

CLODