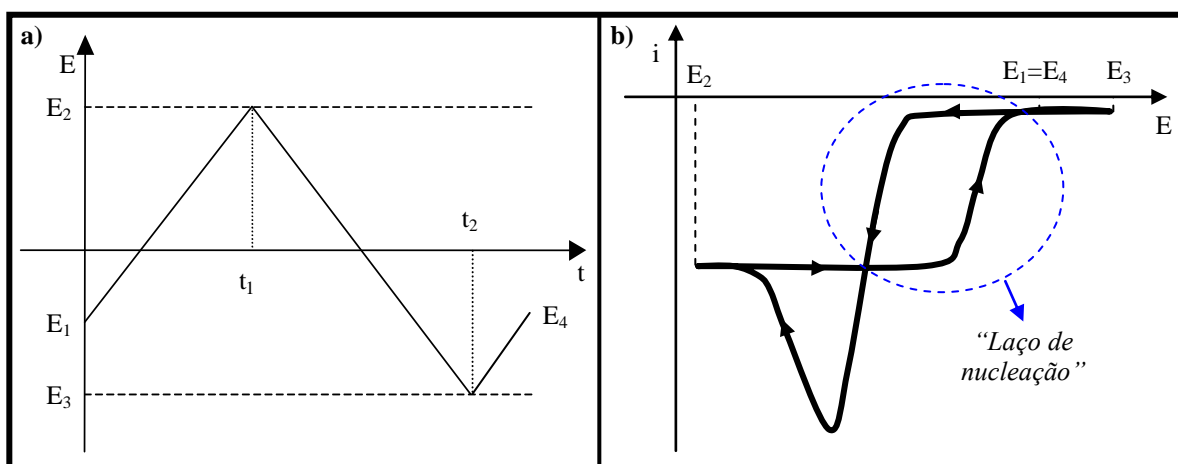
passa do potencial de equilíbrio  $E_1$  para o valor  $E_2$  em  $t_1$  e é mantido constante até o tempo  $t_2$ . O transiente de corrente é obtido entre os tempos  $t_1$  e  $t_2$ .



**Fig. 2.1:** (a) Variação do potencial na deposição potencioestática. (b) Transiente de corrente (curva de corrente em função do tempo) característico para a deposição de metais. A área em destaque representa a carga nominal depositada durante a redução das espécies no eletrodo de trabalho.

O comportamento do banho eletrolítico é, em geral, determinado por uma voltametria, que consiste na varredura de potencial a uma taxa constante com simultânea aquisição da corrente elétrica.

Na voltametria, o potencial é variado aplicando-se uma taxa de varredura constante. Como é mostrado na Figura 2.2, parte-se do potencial inicial  $E_1$  até um certo potencial máximo  $E_2$ , onde o sentido da varredura é invertido (inversão no sinal da taxa de varredura), seguindo para um potencial mínimo  $E_3$  onde ocorre nova inversão de varredura até o potencial final  $E_4$ . Isso possibilita a realização do voltamograma em um ciclo aberto ou fechado, dependendo se os valores de  $E_1$  e  $E_4$  forem iguais ou não.



**Fig. 2.2:** (a) Variação de potencial na voltametria. (b) Varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito (em destaque o “Laço de nucleação”).

A partir do voltamograma (Fig. 2.2b) diferentes informações relevantes sobre o sistema eletrolítico são obtidos, como por exemplo: (i) o potencial a partir do qual ocorre o processo de eletrodeposição de uma determinada espécie; (ii) o laço de nucleação, que se observa quando a nucleação de um material sobre outro (substrato) exige uma quantidade extra de energia.

A eletrodeposição também permite a deposição de multicamada de metais A e B, a partir de um único eletrólito, desde que A e B tenham potenciais de redução distintos. Neste caso é necessário que o eletrólito contenha uma alta concentração de íons menos nobre B em relação à concentração do íon mais nobre A. A eletrodeposição da multicamada ocorre por chaveamento do potencial de deposição entre  $V_1$  (onde somente A se deposita) e  $V_2$  (onde A e B se depositam).

Dispositivos de válvula de spin produzidos por eletrodeposição podem apresentar qualidade comparável aos produzidos por técnicas que necessitam de equipamentos de vácuo e que, por essa razão, possuem custos de implementação e manutenção elevados. Temos a seguir uma possível lista de vantagens e desvantagens da aplicação desta técnica.

### **a.1. Vantagens e Desvantagens da Técnica de Eletrodeposição**

#### Vantagens

- Baixo custo de implementação;
- Baixo custo de produção;
- Produção em larga escala;
- Rápida fabricação de filmes;
- Formação de depósitos a pressão e temperatura ambientes;
- Baixa potência, na ordem de  $10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup>;
- Controle direto da espessura das camadas;
- Deposição de camadas epitaxiais;
- Deposição de ligas fora do equilíbrio termodinâmico;
- Deposição de multicamadas a partir de um único eletrólito.

### Desvantagens

- Eletrodos de deposição não podem ser isolantes (que não é o caso do Si dopado);
- Apenas alguns elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados.
- Ocorrência concomitante de reações indesejadas, tais como a hidrólise da água com a consequente evolução de hidrogênio, que causa uma diminuição do pH local além de resultar em formação de bolhas que prejudicam a qualidade do filme.

A eletrodeposição também pode ser efetuada diretamente sobre substrato semiconductor dopado, o que é bastante vantajoso no caso específico de multicamadas magnetorresistivas. Neste caso, as medidas de MR podem ser efetivadas sem necessidade de remoção da estrutura de multicamadas do substrato, uma vez que este é pouco condutor e não curto-circuita a medida. Por consequência, a válvula de spin não precisa ser espessa.

Em contrapartida, o crescimento da camada de metal em silício ocorre por nucleação de clusters que crescem de maneira tridimensional, gerando filmes rugosos [36], o que pode prejudicar o efeito magnetorresistivo.

## **a.2. Vantagens e Desvantagens de Dispositivos Eletrodepositados em silício**

### Vantagens

- Não ocorre curto circuito pelo substrato;
- O dispositivo não precisa ser removido do substrato, portanto, a válvula de spin não precisa ser espessa.

### Desvantagens

- Nucleação do dispositivo metálico em silício ocorre em 3-D;
- Com a nucleação em 3-D a rugosidade da camada aumenta, podendo afetar o efeito de magnetorresistência gigante.

## b. Célula Eletroquímica

O aparato necessário para realizar a deposição eletroquímica consiste de um potenciostato comandado por um programa de aquisição de dados e uma célula eletroquímica. Utilizamos o modelo EG&G PAR 273.

A célula eletroquímica utilizada durante os trabalhos é uma célula comum de três eletrodos, contendo um eletrodo de trabalho (*ET*), um contra eletrodo (*CE*) e um eletrodo de referência (*ER*). O potenciostato estabelece uma diferença de potencial entre *ET* e *CE*, em função da diferença de potencial almejada (controle potenciostático) entre o *ET* e *ER*, ou em função da corrente de deposição desejada (controle galvanostático).

A Figura 2.3 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica empregada durante o processo de preparação dos dispositivos nanoestruturados.

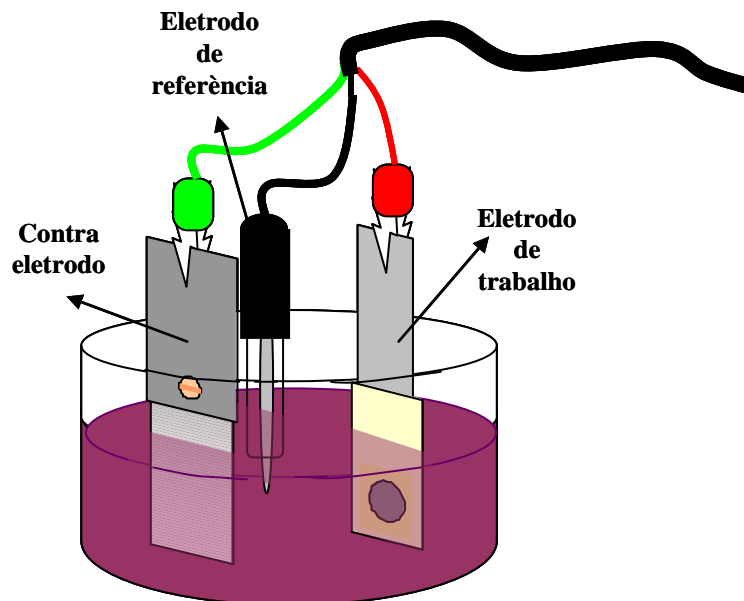


Fig. 2.3: Esquema de uma célula eletrolítica.

O *ET* é o próprio substrato onde ocorre a reação de interesse (que neste trabalho envolve a deposição de camadas metálicas a partir da redução de íons  $Cu^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ). Neste caso, trata-se de substratos planos de silício monocristalino (100) tipo-*n*.

O *ER* tem a função de medir a diferença de potencial da reação de interesse, que é a que ocorre na interface entre o eletrólito e o *ET*, devendo, portanto, ser posicionado nas proximidades deste. Dessa forma, evita-se medir a diferença de potencial (*ddp*) causada: (i) pela resistência ôhmica que se estabelece entre o *ET* e o *CE*; (ii) por reações de oxidação que ocorrem entre o *CE* e o eletrólito. A fim de cumprir a função de referência, o *ER* realiza medidas em relação a um valor fixo de *ddp*, que deve se manter constante no intervalo de voltagens considerado. Neste trabalho utilizamos como *ER* um eletrodo de calomelano saturado, que mede a *ddp* de equilíbrio da reação entre mercúrio e cloreto de mercúrio em solução saturada de cloreto de potássio em água.

O *CE*, por outro lado, deve: (i) ser inerte na região do potencial considerado, a fim de que as reações de oxidação que ocorram nessa interface não contaminem ou alterem a composição do eletrólito; (ii) ter área bem maior que a área eletroativa do *ET*, a fim de não se tornar o fator limitante na taxa de oxi-redução do sistema, afetando a cinética da reação de interesse. Neste trabalho utilizamos uma folha de platina como *CE*.

### c. Preparação do Eletrodo de Trabalho

Os substratos de silício são conectados eletricamente ao potenciostato através de uma haste de aço inoxidável. A seguir são descritos os procedimentos adotados [36]:

1. **Limpeza do suporte do substrato:** como suporte para o substrato, foi utilizado uma haste de inox. Para sua limpeza, a haste é mergulhada em acetona por alguns minutos, seca com papel toalha, em seguida mergulhada novamente em acetona e retirada para que seque por evaporação.
2. **Limpeza do substrato:** o substrato utilizado, silício tipo n (100) dopado com fósforo e resistência de 6 – 9 Ohm cm, comprado no formato de lâminas com aproximadamente 10 cm de diâmetro e 600 nm de espessura, foi previamente cortado em quadrados com cerca de 1 cm de lado. A área, cerca de 1 cm<sup>2</sup> é suficiente para a produção do dispositivo estudado. A superfície do substrato deve ser livre de detritos que interfiram na formação do filme. Para tanto, deve ser limpa da seguinte forma: 1) lavar com água destilada e deionizada (H<sub>2</sub>O DD) para retirar qualquer eventual poeira que esteja aderida à superfície do substrato. 2) mergulhar por vinte segundos em uma solução de 5 % de HF em H<sub>2</sub>O DD, a fim de remover qualquer óxido existente na superfície do mesmo.
3. **Contato ôhmico:** para eliminar a barreira *Schottky* entre o metal (haste de inox) e o semicondutor (substrato), utiliza-se uma liga de GaAl ou GaIn (Ga<sub>76</sub>In<sub>24</sub>). Essas ligas possuem baixo ponto de fusão (16 °C para Ga<sub>76</sub>In<sub>24</sub>) e podem ser pinceladas nas costas do substrato de silício (que irá entrar em contato com a haste de inox).
4. **Adesão do substrato à haste:** o substrato foi colado à haste usando uma cola condutora à base de prata, e levado a uma temperatura de



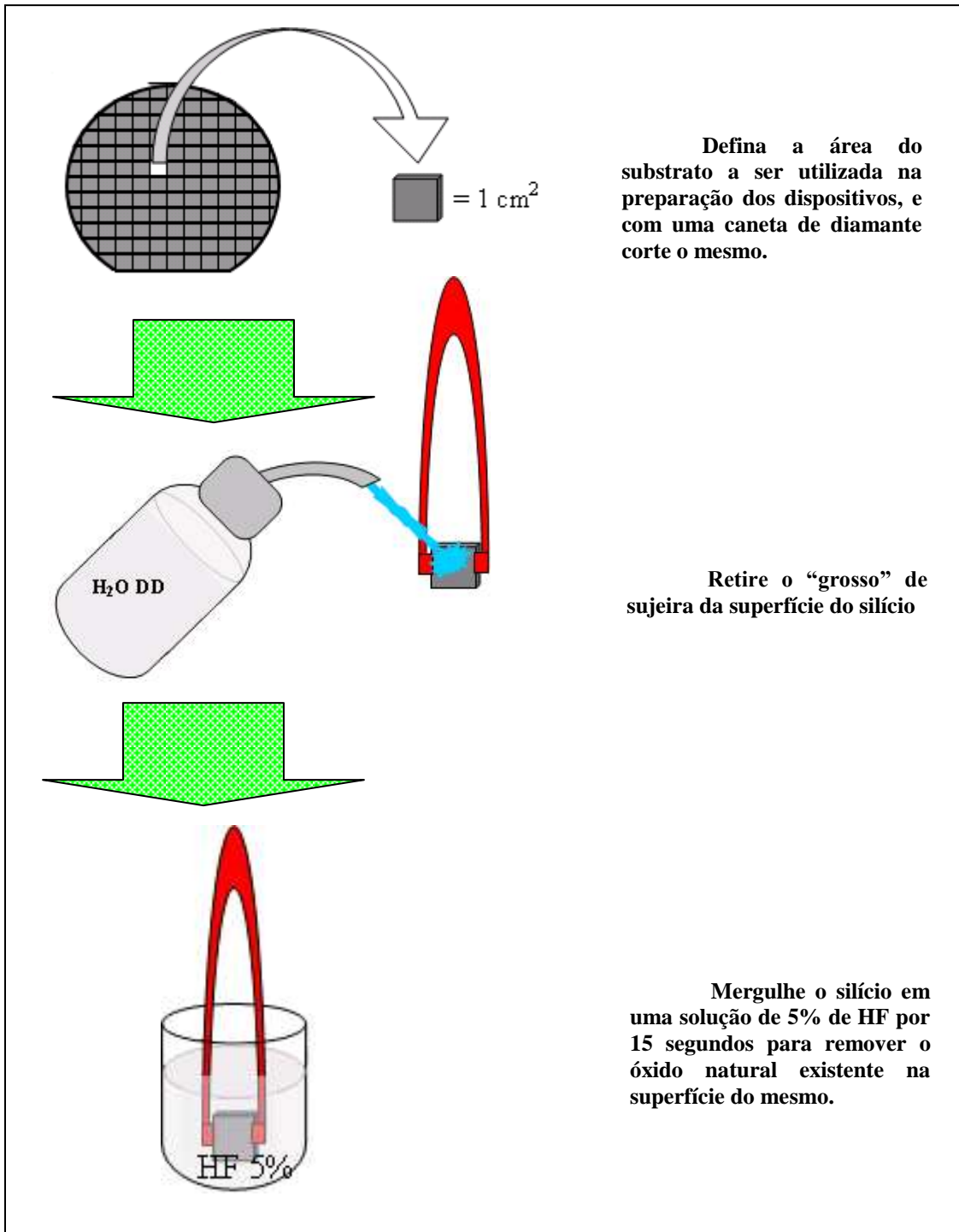
aproximadamente 120° por aproximadamente 45 minutos para que o solvente contido na cola evapore.

5. **Delimitação da área eletroativa:** realizada através de uma fita dupla face.
6. Antes do processo de eletrodeposição é necessário que se faça uma nova limpeza da superfície do substrato. Para tanto, mergulha-se o conjunto por 20 segundos em solução de 5% de HF e H<sub>2</sub>O DD.

Todo o processo descrito acima está esquematizado nas figuras 2.4 e 2.5.

A Figura 2.4 exemplifica o processo de corte e limpeza do substrato de silício

O esquema mostrado na Figura 2.5 expõe de maneira simples o processo de preparação do conjunto usado como eletrodo de trabalho.



**Fig. 2.4:** Esquema do processo de limpeza do substrato de silício utilizado como base dos dispositivos nanoestruturados.

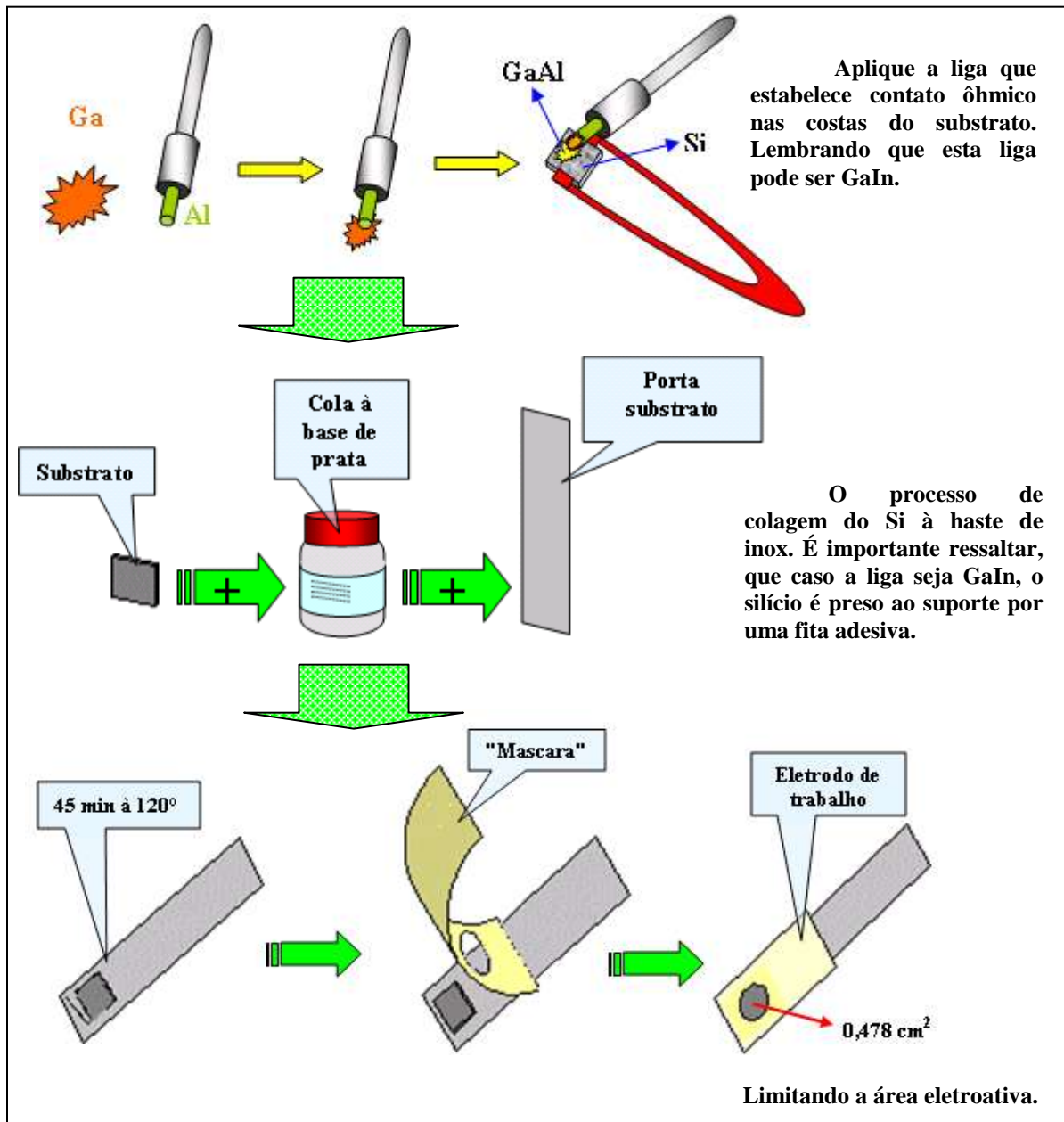


Fig. 2.5: Esquema da montagem do conjunto denominado eletrodo de trabalho.

#### **d. Litografia de Nanoesferas**

A litografia de nanoesferas está sendo atualmente usada na confecção de diversos tipos de dispositivos nanoestruturados fabricados por eletrodeposição, evaporação, *sputtering*, e sol-gel [3, 11, 37-42]. A eletrodeposição de metal via litografia de nanoesferas (EdLiN) diretamente sobre silício é, até o momento, trabalho inédito.

O contato com a técnica se deu no Laboratório “*Atomic collisions and Surface Physics*”, chefiado pelo Dr. Horst Niehus, na Universidade Humbolt, em Berlim, Alemanha (<http://asp2.physik.hu-berlin.de/>), onde realizamos um estágio de 6 meses, quando aprendemos as várias técnicas de cristalização coloidal. Posteriormente, a técnica foi introduzida no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) ([www.fisica.ufsc.br/~labsin](http://www.fisica.ufsc.br/~labsin)), onde foi aperfeiçoada.

Cristais opalinos são formados em substrato de silício a partir de solução coloidal aquosa contendo esferas submicrométricas de poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) ou sílica (SiO<sub>2</sub>).

Obtivemos bons resultados na preparação dos cristais através de três técnicas, *spin coating*, deposição por sedimentação inclinada, e deposição gravitométrica limitada com anel de teflon, sendo as duas últimas técnicas gravitacionais, ou seja, não há interferência durante o processo de evaporação da água usada como suporte das partículas nanométricas.

### d.1. Soluções Coloidais Aquosas

As soluções coloidais aquosas usadas no trabalho continham 10% em peso de nanopartículas de poliestireno, sílica ou polimetilmetacrilato. Tais soluções são importadas da Alemanha a um custo aproximado de € 200 cada 15 ml. As propriedades físicas referentes a cada espécie de esferas podem ser vistos na Tabela 2.1 a seguir:

	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Superfície</b>	<b>Solubilidade</b>	<b>Temperatura de Resistência</b>
<b>Poliestireno (PS)</b>	1,05	hidrofóbica	solvente orgânico	até 100 °C
<b>Polimetilmetacrilato (PMMA)</b>	1,19	hidrofílica	solvente orgânico	-
<b>Sílica (SiO<sub>2</sub>)</b>	1,8 - 2	hidrofílica	HF	acima de 1000 °C

**Tabela 2.1:** Propriedades físicas e químicas de esferas submicrométricas utilizadas neste trabalho.

Neste trabalho trabalhou-se com esferas de PS com 165, 230, 488, 496 e 600 nm de diâmetro, esferas de sílica de 494 e 540 nm e esferas de PMMA de 435 e 522 nm.

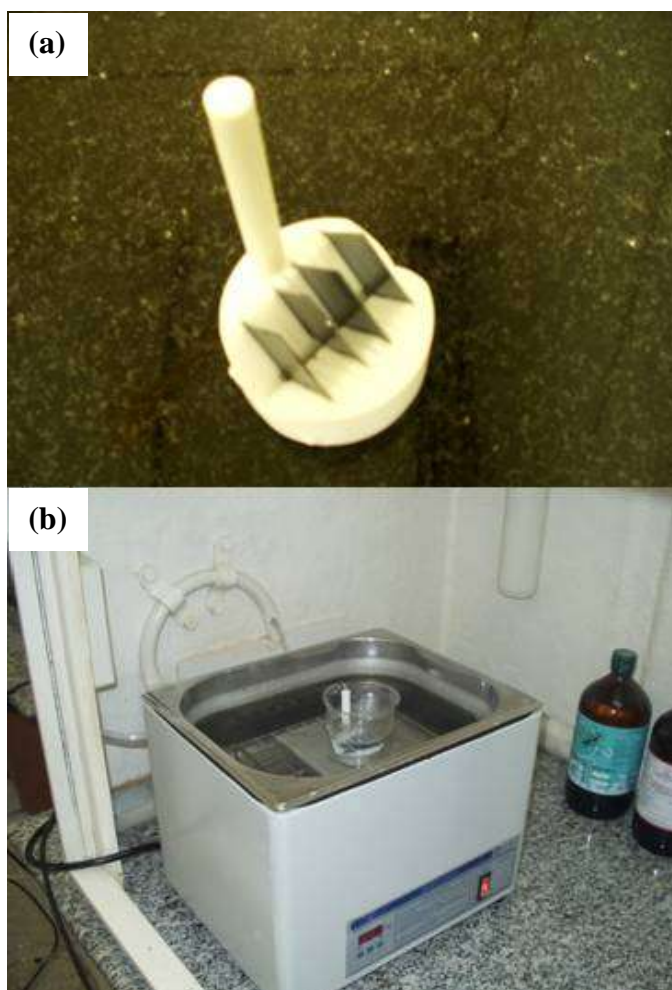
### d.2. Preparação do Substrato

A superfície dos substratos utilizados no *spin-coater* e nas demais técnicas de preparação de máscaras coloidais deve ser hidrofílica. Em superfícies hidrofóbicas o material coloidal não é retido durante o processo de rotação ou não se espalha homogeneamente sobre o substrato. O silício já possui uma camada de óxido natural, que é hidrofílica, mas não o suficiente. Portanto, é necessário criar uma camada de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) sobre o substrato, o que é efetivado por um processo químico de três etapas.

Os substratos de silício, clivados em quadrados de 1 ou 1,5 cm de aresta, são dispostos verticalmente em um suporte de teflon vazado (Figura 2.6 (a)) e submetido aos seguintes processos:

1. Ultrassonicação em água destilada e deionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  DD) por 15 min.
2. Banho em solução de:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40%) +  $\text{H}_2\text{O}$  DD, 1:1:5, 60 min a 82 °C (Fig. III-1.b).
3. Lavagem em 2 l de  $\text{H}_2\text{O}$  DD.

Após etapa 3, os substratos devem ser mantidos mergulhados em água corrente até o uso. O óxido formado permanece em boas condições por cerca de 1h. Imediatamente antes do uso, o substrato é seco com um jato de  $\text{N}_2$ .



**Fig. 2.6:** (a) Base de teflon usada para apoiar os substratos de silício; (b) mesmo suporte durante o processo de oxidação química em um banho maria.

### **d.3. Técnicas de produção dos cristais coloidais.**

Em seguida introduziremos uma descrição das três técnicas utilizadas para cristalização dos colóides que serão usados como molde na fabricação de nanoestruturas.

#### **i. Sedimentação Inclinada**

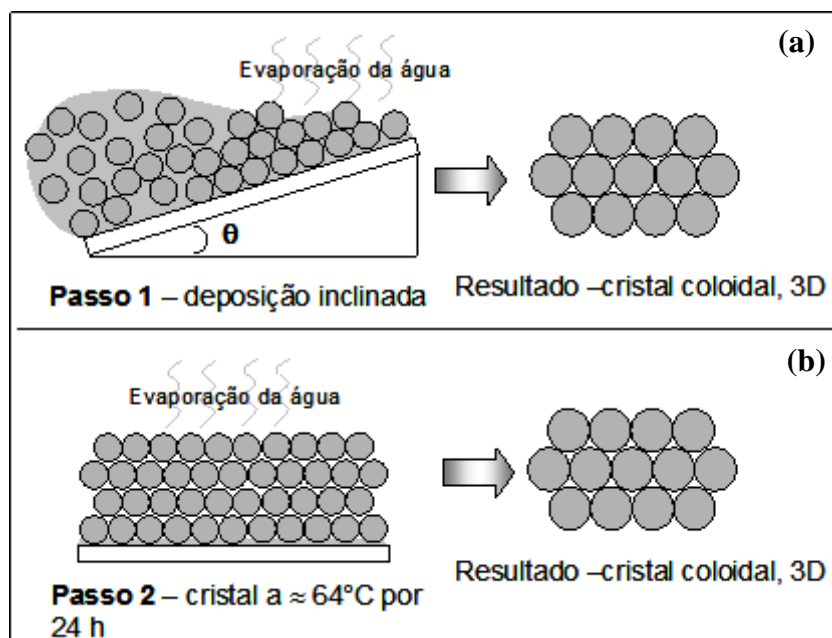
Nesta técnica simples e barata a solução coloidal é pipetada sobre um substrato hidrofílico e posto a secar com um ângulo fixo. O substrato neste caso é disposto em uma inclinação de  $16^\circ$  com a ajuda de um dispositivo (Figura 2.7) e, com o auxílio de uma micropipeta, a solução coloidal é depositada no topo do substrato e deixada a secar por cinco dias. Posteriormente a amostra é disposta em uma estufa a  $64^\circ\text{C}$  por 24 horas para finalizar o processo de evaporação, aumentando a aderência do cristal ao substrato. Este passo é importante quando se trata da utilização das máscaras na fabricação de nanoestruturas via deposição eletroquímica, que é o objetivo deste trabalho.

Ainda é importante ressaltar que esta técnica permite fabricar cristais de uma a dezenas de monocamadas de esferas, controlando apenas o volume ou diluição da solução coloidal depositada.



**Fig. 2.7:** Dispositivo de inclinação com ângulo variável utilizado na preparação de cristais coloidais via sedimentação inclinada.

A Figura 2.8 exemplifica de maneira esquemática os vários passos do processo de preparação das máscaras coloidais por sedimentação inclinada.

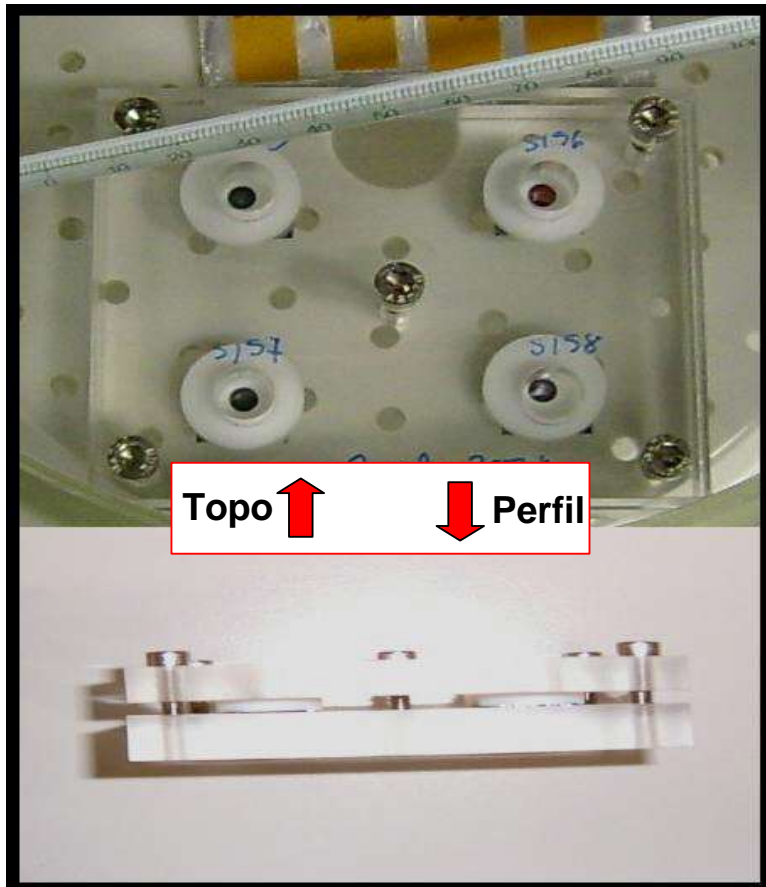


**Fig. 2.8:** Cristais coloidais preparados por sedimentação inclinada. (a) evaporação da solução coloidal em substrato inclinado; (b) tratamento térmico por 24 horas a  $64^\circ\text{C}$ , para aumentar a aderência do cristal ao substrato.



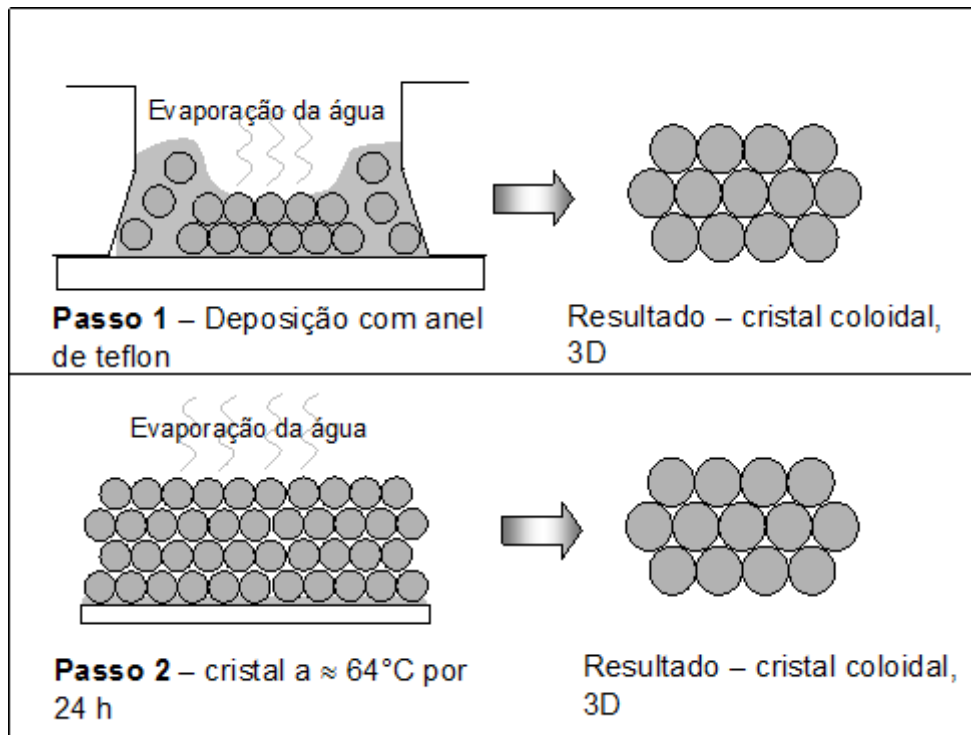
## ii. Sedimentação Gravimétrica com Anel de Teflon

Esta é uma técnica simples e barata que consiste em utilizar anéis de teflon para delimitar a área dos cristais. Por tal método é possível produzir monocristais a cristais com centenas de monocamadas, controlando o volume ou a diluição da solução coloidal. Inicialmente o anel de teflon com área igual a  $1 \text{ cm}^2$  é pressionado contra o substrato usado como base dos cristais (Figura 2.9), e na seqüência a solução contendo as esferas nanométricas é depositada por intermédio de uma micropipeta e posto em repouso por cinco dias para que as forças gravitacionais atuem sobre as partículas.



**Fig. 2.9:** Dispositivo simples contendo duas peças de acrílico presas por parafusos que pressionam o anel de teflon contra o substrato.

Após o prazo de secagem os cristais encontram-se quase prontos para serem usados como moldes na preparação de nanoestruturas via EDLiN, pois ainda há necessidade de levá-los a uma estufa para completar o processo de secagem e melhorar a aderência do cristal ao substrato como mencionado no item i e mostrado na Figura 2.10.



**Fig. 2.10:** Cristais coloidais por sedimentação gravitométrica com anel de teflon. (a) a solução coloidal é colocada dentro da área delimitada pelo anel de teflon e posta a secar por cinco dias; (b) tratamento térmico por 24 horas a 64°C, para aumentar a aderência do cristal ao substrato.

Com este método podemos confeccionar amplos cristais e com um grau de compacidade excelente.

### iii. Spin-Coater

O método consiste em promover o ordenamento das partículas através de evaporação e rotação usando um *spin-coater* [43-45], similar ao apresentado na Figura 2.11 com suas respectivas especificações.

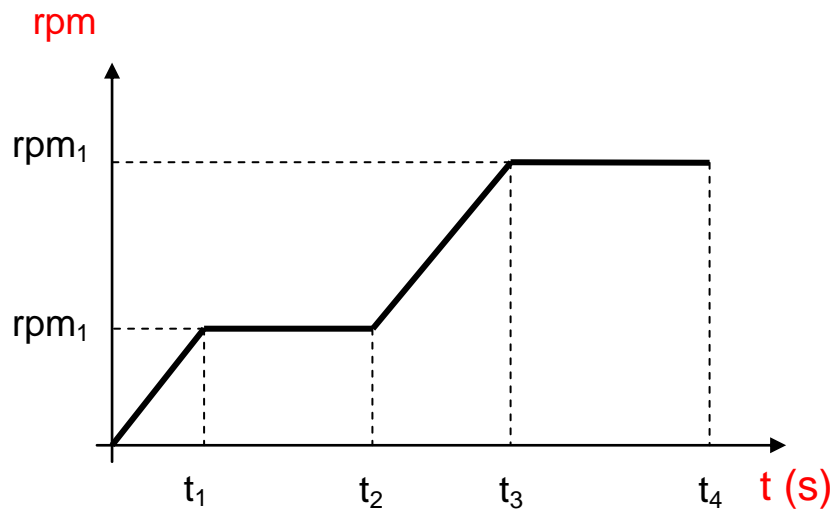


**Fig. 2.11:** Spin-coater usado no trabalho e suas especificações.

O método permite, por exemplo, fabricar monocamadas ou mais com excelente ordenamento. Utilizamos inicialmente substratos quadrados de silício monocristalino com área igual a  $2,25 \text{ cm}^2$ , cuja superfície foi previamente oxidada por via química, como está descrito no item b.ii deste capítulo.

A solução coloidal contendo partículas de PS (poliestireno) é pipetada ( $20 \mu\text{l}$ ) e espalhada sobre a área hidrofílica (denominada máscara hidrofílica) do substrato em repouso, de modo que este fique completamente recoberto pela solução. O substrato é

então posto a girar segundo um determinado protocolo. O *spin-coater* é programável, podendo armazenar até 50 passos. Cada passo pode ser determinado por valores independentes de aceleração, velocidade angular final e tempo de rotação, como pode ser visto na Figura 2.12.

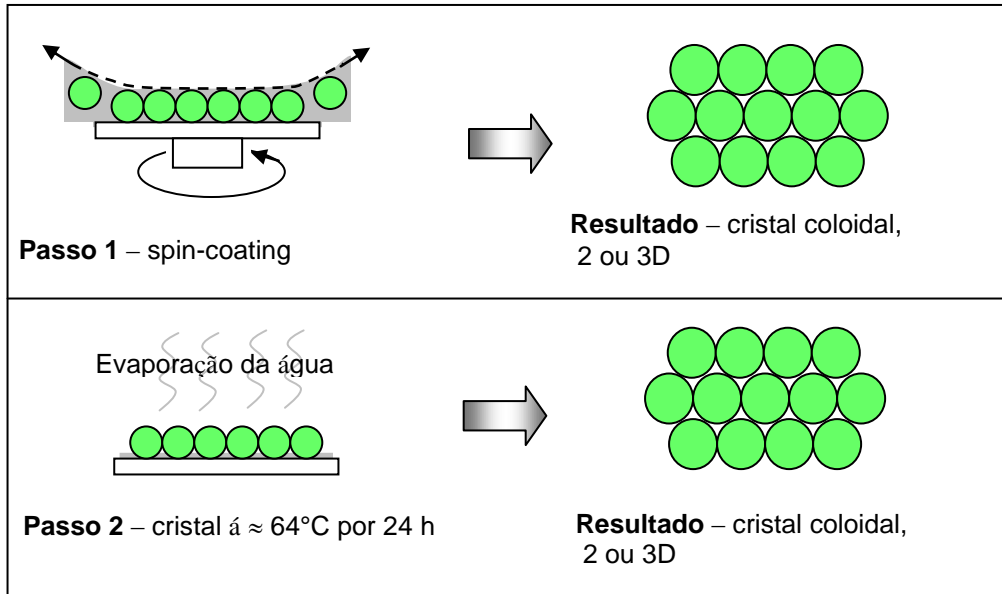


**Fig. 2.12:** Protocolo de dois passos para formação de cristal coloidal por *spin-coating*.

O molde (cristal coloidal) deve ser preparado seguindo o esquema da Figura 2.13 antes de ser usado no processo de eletrodeposição:

**Passo 1:** Cristalização por *spin-coating*.

**Passo 2:** Tratamento térmico de 24 h a 64 °C, para consolidação da estrutura e evaporação da água residual.



**Fig. 2.13:** Fabricação do cristal coloidal por *spin-coating*.

## e. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM, ou microscópio de força atômica foi desenvolvido por Binnig, Quate e Gerber [46] em 1986, após observarem que a ponta do microscópio de tunelamento (STM) exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem de grandeza das forças interatômicas. Ou seja, o AFM usa a interação ponta-amostra para mapear a superfície.

O microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (*cantilever*) em cuja extremidade livre está montada a ponta. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a ponta e a amostra.

Os modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponta e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponta sobre a superfície a ser estudada.

Estes modos de varredura podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não-contato. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região o *cantilever* de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o *cantilever* se enverga, afastando-se da amostra (Figura 2.14).

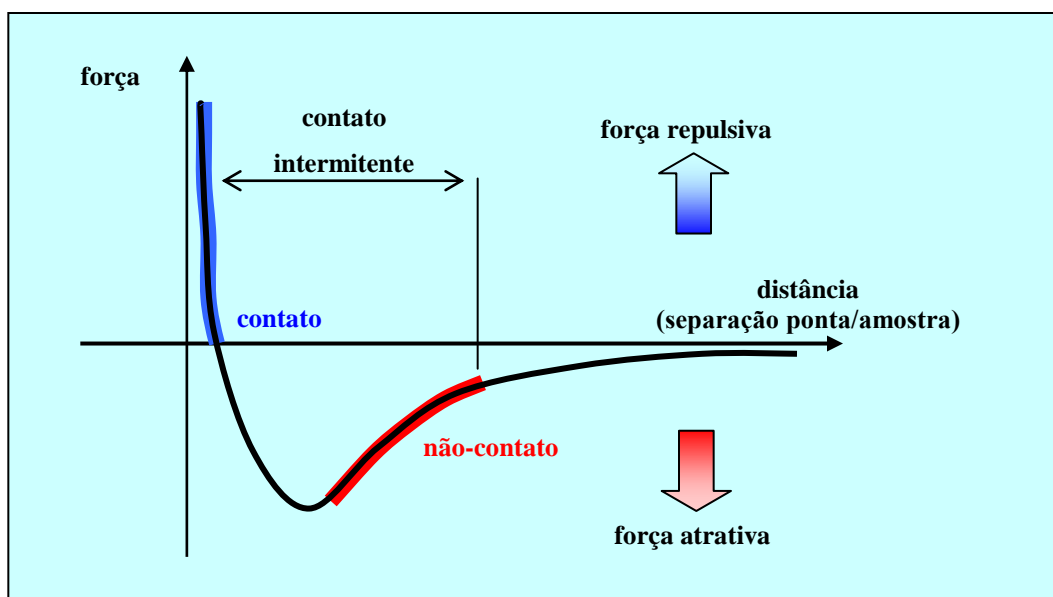


Fig. 2.14: Curva de força que demonstra a região atrativa e repulsiva onde opera o AFM.

A Figura 2.15 mostra a deflexão do *cantilever* em ambos os modos. No modo não-contato ele é atraído pelas forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de van der Waals. No modo contato, a deflexão do *cantilever* é na direção oposta à amostra.

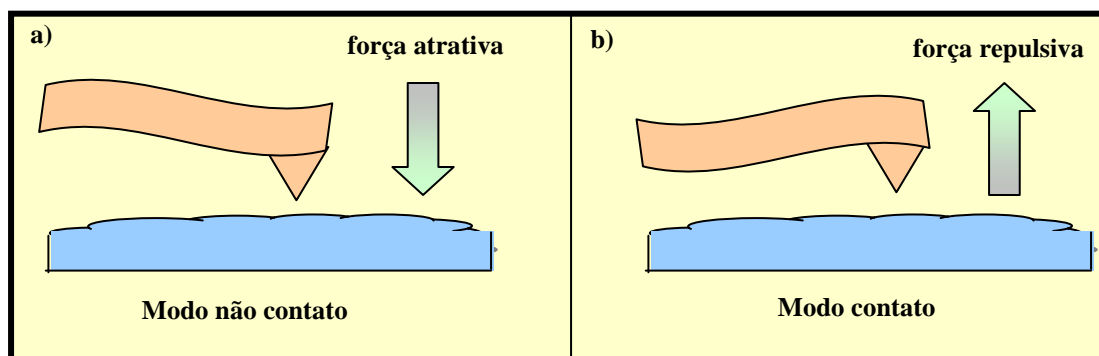


Fig. 2.15: Operação do *cantilever* no modo não-contato (a) e contato (b).

Em resumo, quando a ponta se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals, por exemplo. Esta atração aumenta até o ponto que os átomos de ambas ficam tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. As forças se anulam quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ångstroms (da ordem da distância característica de uma região química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponta e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

O AFM opera basicamente de dois modos, Força constante e Altura constante. No modo Força constante o circuito de realimentação move a ponta (ou amostra), de maneira que a aproxima ou a afasta, para tentar manter constante o espaçamento ponta-amostra. No modo Altura constante, a ponta move-se somente sobre o plano  $xy$  e mantém constante o eixo  $z$ .

No microscópio de força atômica, a ponta de prova acoplada a um *cantilever* flexível varre a superfície de uma amostra num plano  $xy$ . As forças entre ponta e amostra geram deflexões muito pequenas deste suporte, que são detectadas e apresentadas como imagens.

As deflexões do *cantilever* são usualmente medidas de três maneiras: detecção pela corrente de tunelamento, detecção por capacitância e detecção óptica, que é o método usado em nosso equipamento.

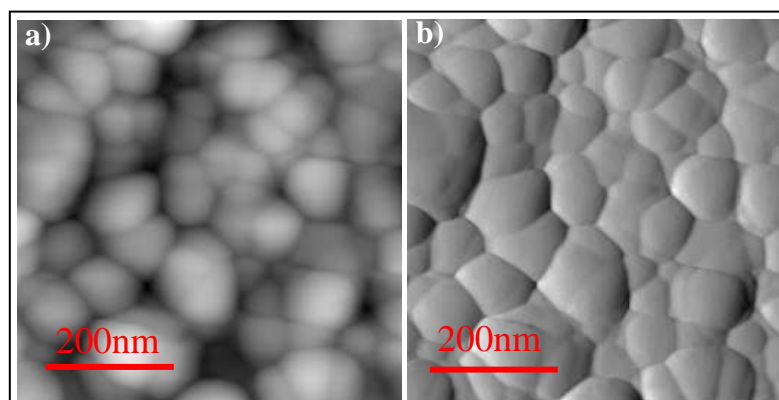
Nesse caso, utiliza-se um feixe de laser incidindo sobre o *cantilever* e refletindo em fotodetectores.

Um bom entendimento da interação ponta-amostra é importante para avaliar as imagens resultantes. Para isto não é apenas necessário conhecer o material do qual a amostra é feita, mas também a geometria e a composição da ponta.

**1 – Pontas piramidais:** A ponta mais comum em AFM e utilizada neste trabalho é uma pirâmide de nitreto de silício, de base quadrada. Existem também pontas piramidais de base triangular.

**2 – Pontas por deposição química de vapor:** São pontas muito finas e de alta razão entre comprimento e diâmetro. Podem ser feitas com um feixe de elétrons combinado com deposição química a vapor. Estas pontas são crescidas pela deposição de um filme na extremidade de uma ponta padrão piramidal, o que as torna muito rígidas.

A Figura 2.16 exemplifica as imagens geradas na microscopia de força atômica: em (a) observa-se o perfil de alturas traduzido por um mapa bidimensional de cor; (b) observa-se o sinal de deflexão do cantilever, que dá uma idéia da forma (curvatura) dos grãos.



**Fig. 2.16:** Imagens típicas de AFM. No caso, estanho dopado com flúor, depositado sobre vidro. (a) Imagem da topografia “real” da amostra. (b) Imagem gerada pela deflexão do *cantilever*.

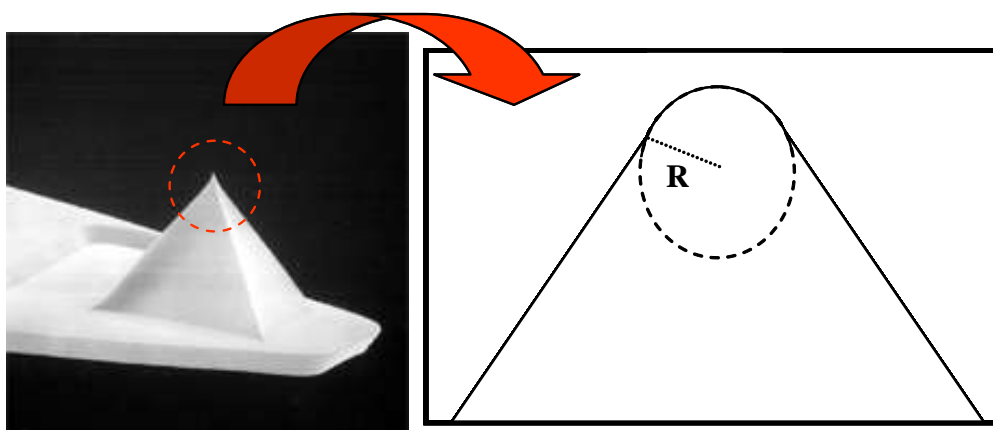


A imagem da Figura 2.16 (b), é gerada diretamente pelo sinal do laser refletido pelo *cantilever* sobre o fotodiodo, ou seja, reflete a movimentação do laser na superfície do fotodetector causado pela deflexão do *cantilever* (imagem de referência). Os dados de deflexão são usados pelo sistema para corrigir a altura da ponta, gerando uma imagem topográfica “real” da amostra, Fig. 2.16 (a).

### e.1. Qualidade da Imagem

Vários fatores influenciam na resolução da imagem topográfica adquirida por Microscopia de Força Atômica.

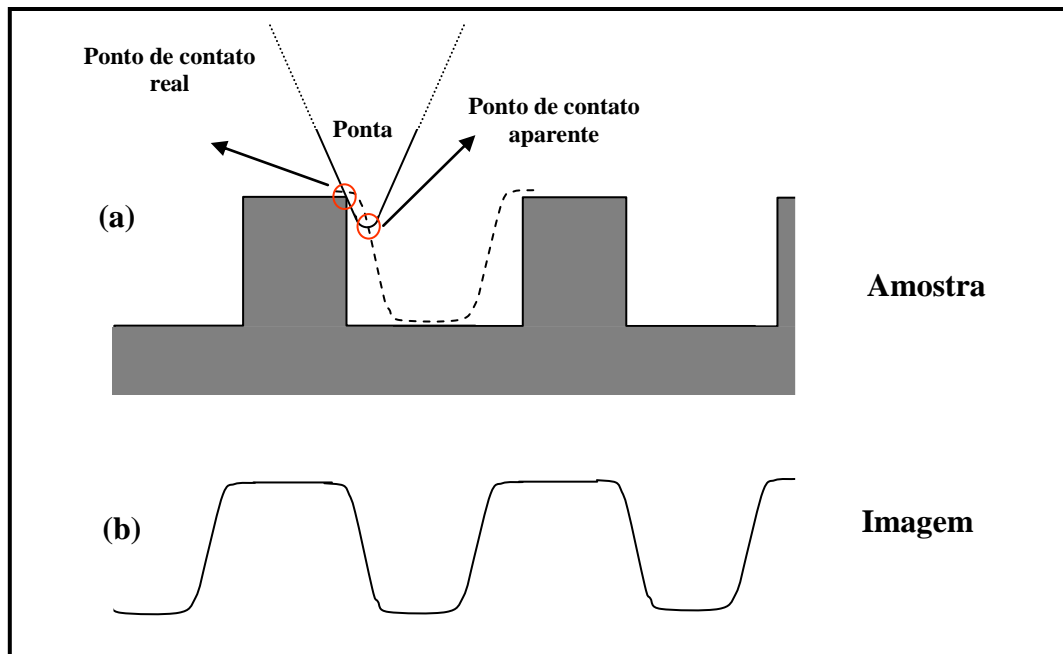
Um deles é o grau de afilamento e raio de curvatura da ponta, ou seja, a área de interação entre a ponta e a amostra determina a resolução mínima. Geralmente, o raio de curvatura das pontas vendidas comercialmente varia entre 5 e 60 nm (Figura 2.17).



**Fig. 2.17:** Imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um *cantilever* de AFM e ampliação esquemática da ponta piramidal comumente utilizada, explicitando seu raio de curvatura.

Segundo o fabricante dos *cantilevers* utilizados durante o trabalho, as pontas apresentam um raio nominal que pode variar de 10 até 40 nm. A altura da pirâmide varia de 3000 a 5500 nm ([www.veecoprobes.com](http://www.veecoprobes.com)), com ângulo frontal e lateral de 35°. A partir destas informações, estima-se que a menor resolução das imagens, em função do raio de curvatura, encontra-se em torno de 10 a 15 nm. A altura da ponta está estimada entre 2500 a 3500 nm

A resolução lateral e vertical da imagem depende ainda do ângulo de abertura da ponta. Quanto mais aguda for a ponta, mais a imagem se aproximará da topografia real da amostra [[www.cbpf.br/~nanos/](http://www.cbpf.br/~nanos/)], visto que esta imagem é resultado da convolução da geometria da ponta com a superfície da amostra (Figura 2.18).



**Fig. 2.18:** Esquema que indica o efeito de convolução da ponta com a amostra (a), e a imagem resultante (b).

Como ilustrado na figura 2.18, é possível afirmar que pontas mais pontiagudas produzem menor distorção morfológica. Consequentemente geram imagens mais confiáveis.

Outro parâmetro de influência está relacionado com a resolução lateral de uma imagem, que pode ser limitada pela densidade de pontos utilizada na imagem digitalizada. Quanto maior o número de pontos melhor será a resolução, ou seja, a resolução será tanto melhor quanto menor for o tamanho do elemento de imagem (*pixel* – picture element).

A razão entre o tamanho lateral da imagem e o número de pontos por linha usados na digitalização da imagem determina o tamanho de um *pixel*. O número de *pixels* está usualmente limitado em 1024 pontos por linha. Por outro lado, o tamanho da varredura de uma imagem varia entre algumas dezenas de ângstroms até 100  $\mu\text{m}$ .

Atualmente, os microscópios de Força Atômica possuem um número de *pixels* por linha igual ao número de linhas da varredura. Caso tenhamos uma imagem quadrada de 2000 nm de lado, armazenada em uma matriz de 512 x 512, o tamanho do *pixel* é de 3,9 nm, valor que está abaixo do limite de resolução determinado pelo raio finito da ponta do *cantilever*.

A resolução da imagem no eixo  $z$  é influenciada pelo nível de vibrações entre a ponta e a superfície da amostra, que pode ser otimizado através dos parâmetros de controle do *cantilever*.

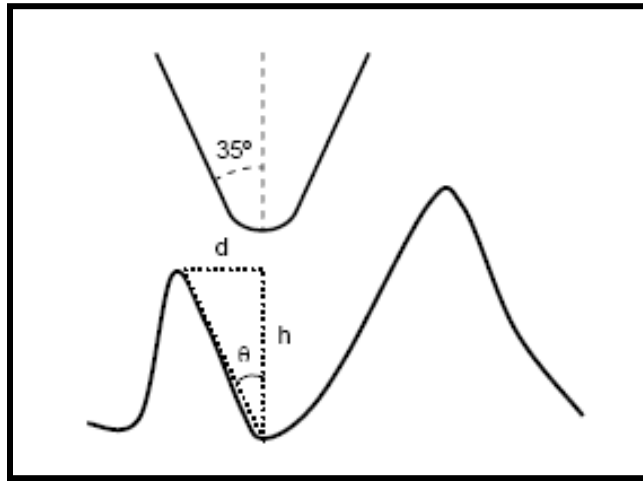
## **e.2. Fidelidade da imagem**

Em [47] desenvolveu-se uma técnica simples para avaliar de forma semi qualitativa o grau de convolução da ponta com a superfície.

Um aplicativo determina a distribuição de ângulos de abertura para toda imagem. O ângulo de abertura é definido como:

$$\theta = \text{arctg} \left( \frac{d}{h} \right)$$

onde  $h$  é a diferença de altura entre um máximo e mínimo adjacentes, separados por uma distância lateral  $d$  (Figura 2.19).



**Fig. 2.19:** Máximos e mínimos locais usados para calcular o ângulo de abertura [47].

O grau de convolução presente na imagem será tanto maior, quanto maior for a distribuição do ângulo de abertura próximo de  $\theta = 35^\circ$ , que é o ângulo lateral da ponta.

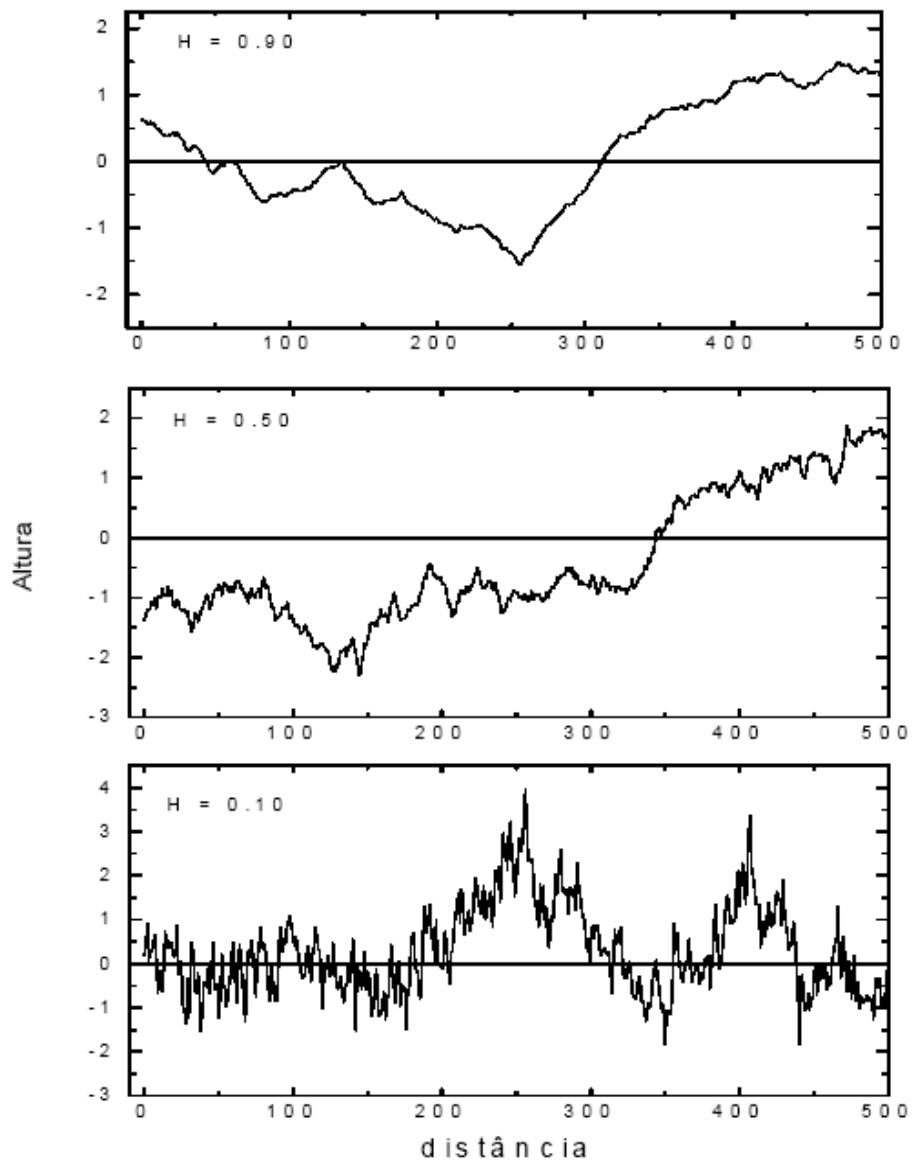
### **e.3. Invariância por Escala**

A teoria de invariância por escala destaca-se ao descrever a rugosidade superficial de maneira quantitativa. Este estudo foi idealizado por Family e Vicsek [48], que lograram descrever a rugosidade superficial através de um pequeno número de parâmetros universais, usando conceitos de geometria fractal e de invariância topográfica: uma superfície descrita por  $h(r)$  é auto-afim, no sentido estatístico, se  $k'h(kr)$  for indistinguível de  $h(r)$ .

Muitas superfícies apresentam auto-afinidade em um intervalo limitado de comprimento, e essas observações serviram como estímulo para usar os conceitos de geometria fractal no estudo de crescimento dessas superfícies.

No caso de superfícies que se reescalam por uma transformação auto-afim, é possível associar o expoente de Hurst ( $H$ ), de tal modo que, caso as coordenadas horizontais mudem por um fator  $\lambda_x$ , a coordenada vertical mudará por um fator  $\lambda_y = \lambda_x^H$ .

O valor do coeficiente de Hurst descreve a corrugação da superfície. A Figura 2.20 apresenta superfícies com diferentes valores de  $H$ . Vê-se que quanto menor o valor de  $H$ , mais corrugada será a superfície [49].



**Fig. 2.20:** Três perfis de superfície obtidos por processo browniano com valores de  $H$ : (a) 0,9, (b) 0,5 e (c) 0,1 (ver análogo em ref. 49).

A função largura de interface  $W(L)$  é definida por [47-49]:

$$W(L) = \left\langle \left[ \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L (h_i - \langle h \rangle_L)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\rangle$$

Onde:  $h_i$  é a altura da superfície no ponto  $i$ ;  $\langle h \rangle_L$  é a altura média calculada no intervalo  $L$ ;  $\langle \dots \rangle$  denota o valor médio da grandeza, calculado sobre toda a imagem.

Family e Vicsek observaram que numa superfície alto-afim, a largura de interface  $W(L)$  tem o seguinte comportamento:

$$W(L) \sim L^H \text{ para } L \ll L_c$$

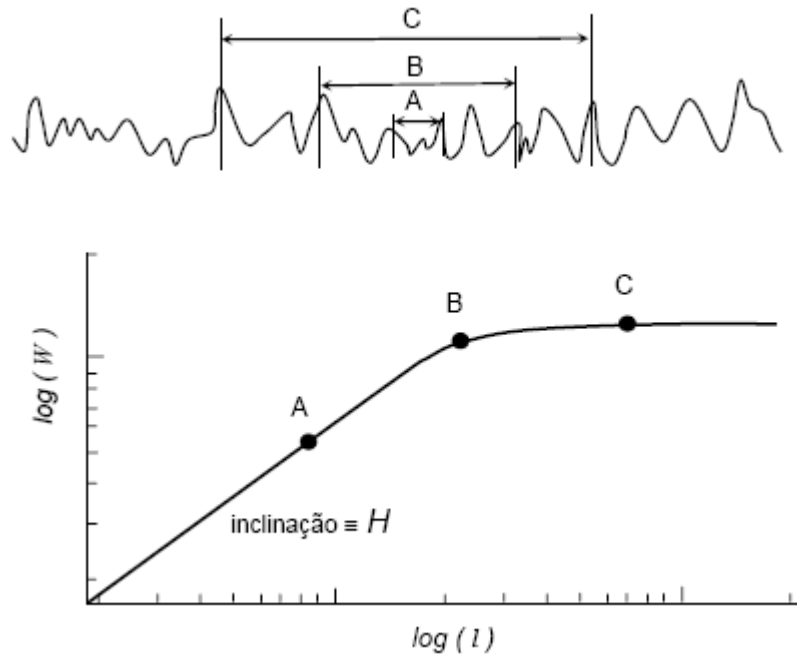
$$W(L) = W_s \text{ para } L \gg L_c$$

com  $0 < H < 1$ .

O ponto de transição entre os dois comportamentos é chamado de comprimento de correlação  $L_c$ .

A partir de  $H$ ,  $L_c$  e  $W_s$  a rugosidade de uma superfície, do ponto de vista estatístico, fica completamente descrita.

Embora, em princípio, o coeficiente de Hurst possa ser extraído de um gráfico de  $W(L)$  versus  $L$  (Figura 2.21), Araújo [47] mostrou que, por esse método, obtém-se valores subestimados de  $H$ . Baseados em Araújo e usando os programas de análise desenvolvidos em seu trabalho, determinamos  $H$  pelo método variacional, que fornece diretamente a dimensão fractal  $D$  da superfície.



**Fig. 2.21:** Ilustração da dependência da largura da interface com o comprimento de escala utilizado para medir a rugosidade. Em pequenos comprimentos de escala, a altura média é pequena, mas largura de interface medida cresce com o comprimento de escala até atingir um valor de saturação pelo fato de que as variações na superfície são finitas.

A dimensão fractal descreve objetos geométricos de dimensão não inteiras. A dimensão fractal de um segmento de reta é 1, e de um disco é 2. A dimensão fractal de uma curva tem um valor entre 1 e 2, dependendo da extensão de área preenchida pelo seu traçado irregular. A dimensão fractal de uma curva se relaciona com o coeficiente de Hurst pela relação  $H = 2 - D$ .

Uma das maneiras de se avaliar a dimensão fractal de um objeto deriva do raciocínio que se segue. Uma reta de lado 1 é recoberta por 2 segmentos de lado  $\frac{1}{2}$ , 4 segmentos de lado  $\frac{1}{4}$ , etc. Por outro lado, um quadrado de lado 1 é recoberto por 4 quadrados de lado  $\frac{1}{2}$ , 16 quadrados de lado  $\frac{1}{4}$ , etc...

Ou seja, dependendo da dimensão  $D$ , o número de unidades  $N_n$  de tamanho  $L_n$  necessárias para recobrir um objeto de lado 1, é dado por:

$$N_n = \left( \frac{1}{L_n} \right)^D$$

Assim, a dimensão  $D$  pode ser recuperada a partir de um gráfico de  $\log N_n$  vs.  $\log (1/N_n)$ .

Para objetos de formas mais complicadas a dimensão  $D$  pode ser recuperada assintoticamente no limite em que  $L \rightarrow 0$ . Para superfícies auto-afins, um conceito modificado calcula a área da envoltória da curva  $V(\varepsilon)$ , em unidades de  $\varepsilon^2$ , determinada em cada ponto  $x_0$  pelas alturas máximas e mínimas observadas no intervalo entre  $x_0 - \varepsilon$  e  $x_0 + \varepsilon$ , sendo  $\varepsilon = n(L/N)$ , e  $N$  o número de pixels.

A inclinação de  $\log V(\varepsilon)$  versus  $\log(1/\varepsilon)$  fornece a dimensão fractal  $D$ . Maiores detalhes são encontrados na referência [47].



## f. Magnetometria de Gradiente de Força Alternada (AGFM)

No Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (AGFM) a amostra magnetizada é colocada em um gradiente de campo magnético onde sofre uma força  $F$ , dada por:

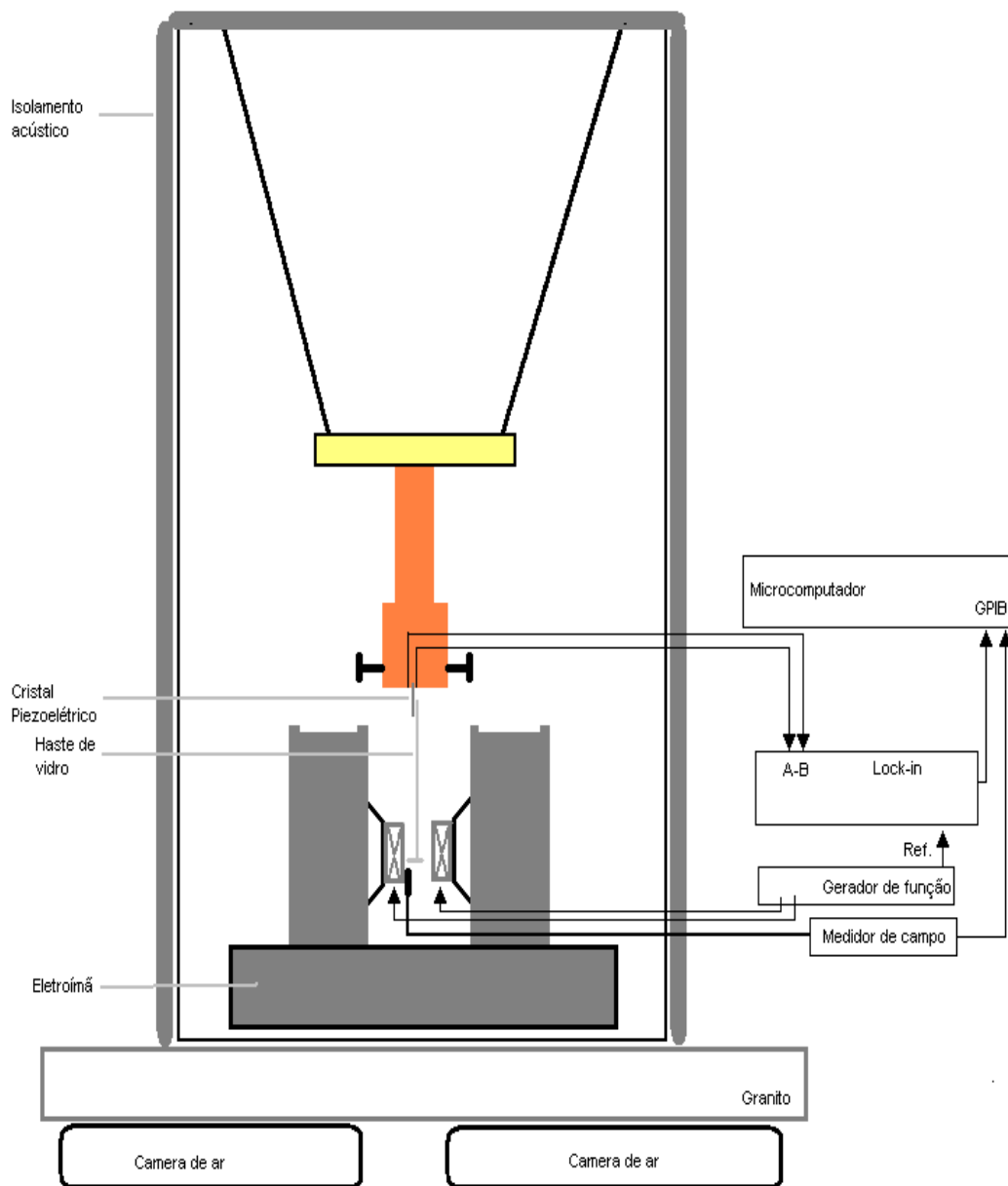
$$F = m \cdot \nabla h$$

onde o  $m$  é o momento magnético da amostra e  $\nabla h$  o gradiente do campo magnético [50].

Mantendo o valor do gradiente do campo magnético fixo, a única força sentida pela amostra em estudo será devida ao próprio momento magnético total da mesma. Ou seja, quanto maior for a magnetização do material magnético contido na amostra, maior será a força e conseqüentemente maior a amplitude de oscilação da amostra dentro do gradiente de campo magnético.

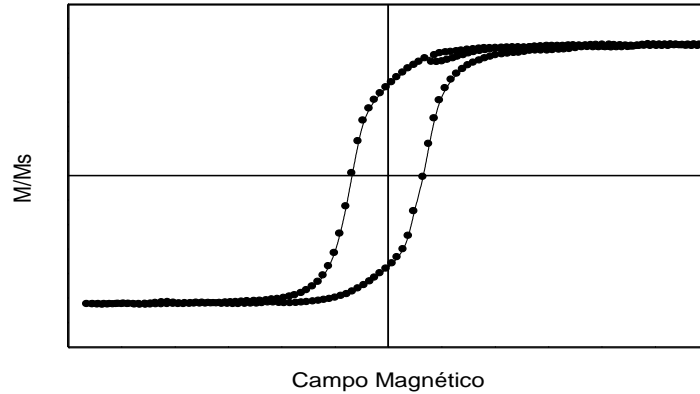
Como pode ser visto na Figura 2.22, a amostra é colocada, por meio de uma haste de vidro flexível (não magnética), entre os pólos do eletroímã, que geram um campo magnético estático. Paralelamente aos pólos do eletroímã existem duas bobinas que geram um gradiente de campo magnético alternado  $H_{CA}$  sobre a amostra, que por sua vez oscila com a mesma freqüência de  $H_{CA}$  e com amplitude proporcional à magnetização. A outra extremidade da haste está conectada a um material piezo-elétrico que transforma a oscilação mecânica da haste em uma tensão elétrica alternada. Ou seja, a oscilação gerada no material magnético da amostra durante a aplicação de um gradiente de campo magnético é transmitida através da haste até o cristal piezo-elétrico, que sofre uma deformação e conseqüentemente gera uma diferença de potencial lida através de um amplificador síncrono (*lock-in*).

A aplicação de um campo magnético externo que seja suficiente para alterar o momento magnético do material analisado causará uma variação na força sofrida pela amostra e conseqüentemente, na amplitude da oscilação e na intensidade da diferença de potencial gerada pelo cristal piezoelétrico.



**Fig. 2.22:** Figura esquemática do Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada.

Como a variação do potencial é diretamente proporcional à magnetização da amostra, sua curva será análoga à curva de histerese (magnetização em função do campo magnético) da mesma, Figura 2.23.



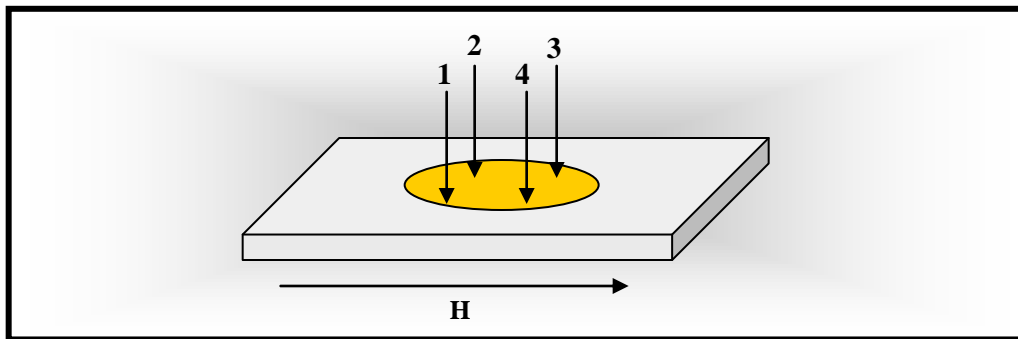
**Fig. 2.23:** Típica curva de histerese, obtida por AGFM.

Medidas com sensibilidade elevada são realizadas ajustando a frequência do gradiente de campo magnético de modo que este coincida com a frequência de ressonância mecânica do sistema oscilatório (sistema formado pela amostra magnética, haste e a cerâmica piezoelétrica). É extremamente importante que o sistema de captação esteja totalmente isolado de vibrações mecânicas externas, visto que tais vibrações interferem nos resultados obtidos.

O Magnetômetro de Gradiente de Força Alternado é um equipamento de alta sensibilidade utilizado principalmente para obter informações do momento magnético de amostras com fraca magnetização (típico em filmes finos ou amostras com pouca massa), através de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Sistemas de AGFM pode detectar sinais magnéticos da ordem de  $10^{-8}$  emu, equivalentes a valores obtidos em um SQUID, porém com a vantagem de possuir um tempo de medida menor. Por outro lado, o AGFM não permite realizar medidas em diferentes temperaturas e a calibração do sistema torna-se difícil de ser realizada quando o gradiente de campo não for uniforme na região onde a amostra está fixa [50]. O AGFM, portanto, não fornece o valor absoluto da magnetização da amostra.

### g. Medidas de Magnetorresistência (MR)

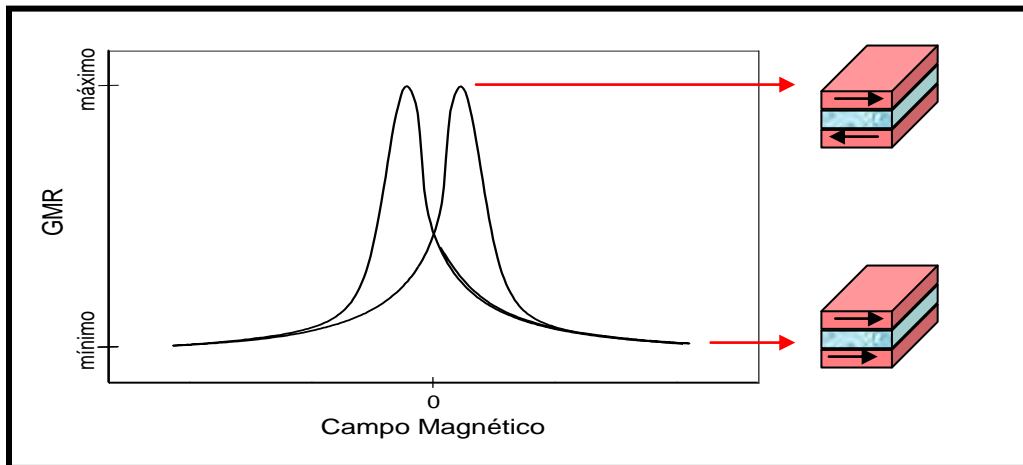
A montagem para as medidas de MR foi baseada no método de quatro pontas, posicionadas de maneira que formem um quadrado (Figura 2.24). A corrente pode ser aplicada paralelamente (magnetorresistência paralela  $MR_{//}$ ) ou transversalmente (magnetorresistência transversal  $MR_{\perp}$ ) ao campo magnético gerado pelo eletroímã. Entre duas pontas aplica-se corrente elétrica (por exemplo, entre os terminais 1 e 4), e nas duas restantes mede-se a voltagem (isto é, entre as pontas 2 e 3).



**Fig. 2.24:** Ilustração do método de quatro pontas com geometria quadrada. Corrente elétrica entre as pontas 1 e 2 é correspondente à MR transversal e entre 1 e 4 à MR paralela, por exemplo.

A MR é apresentada na forma de variação percentual de resistência em função do campo magnético,  $R(H)$ , para um valor fixo de corrente elétrica aplicada entre as pontas. A Figura 2.25 ilustra um efeito de GMR em multicamadas.

$$MR = \frac{R(H) - R(H_{\max})}{R(H_{\max})} * 100\%$$



**Fig. 2.25:** Curva de GMR.

As pontas que entram em contato com a superfície a ser analisada são de ouro, e para que não ocorra interferência com o campo magnético do eletroímã, todo o aparato utilizado nas medidas magnetorresistivas é composto de material não magnético. Faz parte do equipamento todo o conjunto utilizado no magnetômetro de efeito Kerr descrito na Seção i deste capítulo (eletroímã, fonte de corrente variável, *lock-in* e um computador), ilustrado pela Figura 2.22, com exceção da parte óptica. Soma-se a este equipamento uma fonte de corrente de 1 a 100 mA usada para aplicar corrente elétrica entre as pontas, e um multímetro responsável pela aquisição da voltagem.

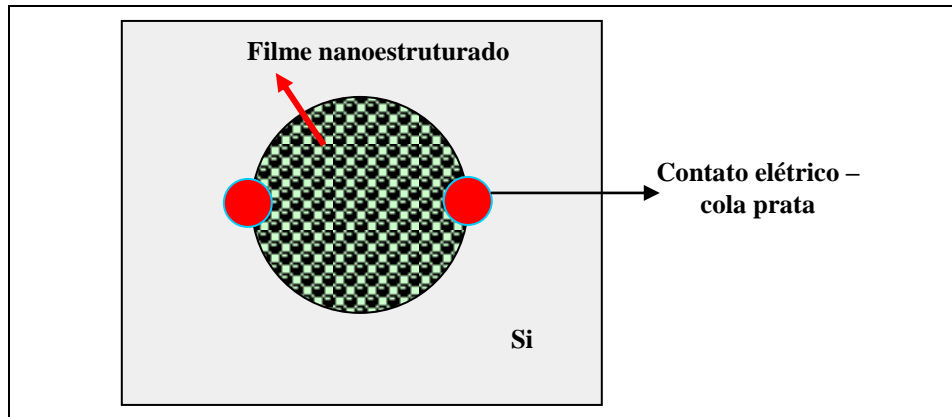
### **g.1. Filmes Nanoestruturados.**

Em redes porosas não é possível utilizar o método de quatro pontas, pois não se pode garantir que a pressão da ponta não danifique a estrutura porosa.

Além disso, a densidade de corrente, por conta do efeito de confinamento provocado pela presença de poros, é intrinsecamente não homogêneo, com componentes de corrente  $j_x$ ,  $j_y$  e eventualmente  $j_z$  no caso de filmes com espessura  $h > R$ .

Portanto, enquanto que em um filme compacto os contatos elétricos devem ser realizados de forma a garantir que a componente  $j_x$  predomine, em uma rede porosa esse cuidado é irrelevante, pelas razões explicadas acima.

Por isso, as medidas de MR foram realizadas pelo método de 2 pontas. Os contatos elétricos foram fixados por meio de cola prata, conforme o esquema abaixo (Figura 2.26).



**Fig. 2.26:** Desenho esquemático do método de duas pontas. Contato elétrico feito com cola prata.

### 3. RESULTADOS: OTIMIZAÇÃO DE VÁLVULAS DE SPIN DE Co/Cu

Nesta primeira parte procedemos à otimização dos parâmetros de fabricação de válvulas de spin de Co/Cu eletrodepositadas diretamente em substrato de silício tipo n (100). Para tanto, partimos de um conjunto inicial de parâmetros, desenvolvido em um trabalho anterior [7], que resultou em um efeito magnetorresistivo de 8,4 %.

No presente estudo optou-se por manter o número de camadas magnéticas constante, sendo que as duas externas são mais espessas (baixo  $H_c$ ) e as oito camadas internas são mais finas (alto  $H_c$ ), totalizando 10 bicamadas de Co/Cu.

Ao longo do trabalho foram utilizados dois equipamentos para a eletrodeposição das multicamadas:

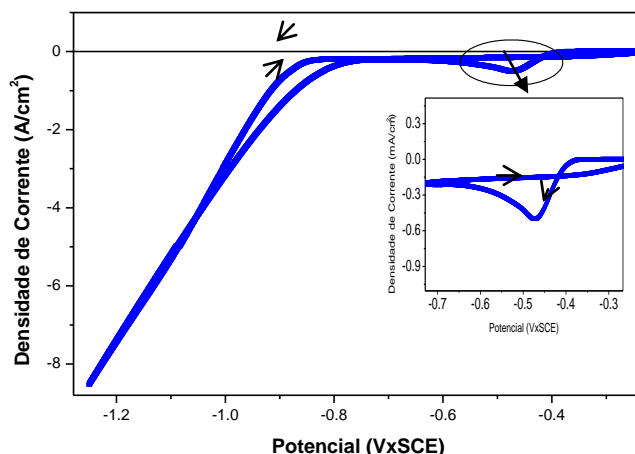
1. *AUTOLAB PGSTAT30* – Potenciostato comercial, que permite a deposição de multicamadas com controle de carga, para tempos de aquisição maiores que 0,1 s. Para tempos de aquisição menores que 0,1 s, o controle é feito por tempo de deposição.
2. *EG&G MODEL 362* – Potenciostato comercial, mas com controle de aquisição desenvolvido no laboratório. Sua característica principal é uma placa de aquisição de dados ultra-rápida que permite o controle em tempo real da carga depositada. Os aplicativos de controle foram desenvolvidos por integrantes do grupo e podem ser adaptados de acordo com as circunstâncias. Na configuração atual, o controle em tempo real da carga depositada é efetuado via integração da curva de corrente medida.

Como eletrólito foi utilizado a solução composta de 1,20 mol/l de  $\text{CoSO}_4$ ,  $6,8 \times 10^{-3}$  mol/l de  $\text{CuSO}_4$  e 0,55 mol/l de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , dissolvidos em água destilada e deionizada (H<sub>2</sub>O DD).

#### a. Voltametria

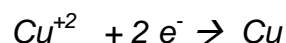
Um estudo voltamétrico foi realizado a fim de caracterizar o comportamento da interface eletrólito/silício e determinar os potenciais de deposição do Co e do Cu.

A Figura 3.1 apresenta um voltamograma típico do sistema eletrólito/silício. A taxa de varredura é igual a 20 mV/s. As setas indicam o sentido da varredura.

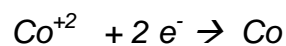


**Fig. 3.1:** Voltamograma característico para o sistema Si/eletrólito ( $\text{CoSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ).

Pode-se observar na Figura 3.1 o pico catódico (mostrado no detalhe) em aproximadamente  $-0.47\text{V}$ , referente ao processo de redução de Cu na superfície do silício, que é iniciado em um potencial próximo de  $-0.40\text{V}$ . Esta reação é descrita pela seguinte equação:



Para potenciais mais negativos, em torno de  $-1,15\text{V}$ , ocorre, simultaneamente ao processo de redução do Cu, o processo de redução do Co na superfície do substrato, que pode ser descrito como:



O voltamograma também permite obter outras características do sistema Si/eletrólito. O laço de nucleação, por exemplo, indicado no destaque da Figura 3.1, é comumente observado em processo de nucleação heterogênea, e é devido à energia inicial necessária para a formação de núcleos metálicos no substrato semiconductor.

Nota-se também que os valores de corrente em  $-0,47\text{V}$  são bem menores que os valores de corrente em  $V \cong -1,5\text{V}$ , onde tanto o cobalto quanto o cobre se reduzem. Isso se deve à alta concentração de íons de Co em relação a íons de Cu, necessária para



garantir que a concentração de Cu na liga depositada em  $V < -1,15$  V seja desprezível. Dessa forma, garante-se a deposição de multicamadas de Co/Cu.

### b. Transientes de Corrente

A partir do estudo voltamétrico determinou-se os intervalos de potencial que propiciam a deposição de Cu ou Co(Cu) sobre silício. A Figura 3.1 mostra que Cu puro pode ser depositado entre  $-0,8$  e  $-0,35$  V. Por outro lado, Co é depositado em potenciais menores que  $-0,85$  V.

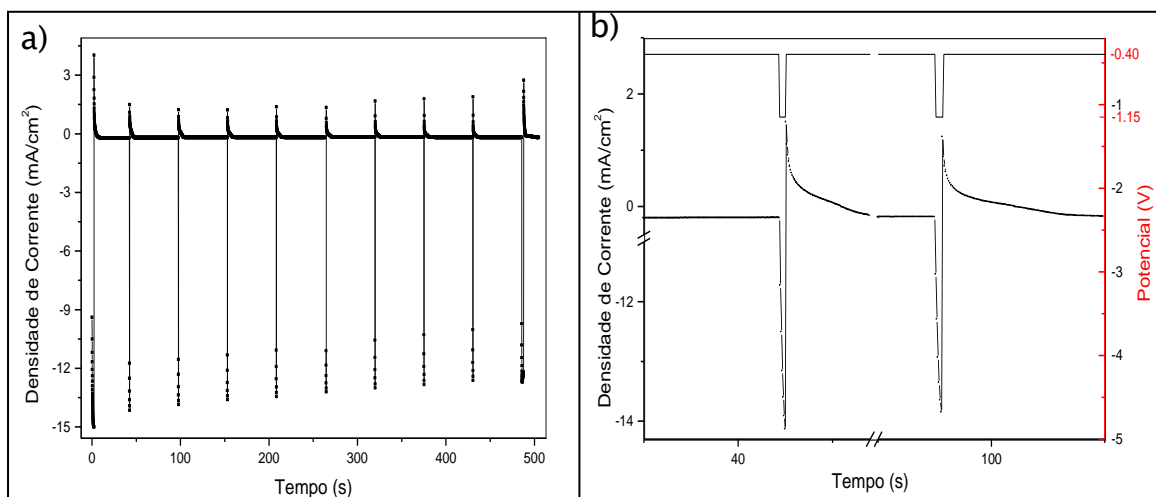
Como parâmetros iniciais estipulou-se.  $V_{Co} = -1,15$  V e  $V_{Cu} = -0,40$  V. Tais valores foram escolhidos por garantirem filmes de aspecto metálico, compactos e homogêneos. A Tabela 3.1 indica os parâmetros utilizados na deposição das dez bicamadas de Co/Cu.

Número de Bicamadas	Metal depositado	Tempo de deposição (s)	Potencial aplicado (V/SCE)
1	Co	2,2	-1,15
	Cu	40	-0,40
8	Co	0,32	-1,15
	Cu	55	-0,40
1	Co	2,2	-1,15
	Cu	17	-0,40

**Tabela 3.1:** Parâmetros utilizados na deposição de multicamadas potenciostáticas controladas por tempo de deposição

A Figura 3.2 apresenta um transiente de corrente para a deposição de multicamadas (Co/Cu) sobre silício seguindo os parâmetros descritos na Tabela 4.1.

Uma limitação experimental grave no início deste trabalho advinha dos baixos tempos de deposição das camadas de cobalto. A fim de se obter uma boa resolução no transiente de corrente, necessária para uma boa precisão no cálculo de carga depositada, necessitava-se operar com taxas de aquisição maiores que 10 Hz (isto é, uma aquisição a cada 0,1 s). Nesta taxa, no entanto, o potenciostato comercial disponível (modelo Autolab PGSTAT 30) não permite o controle por carga das camadas, mas somente por tempo de deposição.



**Figura 3.2:** (a) Transiente de corrente para a deposição de multicamadas. (b) Exemplo de chaveamento de potencial e comportamento da corrente. Deposição de cobalto com potencial de  $-1,15\text{V}$ , e o cobre depositado em  $-0.40\text{ V}$ .

Ocorre, porém, que na prática, a densidade de corrente pode apresentar pequenas flutuações entre duas deposições, de tal forma que, para os mesmos parâmetros de tempo e voltagem de deposição, obtêm-se camadas de diferentes espessuras, dificultando um estudo comparativo.

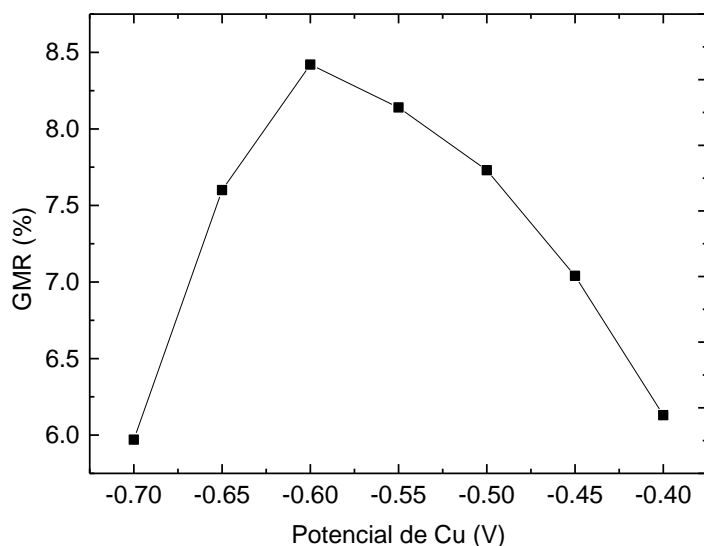
A deposição controlada por tempo de deposição também dificulta o processo de otimização dos parâmetros, uma vez que a espessura e a voltagem de deposição não podem ser variadas de maneira independente, como veremos a seguir em detalhes.

### c. Eletrodeposição com Controle por Tempo de Deposição: RESULTADOS

Nos gráficos que se seguem, cada ponto refere-se a resultados obtidos a partir de uma única amostra confeccionada na condição indicada. Portanto, não há número de amostras suficientes para se construir as barras de erros associadas a esses resultados.

#### c.1. Otimização do Potencial de Deposição do Cobre

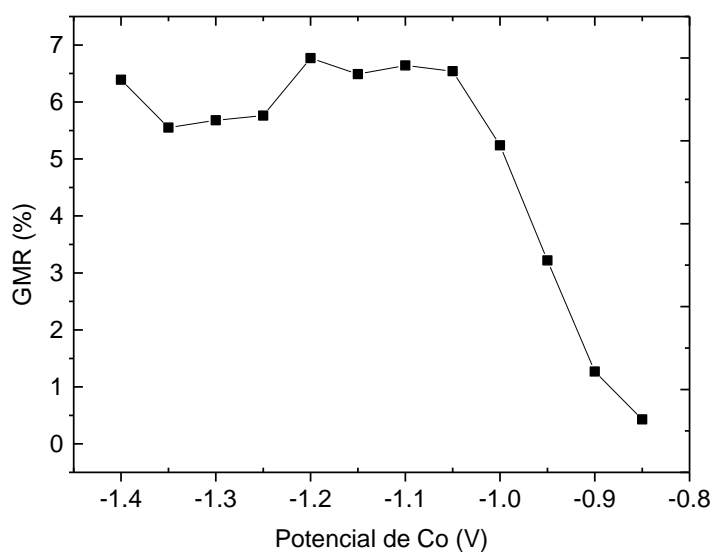
O potencial de deposição do cobre foi variado entre  $-0,40$  e  $-0,70\text{ V}$ , mantendo-se os tempos de deposição constantes e a voltagem de deposição do cobalto em  $-1,15\text{ V}$ . Os resultados são apresentados na Figura 3.3. Nota-se que a magnetorresistência varia sensivelmente com o potencial de deposição do cobre, apresentando um máximo em  $-0.6\text{ V}$ .



**Fig. 3.3:** Variação da GMR em função do potencial de deposição do cobre.

### c.2. Otimização do Potencial de Deposição do Cobalto

O potencial de deposição do cobalto foi variado entre  $-0,85$  e  $-1,40$  V, mantendo-se  $V_{Cu}$  em  $-0,60$  V e os tempos de deposição constantes. Os resultados são mostrados no gráfico abaixo (Figura 3.4).



**Fig. 3.4:** Variação da GMR em função do potencial de deposição do cobalto.

A magnetorresistência varia de 0 a 6,5 % quando o potencial de deposição para o cobalto se torna mais negativo que  $-1,05$  V. Para potenciais mais baixos que  $-1,2$  V a magnetorresistência volta a cair levemente.

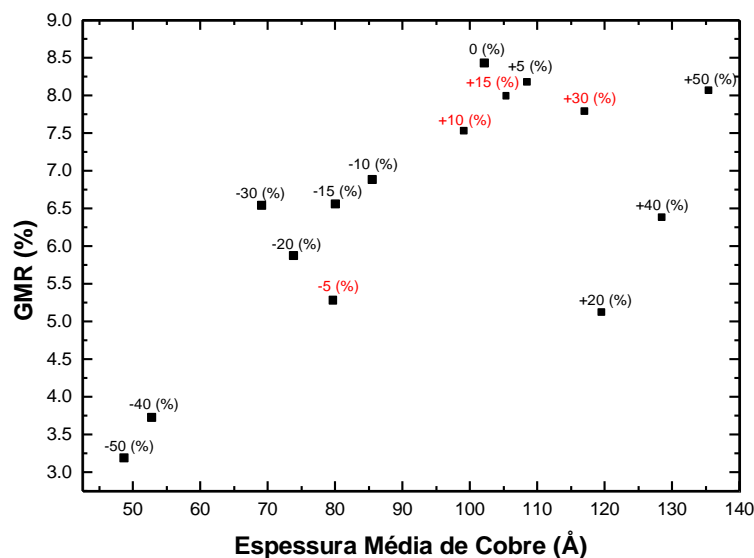
Observa-se que nesta série não se alcançou o valor máximo de magnetorresistência obtido na Figura 1.6(b), embora se tenha usado o valor otimizado para o potencial do cobre. Provável consequência da falta de reprodutibilidade na espessura das camadas.

Apesar disso, determinou-se a partir das duas séries de experimentos os valores “ideais” para  $V_{Co}$  e  $V_{Cu}$ ,  $-1,20$  V e  $-0,60$  V, respectivamente.

### c.3. Otimização da Espessura das Camadas de Cobre

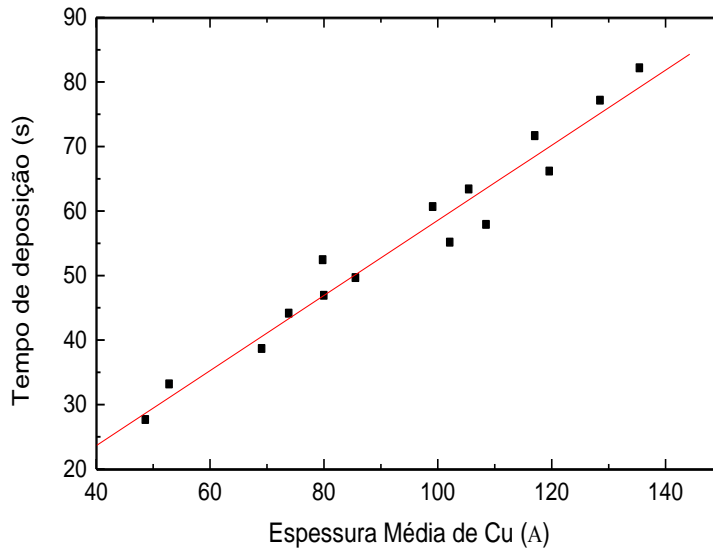
O próximo passo consistiu em determinar a espessura ideal para as camadas de cobre, variando-se seu tempo de deposição em até 50% de seu valor inicial.

Na Figura 3.5 são apresentados os resultados de GMR em função da espessura média efetivamente obtida para as camadas de cobre. A legenda que acompanha cada ponto indica o tempo de deposição realizado. Por exemplo,  $-30\%$  significa que usou-se um tempo de deposição 30% menor que o tempo original de 55 s.



**Fig. 3.5:** GMR em função da espessura média das camadas de cobre. A legenda em cada ponto indica o tempo de deposição de cobre, relativo ao tempo original de 55 s.

Nota-se um grande espalhamento na relação que deveria ser estritamente linear, entre tempo de deposição e espessura das camadas, como mostra a Figura 3.6. Esses resultados mostram de forma inequívoca a impossibilidade de se obter a otimização dos parâmetros usando o controle por tempo de deposição.

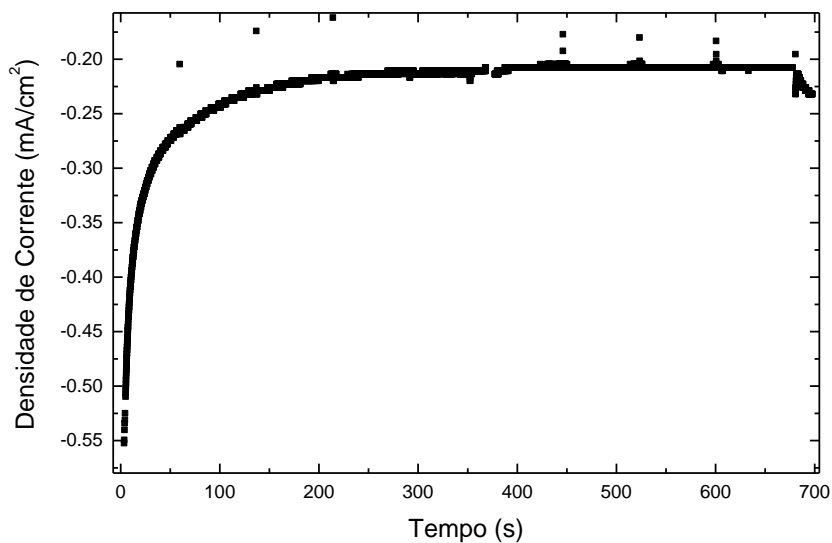


**Fig. 3.6:** Espessura média das camadas de cobre em função do tempo de deposição.

#### **d. Eletrodeposição com Controle por Tempo de Deposição: ANÁLISE**

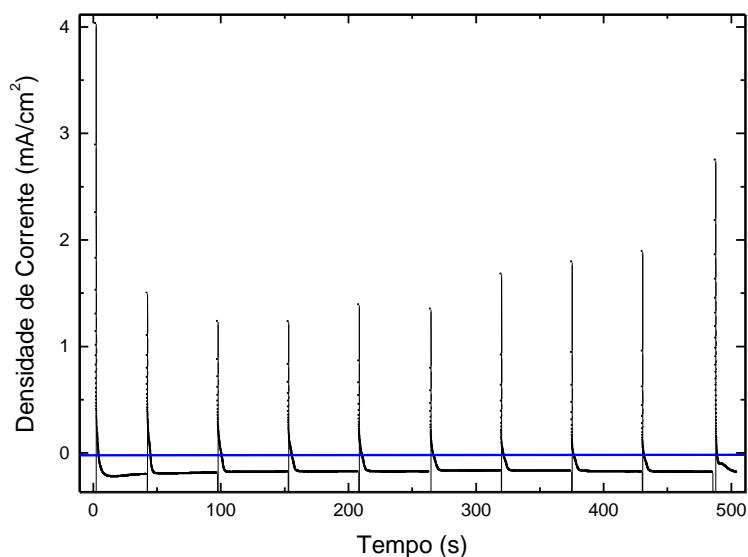
Para entender os resultados obtidos é necessário observar com maior cuidado o transiente de corrente.

A Figura 3.7 amplia a região de baixas correntes, a fim de destacar o comportamento da corrente parcial de cobre. Observa-se que, em módulo, a corrente de cobre diminui sensivelmente nos primeiros instantes de deposição, atingindo um valor razoavelmente constante em tempos maiores. Pode-se também inferir da figura que a corrente parcial de cobre mantém o mesmo comportamento durante os instantes em que o potencial é chaveado para a deposição de cobalto.



**Fig. 3.7:** Transiente de corrente para a deposição de multicamadas dando ênfase à curva de deposição de cobre.  $V_{Co} = -1,15V$  e  $V_{Cu} = -0,40 V$ .

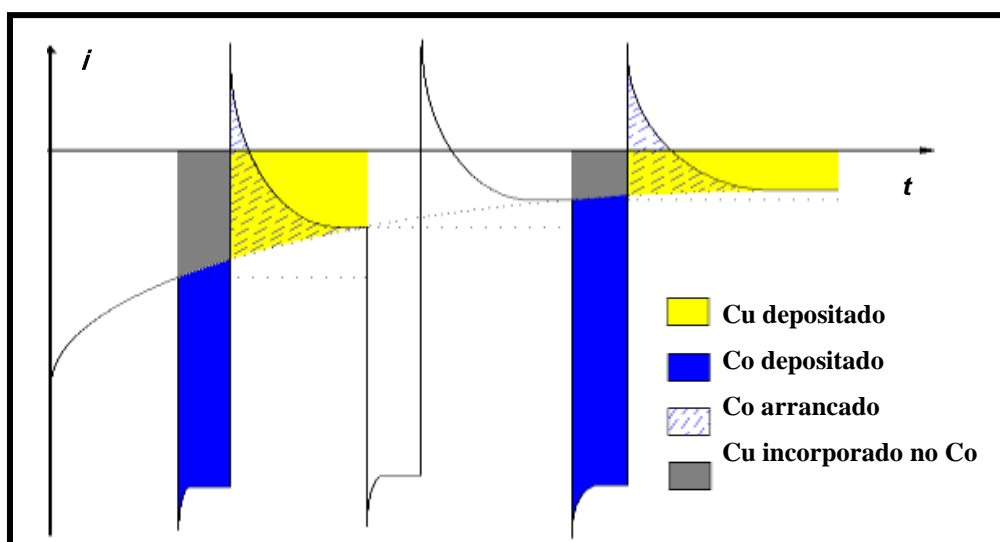
Por outro lado, observa-se também (Figura 3.8) picos de corrente positiva que ocorrem quando o potencial aplicado é chaveado para a deposição de Cu (-0,4 V). Esses picos anódicos correspondem à remoção parcial do Co recém-depositado, propiciada pelos baixos valores de potencial que favorecem a oxidação deste metal.



**Fig. 3.8:** Transiente de corrente para a deposição de multicamadas dando ênfase aos picos positivos referentes à dissolução anódica de Co.  $V_{Co} = -1,15V$  e  $V_{Cu} = -0,40 V$ .

O processo de remoção de Co ocorre simultaneamente à deposição de Cu e só é efetivo nos momentos iniciais após o chaveamento para  $-0,40$  V, quando a camada de Co ainda não foi completamente recoberta por um filme de Cu.

A Figura 3.9 esquematiza o comportamento observado para o transiente de corrente, a fim de ilustrar suas conseqüências sobre a estrutura final das multicamadas. Nesta figura, as áreas hachuradas são proporcionais à quantidade de material depositado. A curva cheia corresponde à corrente medida. A curva tracejada corresponde à corrente parcial do cobre. A diferença entre as duas correntes fornece a quantidade de cobalto depositada ou arrancada em cada ciclo, conforme indicado na legenda.



**Fig. 3.9:** Transiente de corrente (curva de deposição) característico para a deposição de multicamadas de Co/Cu. As áreas em destaque representam a carga depositada durante o processo.

Da análise da Figura 3.9 conclui-se que:

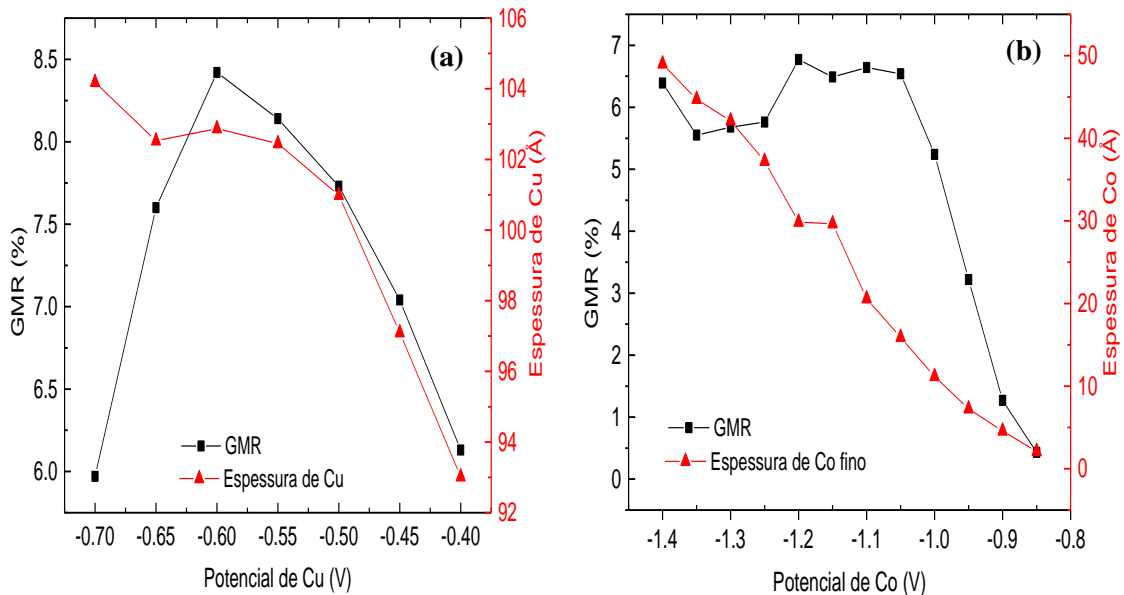
- 1) A concentração de cobre nas primeiras camadas de cobalto é alta, mas diminui com o tempo de deposição, atingindo um valor constante.
- 2) A espessura real das camadas de cobre é maior que a calculada pelo transiente de corrente (uma vez que este contém uma componente positiva referente à corrente anódica de arrancamento do cobalto).
- 3) A espessura efetiva das camadas de cobalto é menor que a calculada, devido ao arrancamento subsequente de cobalto.

Tais aspectos deverão ser levados em consideração na análise final dos resultados.

Isto posto, fica claro que a variação do potencial de deposição do cobre, mantendo-se os tempos de deposição constantes acarreta, na realidade, a variação simultânea de dois outros parâmetros: a espessura das camadas de cobre e a quantidade de cobalto removido.

Destes, a espessura das camadas de cobre é o parâmetro mais sensível à variação do potencial uma vez que a espessura das camadas separadoras está diretamente relacionada à resposta magnetorresistiva [51].

A espessura média das camadas de cobre e cobalto (finas) e o comportamento magnetorresistivo são mostrados na Figura 3.10 em função do potencial de deposição do cobre ou cobalto. Nota-se que o máximo de magnetorresistência é obtido para uma espessura média de cobre de 103 Å. Nota-se também que a drástica diminuição da magnetorresistência para  $V_{Co} > -1,05$  V está relacionada com valores de espessura das camadas finas de cobalto menores que 16 Å.



**Fig. 3.10:** Variação da magnetorresistência gigante e da espessura em função do potencial de deposição do cobre (a) e do cobalto (b).



A voltagem de deposição do cobre afeta, por outro lado, a quantidade de cobalto arrancado. Quanto mais positivo  $V_{Cu}$ , maior o arrancamento de cobalto da camada anterior. Ou seja, o potencial de cobre afeta, em última análise, a espessura efetiva das camadas de cobalto, a qualidade da interface Co/Cu e sua rugosidade, fatores que também influenciam a resposta da magnetorresistência.

Por outro lado, espera-se que alterações na morfologia do depósito de cobre (rugosidade, tamanho de grão), provocadas por variações do potencial de deposição em si, não sejam significativos no efeito magnetorresistivo.

Os resultados obtidos até então demonstram que a deposição controlada por tempo de deposição é inadequada aos propósitos de otimização dos parâmetros, uma vez que os mesmos não podem, nestas condições, ser variados de forma independente.

Antes de mais nada, portanto, tornou-se necessário desenvolver um sistema de eletrodeposição que operasse com controle em tempo real da espessura das camadas.

### **e. Eletrodeposição por Controle de Carga**

Numa segunda etapa do trabalho foi desenvolvido um novo sistema de eletrodeposição que opera com uma placa de aquisição de dados ultra-rápida, com uma taxa de aquisição de dados de 4 kHz. Os programas de aquisição desenvolvidos pelo grupo [52, 53] permitem que a taxa de aquisição seja determinada pelo próprio operador conforme sua conveniência. Além disso, o novo sistema permite o controle em tempo real da carga nominal depositada, isto é, calculada a partir do transiente de corrente experimental.

Para a análise dos resultados foi desenvolvido um programa que a partir do transiente de corrente medido experimentalmente, determina, para cada bicamada Co/Cu, as seguintes grandezas:

$Q_{Co}$  = carga nominal de cobalto depositada durante o ciclo de Co.

$Q_{Cu}^I$  = carga parcial de cobre depositada durante o ciclo de Cu.

$Q_{Co}^R$  = carga de cobalto removido durante o ciclo de Cu.

$Q_{Cu}^N$  = carga de cobre calculada a partir da corrente medida durante o ciclo de Cu.

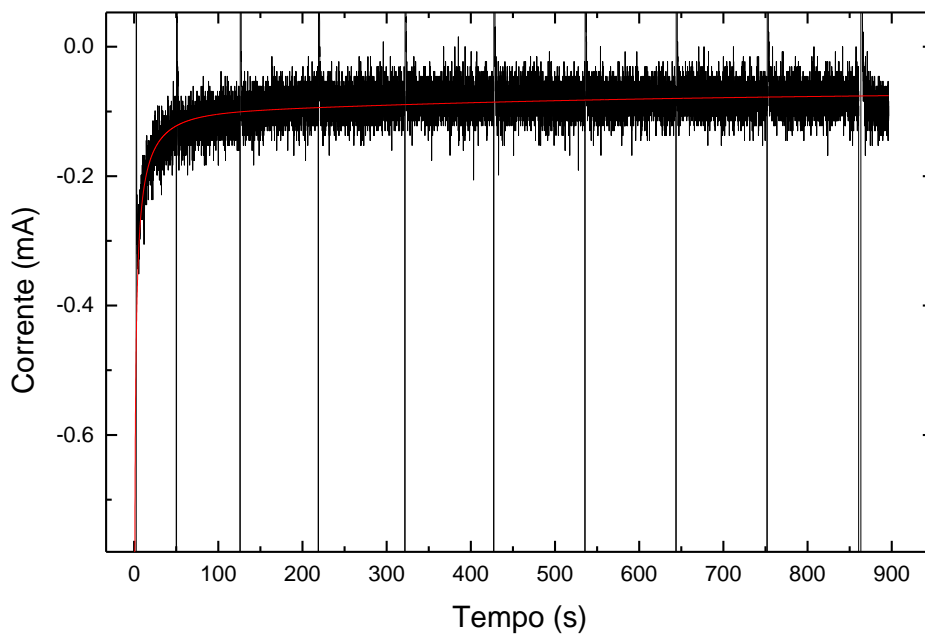
$Q_{Cu}$  = carga real de cobre, calculada a partir da corrente parcial de cobre, durante o ciclo de Cu.

Para realizar estes cálculos, o programa gera um transiente parcial de corrente de cobre, a partir de um ajuste à curva experimental da seguinte expressão empírica [54].

$$I_{Cu} = At^{-0.5} + B(1 - e^{-ct}), \quad 3.1$$

que promove uma transição suave entre um comportamento de *Cottrell*, observado em tempos curtos ( $I \propto t^{-0.5}$ ) e uma corrente constante limitada por convecção, para tempos grandes.

A Figura 3.11 traz ampliada, a região de baixas correntes de um transiente obtido com o novo sistema de eletrodeposição. A linha contínua (vermelha) representa o ajuste da expressão (3.1) aos dados experimentais.



**Fig. 3.11:** Região de baixas correntes de um transiente obtido com o novo sistema de eletrodeposição.

Os parâmetros ajustados A, B e C são utilizados pelo programa de análise para calcular as grandezas acima descritas. A partir delas calculam-se as seguintes quantidades:

- Concentração de cobre na camada de Co(Cu):

$$C_{Cu} = 100 \times \left( \frac{Q_{Cu}^I}{Q_{Co}} \right) \quad 3.2$$

- Espessura efetiva da camada de cobalto:

$$h_{Co}^{ef} = F_{Co} \times (Q_{Co} - Q_{Co}^R); \quad F_{Cu} = 7,734 \quad 3.3$$

- Espessura efetiva da camada de cobre:

$$h_{Co}^{ef} = F_{Co} \times Q_{Cu}; \quad F_{Co} = 7,2 \quad 3.4$$

onde F é um fator que converte a carga depositada (mC) em espessura de camada (Å), e é dada por:

$$F = \frac{Q(mC)M}{2eA\rho S(cm^2)} \quad 3.5$$

onde,

$Q$  = carga depositada.

$M$  = massa molar.

$A$  = número de Avogrado.

$\rho$  = densidade.

$S$  = área de deposição.

Vale notar que em todas as análises estamos desconsiderando o efeito de eficiência da corrente, que conforme determinado anteriormente para o mesmo eletrólito [7], gira em torno de 60% para  $V = -1.15$  V e 80% para  $V = -0.5$  V.

## f. Eletrodeposição por Controle de Carga:

### RESULTADOS E ANÁLISE

Com o processo de eletrodeposição sendo controlado pela carga, a voltagem de deposição e a espessura das camadas podem ser variadas de modo independente. Com o novo sistema, o processo de otimização dos parâmetros foi reiniciado.

#### f.1. Otimização do Potencial de Deposição do Cobalto

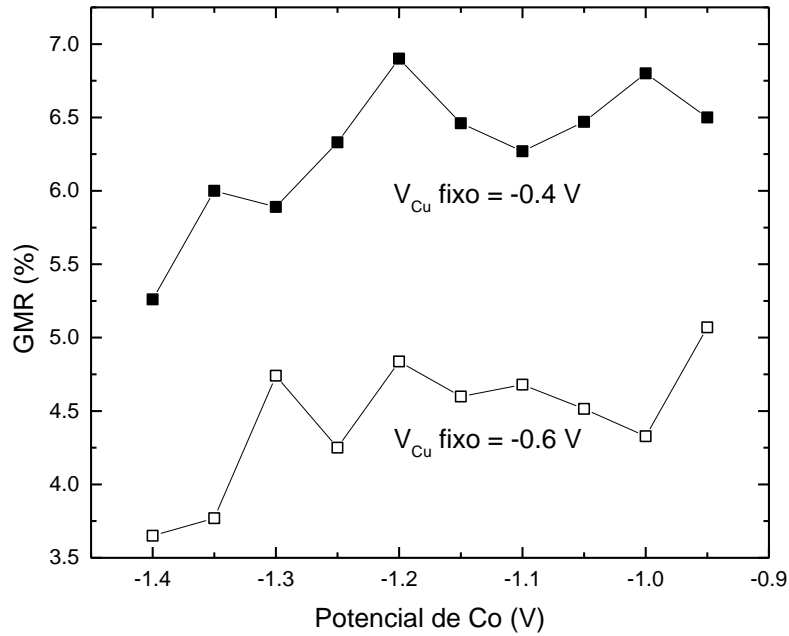
O potencial de deposição do cobalto foi variado entre  $-0,95\text{V}$  e  $-1,40\text{V}$ , mantendo-se a espessura (nominal) das camadas constante, conforme tabela Tabela 3.2:

<i>Número de bicamadas</i>	<i>Metal Depositado</i>	<i>Espessura nominal (Å)</i>
1	Cobalto	171,43
	Cobre	60,83
8	Cobalto	21,96
	Cobre	60,83
1	Cobalto	171,43
	Cobre	12,70

**Tabela 3.2:** Espessuras nominais referentes às camadas depositadas.

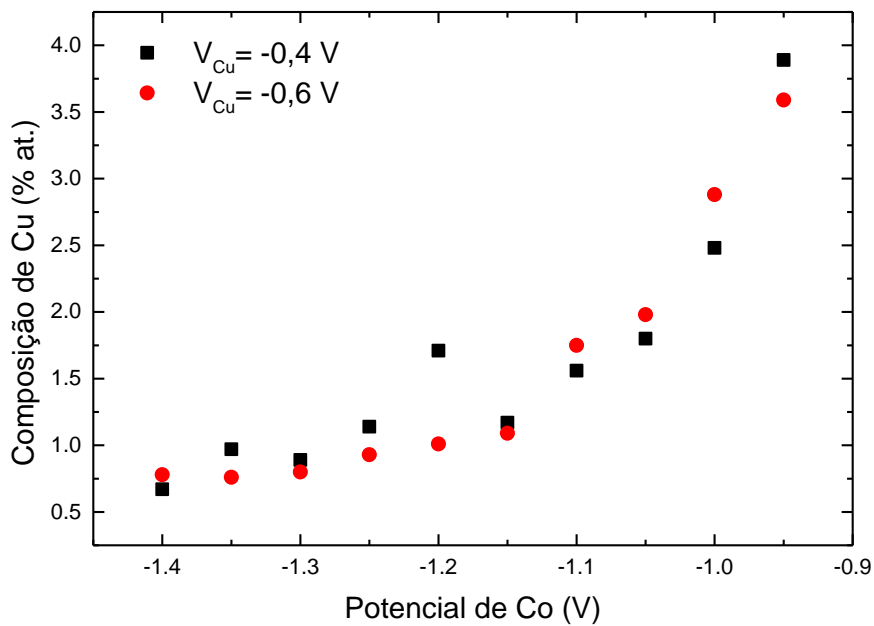
Foram realizadas duas séries, para  $V_{\text{Cu}} = -0,4\text{V}$  e  $V_{\text{Cu}} = -0,6\text{V}$ , a fim de se testar se o efeito de arrancamento do cobalto (mais pronunciado em  $-0,40\text{V}$ ) era relevante.

Os resultados são apresentados na Figura 3.12. Observa-se que, em ambos os casos, a magnetorresistência diminui para voltagens mais negativas que  $-1,2\text{V}$ , o que pode ser atribuído à diminuição da espessura das camadas magnéticas, devido à queda na eficiência da corrente à medida que o potencial de cobalto se torna mais negativo.



**Fig. 3.12:** GMR versus potencial de deposição do Co.

Além disso, a concentração de cobre varia de 0,7 a 3,9 % quando o potencial de deposição do cobalto se torna mais positivo (Figura 3.13).



**Fig. 3.13:** Concentração de cobre nas camadas de cobalto em função do potencial de deposição do Co.

O fato mais relevante, porém, é o considerável aumento na magnetorresistência quando o potencial de cobre varia de  $-0,6$  para  $-0,4$  V, efeito que pode ser atribuído à maior remoção de cobalto (17% do total de Co, em média) em  $-0,4$  V. Em  $-0,6$  V, a remoção de cobalto atinge, em média 5% do total das camadas de cobalto.

	<i>Espessura média das camadas espessas de Co (Å)</i>	<i>Espessura média das camadas finas de Co (Å)</i>	<i>Espessura média de Cu (Å)</i>	<i>Remoção de Co (%)</i>
<i>Valor nominal</i>	<b>171</b>	<b>22</b>	<b>61</b>	-
$V_{Cu} = -0.4$ V	<b>160</b>	<b>14</b>	<b>68</b>	<b>17</b>
$V_{Cu} = -0.6$ V	<b>167</b>	<b>19</b>	<b>62</b>	<b>5</b>

**Tabela 3.3:** Valor médio nominal das espessuras de cobalto e cobre para  $V_{Cu} = -0.4$  V e  $V_{Cu} = -0.6$  V.

Como se constata dos dados da Tabela 3.3, a remoção de Co acarreta duas conseqüências importantes:

- Camadas de cobre ficam mais espessas que o valor nominal.
- Camadas de cobalto ficam mais finas que o valor nominal.

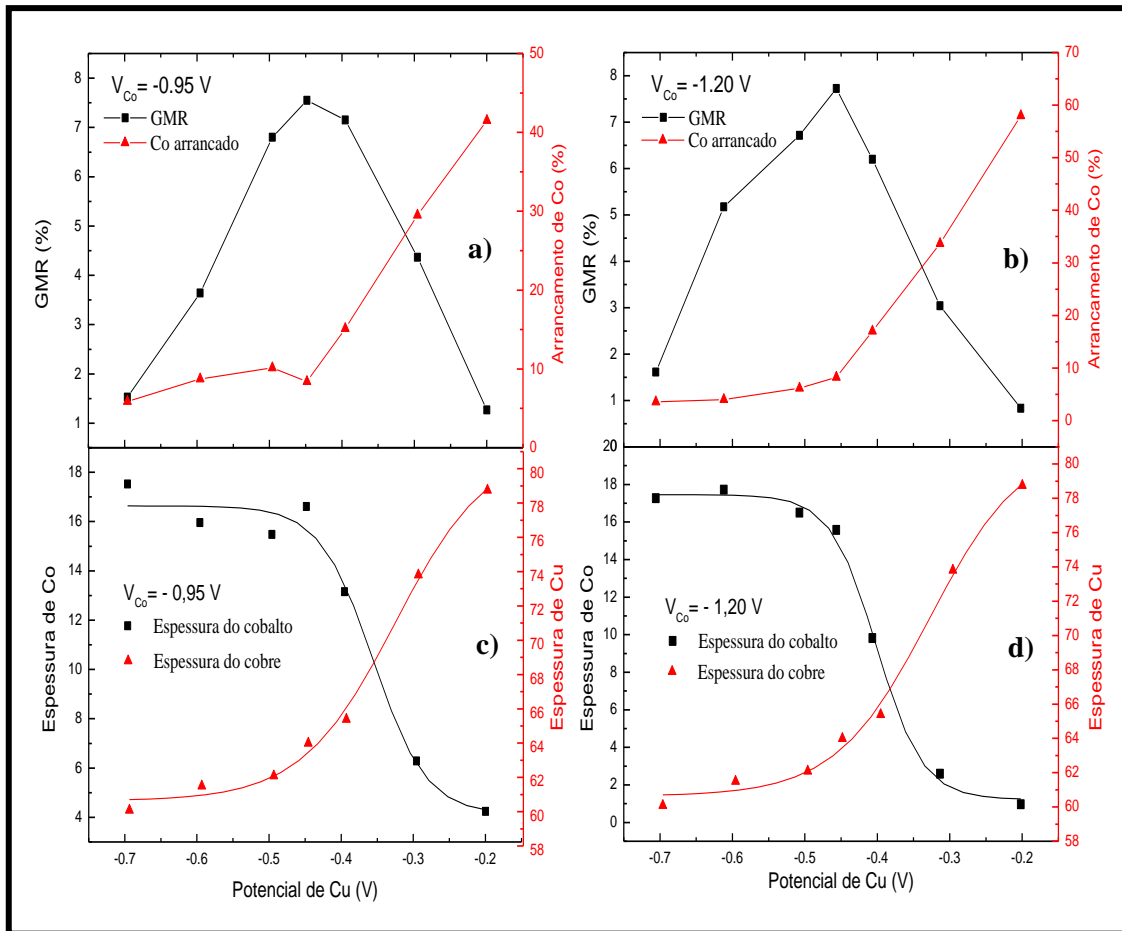
Portanto, os maiores valores de magnetorresistência quando  $V_{Cu} = -0,4$  V podem ser resultado da combinação desses três fatores.

A partir dos dados da Figura 3.12 escolheram-se dois valores para o potencial de deposição do cobalto,  $-1,20$  e  $-0,95$  V, pontos de máximo de GMR nas duas séries, a fim de se realizar a otimização do potencial de deposição do cobre.

## **f.2. Otimização do Potencial de Deposição do Cobre**

O potencial de deposição do cobre foi variado entre  $-0,20$  e  $-0,80$  V, mantendo-se a espessura das camadas constantes (ver Tabela 3.1). Foram realizadas duas séries, para  $V_{Co} = -0,95$  V e  $V_{Co} = -1,20$  V.

As Figuras 3.14 (a) e (b) apresentam os valores de GMR obtidos para as duas séries, em função do potencial de Cu. Em ambos os casos observa-se uma drástica redução nos valores de magnetorresistência quando o potencial de deposição do cobre se distancia de  $-0,45$  V.



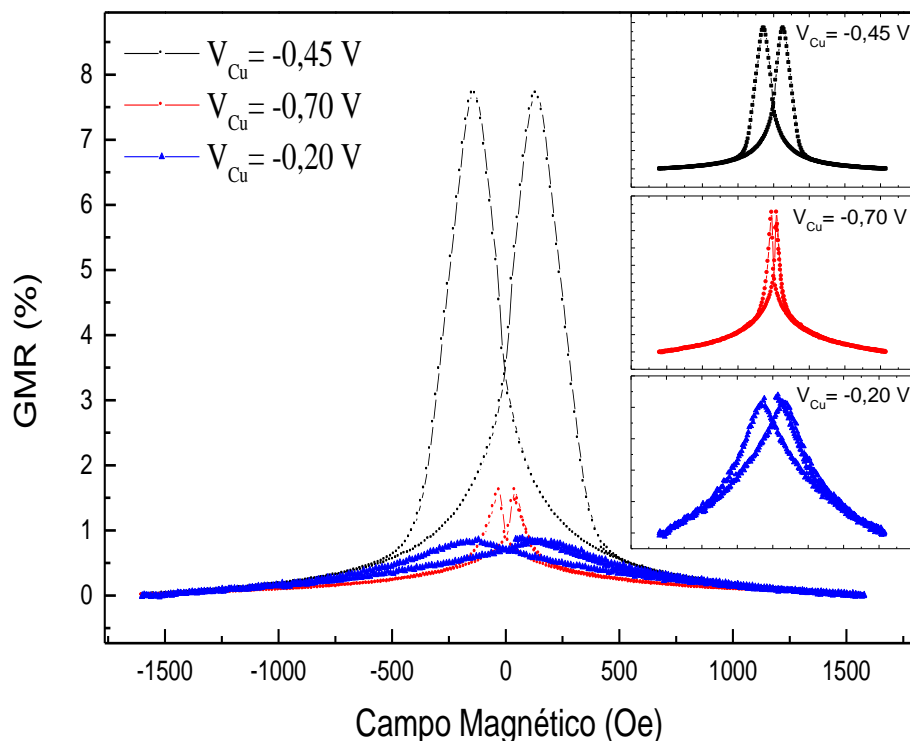
**Fig. 3.14:** A influência do potencial de deposição do cobre sobre a magnetorresistência e espessura das camadas de Cu e Co.

Para entender este comportamento é necessário lembrar que o potencial de deposição do cobre controla a quantidade de cobalto arrancado. A porcentagem de cobalto arrancado, em relação ao total depositado está mostrada nas mesmas figuras, para comparação. Nota-se que o pico de magnetorresistência coincide com o ponto onde a proporção de cobalto arrancado dispara, o que ocorre para potenciais de deposição de cobre menores, em módulo, que  $0,45$  V.

Como já citado anteriormente, a remoção de cobalto acarreta, por sua vez um aumento na espessura das camadas de cobre e uma diminuição na espessura das camadas de cobalto.

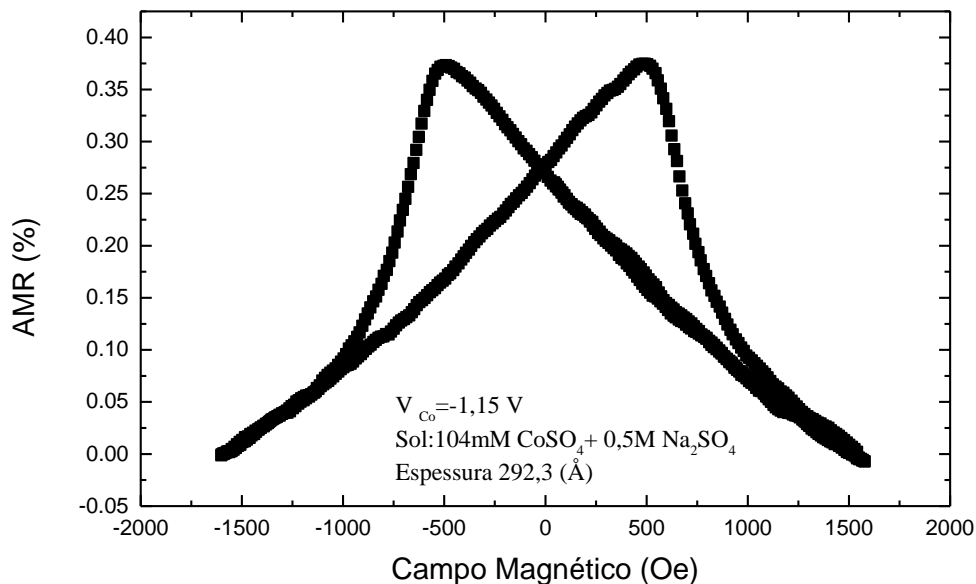
Os gráficos das Figuras 3.14 (c) e (d) apresentam as espessuras efetivas das camadas finas de cobalto (eixo à direita) e das camadas de cobre (eixo à esquerda) para as duas séries em questão.

Nota-se imediatamente que o fator determinante na perda de MR para  $|V_{Cu}| < 0,45$  V é a brusca diminuição da espessura das camadas finas de cobalto que chega praticamente a zero para  $|V_{Cu}| < 0,20$  V. Ou seja, a magnetorresistência praticamente desaparece porque as camadas internas de cobalto deixam de existir. Neste caso, a MR residual passa a ser puramente anisotrópica, como se constata da forma da curva de MR para  $|V_{Cu}| = 0,20$  V (Figura 3.15). A Figura 3.16 exibe uma curva de AMR para uma monocamada de Co de 390 Å para comparação.



**Fig. 3.15:** Efeito magnetorresistivo em função da aplicação de um campo magnético externo. O gráfico apresenta três curvas para amostras fabricadas com diferentes potenciais de deposição de cobre (-0,2 V, -0,45 V e -0,7 V), mas mantendo o potencial de deposição de cobalto em -1,2 V.





**Fig. 3.16:** Magnetorresistência anisotrópica para um filme de cobalto depositado sobre silício (100).

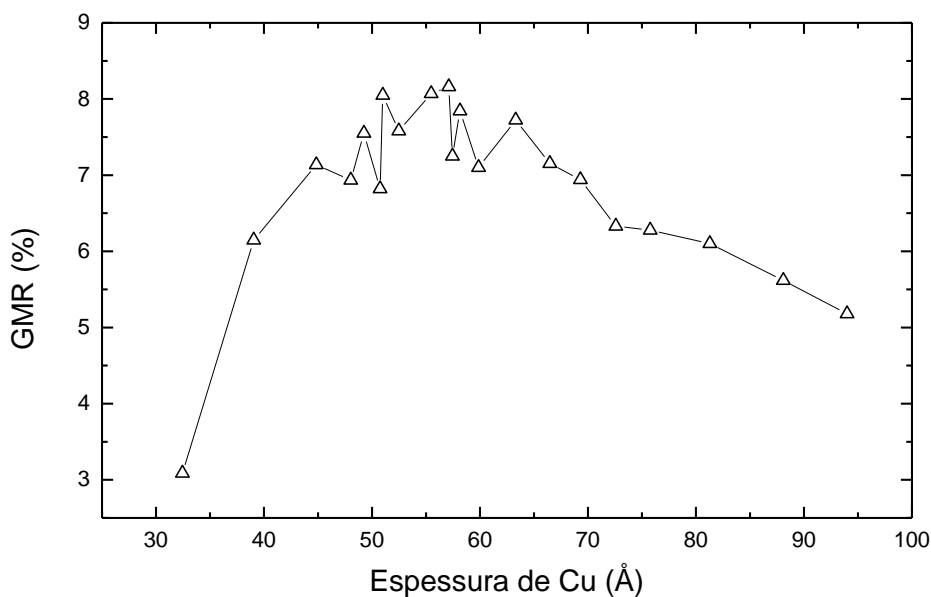
Por outro lado, a razão para a brusca diminuição da magnetorresistência para  $|V_{Cu}| > 0,45$  V é mais obscura, uma vez que as espessuras das camadas finas de cobalto ( $17 \text{ \AA}$ ) e as de cobre ( $60 \text{ \AA}$ ) se estabilizam em valores razoáveis em termos de MR.

Uma causa provável para a diminuição da magnetorresistência neste intervalo seria o aumento da rugosidade interfacial que ocorre à medida que  $|V_{Cu}|$  se torna muito grande. É fato conhecido que a rugosidade de camadas eletrodepositadas em regime de corrente limitada por difusão (como é o caso do cobre neste eletrólito) aumenta com o valor do sobrepotencial. O aumento da rugosidade interfacial afeta o comportamento magnético das camadas de cobalto: a rotação da magnetização passa a ser gradual ao invés de ocorrer bruscamente em  $H = H_c$ , como no caso de camadas lisas. Neste caso, o patamar de alta resistência na curva de GMR, que ocorre quando as camadas finas e espessas estão magnetizadas em sentidos opostos, desaparece, dando origem a picos pontiagudos de MR, como se observa na Figura 3.15 para  $|V_{Cu}| = 0,7$  V.

### f.3. Otimização de Espessura das Camadas de Cobalto e Cobre

Os parâmetros que resultam nos melhores valores de magnetorresistência, isto é,  $V_{Co} = -1,2 \text{ V}$  e  $V_{Cu} = -0,45 \text{ V}$ , foram então utilizados na última etapa do processo de otimização: a variação independente da espessura das camadas de cobalto e cobre, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. No caso das camadas de cobalto, optou-se por variar somente a espessura das camadas finas, fixando-se a espessura das camadas espessas em  $165 \text{ \AA}$ , pois são as camadas finas as que apresentam maior sensibilidade em campo coercivo frente a variações de espessura [24].

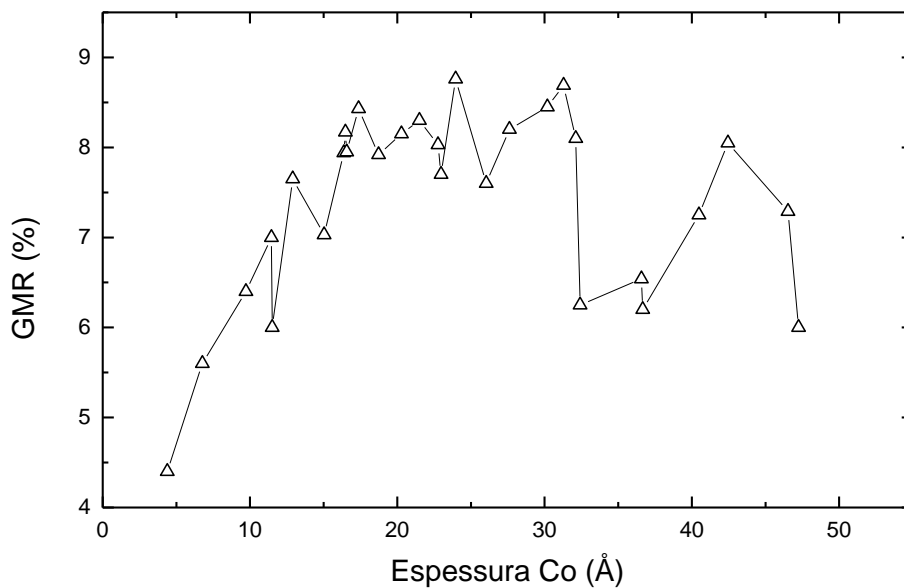
Inicialmente foi depositada uma série de amostras, com  $V_{Cu} = -0,45 \text{ V}$  e  $V_{Co} = -1,2 \text{ V}$ , onde se variou a espessura das camadas separadoras (camadas de Cu). O arrancamento médio de cobalto ficou em torno de 7% do total de cobalto depositado. A espessura efetiva das camadas de cobalto ficou em  $165 \text{ \AA}$  (espessas) e  $15 \text{ \AA}$  (finas). Os resultados são mostrados na Figura 3.17. Certa dispersão dos valores em torno do máximo de GMR impede uma determinação precisa da espessura ideal. Pode-se dizer, no entanto que ela se situa numa faixa entre 50 e 60  $\text{\AA}$ .



**Fig. 3.17:** Comportamento da magnetorresistência gigante de acordo com a espessura das camadas de Cu.

Processo semelhante ao anterior foi realizado no intuito de otimizar a espessura das camadas intermediárias de cobalto. A espessura média efetiva de cobre ficou em 57 Å, com um arrancamento médio de cobalto em torno de 6%. O comportamento magnetorresistivo desta série também apresenta uma certa dispersão (Figura 3.18), que torna difícil a identificação de um valor ideal para a espessura das camadas intermediárias de cobalto, podendo-se no máximo identificar um intervalo entre 16 e 32 Å, onde a GMR fica acima de 8%.

A dispersão nos resultados das duas séries pode ser atribuída a variações na quantidade de Co arrancada, parâmetro que não pode ser controlado de forma direta, e que varia de maneira aleatória a cada ciclo de deposição.



**Fig. 3.18:** Comportamento da magnetorresistência gigante de acordo com a espessura das camadas de Co.

Da análise global de todos os resultados obtidos pode-se concluir que os parâmetros ideais para a fabricação de uma válvula de spin de Co/Cu de 20 camadas, mantendo-se a espessura das camadas espessas de Co em 165 Å são os seguintes:

- 1) *Camadas intermediárias de cobalto de 16-17 Å* : abaixo desse limite as camadas não formam um filme contínuo e a GMR desaparece. Filmes mais

espessos só fazem aumentar a contribuição anisotrópica (que cresce com o volume de material magnético), e que diminui o efeito de MR total, quando o campo magnético externo é paralelo à corrente.

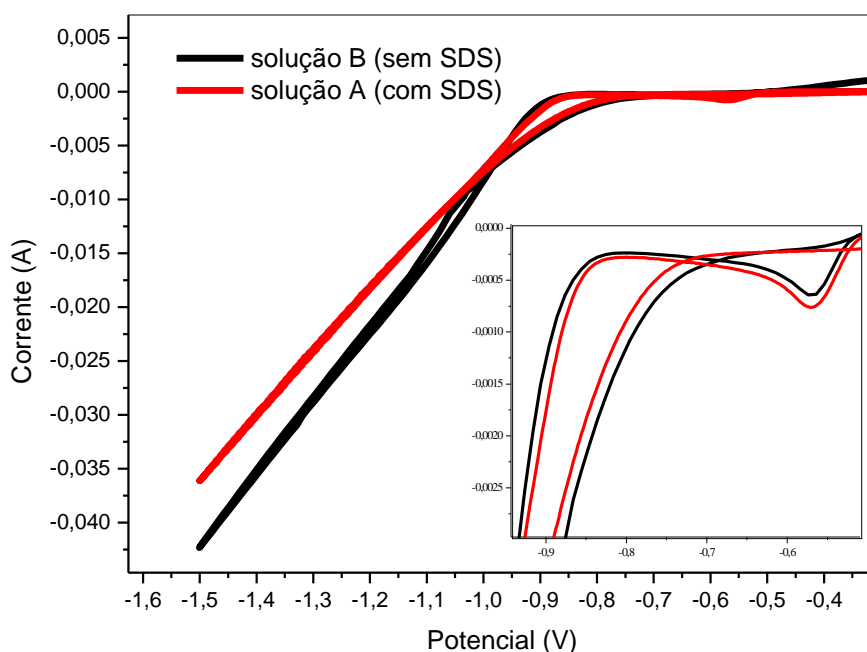
- 2) *Camadas espaçadoras de cobre entre 50 e 60 Å.*
- 3) *Voltagem de deposição de cobalto em -1,2 V:* Valores mais positivos aumentam a concentração de cobre na camada magnética, alterando suas propriedades. Valores mais negativos favorecem a evolução de hidrogênio reduzindo a espessura das camadas de Co e degradando sua superfície.
- 4) *Arrancamento de Co em torno de 6 – 7% do total de Co depositado:* Os resultados indicam que um desbaste desta ordem melhora a resposta magnetorresistiva, provavelmente por acarretar interfaces mais lisas. Para  $V_{Co} = -1,2$  V, isso implica em fixar  $V_{Cu}$  em  $-0,5$  V (ver Figura 3.14).

## g. Ação de Surfactante

Acolhendo a sugestão da banca do exame de qualificação investigamos também a influência da adição de surfactante, com o intuito de interferir diretamente na rugosidade das amostras.

O surfactante escolhido foi o dodecilsulfato de sódio (SDS): 1,1 mM de SDS foi adicionado ao eletrólito utilizado na otimização das válvulas de *spin*.

Um estudo voltamétrico comparativo entre o eletrólito com SDS (solução **A**) e o original (solução **B**) é mostrado na Figura 3.19.



**Fig 3.19:** Voltametria cíclica das soluções que contém (solução **A**) e não contém o dodecilsulfato de sódio (solução **B**) em sua composição.

Observa-se que não há diferenças significativas no potencial de deposição de cobre. O início do processo de redução do cobalto também permanece o mesmo. Observa-se, no entanto, que para potenciais mais negativos que -1,0 V surge uma nítida diferença entre as duas curvas que pode ser atribuída à evolução de hidrogênio, menor no eletrólito **A**.

### g.1. Nucleação.

O perfil de rugosidade de filmes eletrodepositados em Si depende criticamente do processo de nucleação. Este, por outro lado, é influenciado pela concentração do eletrólito, presença de surfactante e pelo potencial de deposição [36, 47].

O processo de nucleação de Co usando os eletrólitos **A** e **B** foi investigado a partir dos transientes de corrente, usando a teoria de Scharifker e Hills [55, 56]. O modelo estabelece dois comportamentos limites para o transiente de corrente duplamente normalizado  $(J/J_{max})$  vs.  $(t/t_{max})$ , onde  $t_{max}$  é o instante onde ocorre o pico de densidade de corrente  $J_{max}$ .

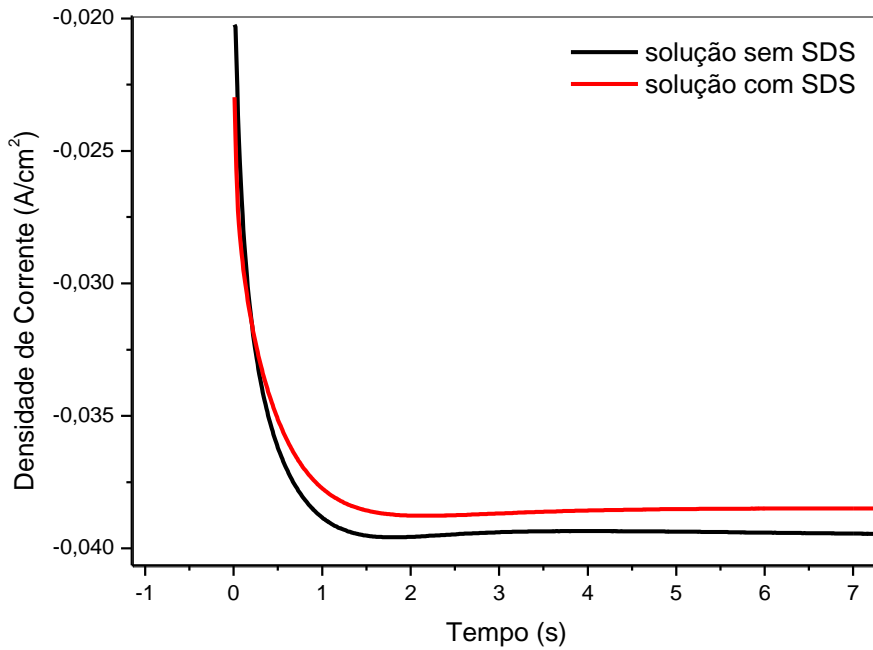
Para o caso de nucleação instantânea:

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{-1} \left[1 - e^{\left(-1,2564 \frac{t}{t_{max}}\right)}\right]^2$$

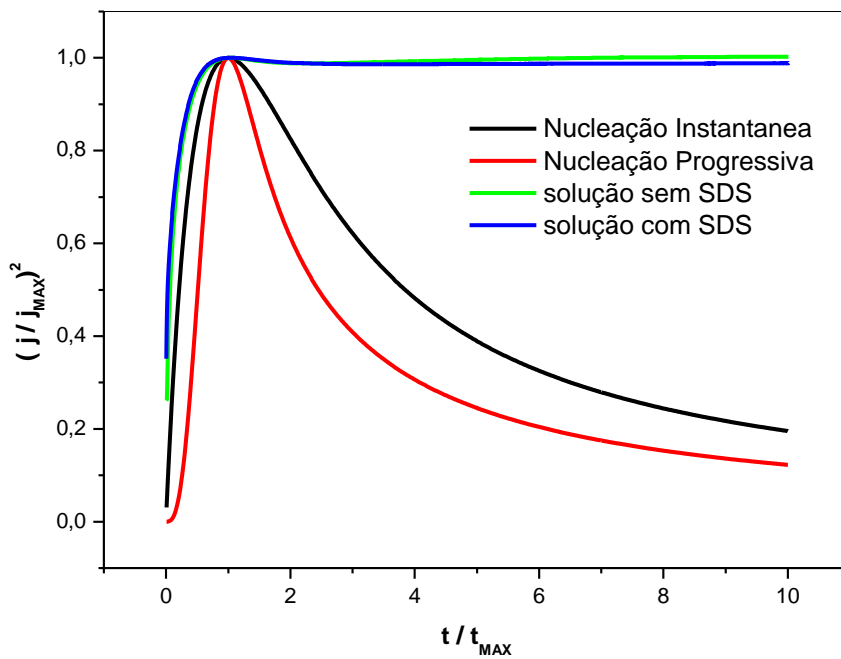
Para o caso em que *clusters* metálicos são nucleados a uma taxa constante finita:

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{-1} \left[1 - e^{\left(-2,3367 \frac{t}{t_{max}}\right)^2}\right]^2$$

Normalizando os transientes experimentais da Figura 3.20 e comparando com as curvas de nucleação, observa-se que os transientes de corrente experimentais colapsam em uma só curva (Figura 3.21) e que esta não concorda com nenhum dos transientes modelados. Provavelmente a descrição teórica de Scharifker e Hills não descreve com precisão o caso de eletrólitos super concentrados. Por outro lado, pode-se dizer que: (i) o processo de nucleação não é alterado pela adição do surfactante; (ii) o processo de nucleação é de natureza instantânea, o que seria o resultado esperado para uma solução tão concentrada.



**Fig 3.20:** Transiente de corrente referente à deposição de cobalto sobre silício (100) tipo n usando solução com e sem dodecilsulfato de sódio (SDS)

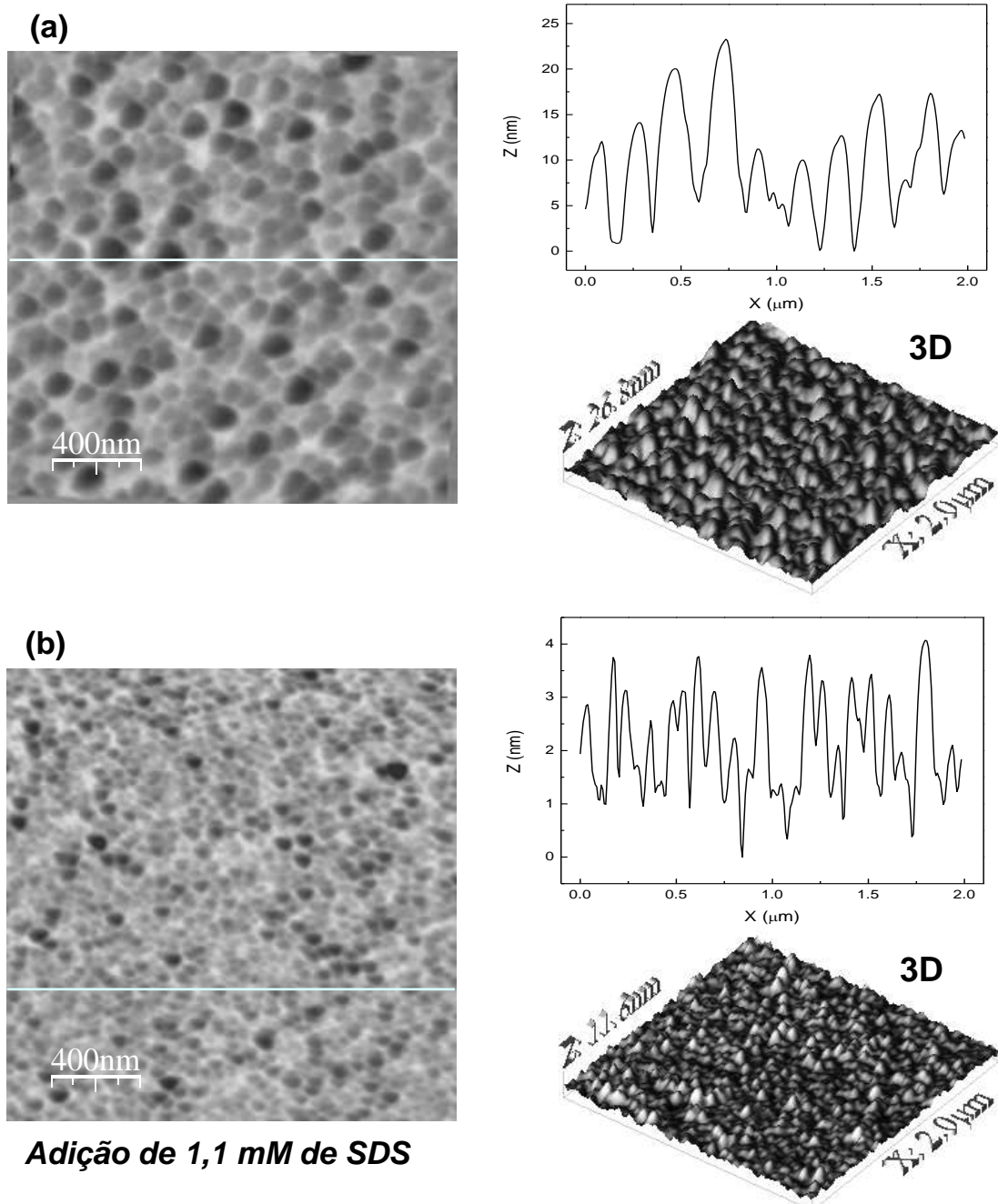


**Fig 3.21:** Transientes de corrente duplamente normalizados e os resultados teóricos obtidos por Scharifker e Hills.

## g.2. Análise Topográfica por Microscopia de Força Atômica (AFM)

O efeito da adição de surfactante sobre a topografia dos depósitos foi investigado por Microscopia de Força Atômica (AFM).

As imagens da Figura 3.22, mostram a topografia dos filmes de cobalto eletrodepositados sobre silício para os diferentes banhos.



**Fig 3.22:** Imagens da topografia das amostras obtidas por AFM. (a) Amostra preparada usando solução sem surfactante. (b) Amostra fabricada através de um banho eletrolítico contendo SDS.

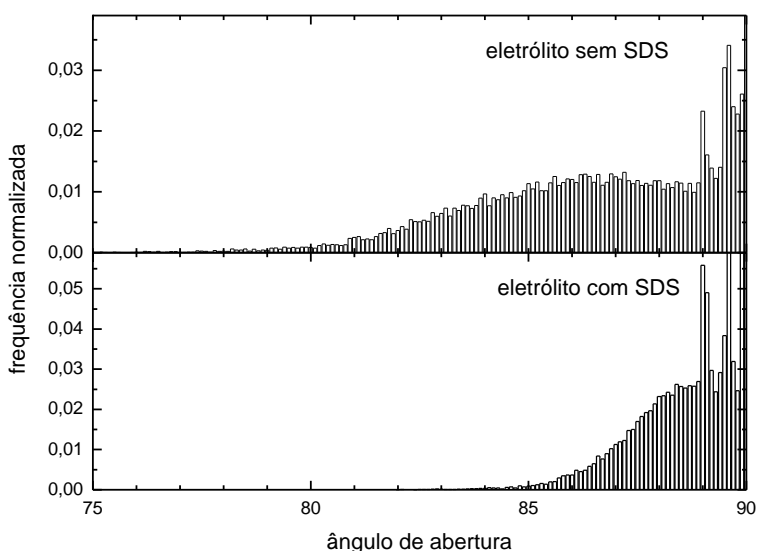


As amostras foram preparadas com a mesma espessura, aproximadamente 17 nm, potencial igual a -1,2 V e área de 0,478 cm<sup>2</sup>. As imagens de AFM foram obtidas com 2 μm de tamanho e com uma velocidade de varredura igual a 2,8 linhas/s.

A Figura 3.22 mostra imagens topográficas em duas e três dimensões juntamente com um perfil de alturas que exemplifica a rugosidade das amostras preparadas com as soluções **A** e **B**. Comparando as imagens das Figuras 3.22 (a) e (b) podemos observar que a inclusão do surfactante no banho eletrolítico ameniza a rugosidade do filme.

### g.3. Fidelidade da Imagem

A Figura 3.23 compara a distribuição de ângulos de abertura de dois filmes de cobalto de 16 nm (espessura nominal) depositados, respectivamente, a partir da solução **A** e **B**. Nota-se que em ambos os filmes a distribuição de ângulos de abertura está distante do limite  $\theta = 35^\circ$ , sugerindo que as imagens reproduzem com bom grau de fidelidade a superfície real das amostras.

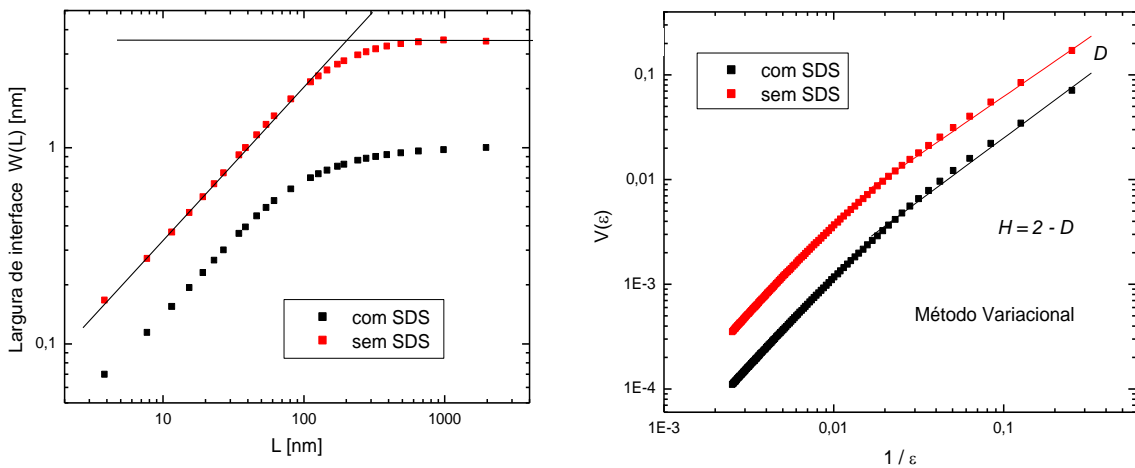


**Fig. 3.23:** Comparação entre a distribuição de ângulos de abertura de dois filmes de Co, depositados a partir da solução A e B.

#### g.4. Análise por Invariância de Escala

As imagens obtidas por AFM foram analisadas usando a teoria de invariância por escala (Figura 3.24). Para isso foram usados os aplicativos e os procedimentos desenvolvidos em [47]:

- As varreduras de 2  $\mu\text{m}$  de lado foram adquiridas com resolução de 512 x 512 pixels
- A inclinação do substrato foi removida através de um ajuste quadrático dos pontos experimentais, realizado linha a linha.
- Para manter a coerência com o modo de varredura da imagem, que é realizado linha a linha, a função largura de interface  $W(L)$  foi calculada na forma unidimensional, isto é  $W(L)$  também foi calculado linha a linha.
- Da mesma forma, a dimensão fractal, determinada pelo método variacional, foi quantificada linha a linha. O coeficiente de Hurst foi determinado a partir de  $D$  pela expressão:  $H = 2 - D$ .



**Fig. 3.24:** Resultados obtidos pela teoria de invariância, para filmes de Co depositados a partir da solução A e B.

Parâmetros	Sem SDS	Com SDS
Coeficiente de Hurst	0,88	0,80
$W_S$	3,5 nm	0,99 nm
$L_C$	200 nm	140 nm

**Tabela 3.4:** Resultados obtidos pela teoria da invariância.

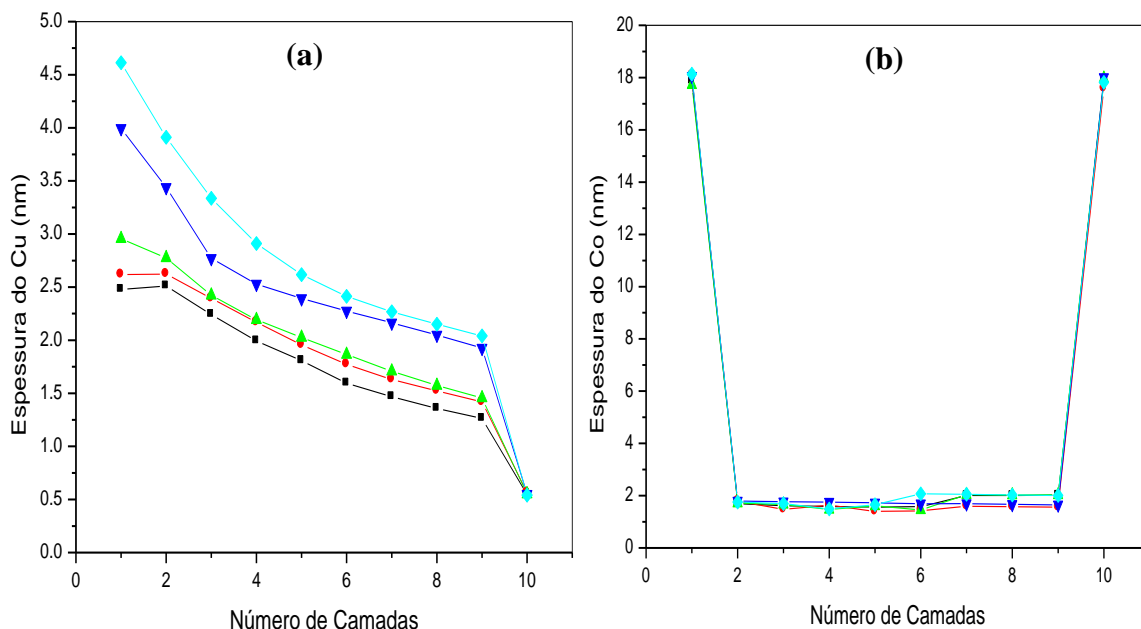
Os resultados quantitativos (Tabela 3.4) atestam que a presença de surfactante reduziu drasticamente a rugosidade quadrática média, que era de 22%, para 6% da espessura do filme de cobalto.

O coeficiente de Hurst passou de 0,88 para 0,80, indicando que a superfície ficou menos corrugada com a adição do surfactante, como era de se esperar. O comprimento de correlação também diminuiu, embora de forma mais suave.

### g.5. Preparação das Válvulas de Spin

Usando o eletrólito com SDS (eletrólito A) fabricou-se uma estrutura de válvula de *spin* utilizando os parâmetros otimizados obtidos anteriormente.

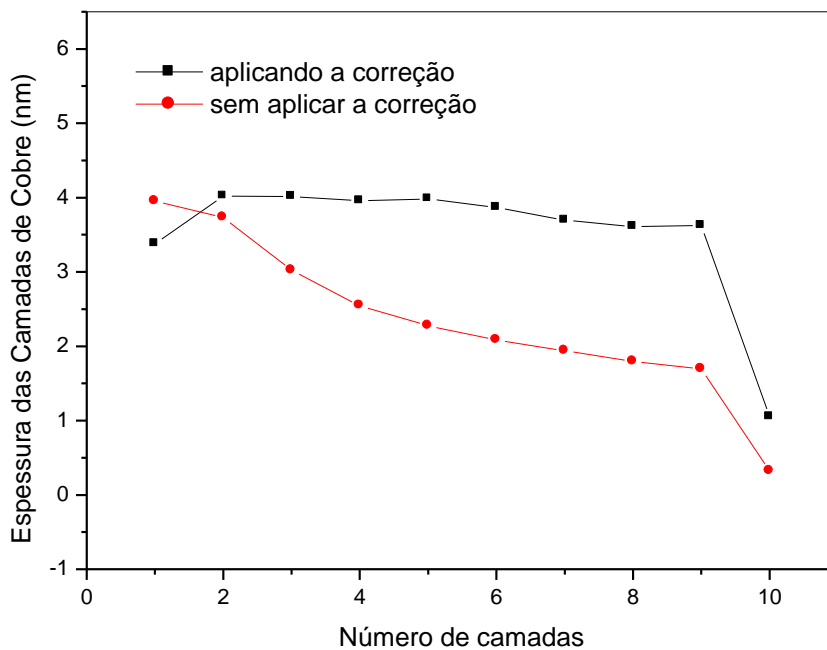
Ocorre que esta parte do trabalho foi realizada após o estágio de 6 meses no exterior. Nesse ínterim, o sistema de eletrodeposição pulsado (EDP) controlado por carga foi desativado e substituído por outro controlado pela plataforma LabView. Constatou-se que o novo programa não era capaz de manter o controle de carga das camadas de cobre, presumivelmente devido a algum problema de lógica na sua programação (Figura 3.25).



**Fig 3.25:** (a) Espessura de cobre em função do número de camadas. (b) Espessura de cobalto em função do número de camadas.

Uma vez que o desenvolvimento do software não foi realizado por nós e que não havia tempo hábil para reescrever os programas antigos, adotamos uma solução paliativa, que consistiu em determinar o fator de acréscimo de carga nominal por camada, necessário para compensar a queda da carga executada pelo programa. Uma vez que este é um problema meramente incidental, não entraremos em detalhes.

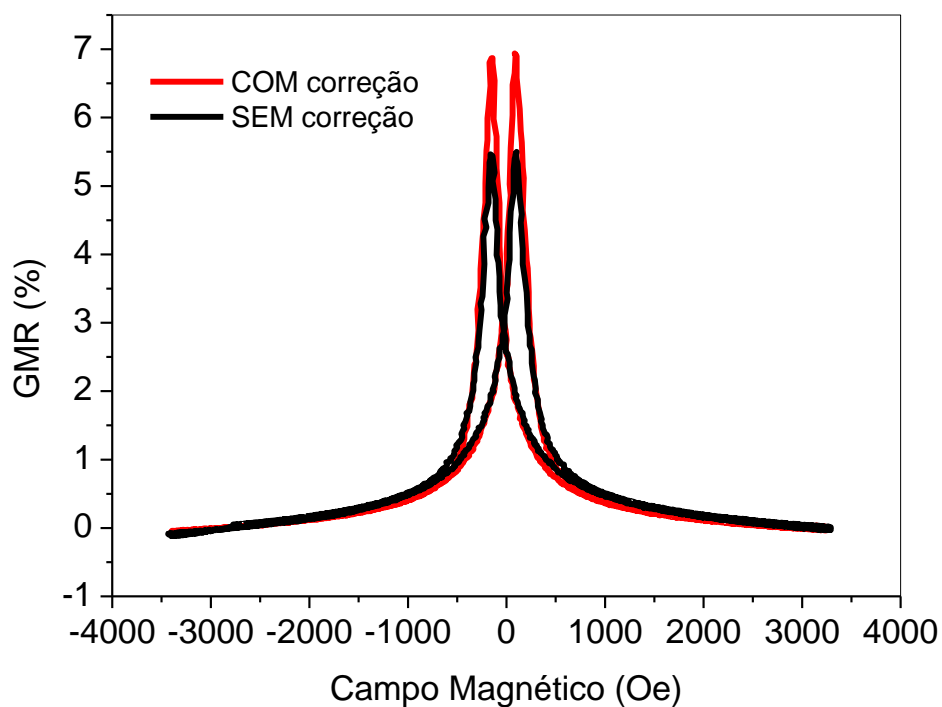
A Figura 3.26 mostra o melhor resultado obtido com o fator de correção. Nota-se que, aplicando a correção, a espessura permanece em torno do valor desejado, com uma variação de  $\pm 0,5$  nm.



**Fig 3.26:** Espessura de cobre em função do número de camadas comparando uma deposição sem correção com outra corrigida.

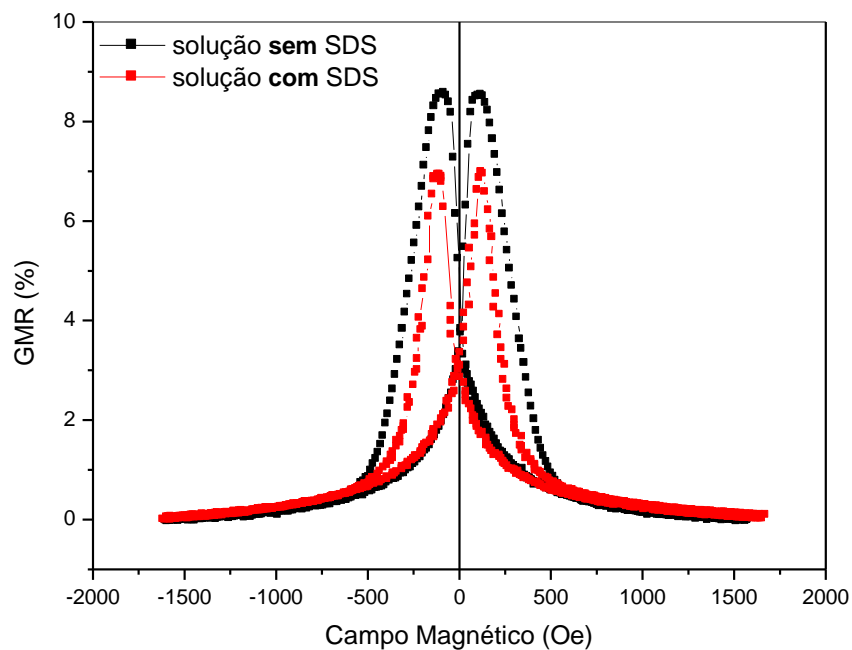
A Figura 3.26 mostra que a manutenção de um valor constante de espessura das camadas de cobre aumenta a resposta magnetorresistiva do depósito.

Devido aos problemas apresentados pelo novo aplicativo, tornou-se inviável a tentativa de encontrar os parâmetros otimizados para o eletrólito com SDS, de forma análoga ao que foi mostrado anteriormente.



**Fig 3.27:** GMR para um dispositivo preparado com fator de correção comparando com uma amostra que não passou por esta operação.

A Figura 3.28 compara as melhores de MR obtidas para as duas soluções.



**Fig 3.28:** GMR de dispositivos de mesma estrutura fabricados a partir de soluções eletrolíticas diferentes, ou seja, com e sem surfactante.

Apesar da curva em vermelho não estar otimizada, nota-se que o processo de rotação gradativa da magnetização, marcada pelo aumento gradual da resistência à medida que o campo aplicado diminui (a partir da saturação) permaneceu o mesmo. Ou seja, a redução da rugosidade causada pelo surfactante não foi suficiente para impedir o processo de desmagnetização gradual do dispositivo.

A brusca queda da MR após atingir o ponto de máximo está relacionada com a reversão das camadas duras. Pelo que se observa, houve uma redução do campo coercivo dessas camadas, o que pode ser atribuído a uma espessura efetiva maior. Essa hipótese é plausível, uma vez que a eficiência do eletrólito com SDS aparenta ser maior, como se depreende do voltamograma da Fig. 3.19.

## 4. RESULTADOS: NANOESTRUTURAÇÃO POR ELETRODEPOSIÇÃO VIA LITOGRAFIA DE NANOESFERAS

### a. Litografia de Nanoesferas

Agora serão mostrados os resultados obtidos pelas três técnicas de fabricação de cristais coloidais utilizadas neste trabalho.

#### a.1. Sedimentação Inclinada

Uma visão macroscópica dos cristais formados por sedimentação inclinada é mostrada na Figura 4.1 para diferentes ângulos de inclinação relativos à luz branca incidente.



**Fig. 4.1:** Máscaras coloidais preparadas por sedimentação inclinada mostrando o efeito opalescente dos cristais coloidais.

Observa-se que;

- (i) Os cristais difratam a luz do visível, comprovando a sua cristalinidade.
- (ii) As cinco amostras exibem o mesmo aspecto, ou seja, em nível macroscópico, o processo é reprodutível.

As imagens da Figura 4.2 mostram microscopias de MEV transversal desses cristais.

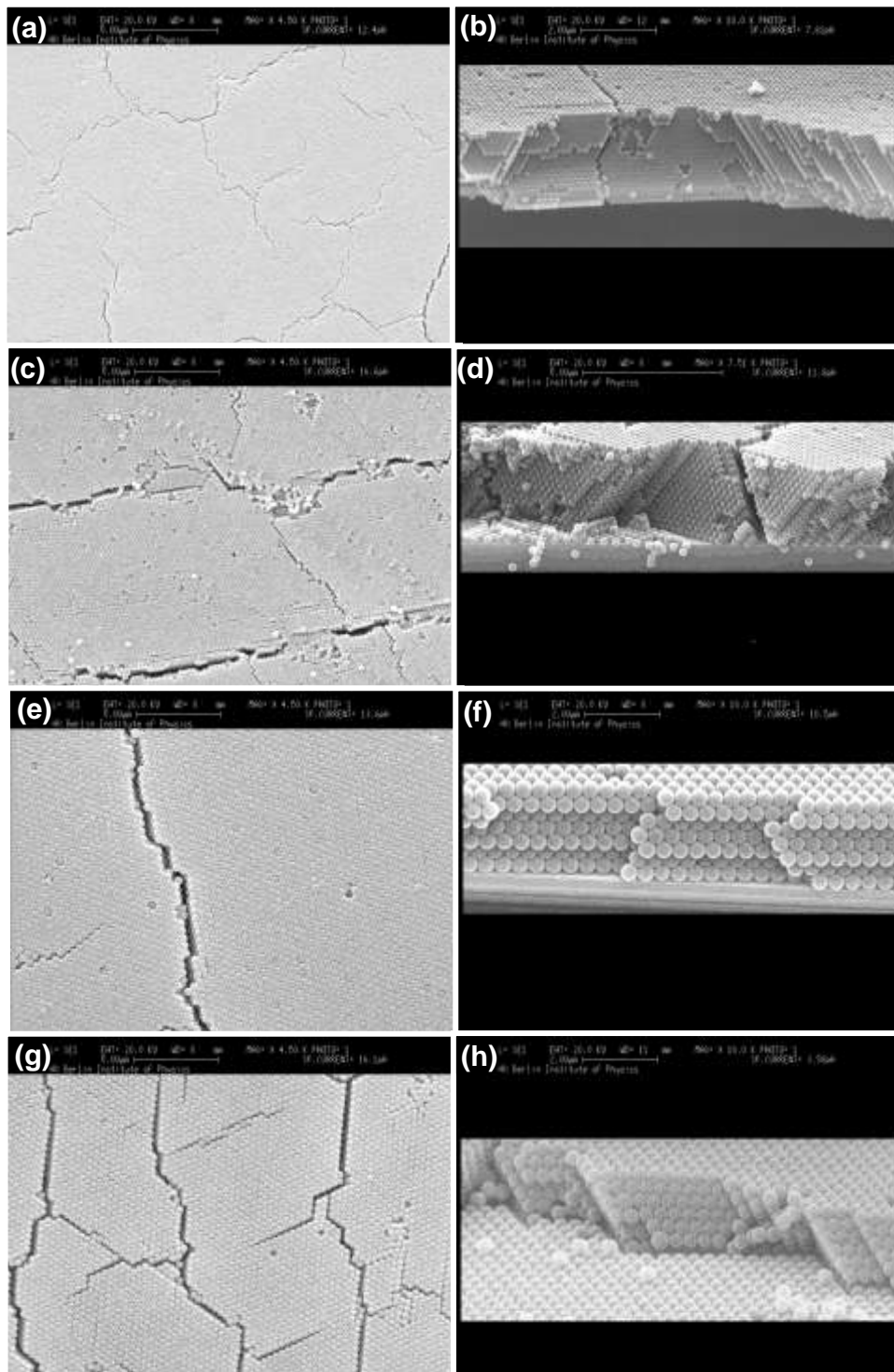
Os parâmetros de preparação estão listados na Tabela 4.1.

$\phi$ (nm)	$\theta$ (°)	$\Delta t$ (dias)	d	V ( $\mu$ l)	Material
165	16	5	9:1	10	PS
230	16	5	9:1	16	PS
488	16	5	9:1	27	PS
435	16	5	9:1	16	PMMA

**Tabela 4.1:** Parâmetros utilizados na preparação de máscaras coloidais:  $\phi$  = diâmetro;  $\theta$  = ângulo de inclinação;  $\Delta t$  = tempo de secagem; d = diluição; V = volume.

Nota-se que os cristais apresentam bom ordenamento. No entanto existem rachaduras originadas do processo de secagem. Essa ocorrência é citada frequentemente na literatura. Para minimizá-las é necessário controlar a taxa de evaporação da água, que deve ser lenta. Nesse caso, o tempo de preparação seria ainda maior que os cinco dias usados neste experimento.

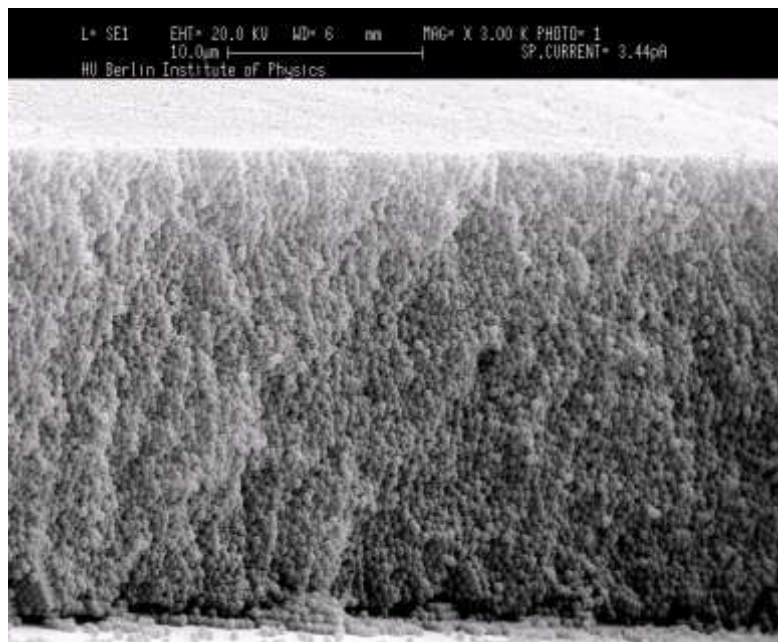




**Fig. 4.2:** Imagens de MEV mostrando a superfície (à esquerda, ampliação 4500 X) e a seção reta (à direita, ampliação de 10 000 X, exceto em (d): 7500 X) de cristais coloidais formados por esferas com diferentes diâmetros. (a) e (b) esferas de PS de 165 nm de diâmetro. (c) e (d) esferas de PS de 230 nm de diâmetro. (e) e (f) esferas de PS de 488 nm de diâmetro. (g) e (h) esferas de PMMA com 435 nm de diâmetro.

Outros problemas também foram observados.

A Figura 4.3 exibe uma estrutura amorfa que pode ser gerada pela má formação da camada de óxido, ou seja, a superfície hidrofílica do silício está danificada interferindo no arranjo cristalográfico das esferas, ou ainda um dano físico a camada de óxido do silício gerado durante o processo de manuseio do mesmo. A desordem também ocorre quando a taxa de evaporação é alta



**Fig. 4.3:** A imagem de MEV evidencia um dos problemas da técnica de sedimentação inclinada: a formação de uma estrutura amorfa ou desordem (3000 X).

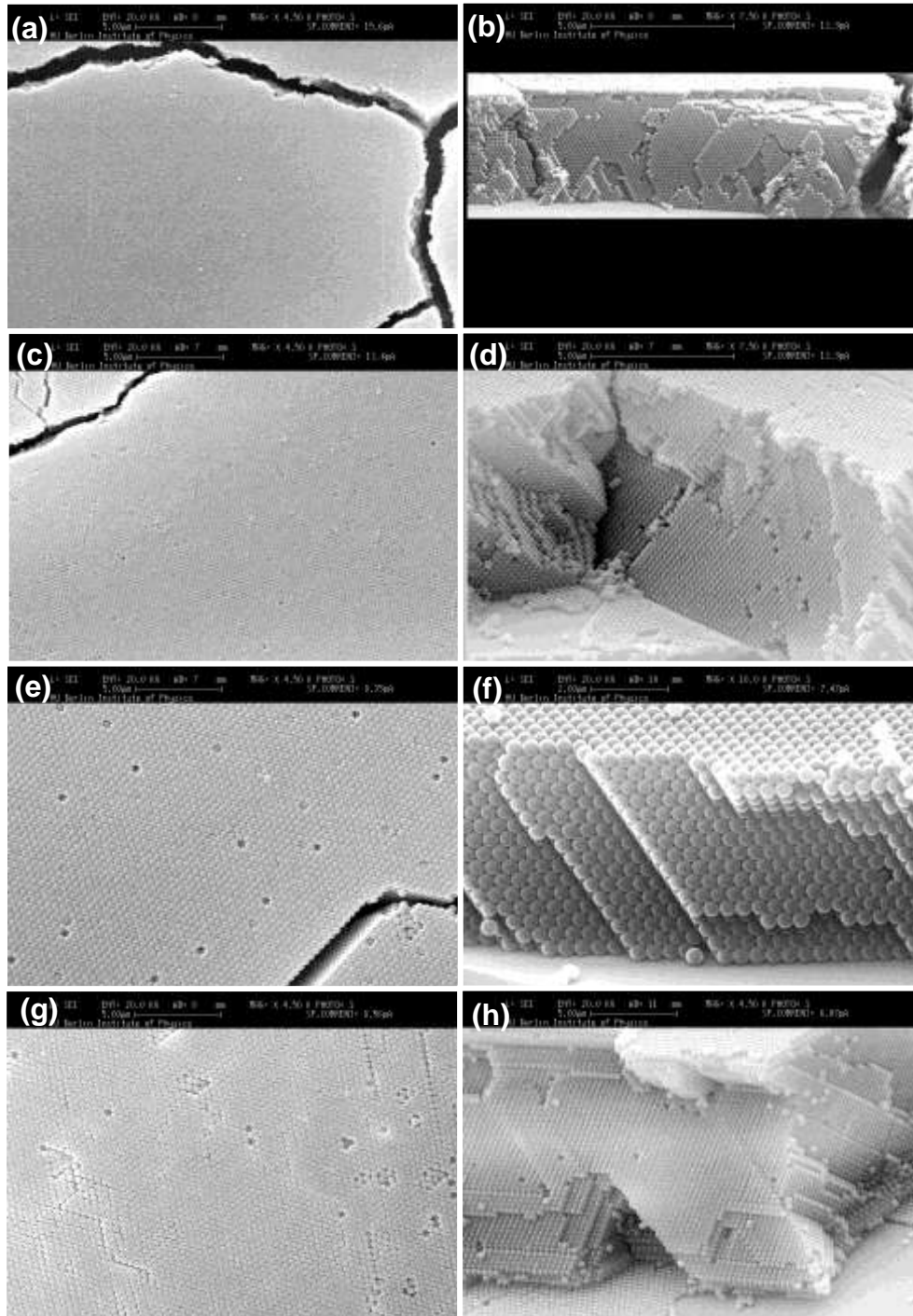
A Figura 4.4 exibe a superposição de 35 micrografias óticas com ampliação de 50 X cada, cobrindo toda a área do substrato. A seta indica a direção da frente de secagem. No substrato inclinado a frente de secagem se movimenta de cima para baixo, provocando o movimento convectivo ascendente das esferas. Como consequência, surge um alto gradiente de espessura ao longo da amostra, com bordas espessas no alto e áreas não recobertas na borda inferior.



**Fig. 4.4:** Série de imagens ópticas justapostas de uma amostra preparada por sedimentação inclinada.

## a.2. Sedimentação Gravimétrica com Anel de Teflon

Microscopias de MEV da vista superior (lado esquerdo) e seção transversal (lado direito) de cristais de diferentes tamanhos e materiais são mostradas na Figura 4.5.



**Fig. 4.5:** Imagens de MEV mostrando a superfície (à esquerda, ampliação 4500 X) e a seção reta (à direita, ampliação de 7500 X, exceto em (f): 10000 X e (h): 4500 X) de cristais coloidais formados por esferas com diferentes diâmetros. (a) e (b) esferas de PS de 165 nm de diâmetro. (c) e (d) esferas de PS de 230 nm de diâmetro. (e) e (f) esferas de PS de 488 nm de diâmetro. (g) e (h) esferas de PMMA com 435 nm de diâmetro.

Os parâmetros de deposição são dados na Tabela 4.2.

$\phi$ (nm)	$\Delta t$ (dias)	d	V ( $\mu$ l)	Material
165	5	9:1	10	PS
230	5	9:1	16	PS
488	5	9:1	27	PS
435	5	9:1	27	PMMA

**Tabela 4.2:** A tabela mostra os parâmetros utilizados na preparação dos cristais coloidais:  $\phi$  = diâmetro;  $\Delta t$  = tempo de secagem; d = diluição; V = volume.

No caso de esferas de PMMA houve uma redução no número de rachaduras, em relação à amostra obtida por deposição inclinada.

Isto ocorre possivelmente pela compressão exercida pelo anel de teflon sobre a solução coloidal. O anel possui em sua base uma face em ângulo igual a  $45^\circ$  responsável pela deformação da gota de solução coloidal induzindo o processo de secagem do centro para as bordas.

Os cristais de PS, por outro lado, exibem o mesmo problema de rachaduras observado na técnica de deposição inclinada. Os gradientes de espessura, apesar de menores também estão presentes.

Outro problema encontrado é que os anéis de teflon se deformam com o uso, gerando perda de material por vazamento da solução.

Em resumo, as duas técnicas de cristalização apresentadas acima, apesar de seu baixo custo de implementação, apresentam algumas desvantagens sérias que as inviabilizam:

- longo tempo de preparação;
- alto gradiente de espessura;
- baixo grau de reprodutibilidade;
- baixa taxa de sucesso.

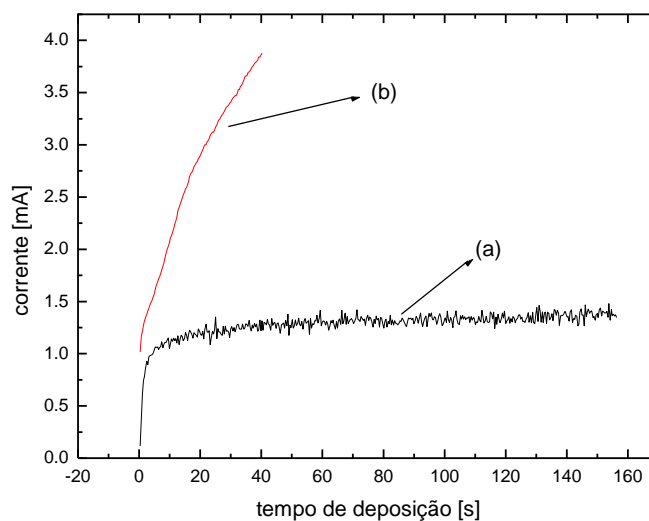


## b. Eletrodeposição de Nanoestruturas via Litografia de Nanoesferas: RESULTADOS

As nanoestruturas foram preparadas via litografia de nanoesferas pela técnica de deposição eletroquímica, diretamente sobre silício n(100). Os cristais coloidais foram preparados conforme as técnicas descritas no capítulo 2 item d, e foram usados como moldes na fabricação de nanoestruturas metálicas. A fim de aumentar a aderência do cristal ao substrato e garantir que os moldes não sejam removidos do mesmo durante o processo de eletrodeposição dos metais, aquecemos as mesmas em atmosfera ambiente em torno de 24 horas a 60 °C como citado várias vezes no capítulo 2.

Os substratos de silício utilizados na eletrodeposição de metais são usualmente mergulhados por pouco mais de 15 segundos em uma solução diluída (5%) de ácido fluorídrico a fim de se remover a camada natural de óxido, que dificulta a metalização do silício. O procedimento de preparação do eletrodo de trabalho foi descrito detalhadamente na seção c do capítulo 2.

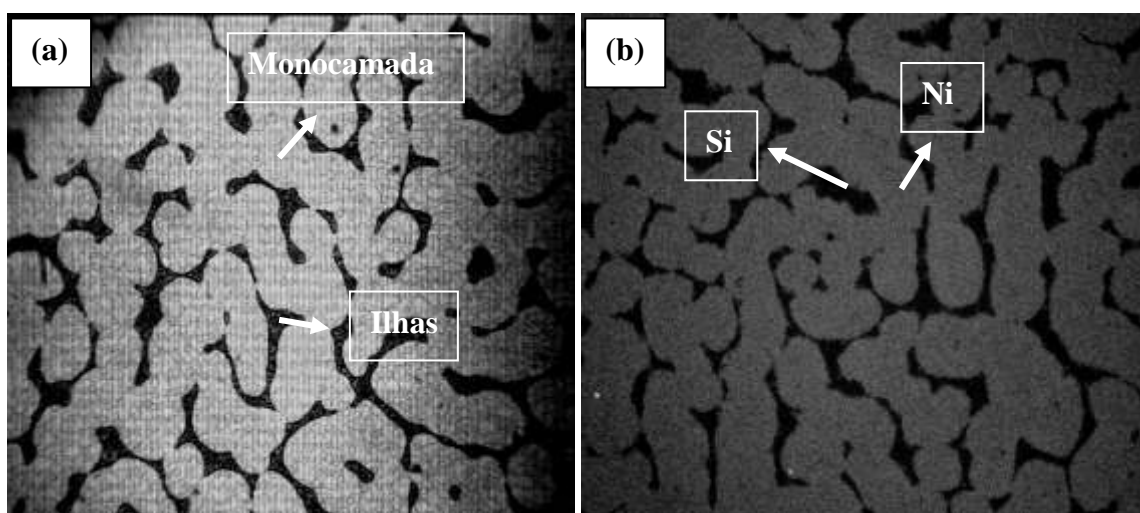
Verificamos a possibilidade de obter um filme eletrodepositado sem remover previamente a camada de óxido. A Figura 4.13 mostra que nessas condições ainda existe uma corrente de deposição, embora ela seja menor que no substrato tratado com HF. A aderência do filme depositado nessas circunstâncias se mostrou inferior. Ou seja, para realizar a eletrodeposição é realmente necessário remover a camada de óxido do silício para que ocorra transferência de carga.



**Fig. 4.13:** (a) Filme de Co depositado através de máscara coloidal (165 nm), sem banho de HF, até atingir uma carga de  $Q = 200$  mC. (b) Filme de Co depositado através de máscara coloidal (165 nm), em substrato previamente tratado em banho de HF por 30 min, até atingir uma carga de  $Q = 200$  mC.

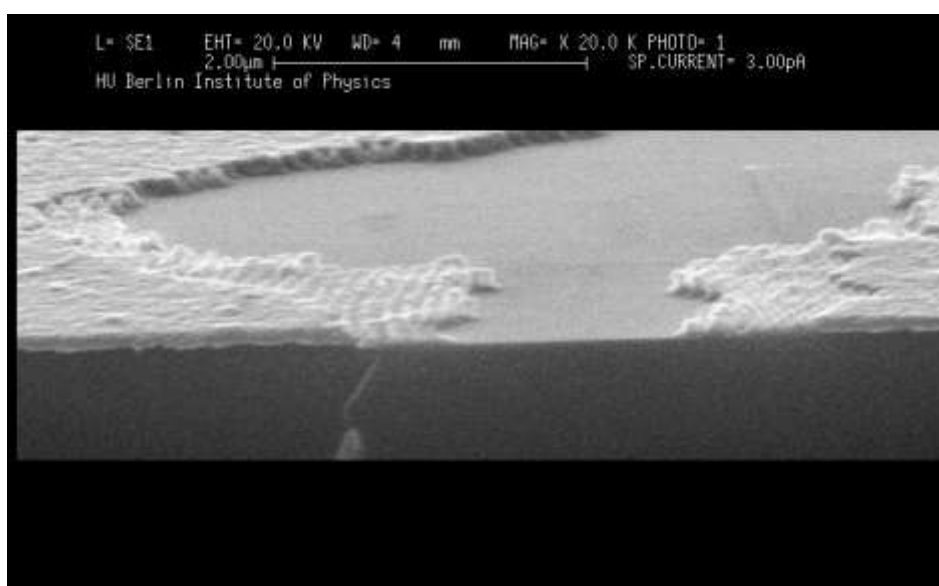
No início, tivemos uma certa dificuldade em obter filmes porosos homogêneos. As micrografias que se seguem ilustram o problema.

A microscopia ótica da Figura 4.14 (a) mostra uma monocamada de esferas com uma segunda subcamada na forma de ilhas. Após a eletrodeposição de níquel e remoção das esferas, observa-se que nas regiões onde havia uma bicamada de esferas o substrato de silício ficou exposto, sem depósito metálico figura (b).



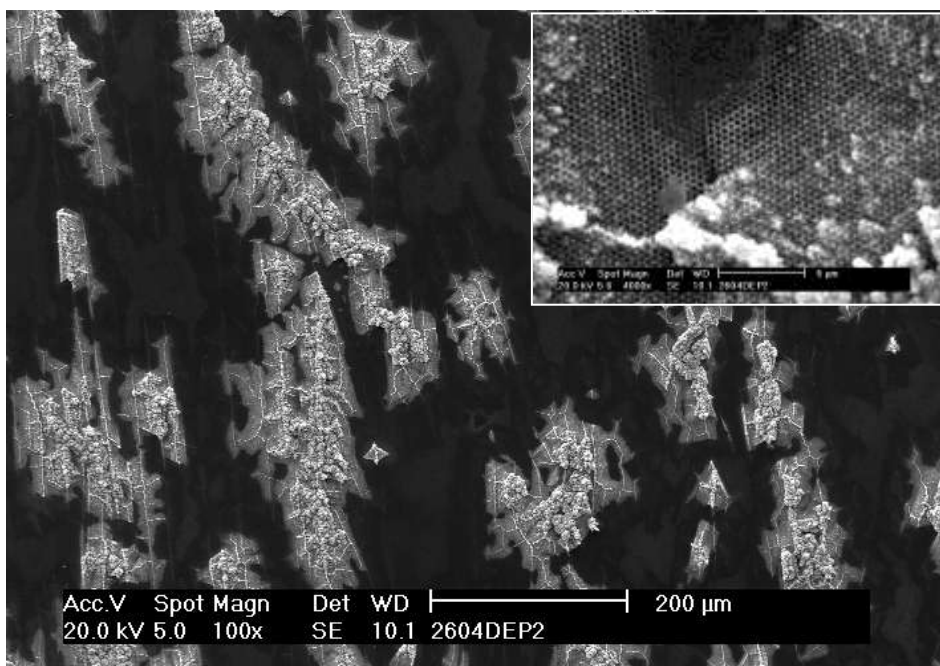
**Fig. 4.14:** Imagens óticas mostrando a influência da presença de uma segunda camada de esferas (“ilhas”) no processo de eletrodeposição. (a) Cristal coloidal de esferas PS de 488 nm de diâmetro enfatizando as “ilhas” de forma delgada e em tom escuro. (b) Níquel eletrodepositado no cristal da Figura (a) após remoção das esferas. Observa-se que nas regiões previamente ocupadas por “ilhas” não houve depósito metálico.

A imagem de MEV da Figura 4.15 ilustra o mesmo problema: em regiões onde havia uma camada mais espessa da máscara coloidal não ocorreu deposição metálica.



**Fig. 4.15:** Imagem obtida por MEV, enfatizando uma região onde existia um cristal com duas monocamadas de esferas. O níquel foi eletrodepositado em silício via litografia de nanoesferas.

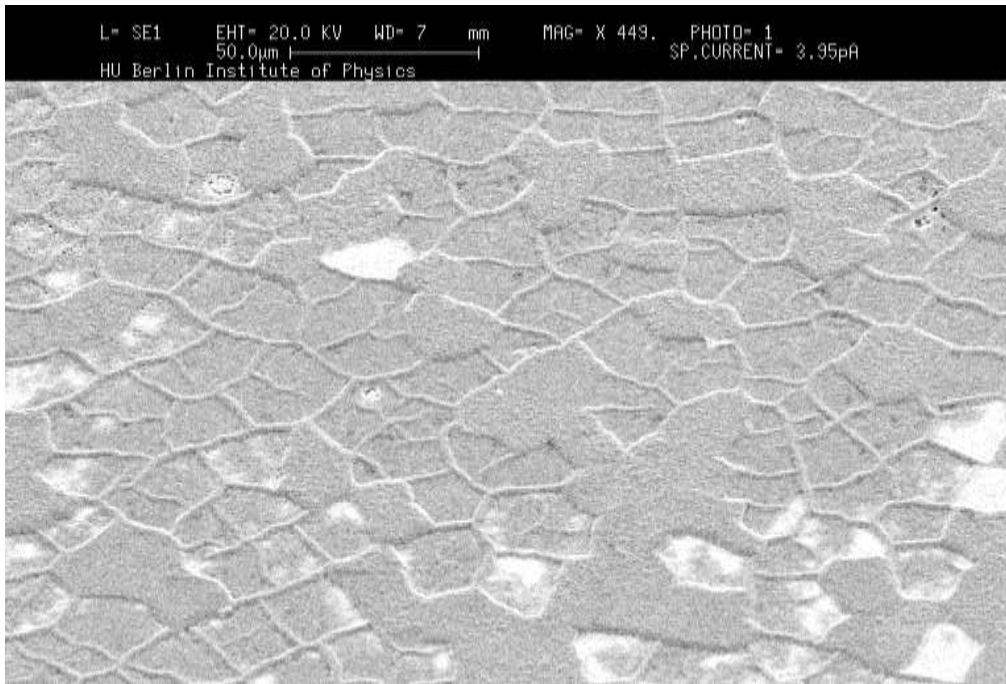
No caso de máscaras espessas o problema é bem mais agudo, como mostram as imagens de MEV da Figura 4.16, de um depósito de cobalto preparado por EDLiN em cristais formados por esferas de PS com 496 nm de diâmetro com dezenas de camadas fabricadas por sedimentação gravitométrica. Observa-se que o depósito metálico ocorre somente em algumas poucas regiões da amostra. No detalhe, observa-se o gradiente de espessura em torno de um defeito.



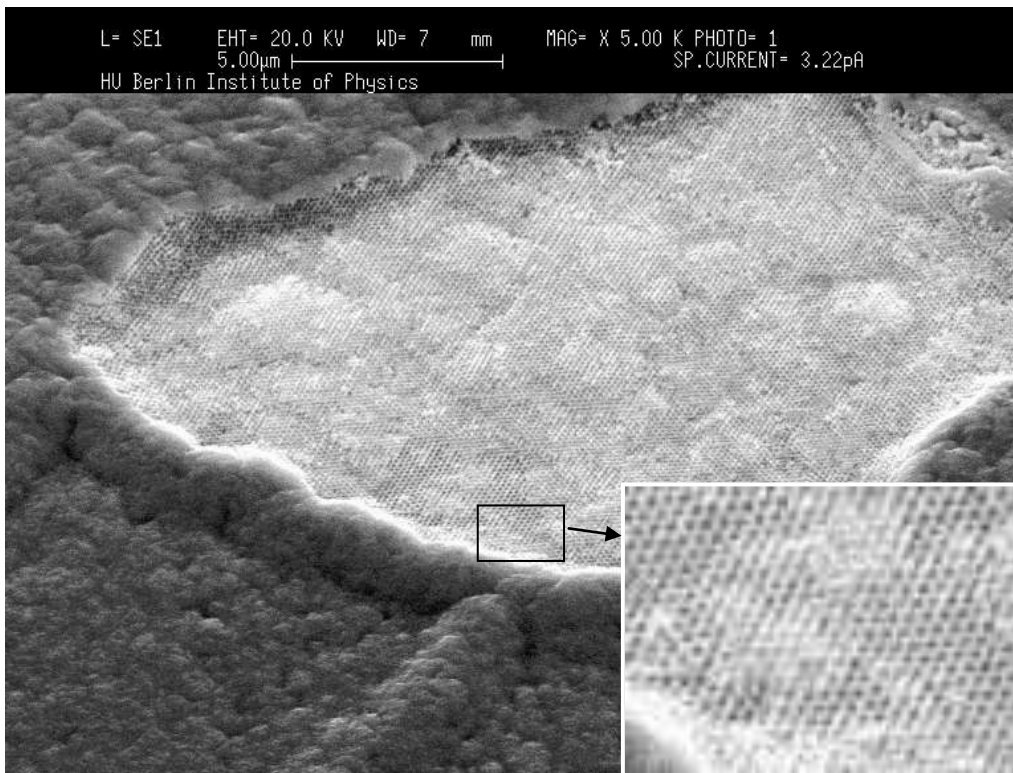
**Fig. 4.16:** Imagens de MEV dos primeiros testes, onde a nanoestrutura de cobalto foi preparada via EDLiN.

A imagem de MEV da Figura 4.17 mostra uma área grande de filme de níquel eletrodepositado em um molde espesso de esferas de PS de 488nm, que a eletrodeposição ocorre preferencialmente ao longo do defeito cristalino. Isso é melhor observado na Figura 4.18: No detalhe vemos uma região de nanoporos cercada por áreas onde as esferas ficaram completamente recobertas pelo depósito metálico. Vale notar que esse eletrólito continha SDS como surfactante, que altera a tensão superficial do eletrólito aquoso facilitando a infiltração do mesmo no cristal coloidal formado por esferas hidrofóbicas.





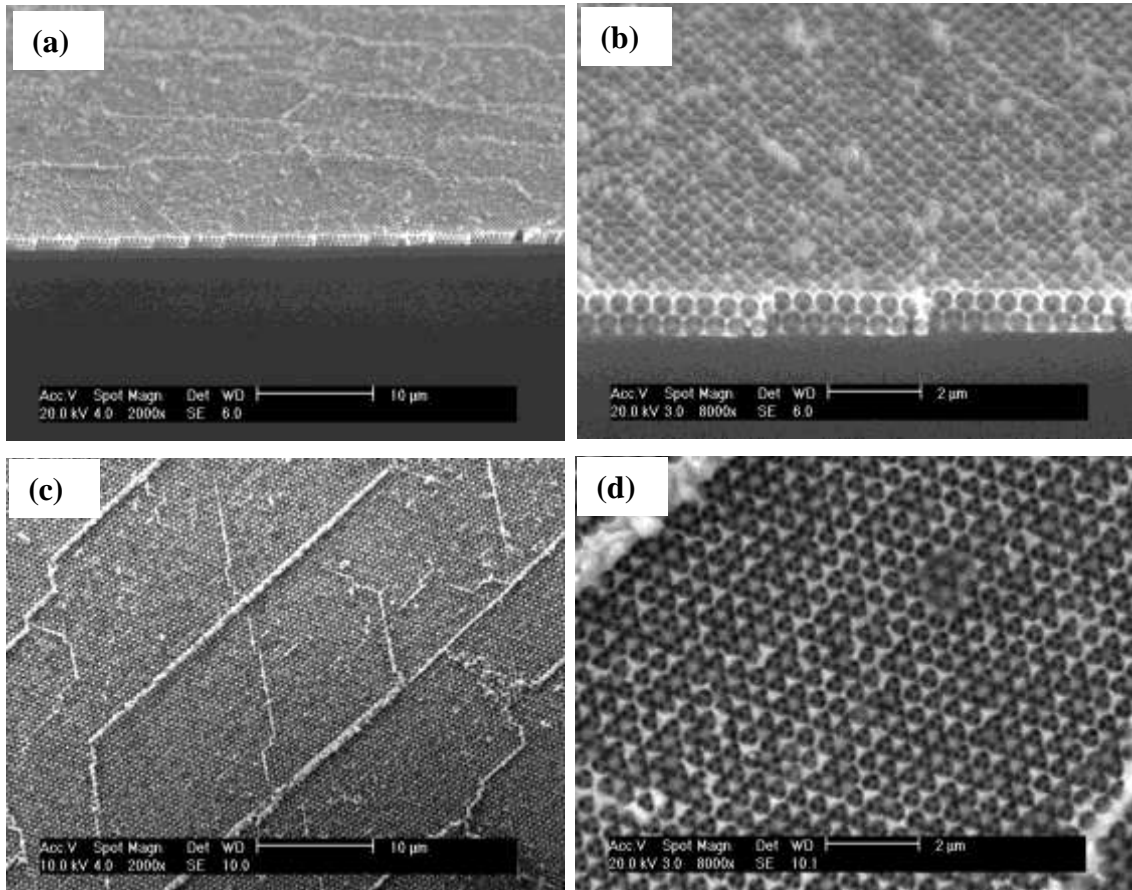
**Fig. 4.17:** Ampliação de 449 X obtida por MEV de uma nanoestrutura de Ni preparada por EDLiN.



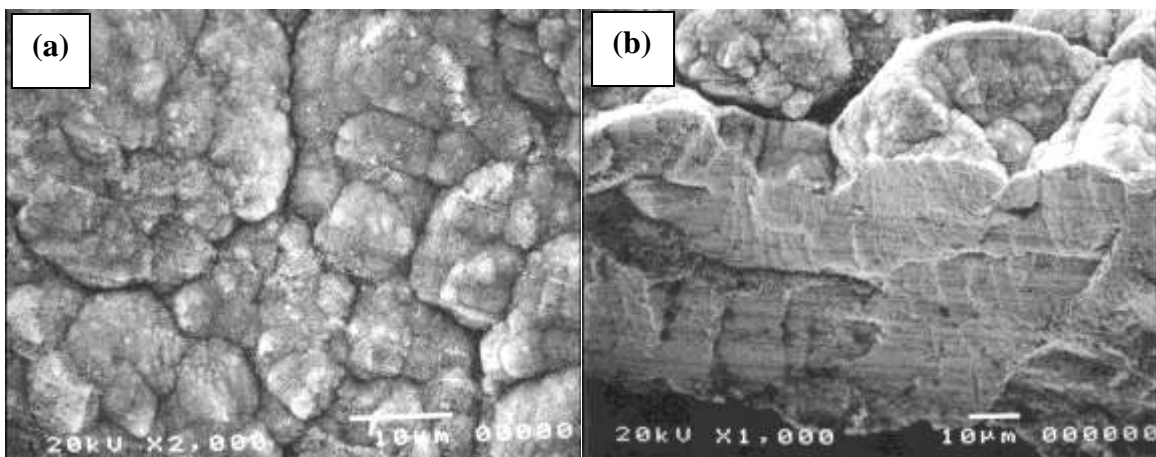
**Fig. 4.18:** Imagem de MEV com ampliação de 5000 X ressaltando uma área nanoestruturada cercada por regiões que o metal cobriu as nanoesferas.

A EDLiN em substratos metálicos é relativamente difundida no meio especializado. Testamos a técnica em substrato metálico a fim de verificar se éramos

capazes de reproduzir os bons resultados publicados na literatura. Logo na primeira tentativa os resultados foram satisfatórios., indicando que o problema residia no substrato semiconductor. A Figura 4.19 mostra um filme de cobalto nanoestruturado em três dimensões.



**Fig. 4.19:** Imagens de MEV mostrando a nanoestrutura de cobalto em 3D. As imagens (a) e (b) com ampliações de 2000 e 8000 X, respectivamente, mostram a seção reta da nanestrutura, já (c) e (d) apresentam o topo das mesmas com ampliações semelhantes às anteriores.

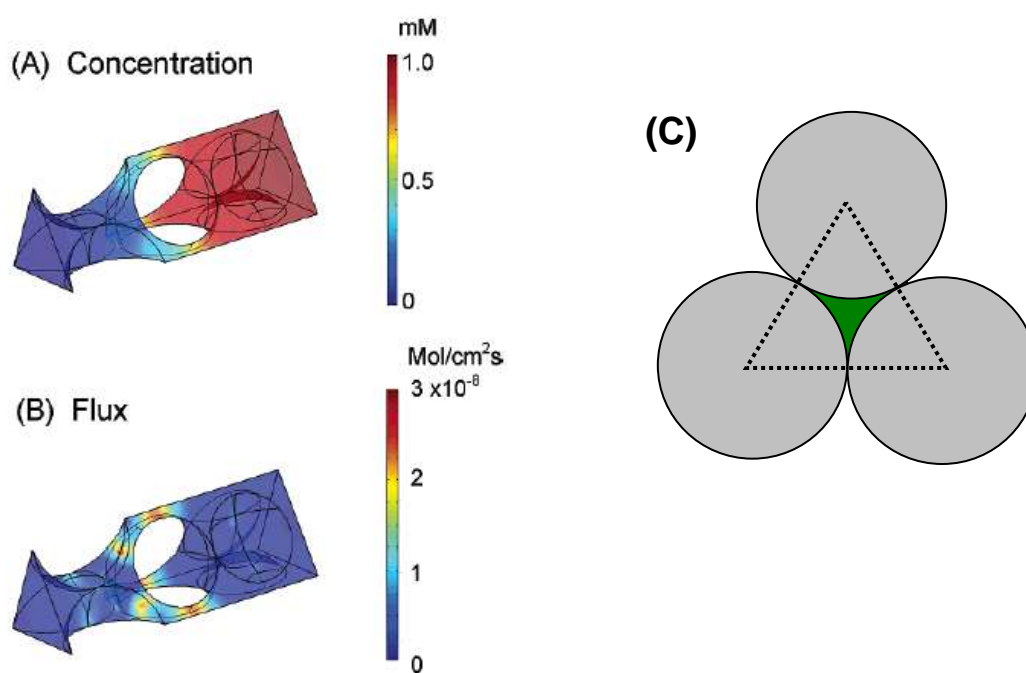


**Fig. 4.20:** Rede porosa de paládio eletrodepositado sobre substrato de ouro. Imagens de MEV com 2000 X (a) e 1000 X (b) [58].

..

Alguns autores relatam [58], no entanto, que a eletrodeposição de redes porosas de grandes espessuras resulta em frentes de crescimento irregulares, mesmo quando o substrato é metálico (Figura 4.20).

Newton e co-autores realizaram simulações do fluxo de uma solução eletrolítica através de uma máscara coloidal, usando técnicas de diferenças finitas [59]. A Figura 4.21 mostra os resultados obtidos para difusão normal à superfície (111) de uma rede fcc com 3 monocamadas. O sólido de base triangular mostrado em perspectiva nas Figuras 4.21(A) e (B) corresponde ao volume intersticial do cristal coloidal. As regiões esféricas vazadas correspondem aos sítios ocupados pelas esferas. Para melhor compreensão, a Figura 4.21(C) ilustra uma seção transversal do prisma triangular, na altura do plano equatorial da terceira camada de esferas. A seta na extremidade do prisma indica a direção do fluxo de íons. O código de cor indica a concentração (A) e a intensidade de fluxo (B).



**Fig. 4.21:** (A) & (B) Distribuição da concentração e fluxo da solução eletrolítica para a difusão normal à superfície (111) de uma rede fcc com 3 camadas de esferas [59]. (C) seção transversal do prisma triangular, na altura do plano equatorial da terceira camada de esferas.

Os perfis de concentração e fluxo mostram que as regiões de constrição intersticial limitam a difusão da solução eletrolítica. A taxa de transporte através da máscara, que é proporcional à difusividade efetiva, varia entre 20 e 8 % da difusividade medida no volume da solução. Além disso, é duas vezes menor que a difusividade medida nas direções (110) ou (100).

Essa grande diferença de difusividade em função da direção cristalográfica corrobora o fato observado de deposição preferencial nas regiões de defeito do cristal, onde o grau de empacotamento das esferas é menor.

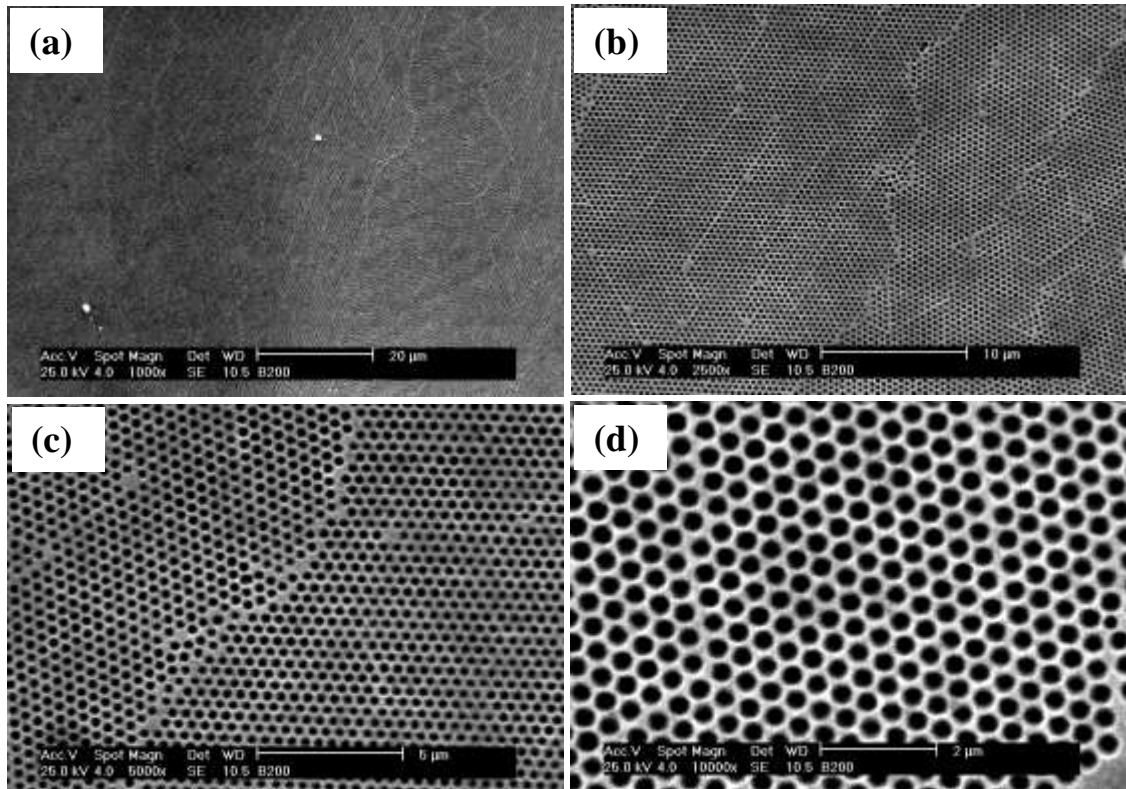
Diante do exposto acima, podemos assumir algumas hipóteses para a dificuldade encontrada na EDLiN de metal em silício:

- (1) algumas regiões do substrato se mantêm parcialmente oxidadas pela dificuldade de penetração do ácido fluorídrico.
- (2) a taxa de difusão dos íons metálicos não é homogênea resultando num crescimento desigual do depósito.

A estratégia escolhida para seguirmos adiante foi trabalhar com máscaras de espessura homogênea de uma ou duas camadas de esferas, a fim de garantir uma melhor penetração, tanto de ácido fluorídrico como da solução eletrolítica.

Daí surgiu motivação para a produção de máscaras coloidais por *spin-coating*, com espessura homogênea, que culminou no desenvolvimento da técnica de confinamento hidrofóbico descrita anteriormente.

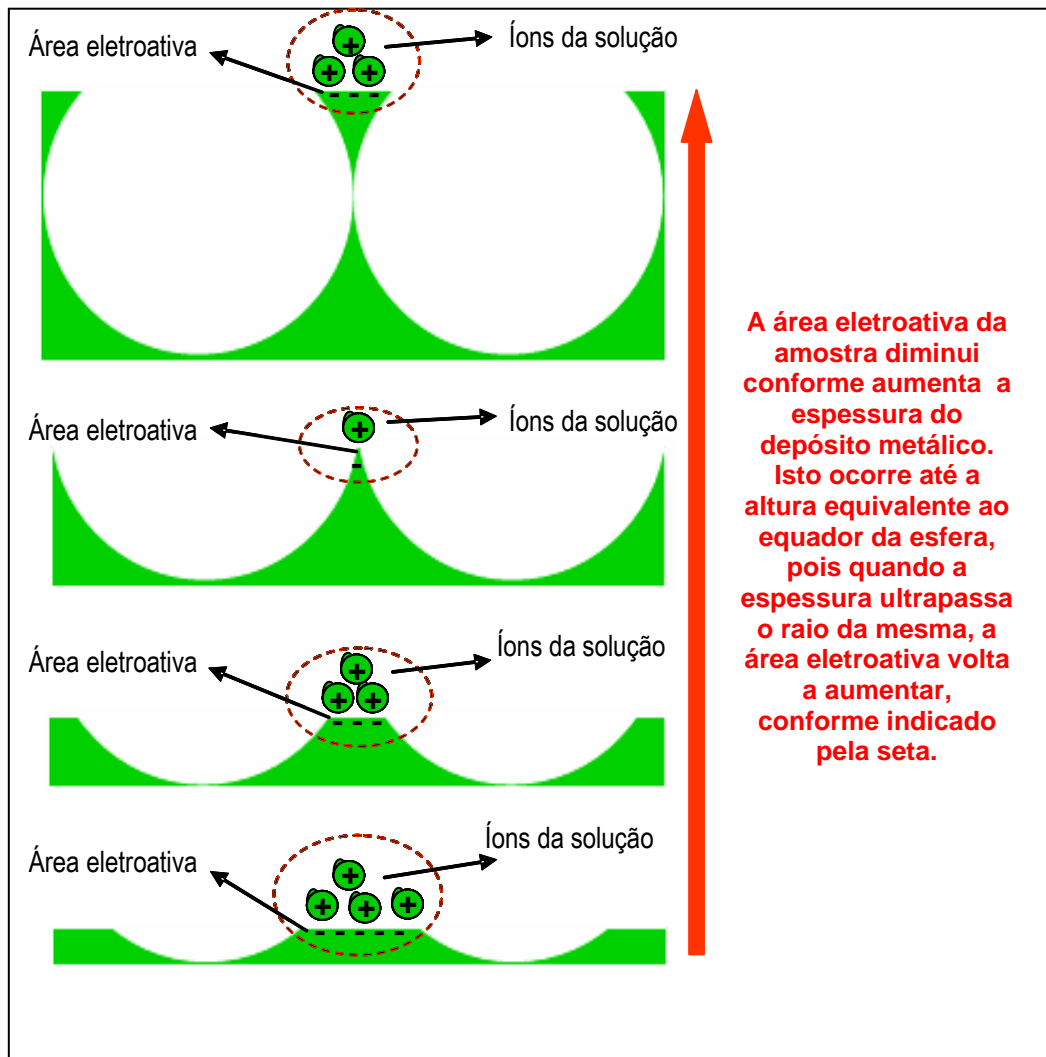
No caso dos substratos formados por máscaras coloidais bidimensionais, ou seja, com uma monocamada de esferas, o ataque prévio com HF deu bons resultados. Verificou-se que as máscaras se mantiveram aderentes após o ataque e posterior processo de eletrodeposição. O metal foi eletrodepositado nos interstícios formados pela máscara, resultando, após a dissolução química das nanoesferas (ataque com solvente orgânico - tolueno), em uma estrutura metálica nanoestruturada de qualidade, como mostra a Figura 4.22.



**Fig. 4.22:** Imagens de MEV. Nanoestruturas de cobalto eletrodepositados sobre Si n(100) via litografia de nanoesferas. A máscara coloidal utilizada na nanoestruturação é formada por esferas de PS com 496 nm de diâmetro. As imagens (a, b, c, d) são mostradas com diferentes ampliações, 1000 X, 2500 X, 5000 X e 10000 X, respectivamente.

### c. Controle da Espessura de Nanoestruturas Preparadas via EDLiN

Na EDLiN o eletrodepósito começa a crescer a partir do substrato. A área eletroativa, que corresponde à superfície intersticial entre as esferas varia em função da altura do depósito, como mostrado na Figura 4.23.



**Fig. 4.23:** Variação da área eletroativa durante o aumento da espessura do filme nanoestruturado.

A variação da área eletroativa é não monotônica e depende também do número de camadas da máscara e sua simetria. Torna-se necessário encontrar uma expressão que relacione a carga nominal depositada com a altura do depósito.

A seguir será calculada uma relação útil para estimar a altura de um depósito de cobalto dentro de uma monocamada de esferas.

O volume nominal de cobalto eletrodepositado é diretamente proporcional à carga depositada.

$$V = \frac{Q}{2e} \frac{M}{N_A} \frac{1}{d} \quad (1)$$

onde:  $Q$  é a carga total depositada,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $M$  é a massa molar do metal e  $d$  a sua densidade.

No caso de filmes compactos, a espessura nominal do depósito é facilmente calculada, uma vez que a área de deposição  $S$  (área eletroativa) é constante e conhecida:

$$h_{compacto} = \frac{V}{S} \quad (2)$$

Para filmes de cobalto, a relação entre espessura nominal do filme e carga depositada vale:

$$h_{compacto} [nm] = \frac{0,344 \cdot Q [mC]}{S [cm^2]} \quad (3)$$

No caso de redes porosas, a área eletroativa varia com a altura do depósito:

$$S_{esf} = S(h)$$

Assumiremos que as nanoesferas formam um arranjo hexagonal sem defeitos sobre a superfície do substrato. Considerou-se então um triângulo equilátero de lado  $2R$ , formado pela união dos centros geométricos de 3 círculos vizinhos (Figura 4.24), sendo  $R$  o raio das esferas. Essa área triangular corresponde a uma célula unitária que reflete a simetria de toda a superfície. No caso de um depósito compacto a área eletroativa corresponde à área de todo o triângulo, ou seja:

$$S_{\Delta} = R^2 \sqrt{3} \quad (4)$$

Na presença de esferas, a área eletroativa passa a ser:

$$S_{esf} = R^2 \sqrt{3} - \frac{\pi r(h)^2}{2}, \quad (5)$$

onde  $r(h)$  é o raio da seção reta da esfera na altura  $h$ .

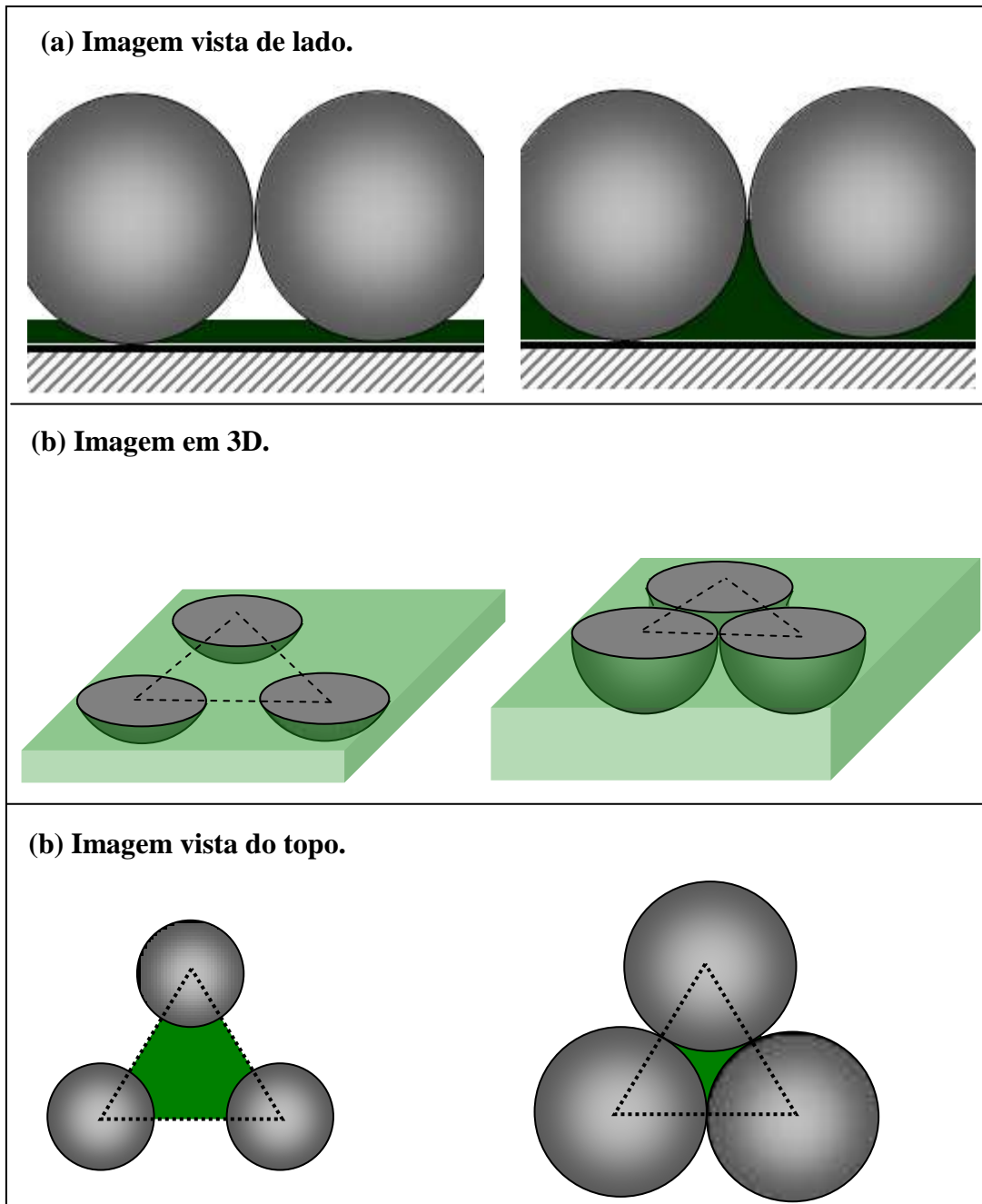


Fig. 4.24: Esquemática da área triangular entre as esferas.

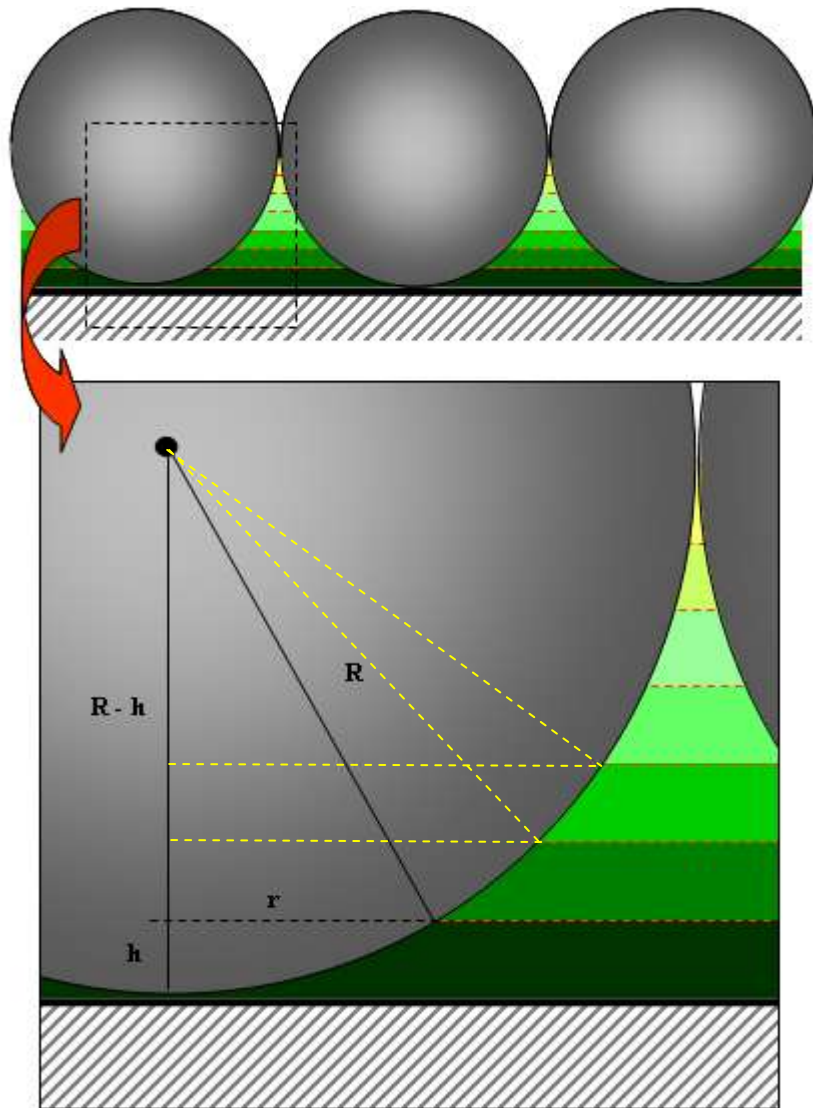
A Figura 4.25 mostra a relação entre  $h$  e  $r$ :

$$(R - h)^2 + r^2 = R^2,$$

onde  $R$  é o raio da esfera,  $h$  a altura do depósito metálico e  $r$  a distância do centro da esfera com a altura do filme. As diferentes cores separadas por uma linha pontilhada representam diferentes espessuras de metal, portanto;

$$r^2 = 2Rh - h^2 \tag{6}$$





**Fig. 4.25:** Geometria utilizada no processo de formulação do cálculo que descreve o comportamento da espessura do filme nanoestruturado.

O volume total depositado nos interstícios corresponde à integral da expressão (5):

$$V_{esf}(h) = \int_0^h S_{esf}(h) dh,$$

que pode ser facilmente calculado usando a expressão (6).

Para um volume específico de material depositado, é possível estabelecer uma relação entre a altura que esse depósito teria em uma superfície nanoestruturada,  $h_{esf}$ , e a altura respectiva em um filme compacto,  $h_{compacto}$ :

$$h_{compacto} = \frac{V(h_{esf})}{S_{\Delta}}.$$

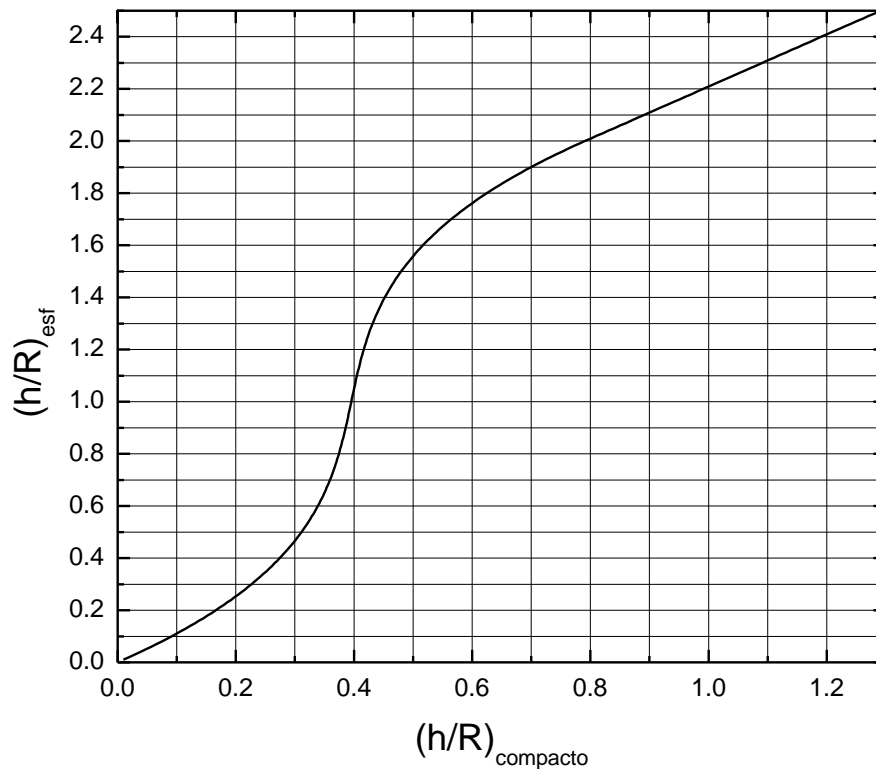
Para tornar os cálculos independentes do raio  $R$  da esfera, os valores de altura são expressos em unidades de  $R$ :

$$f = \frac{h}{R}$$

A relação entre as alturas normalizadas  $f_{compacto}$  e  $f_{esf}$  é dada por:

$$f_{compacto} = f_{esf} - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left[ f_{esf}^2 - \frac{f_{esf}^3}{3} \right] \quad (7)$$

A expressão (7) é mostrada no gráfico da Figura 4.26:



**Fig. 4.26:** Relação entre a espessura de um filme compacto com a espessura de filme nanoestruturado.

Como essa relação é bastante útil experimentalmente, pois permite estimar a altura do depósito nanoestruturado a partir da carga depositada usando a expressão (3), ela será apresentada de forma tabular (Tabela 4.5).

**TABELA 4.5: RELAÇÃO ENTRE  $(h/R)_{\text{COMPACTO}}$  E  $(h/R)_{\text{ESFERA}}$**

comp	esf	comp	esf	comp	esf	comp	esf	comp	esf	comp	esf	comp	esf	comp	esf
0.010	0.01	0.311	0.50	0.394	0.99	0.474	1.48	0.762	1.97	1.251	2.46	1.741	2.95	2.231	3.44
0.020	0.02	0.314	0.51	0.395	1.00	0.477	1.49	0.771	1.98	1.261	2.47	1.751	2.96	2.241	3.45
0.029	0.03	0.317	0.52	0.396	1.01	0.480	1.50	0.781	1.99	1.271	2.48	1.761	2.97	2.251	3.46
0.039	0.04	0.320	0.53	0.397	1.02	0.483	1.51	0.791	2.00	1.281	2.49	1.771	2.98	2.261	3.47
0.048	0.05	0.323	0.54	0.398	1.03	0.486	1.52	0.801	2.01	1.291	2.50	1.781	2.99	2.271	3.48
0.057	0.06	0.326	0.55	0.399	1.04	0.490	1.53	0.811	2.02	1.301	2.51	1.791	3.00	2.281	3.49
0.066	0.07	0.329	0.56	0.400	1.05	0.493	1.54	0.821	2.03	1.311	2.52	1.801	3.01	2.291	3.50
0.074	0.08	0.331	0.57	0.401	1.06	0.497	1.55	0.831	2.04	1.321	2.53	1.811	3.02	2.301	3.51
0.083	0.09	0.334	0.58	0.402	1.07	0.501	1.56	0.841	2.05	1.331	2.54	1.821	3.03	2.311	3.52
0.091	0.10	0.336	0.59	0.403	1.08	0.504	1.57	0.851	2.06	1.341	2.55	1.831	3.04	2.321	3.53
0.099	0.11	0.339	0.60	0.404	1.09	0.508	1.58	0.861	2.07	1.351	2.56	1.841	3.05	2.331	3.54
0.107	0.12	0.341	0.61	0.405	1.10	0.512	1.59	0.871	2.08	1.361	2.57	1.851	3.06	2.341	3.55
0.115	0.13	0.343	0.62	0.406	1.11	0.517	1.60	0.881	2.09	1.371	2.58	1.861	3.07	2.351	3.56
0.123	0.14	0.346	0.63	0.407	1.12	0.521	1.61	0.891	2.10	1.381	2.59	1.871	3.08	2.361	3.57
0.131	0.15	0.348	0.64	0.408	1.13	0.525	1.62	0.901	2.11	1.391	2.60	1.881	3.09	2.371	3.58
0.138	0.16	0.350	0.65	0.409	1.14	0.530	1.63	0.911	2.12	1.401	2.61	1.891	3.10	2.381	3.59
0.145	0.17	0.352	0.66	0.410	1.15	0.534	1.64	0.921	2.13	1.411	2.62	1.901	3.11	2.391	3.60
0.152	0.18	0.354	0.67	0.412	1.16	0.539	1.65	0.931	2.14	1.421	2.63	1.911	3.12	2.401	3.61
0.159	0.19	0.356	0.68	0.413	1.17	0.544	1.66	0.941	2.15	1.431	2.64	1.921	3.13	2.411	3.62
0.166	0.20	0.358	0.69	0.414	1.18	0.549	1.67	0.951	2.16	1.441	2.65	1.931	3.14	2.421	3.63
0.173	0.21	0.359	0.70	0.415	1.19	0.554	1.68	0.961	2.17	1.451	2.66	1.941	3.15	2.431	3.64
0.179	0.22	0.361	0.71	0.416	1.20	0.559	1.69	0.971	2.18	1.461	2.67	1.951	3.16	2.441	3.65
0.186	0.23	0.363	0.72	0.418	1.21	0.564	1.70	0.981	2.19	1.471	2.68	1.961	3.17	2.451	3.66
0.192	0.24	0.364	0.73	0.419	1.22	0.570	1.71	0.991	2.20	1.481	2.69	1.971	3.18	2.461	3.67
0.198	0.25	0.366	0.74	0.420	1.23	0.575	1.72	1.001	2.21	1.491	2.70	1.981	3.19	2.471	3.68
0.204	0.26	0.367	0.75	0.422	1.24	0.581	1.73	1.011	2.22	1.501	2.71	1.991	3.20	2.481	3.69
0.210	0.27	0.369	0.76	0.423	1.25	0.587	1.74	1.021	2.23	1.511	2.72	2.001	3.21	2.491	3.70
0.216	0.28	0.370	0.77	0.425	1.26	0.593	1.75	1.031	2.24	1.521	2.73	2.011	3.22	2.501	3.71
0.221	0.29	0.372	0.78	0.426	1.27	0.599	1.76	1.041	2.25	1.531	2.74	2.021	3.23	2.511	3.72
0.227	0.30	0.373	0.79	0.428	1.28	0.605	1.77	1.051	2.26	1.541	2.75	2.031	3.24	2.521	3.73
0.232	0.31	0.374	0.80	0.430	1.29	0.611	1.78	1.061	2.27	1.551	2.76	2.041	3.25	2.531	3.74
0.237	0.32	0.376	0.81	0.431	1.30	0.618	1.79	1.071	2.28	1.561	2.77	2.051	3.26	2.541	3.75
0.242	0.33	0.377	0.82	0.433	1.31	0.625	1.80	1.081	2.29	1.571	2.78	2.061	3.27	2.551	3.76
0.247	0.34	0.378	0.83	0.435	1.32	0.631	1.81	1.091	2.30	1.581	2.79	2.071	3.28	2.561	3.77
0.252	0.35	0.379	0.84	0.437	1.33	0.638	1.82	1.101	2.31	1.591	2.80	2.081	3.29	2.571	3.78
0.257	0.36	0.380	0.85	0.439	1.34	0.646	1.83	1.111	2.32	1.601	2.81	2.091	3.30	2.581	3.79
0.261	0.37	0.382	0.86	0.441	1.35	0.653	1.84	1.121	2.33	1.611	2.82	2.101	3.31	2.591	3.80
0.266	0.38	0.383	0.87	0.443	1.36	0.660	1.85	1.131	2.34	1.621	2.83	2.111	3.32	2.601	3.81
0.270	0.39	0.384	0.88	0.445	1.37	0.668	1.86	1.141	2.35	1.631	2.84	2.121	3.33	2.611	3.82
0.274	0.40	0.385	0.89	0.447	1.38	0.675	1.87	1.151	2.36	1.641	2.85	2.131	3.34	2.621	3.83
0.278	0.41	0.386	0.90	0.450	1.39	0.683	1.88	1.161	2.37	1.651	2.86	2.141	3.35	2.631	3.84
0.282	0.42	0.387	0.91	0.452	1.40	0.691	1.89	1.171	2.38	1.661	2.87	2.151	3.36	2.641	3.85
0.286	0.43	0.388	0.92	0.454	1.41	0.700	1.90	1.181	2.39	1.671	2.88	2.161	3.37	2.651	3.86
0.290	0.44	0.389	0.93	0.457	1.42	0.708	1.91	1.191	2.40	1.681	2.89	2.171	3.38	2.661	3.87
0.294	0.45	0.390	0.94	0.459	1.43	0.716	1.92	1.201	2.41	1.691	2.90	2.181	3.39	2.671	3.88
0.298	0.46	0.391	0.95	0.462	1.44	0.725	1.93	1.211	2.42	1.701	2.91	2.191	3.40	2.681	3.89
0.301	0.47	0.392	0.96	0.465	1.45	0.734	1.94	1.221	2.43	1.711	2.92	2.201	3.41	2.691	3.90
0.304	0.48	0.393	0.97	0.468	1.46	0.743	1.95	1.231	2.44	1.721	2.93	2.211	3.42	2.701	3.91
0.308	0.49	0.394	0.98	0.471	1.47	0.752	1.96	1.241	2.45	1.731	2.94	2.221	3.43	2.711	3.92

**Tabela 4.5:** Relação entre a espessura de filmes compactos e nanoestruturados.

#### d. Fator de Preenchimento

Na eletrodeposição potencioestática de filmes compactos, a corrente varia em função do tempo de uma forma característica, conforme mostrado na Figura 3.20. O pico de corrente observado resulta da competição de dois processos. De um lado, a área eletroativa cresce a partir de zero, à medida que novos clusters de depósito são nucleados sobre o substrato, até atingir um patamar, quando a área eletroativa recobriu toda a superfície disponível do substrato. Por outro lado, a concentração de íons na interface do eletrodo diminui rapidamente no início da eletrodeposição até se atingir um equilíbrio entre a taxa de reação e a taxa de difusão de íons do volume da solução, quando o nível de corrente se estabiliza.

No caso de filmes crescidos através de uma máscara de nanoesferas, superpõe-se a esses processos o fato que a área eletroativa varia em função da espessura do depósito, atingindo um mínimo quando o depósito atinge o equador da camada de esferas. Nesse ponto espera-se que o transiente de corrente passe por um valor de mínimo.

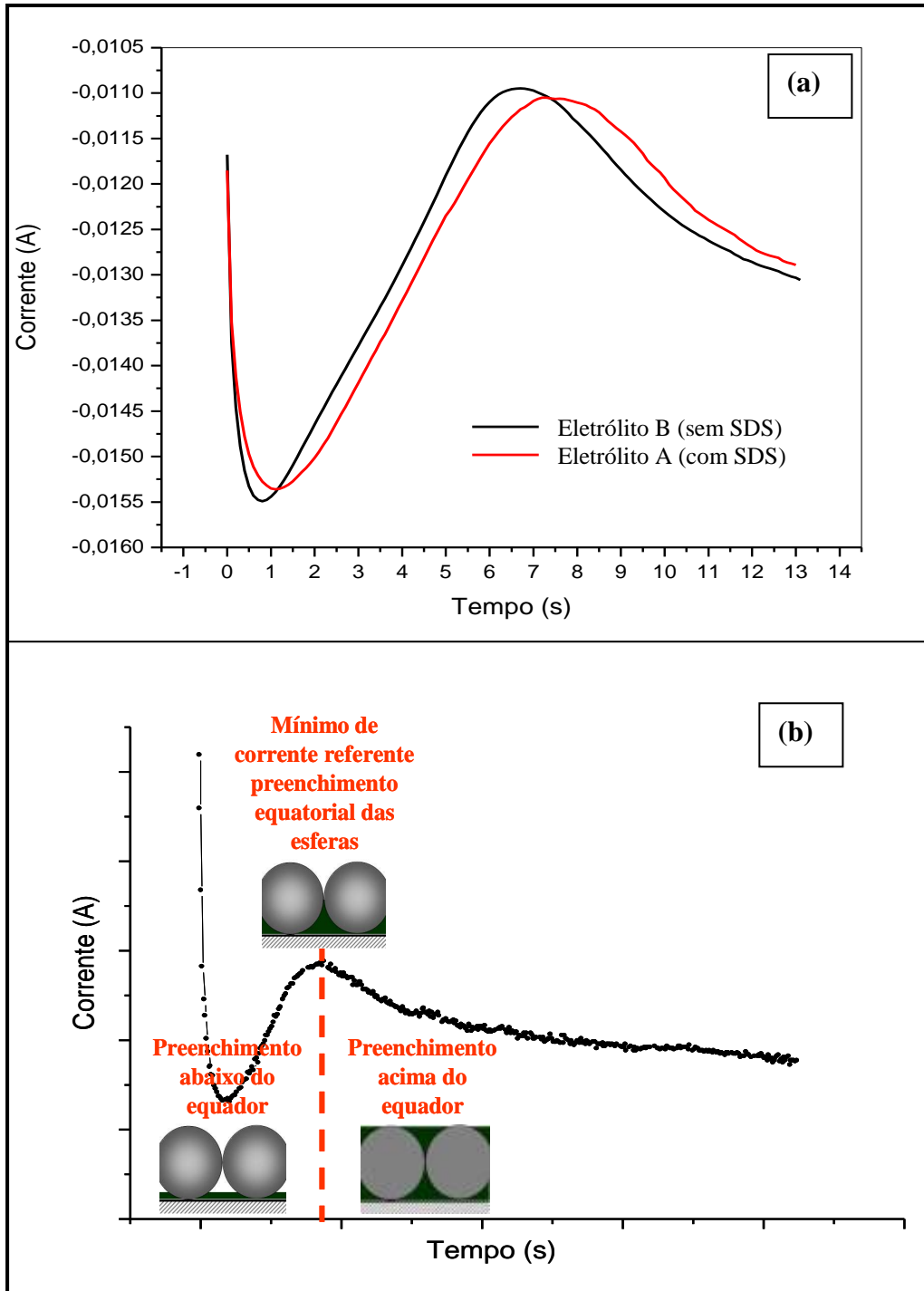
Antes de obtermos controle sobre a qualidade das máscaras coloidais, esse ponto de mínimo nunca foi observado. A partir do momento em que passamos a fabricar monocamadas de qualidade, esse mínimo no transiente passou a ser observado, e de forma bastante reprodutiva (ver Figura 4.30 e 4.31).

Uma vez que o mínimo de corrente corresponde à espessura  $h = R$ , onde  $R$  é o raio das esferas, passamos a usar essa informação para determinar a eficiência do eletrólito.

Sabe-se que a espessura nominal do filme não corresponde necessariamente à espessura real, uma vez que parte da carga registrada no transiente de corrente se origina da hidrólise da água. No caso do eletrólito **B**, a eficiência é de 60% para a eletrodeposição de Co e de 80 % na eletrodeposição de cobre, conforme determinado em trabalho anterior, pela medida da espessura do depósito via retroespalhamento Rutherford [7]. Para o eletrólito **A** é possível que a eficiência de cobalto seja maior, conforme sugerem os voltamogramas da Figura 3.19.

De acordo com a Tabela 4.4, a espessura de filme compacto equivalente à de um filme poroso com  $h_{esf} = R$ , é  $h_{compacto} = 0,395 R$ . No caso de máscaras de 496 nm e área de  $0,478 \text{ cm}^2$ , isso equivale a uma carga efetiva de 136,1 mC. Supondo-se uma

eficiência de 60 %, esperávamos que a carga registrada até o ponto de mínima corrente seria da ordem de 227 mC.



**Fig. 4.27:** Transiente de corrente em máscaras coloidais. (a) Comparação entre dois banhos eletrolíticos. (b) Relação entre a forma do transiente e o nível de preenchimento do filme metálico.

No entanto, a quantidade de carga depositada até o ponto de mínima corrente (integrando-se os transientes de corrente da Figura 4.27 (a) até o ponto de mínimo) ficou em 100 e 90 mC, respectivamente, para eletrólitos A e B, resultando em eficiências de 136 e 151 % respectivamente, um resultado absurdo.

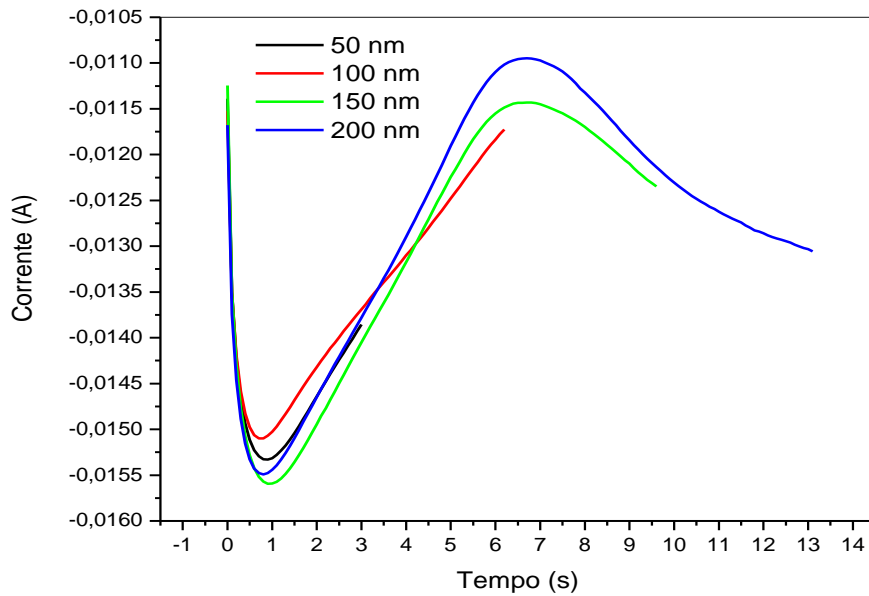
A origem do disparate reside provavelmente no fato de que o volume efetivamente preenchido pelo depósito metálico é menor que o volume geométrico disponível. Levando-se em conta a eficiência de 60% para ambos os eletrólitos, conclui-se que o volume efetivamente preenchido corresponde a 40% (sem SDS) e 44% (com SDS) do volume disponível. Nota-se que, se a eficiência do eletrólito com SDS for maior que 60 %, como sugerem os resultados de voltametria, o fator de preenchimento será ainda mais alto. Por exemplo, uma eficiência de 70% resultaria em 51% de preenchimento do volume disponível. De qualquer forma, este fator de preenchimento é ainda muito baixo e precisaria ser melhorado. Algumas hipóteses para a causa do baixo preenchimento podem ser levantadas:

- alta rugosidade superficial – apesar da alta concentração do eletrólito, as constrições intersticiais limitam o transporte deste até a superfície eletroativa. É fato conhecido que em crescimento limitado por difusão, os depósitos apresentam um alto grau de rugosidade, uma vez que nesse regime os íons tendem a se depositar nos pontos mais protuberantes da superfície. A alta rugosidade superficial durante o crescimento resulta em depósitos granulados, porosos, e portanto, com baixo fator de preenchimento.
- efeito de menisco – sendo o substrato e as esferas hidrofóbicos, é possível que o ponto de contato entre as superfícies esteja envolvido por um menisco de ar, o que diminui o volume preenchido pela solução eletroativa.

Preparamos uma série de amostras de cobalto com espessuras distintas a partir dos eletrólitos A (com SDS) e B (sem SDS). Cristais formados por esferas de poliestireno com 496 nm de diâmetro preparados por *spin-coater* foram usados na nanoestruturação dos filmes.

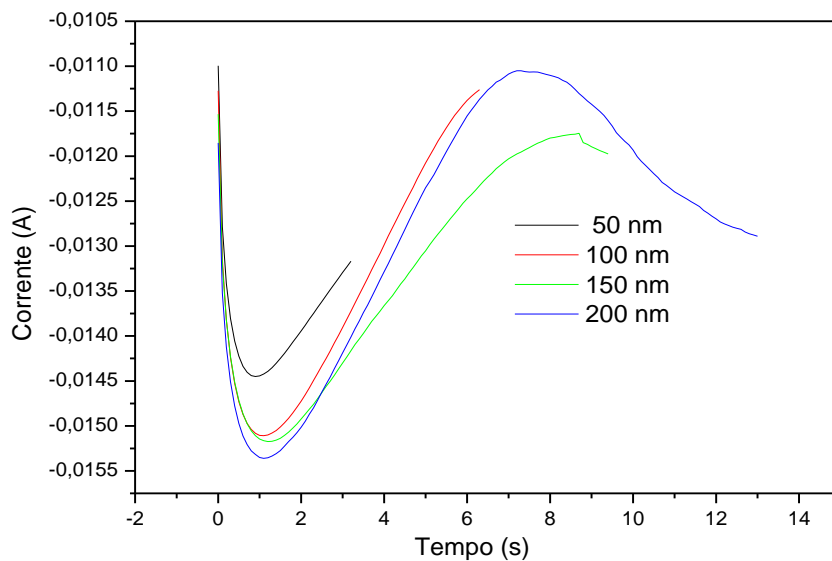
Foram preparadas quatro amostras em cada solução, com valores nominais de espessura de 50, 100, 150 e 200 nanômetros. A área depositada ( $0,478 \text{ cm}^2$ ) e o potencial de deposição do cobalto ( $-1,2\text{V}$ ) foram mantidos os mesmos em ambos os casos.

A Figura 4.28 mostra os transientes de corrente das amostras de cobalto preparadas a partir da solução **B** (sem SDS).



**Fig. 4.28:** Transientes de corrente de deposições de cobalto em máscaras coloidais.

O gráfico da Figura 4.29 apresenta os transientes de corrente dos filmes de 50, 100, 150 e 200 nm de espessura eletrodepositados a partir do eletrólito sem SDS. Observa-se o mesmo comportamento descrito anteriormente.



**Fig. 4.29:** Transiente de corrente das amostras de cobalto preparadas a partir da solução **B**.

Imagens de AFM (Figura 4.30) de estruturas de 50 nm mostram, com efeito, que a superfície da estrutura é bem granulada. Por outro lado, em estruturas mais espessas e que, de acordo com o transiente, já ultrapassaram o equador das esferas, observa-se uma estrutura de gomos triangulares. Aparentemente, a superfície do depósito avança de forma irregular, abaulada, com protuberâncias centradas nos interstícios entre as esferas.

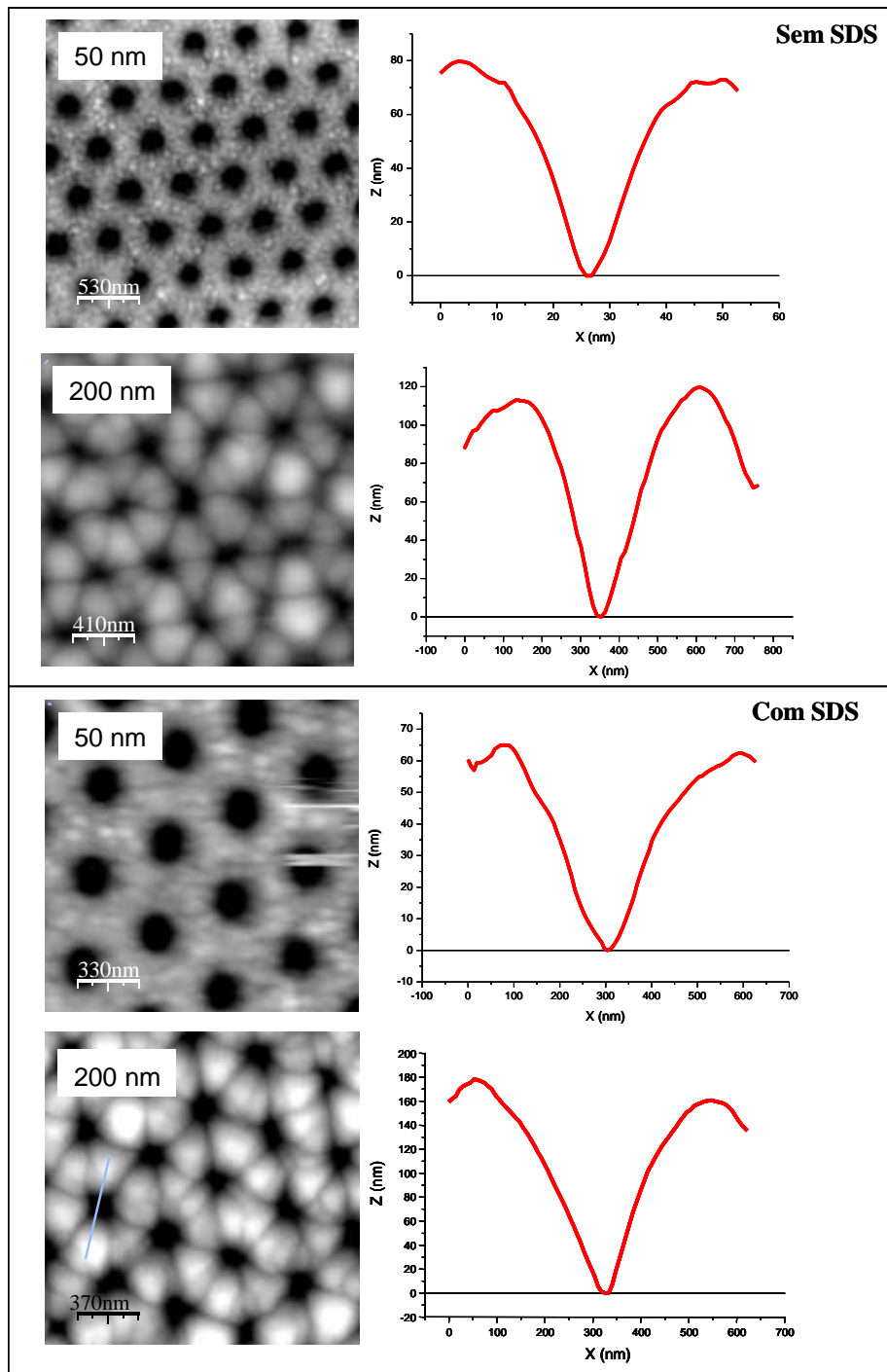


Fig. 4.30: Imagens de AFM das nanoestruturas preparadas via EDLiN.



## **e. Comparação entre as Propriedades Magnéticas de Filmes de Cobalto Compactos e Porosos**

Visando uma melhor compreensão do comportamento magnético de nanoestruturas de Co, preparou-se uma série de amostras na forma de filmes compactos e redes porosas, usando os eletrólitos A e B.

As máscaras usadas como moldes no processo de nanoestruturação do cobalto foram preparadas por *spin coater* e são formadas por uma monocamada de esferas de poliestireno com 496 nm de diâmetro.

O cobalto foi eletrodepositado com potencial de deposição constante igual a -1,2V e área de 0,478 cm<sup>2</sup> sobre silício n(100) em ambos os casos. A espessura nominal dos depósitos variou de 50 a 200 nm.

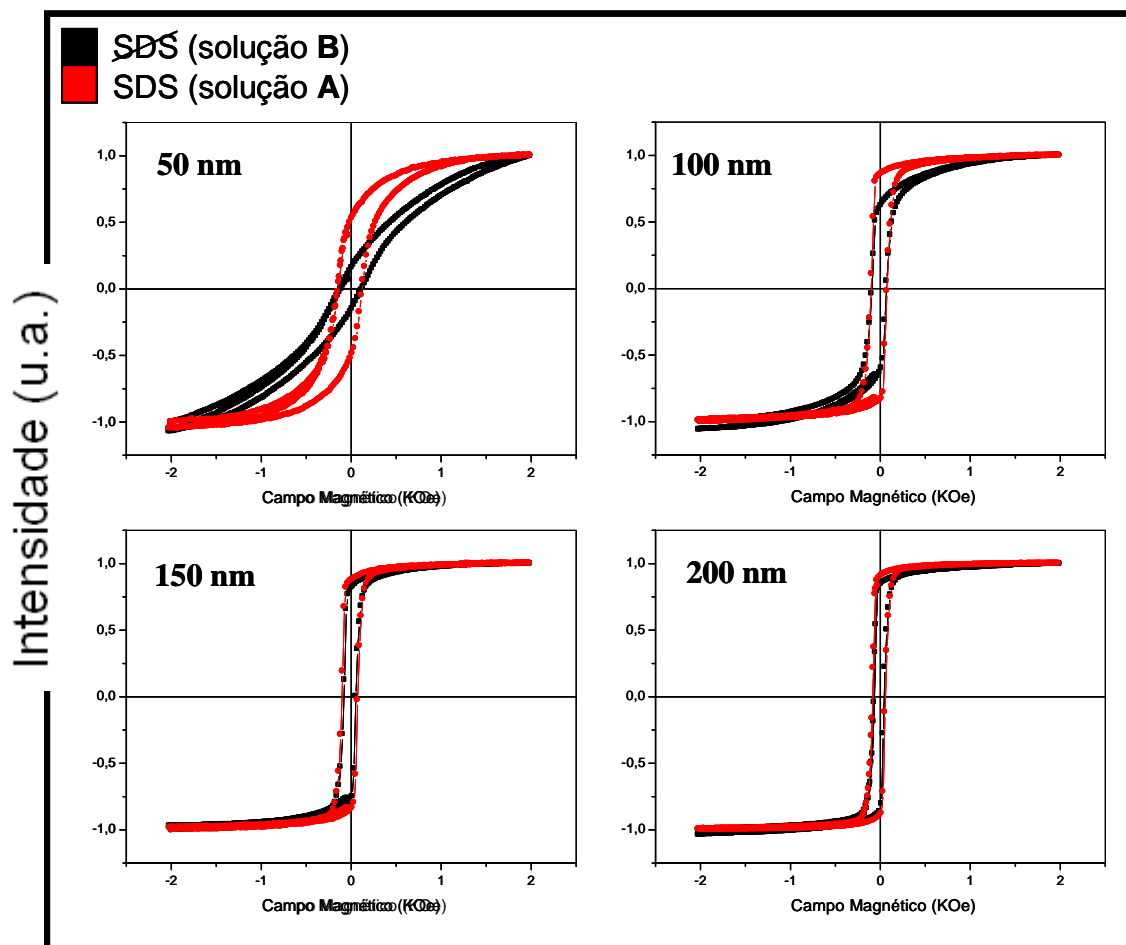
Um magnetometro de gradiente de força alternada (AGFM – descrito no item f do Capítulo 2) foi utilizado na investigação magnética das amostras, e os resultados obtidos são mostrados a seguir:

### **e.1. Influência do Surfactante**

#### **i. Filmes Compactos**

Em filmes compactos a diminuição de rugosidade superficial causada pelo surfactante aumenta sensivelmente a remanência dos depósitos, principalmente no caso de filme finos, onde o efeito da rugosidade é maior (Figura 4.31).

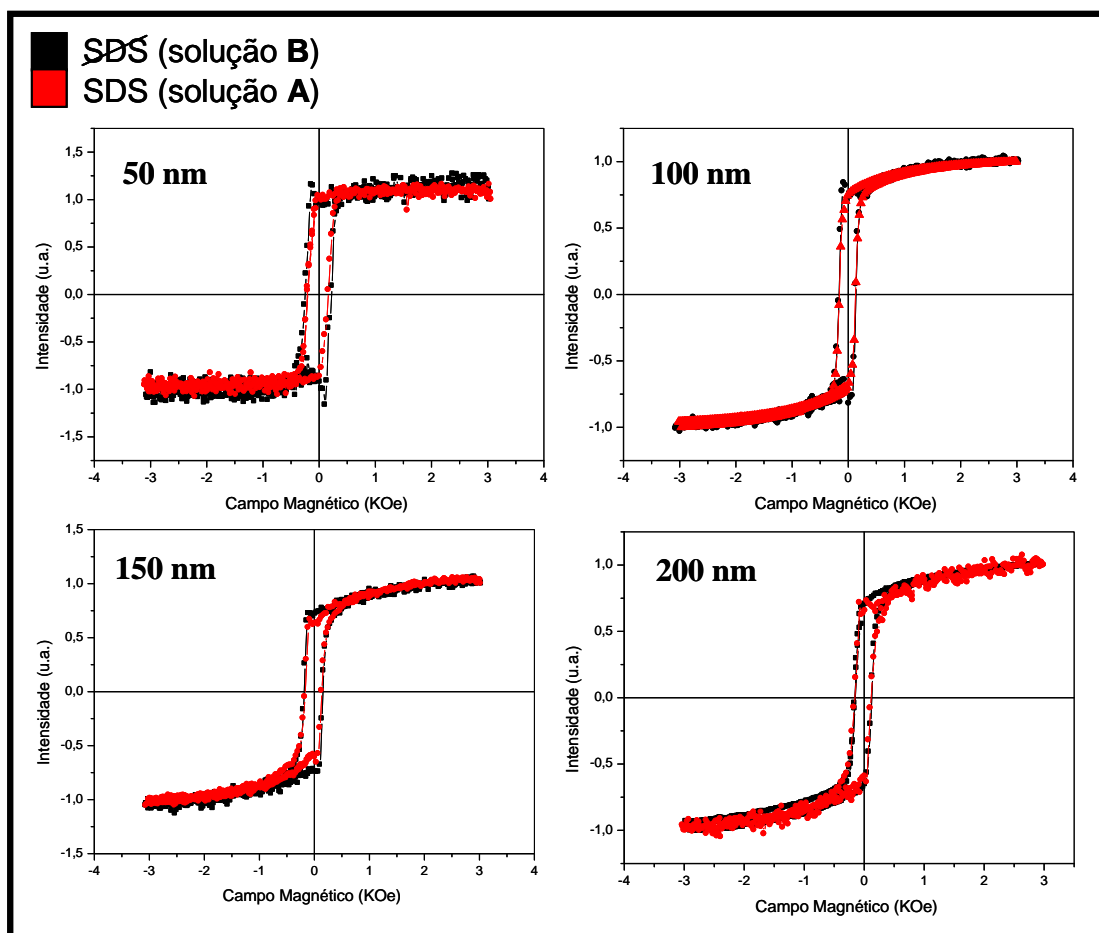
Nos filmes preparados sem SDS, a rugosidade superficial funciona com um centro de nucleação de domínio reverso que acabam por desmagnetizar o material prematuramente.



**Fig. 4.31:** Comparação entre as curvas de histerese das amostras compactas de Co.

## ii. Filmes Porosos

Em filmes porosos a influencia do surfactante é nula (Figura 4.32). Isso significa que a rugosidade superficial torna-se um efeito secundário no processo de magnetização. O efeito dominante neste caso é a anisotropia de forma que se origina da nanoestruturação, como pode ser melhor observado na comparação geral da Figura 4.33.

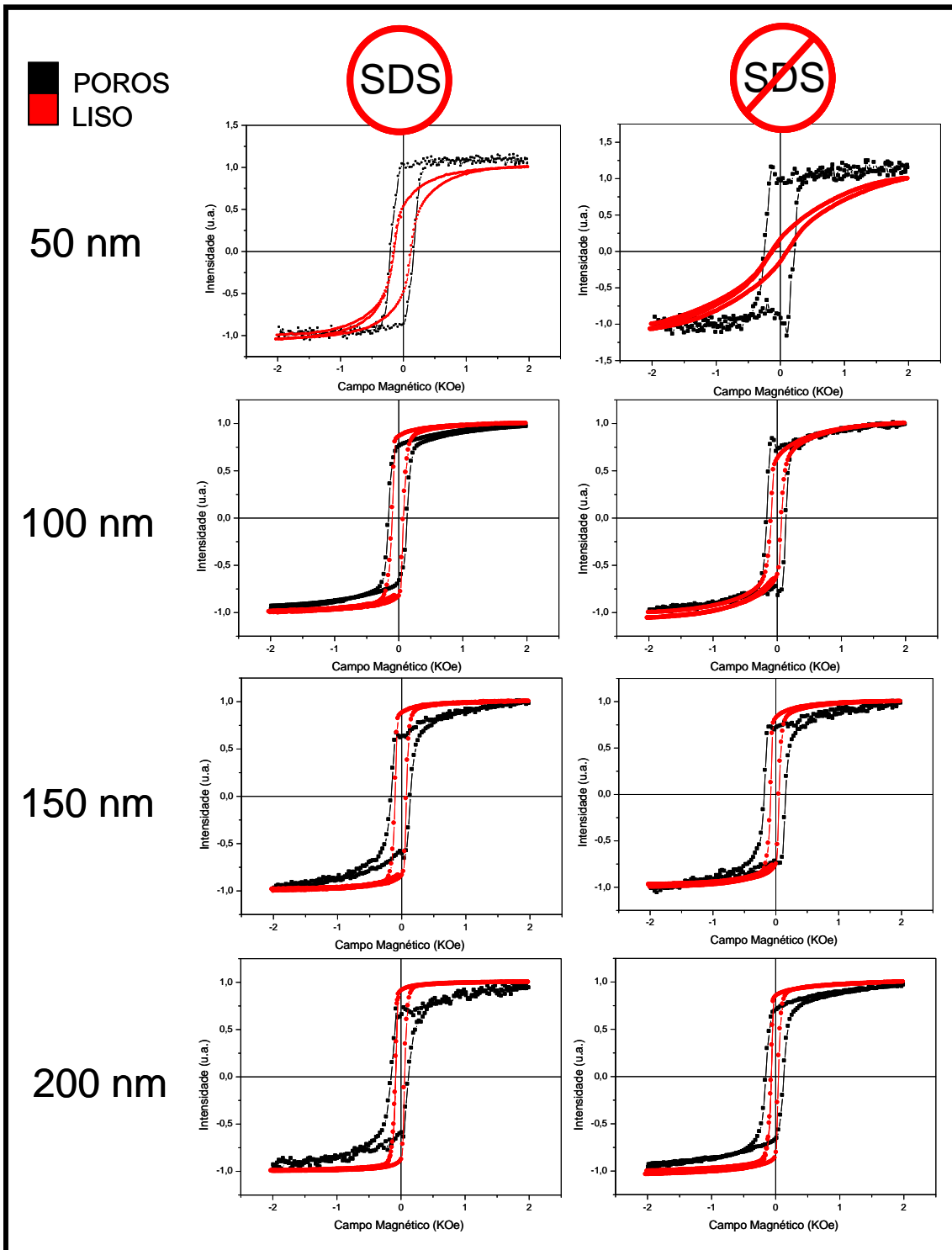


**Fig. 4.32:** Comparação entre as curvas de histerese dos filmes de cobalto nanoestruturados.

Em filmes mais espessos e, portanto, com poros maiores, os campos desmagnetizantes no plano da amostra são mais intensos, gerando valores baixos de remanência, se comparados com o análogo compacto.

É interessante notar, porém, que para a espessura nominal de 50 nm, os poros, diminutos, funcionam como centros de ancoramento de paredes de domínio, resultando em valores altos de remanência de  $H_c$ .

O campo coercivo deveria apresentar um comportamento oscilatório [9, 60] em função da espessura, com um máximo para  $h \sim R$ . Esse comportamento não foi observado. Atribuímos isso ao baixo fator de preenchimento desses filmes.



**Fig. 4.33:** Comparação das curvas de histerese obtidas a partir de amostras compactas e porosas, com e sem SDS.

## f. Eletrodeposição de Multicamadas de Co/Cu via Litografia de Nanoesferas

Na última etapa deste trabalho foram realizados alguns testes preliminares para testar o efeito magnetorresistivo de multicamadas porosas.

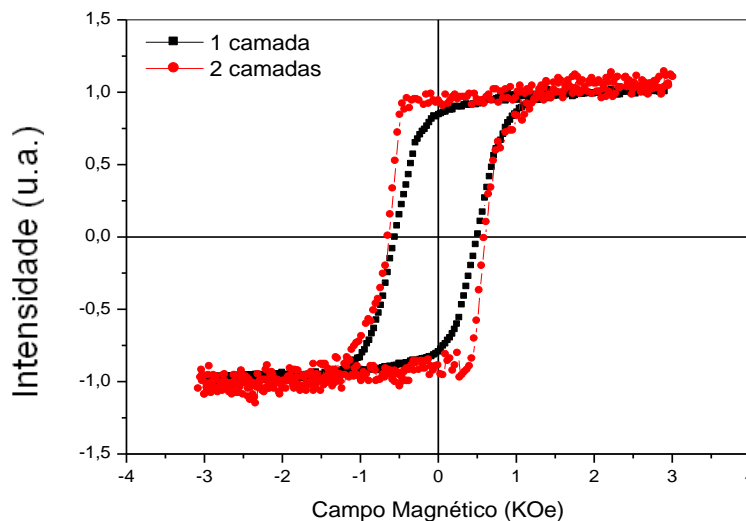
Um trabalho mais sistemático sobre o comportamento magnetorresistivo de filmes finos porosos de Co e de FeNi é tema de uma dissertação de mestrado em andamento.

### f.1. Nanoestruturação em 165 nm

As multicamadas de Co/Cu foram produzidas por EDLiN usando máscaras bidimensionais de esferas de PS de 165 nm, fabricadas por *spin-coating*.

As multicamadas foram eletrodepositadas em uma área equivalente a 0,478 cm<sup>2</sup>, e os metais foram depositados com potencial constante igual a -1,2 e -0,57 V, para o cobalto e cobre, respectivamente. Neste caso optou-se pelo eletrólito A, que apresenta em sua composição dodecilsulfato de sódio (SDS).

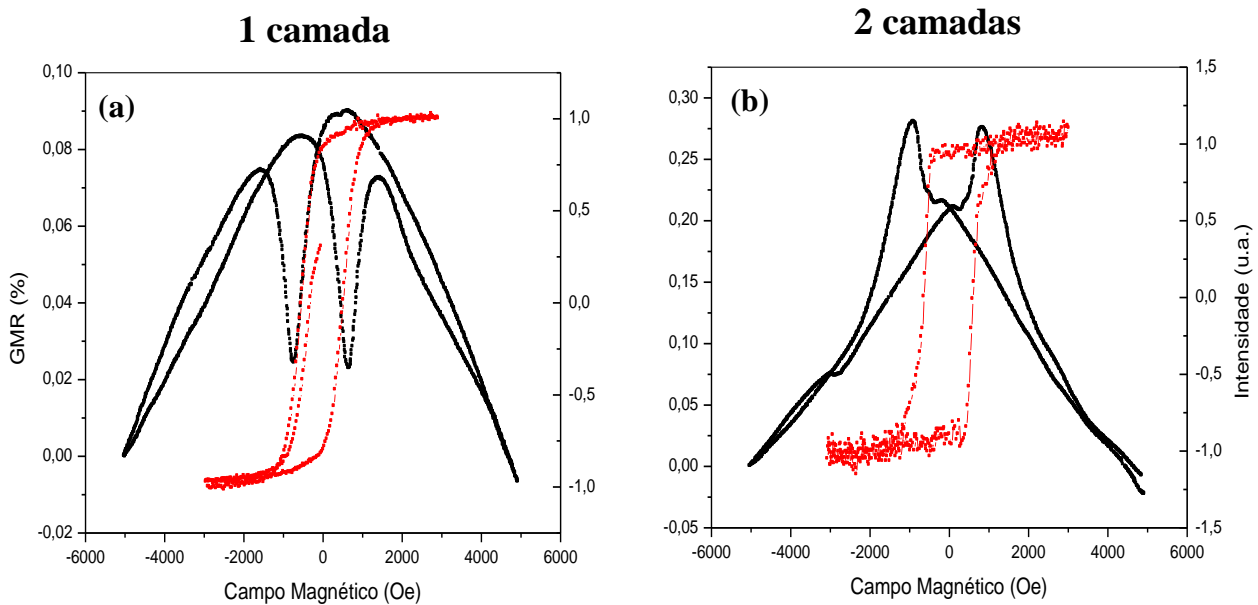
Foram preparadas amostras nanoestruturadas contendo uma camada de cobalto com aproximadamente 46,5 nm de espessura (amostra 1), e outra preparada com duas camadas magnéticas de Co, a primeira com 42,2 nm e a segunda com 14,3 nm, espaçadas por uma camada de cobre de 11 nm (amostra 2). Ambas as amostras foram caracterizadas magneticamente por AGFM, e os resultados são apresentados na Figura 4.34.



**Fig. 4.34:** Comparação entre as curvas de histerese de amostras com uma e duas camadas magnéticas.

Um efeito surpreendente é observado: o acréscimo de uma segunda camada magnética, em uma altura do dispositivo onde os poros são maiores, resultou num aumento da magnetização de remanência de estrutura. Para entender esse resultado será necessária uma investigação mais sistemática dos processos de magnetização nessas redes porosas.

Os efeitos de magnetotransporte das multicamadas nanoestruturadas também foram investigados. Os gráficos exibidos na Figura 4.35 foram obtidos na configuração paralela ao plano, e mostram a magnetorresistencia anisotrópica (AMR) e a gigante (GMR), gerada pelas amostras com uma e duas camadas magnéticas, respectivamente.



**Fig. 4.35:** Magnetorresistência (curva negra, eixo à esquerda) e histerese (curva vermelha, eixo à direita) em função do campo magnético aplicado.

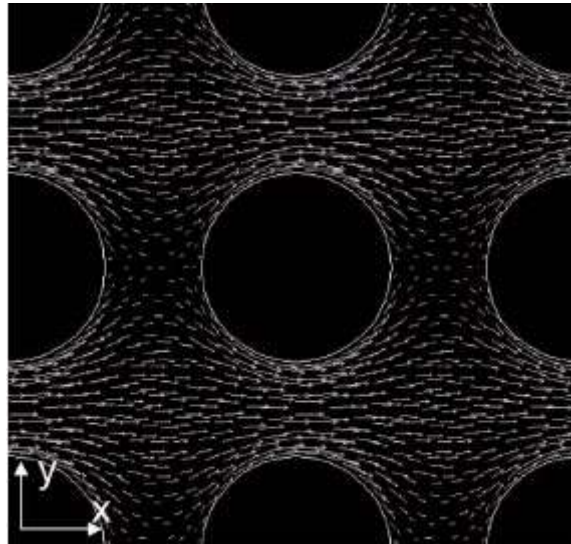
Ambas as curvas têm uma característica comum: são formados pela superposição de:

- (i) uma componente de baixo campo de AMR (1 camada) ou GMR (2 camadas), típicas de um filme compacto.
- (ii) uma componente AMR de alto campo, não histerética, causada pela magnetização forçada dos *spins* na direção  $x$ .

A componente de AMR de alto campo diminui com o aumento do campo externo aplicado, o que indica que o número de momentos de *spin* perpendiculares à direção da corrente está aumentando. Para visualizar esse efeito de maneira qualitativa, recorreremos a resultados de simulações de distribuição de corrente em estruturas porosas similares à nossas.

A Figura 4.36 mostra a distribuição de correntes encontrada em uma estrutura porosa de simetria cúbica [61]. Observa-se que a densidade de corrente é anisotrópica, com componentes  $j_x$  e  $j_y$ . A densidade de corrente de nossas nanoestruturas segue qualitativamente o mesmo padrão.

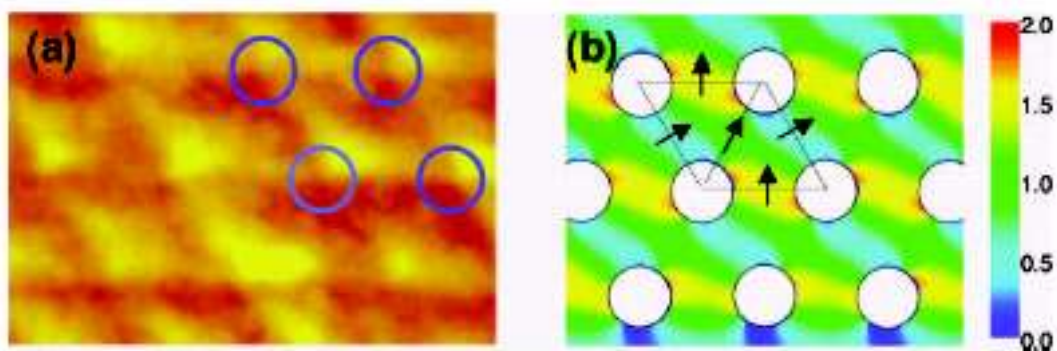
### Corrente de distribuição



**B** →

**Fig. 4.36:** Distribuição de corrente em uma rede porosa de simetria cúbica [61].

A Figura 4.37 (a) traz uma micrografia obtida por Microscopia de Força Magnética (MFM) do padrão de domínios na remanência de uma rede porosa de 100 nm de espessura de Co fabricado a partir de esferas de 700 nm, e (b) traz a simulação do comportamento magnético. A barra de cores especifica o ângulo da direção da magnetização em radianos [60].



**Fig. 4.37:** Imagem de MFM (a) e simulação do comportamento magnético (b) [60].

Na presença de um campo magnético externo os *spins* tendem a se alinhar na direção do campo. Quanto maior o grau de alinhamento com o campo magnético externo, maior será o grau de desalinhamento com a componente  $j_y$  das linhas de corrente, e menor será o espalhamento magnético.

A curva de MR tende a se saturar em valores de campo mais altos, não disponíveis em nosso laboratório.

A curva de GMR do filme com 2 camadas de Co (ver Figura 4.35) mostra uma ótima correlação com a curva de histerese. Observa-se que a magnetorresistência atua como uma sonda de amplificação do processo de rotação da magnetização:

Em outra investigação, multicamadas nanoestruturadas com um número maior de camadas foram estudadas. Amostras com 4 e 10 camadas magnéticas dispostas de forma espelhada e espaçadas por camadas de cobre, foram preparadas via EDLiN. A área eletrodepositada é equivalente a  $0,478 \text{ cm}^2$  e os potenciais de deposição dos metais foram mantidos constantes, com valores iguais a -1,2 e -0,57 volts, para o Co e Cu, respectivamente.

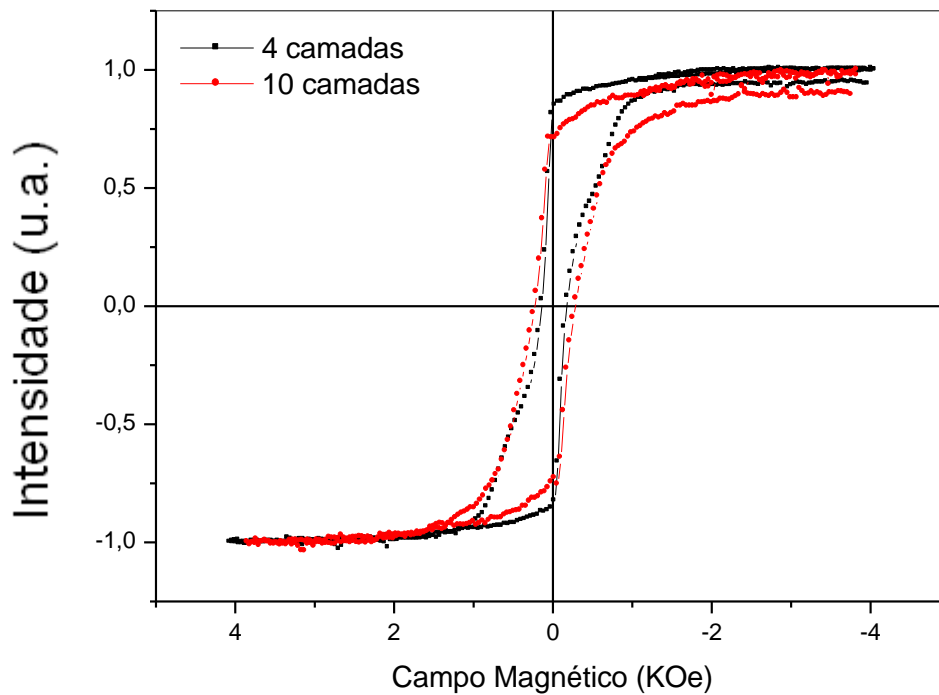
Os parâmetros usados na preparação destes dispositivos são apresentados na Tabela 4.6, a seguir.

<i>Amostras</i>	<i>n° de camadas</i>	<i>Potencial de deposição de Co (V)</i>	<i>Espessura média das camadas espessas de Co (nm)</i>	<i>Espessura média das camadas finas de Co (nm)</i>	<i>Potencial de deposição de Cu (V)</i>	<i>Espessura média de Cu (nm)</i>
2	4	-1,2	50	10	-0,57	10
3	10	-1,2	16,5	2,5	-0,57	5,3

**Tabela 4.6:** Parâmetros usados na preparação dos dispositivos nanoestruturados por máscaras coloidais de 165 nm de diâmetro.

As duas amostras foram caracterizadas magneticamente com o auxílio de um magnetômetro de gradiente de força alternada. A partir do AGFM obtiveram-se as curvas de histerese dos dispositivos, mostradas na Figura 4.38.





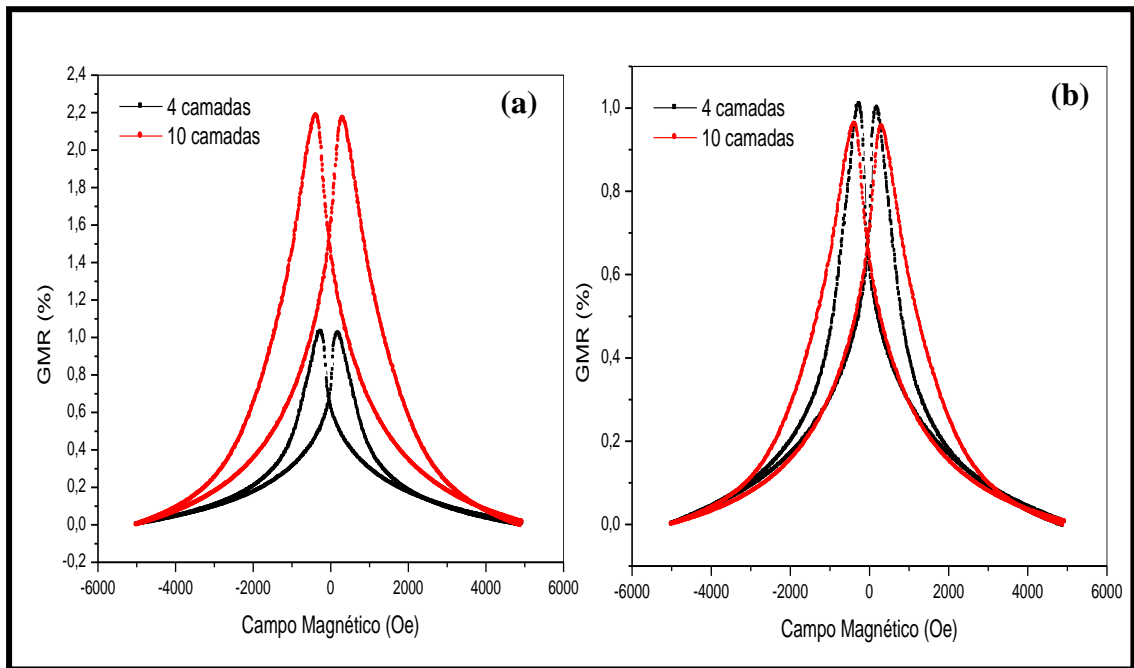
**Fig. 4.38:** Curvas de histerese das amostras com 4 e 10 camadas de cobalto em estrutura com poros de 165 nm.

A histerese do dispositivo com 4 camadas mostra claramente que o processo de reversão da magnetização ocorreu em duas etapas, em torno de 10 e 590 Oe.

No dispositivo com 10 camadas a rotação da magnetização ocorre de forma mais gradual e não é possível isolar diferentes processos.

O baixo campo coercivo do sistema de 4 camadas está associado com a espessura da camada doce de cobalto, que é de 50 nm nesse dispositivo.

As curvas de magnetorresistência dos dois dispositivos são mostradas na Figura 4.39 (a). A resposta GMR aumenta com o número de camadas, mas a sensibilidade é ligeiramente melhor no sistema de 4 camadas, provavelmente devido ao melhor desacoplamento entre camadas propiciado pela camada separadora mais espessa.



**Fig. 4.39:** Curvas de GMR em função do campo magnético aplicado. (a) valor medido; (b) curvas normalizadas. Máscaras de esferas de 165 nm.

Se as curvas de MR forem normalizadas pelo seu valor de máximo (Figura 4.41 (b)), obtém-se uma comparação da fração de momento magnético revertido em função do campo magnético aplicado.

Neste caso, vê-se que, em termos proporcionais, os dois dispositivos exibem o mesmo comportamento.

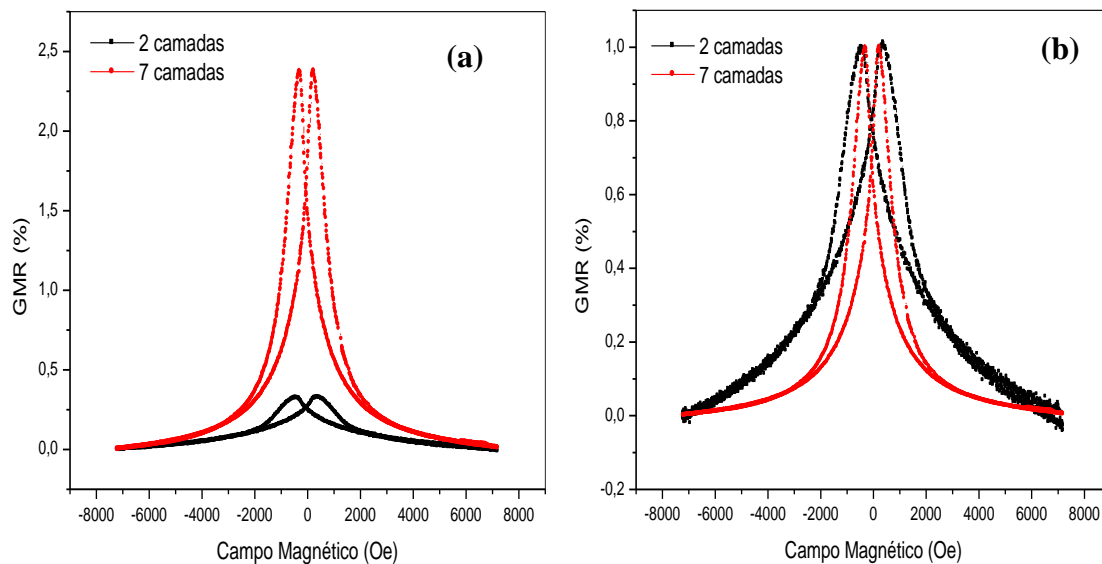
## f.2. Nanoestruturação em 496 nm

No caso da preparação de multicamadas nanoestruturadas via moldes compostos por esferas de 496 nm de diâmetro, duas amostras, uma contendo 2 camadas magnéticas, e outra com 7 camadas de cobalto, foram fabricadas de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4.7.

<i>Amostras</i>	<i>n° de camadas</i>	<i>Potencial de deposição de Co (V)</i>	<i>Espessura média das camadas espessas de Co (nm)</i>	<i>Espessura média das camadas finas de Co (nm)</i>	<i>Potencial de deposição de Cu (V)</i>	<i>Espessura média de Cu (nm)</i>
5	2	-1,2	16	-	-0,53	15
6	7	-1,2	16,5	2,5	-0,53	5,3

**Tabela 4.7:** Tabela de parâmetros usados na preparação das multicamadas nanoestruturadas por máscaras coloidais de 496 nm de diâmetro.

De maneira análoga ao caso anterior, a MR aumenta com o número de camadas (Figura 4.40 (a)).



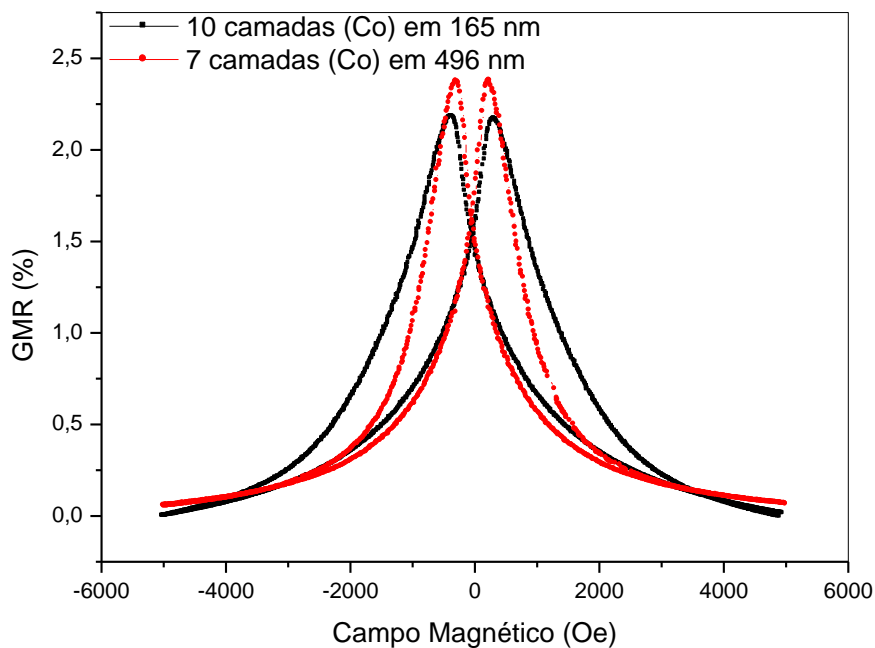
**Fig. 4.40:** Curvas de GMR em função do campo magnético aplicado. (a) valor medido; (b) curvas normalizadas. Máscaras de esferas de 496 nm.

Observa-se, no entanto pelas curvas de GMR normalizadas pelo máximo (Figura 4.40 (b)), que o comportamento de reversão da magnetização com o campo é bem distinto nas duas amostras. Neste caso, a sensibilidade do sistema com 7 camadas é bem maior.

Finalmente, comparamos na Figura 4.41 a MR das multicamadas porosas de 165 nm, com 10 camadas e de 496 nm, com 7 camadas magnéticas. As espessuras nominais das camadas de Co e Cu são idênticas. Portanto, a espessura real das camadas deve ser maior na rede de 165 nm.

Observa-se que o efeito de MR é praticamente o mesmo, assim como o processo de reversão da magnetização. A única diferença entre as curvas está relacionada ao retorno da MR para o valor mínimo, que é mais brusco na rede porosa de 496 nm.

Este resultado sugere que em redes de poros maiores ( $R > 500$  nm) seja possível obter uma maior sensibilidade na resposta magnetorresistiva do dispositivo. Nessas redes o efeito desmagnetizante provocado pelos poros é relativamente menor (em baixas espessuras), uma vez que estes se encontram mais espaçados entre si. Assim, os poros atuam unicamente como centros ancoradores de paredes de domínio, sem o indesejado efeito desmagnetizante, aumentando o campo coercivo e, mais importante, a magnetização remanente da estrutura. Dessa forma se poderia, talvez, obter estruturas de maior sensibilidade na resposta magnetorresistiva.



**Fig. 4.41:** Comparação da GMR das amostras com 10 e 7 camadas magnéticas.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades magnetorresistivas de multicamadas de Co/Cu, compactas ou porosas.

Válvulas de spin de Co/Cu compactas foram otimizadas em relação à espessura das camadas de cobre, de cobalto e em relação ao potencial de deposição. Obteve-se um efeito de GMR máximo de 8,76 %. Para a efetivação do processo de otimização foi necessário desenvolver um aplicativo de controle do potenciostato que permite a deposição com controle em tempo real da carga nominal das camadas. Desenvolveu-se também uma metodologia de análise dos transientes de corrente que estima as espessuras efetivas das camadas de cobalto e de cobre, a concentração de cobre nas camadas de cobalto e a porcentagem de cobalto dissolvido na interface cobalto/cobre. O comportamento magnetorresistivo das válvulas de spin mostrou excelente correlação com os parâmetros elencados acima, o que valida a metodologia desenvolvida.

Com o eletrólito sem adição de surfactante verificou-se que os melhores resultados em termos de resposta magnetorresistiva são obtidos com camadas de cobalto de 17 nm (espessas) e 2 nm (finas), e camadas de cobre entre 5 e 6 nm. O potencial de deposição do cobre deve ficar em torno de  $-0,45$  V/SCE possibilitando uma dissolução de cobalto na interface em torno de 7 % do total de cobalto depositado.

Com a adição do surfactante dodecilsulfato de sódio ao eletrólito original houve uma drástica redução da rugosidade superficial, de 22% para 6% da espessura total da camada de cobalto de 17 nm. Essa redução da rugosidade não foi, no entanto, suficiente para alterar o padrão do comportamento magnetorresistivo do dispositivo, que continuou a apresentar uma reversão gradual da direção de magnetização, comprometendo a sensibilidade do dispositivo.

Assim sendo, pode-se dizer que, embora não se tenha alcançado a sensibilidade das válvulas de spin depositadas em GaAs, obteve-se uma compreensão maior dos fatores que influenciam a resposta magnetorresistiva de multicamadas compactas de Co/Cu.

A partir deste trabalho também introduzimos uma nova linha de investigação no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados, centrada no efeito magnetorresistivo de redes

porosas ordenadas. Implementamos a técnica de eletrodeposição por litografia de nanoesferas e desenvolvemos um método original de fabricação de máscaras coloidais, baseada no uso de spin-coater e confinamento hidrofóbico, que permitiu a fabricação de redes porosas de cobalto e de multicamadas, de alta qualidade, com espessura controlada e homogênea.

Realizamos investigações preliminares do comportamento magnetorresistivo de multicamadas porosas de Co/Cu que poderão ser usadas como diretrizes de trabalhos futuros.

### **Perspectivas Futuras**

Acreditamos que a técnica de EdLiN, recém implementada no LabSiN, abre um grande leque de possibilidades na fabricação de dispositivos magnetorresistivos. Baseados nos resultados deste trabalho, sugerimos para trabalhos futuros as seguintes linhas de investigação:

- Busca de novos eletrólitos, que permitam a obtenção de estruturas porosas em substratos de silício com maior fator de preenchimento. Dessa forma será possível obter um comportamento magnético mais consistente e previsível, abrindo a possibilidade de se projetar novas estruturas.
- Explorar válvulas de spin com camadas separadoras de cobre mais espessas, gerando um melhor desacoplamento das camadas duras e doces. A resposta magnetorresistiva poderá diminuir, mas essa perda poderá ser compensada por uma sensibilidade maior.
- Buscar o ponto de máxima remanência em sistemas de mono ou bicamadas porosas, e usar esse sistema como a camada dura de uma válvula de spin.
- Investigar sistemas híbridos porosos, como Co/NiFe/Cu ou CoFeNi/Cu.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ross, C. A.; Smith, H. I.; Savas, T.; Schattenburg M.; Farhoud M.; Hwang M.; Walsh M.; Abraham M. C.; Ram R. J. *Fabrication of patterned media for high density magnetic storage*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**(6), 3168 (1999).
2. Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components*, PNAS **99**(8), 4769 (2002).
3. Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Birkin, P. R.; Ghanem M. A.; Netti, M. C. *Highly ordered macroporous gold and platinum films formed by electrochemical deposition through templates assembled from submicron diameter monodisperse polystyrene spheres*, Chem. Mater. **14**(5), 2199 (2002).
4. Yablonovitch, E. *Photonic crystal: semiconductors of light*, Scientific American **285**(6), 46 (2001).
5. Rodriguez, I.; Atienzar, P.; Ramiro-Manzano, F.; Meseguer F.; Corma A.; Garcia H. *Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes - Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology*, Photonics Nanostruct. **3**(2-3), 148 (2005).
6. Zhukov, A. A.; Filby, E. T.; Goncharov, A. V.; Ghanem, M. A.; Bartlett, P. N.; Boardman, R.; Fangohr, H.; Metlushko, V. V.; Novosad, V.; Karapetrov, G.; de Groot, P. A. J. *Self-assembly routes towards creating superconducting and magnetic arrays*, J. Low Temp. Phys. **139**(1), 339 (2005).
7. Seligman, L.; *Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício*; Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC (2002).
8. Spada, E. R.; da Rocha, A. S.; Jasinski, E. F.; Pereira, G. M. C.; Sartorelli, M. L. *Magnetorresistência em redes porosas de cobalto eletrodepositadas*. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço: Sociedade Brasileira de Física, 2006.
9. Zhukov, A. A.; Goncharov, A. V.; de Groot, P.A. J.; Ghanem M. A.; El-Hallag I. S.; Bartlett P. N.; Boardman R.; Fangohr H.; Novosad V.; Karapetrov G. *Oscillatory thickness dependence of the coercive field in three-dimensional anti-dot arrays from self-assembly*, J. Appl. Phys. **97**(10), 10J701 (2005).
10. Wang, C. C.; Adeyeye, A. O.; Singh, N.; Huang, Y. S.; Wu, Y. H. *Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays*, J. Phys. Rev. B **72**(17), 174426 (2005).
11. Ghanem, M. A.; Bartlett, P. N.; de Groot, P.; Zhukov, A. *A double templated electrodeposition method for the fabrication of arrays of metal nanodots*, Electrochem. Commun. **6**(5), 447 (2004).
12. Perrin M.; Fasquel S.; Decoopman T.; Melique X.; van Besien O.; Lheurette E.; Lippens D. *Left-handed electromagnetism obtained via nanostructured metamaterials: comparison with that from microstructured photonic crystals*, J. Optics A **7**(2), S3 (2005).
13. Yan, H. W.; Yang, Y. L.; Fu, Z. P.; Yang, B. F.; Xia, L. S.; Fu, S. Q.; Li, F. Q. *Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition*, Electrochem. Comm. **7**(11), 1117 (2005).
14. Boardman, R. P.; Zimmermann, J.; Fangohr, H.; Zhukov, A. A.; de Groot, P. A. J. *Micromagnetic simulation studies of ferromagnetic part spheres*, J. Appl. Phys. **97**(10), 10E305 (2005).

15. Galisteo, J. F.; García-Santamaría, F.; Golmayo, D.; Juarez, B. H.; Lopes, C.; Palácios, E. *Self-assembly approach to optical metamaterials*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **7**(2), S244 (2005).
16. O'Handley, R. C. *Modern magnetic materials: principles and applications*. John Wiley & Sons, EUA (2000).
17. Rijks, Th G S M; Coehoorn R; de Jong M J M; de Jonge W J M, *Semiclassical calculations of the anisotropic magnetoresistance of NiFe-based thin films, wires and multilayers*. Phys. Rev. B **51**(1), 283 (1995).
18. Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**(21), 2472 (1988).
19. Ruderman, M. A.; Kittel, C. *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, Phys. Rev. **96**(1), 99 (1954).
20. Stiles, M. D. *Interlayer exchange coupling*, J. Magn. Magn. Mater. **200**(1-3), 322 (1999).
21. Dieny, B.; Speriosu, V. S.; Parkin, S. S. P.; Gurney, B. A.; Wilhoit, D. R.; Mauri, D. *Giant Magnetoresistance in Soft Ferromagnetic Multilayers*, Phys. Rev. B **43**(1), 1297 (1991).
22. Simonds, J. L. *Magnetoelectronics today and tomorrow*, Physics Today **48**(4), 26 (1995).
23. Attenborough, K.; Boeve, H.; de Boeck, J.; Borghs, G.; Celis, J. P. *Electrodeposited spin valves on n-type GaAs*, Appl. Phys. Lett. **74**(15), 2206 (1999).
24. Seligman, L.; Sartorelli, M. L.; Pasa, A. A.; Schwarzacher, W.; Kasyutich, O. I. *Co/Cu spin valves electrodeposited on Si*, J. Magn. Magn. Mater. **226**(SI), 752 (2001).
25. Weihnacht, V.; Péter, L.; Tóth, J.; Pádár, J.; Kerner, Z.; Schneider, C. M.; Bakonyi, I. *Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition control modes*, J. Electrochem. Soc. **150** (8), C507 (2003).
26. Liu, Q. X.; Péter, L.; Tóth, J.; Kiss, L. F.; Cziráki, A.; Bakonyi, I. *The role of nucleation in the evolution of giant magneto resistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers*, J. Magn. Magn. Mater. **280**(1), 60 (2004).
27. Nabiyouni, G.; Kasyutich, O. I.; Roy, S.; Schwarzacher, W. *Co-Ni-Cu/Cu multilayers electrodeposited using a channel flow cell*, J. Electrochem. Soc. **149** (4), C218 (2002).
28. Gong, J.; Butler, W. H.; Zangari, G. *High magnetoresistive sensitivity in electrodeposited FeCoNi/Cu multilayers*, Appl. Phys. Lett. **87**(1), 012505 (2005).
29. Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D. *Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*, Curr. Opinion Colloid & Interface Sci. **6**(4), 383 (2001).
30. Alfrey, Jr. T.; Bradford, E. B.; Vanderhoff, J. W.; Oster, G. *Optical Properties of Uniform Particle-Size Latexes*, J. Optical Soc. Am. **44**(8), 603 (1954).
31. van der Hoff, J. W.; Bradford, E. B.; Carrington, W. K. *Transport of Water through Latex Films*, J. Polymer Sci. C **41**, 155 (1973).
32. Yoshimura, H.; Matsumoto, M.; Endo, S.; Nagayama, K. *2-Dimensional Crystallization of Proteins on Mercury*, Ultramicroscopy **32**(3), 265 (1990).
33. Nagayama, K. *Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films*, Coll. Surf. A **109**, 363 (1996).



34. Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. *Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-Particles on Substrates*, *Langmuir* **8**(12), 3183 (1992).
35. Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. *2-Dimensional Crystallization*, *Nature* **361**(6407), 26 (1993).
36. Munford, M. L.; Sartorelli, M. L.; Seligman, L.; Pasa, A. A. *Morphology and magnetic properties of Co thin films electrodeposited on Si*, *J. Electrochem. Soc.* **149**(5), C274 (2002).
37. Hulsteen, J. C.; van Duyne, R. P. *Nanosphere Lithography - A Materials General Fabrication Process for Periodic Particle Array Surfaces*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3), 1553 (1995).
38. Albrecht, M.; Hu, G.; Guhr, I. L.; Ulbrich, T. C.; Boneberg, J.; Liederer, P.; Schatz, G. *Magnetic multilayers on nanospheres*, *Nature Mater.* **4**(3), 203 (2005).
39. Haynes, C. L.; van Duyne, R. P. *Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics*, *J. Phys. Chem. B* **105**(24), 5599 (2001).
40. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Ghanem, M. A. *Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates*, *Chem. Commun.* **17**, 1671 (2000).
41. Bartlett, P. N.; Ghanem, M. A.; El Hallag, I. S.; de Groot, P.; Zhukov, A. *Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates*, *J. Mater. Chem.* **13**(10), 2596 (2003).
42. Sumida, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel*, *Langmuir* **18**(10), 3886 (2002).
43. Middleman, S. *The Effect of Induced Air-Flow on the Spin Coating of Viscous-Liquids*, *J. Appl. Phys.* **62**(6), 2530 (1987).
44. Dinsmore, A. D.; Yodh, A. G.; Pine, D. J. *Phase-Diagrams of Nearly Hard-Sphere Binary Colloids*, *Phys. Rev. E* **52**(4), 4045 (1995).
45. Wang, D.; Möhwald, H. *Rapid fabrication of binary colloidal crystals by stepwise spin-coating*, *Adv. Mater.* **16**(3), 244, (2004).
46. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **56**(9), 930 (1986).
47. Araújo, A. X.; *Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCo*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Física, UFSC, (2005).
48. Family, F.; Vicsek, T. *Scaling of the Active Zone in the Eden Process on Percolation Networks and the Ballistic Deposition Model*, *J. Phys. A* **18**(2), L75 (1985).
49. Meakin, P. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge University Press (1996).
50. Flanders, P. J. *An Alternating-Gradient Magnetometer*, *J. Appl. Phys.* **63**(8), 3940 (1988).
51. Parkin, S. S. P.; Bhadra, R.; Roche, K. P. *Oscillatory Magnetic Exchange Coupling through Thin Copper Layers*, *Phys. Rev. Lett.* **66**(16), 2152 (1991).

52. Boesel, D. F. *Estudo da Rugosidade Superficial de Ligas Eletrodepositadas: Implementação de um sistema de eletrodeposição pulsada de ligas*; Relatório Final de Atividades, Programa PIBIC, Orientador: Sartorelli, M. L. (2003).
53. Jasinski, E. F.; *Implementação de Sistema de Eletrodeposição Pulsada de Ligas Metálicas*, Relatório Final de Atividades, Programa PIBIC, Orientador: Sartorelli, M. L. (2003).
54. Kazeminezhad, I.; Blythe, H. J., Schwarzacher, W. *Alloys by precision electrodeposition*, Appl. Phys. Lett. **78**(7), 1014 (2001).
55. Gunawardena, G.; Hills, G.; Montenegro, I.; Scharifker, B. *Electrochemical Nucleation .1. General-Considerations*, J. Electroanal. Chem. **138**(2), 225 (1982).
56. Scharifker, B.; Hills, G. *Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation*, Electrochim. Acta **28**(7), 879 (1983).
57. Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. *Spin Coating - One-Dimensional Model*, J. Appl. Phys. **66**(11), 5185 (1989).
58. Xu, L.; *Fabrication of Three-Dimensionally Ordered Nanostructured Materials Through Colloidal Crystal Templating*. Tese de Doutorado, Universidade de New Orleans (2004).
59. Newton, M. R.; Morey, K. A.; Zhang, Y. H.; Snow, R. J.; Diwekar, M.; Shi, J.; White, H. S. *Anisotropic diffusion in face-centered cubic opals*, Nano Lett. **4**(5), 875 (2004).
60. Zhukov, A. A.; Goncharov, A. V.; de Groot, P. A. J; Ghanem, M. A.; Bartlett, P. N.; Boardman, R.; Fangohr, H.; Novosad, V.; Karapetrov, G. *Oscillatory thickness dependence of the coercive field in magnetic three-dimensional antidot arrays*, App. Phys. Lett. **88**(6), 062511 (2006).
61. Wang, C. C.; Adeyeye, A. O.; Singh N.; Huang Y. S.; Wu Y. H. *Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays*, Phys. Rev. B **72**(17), 174426 (2005).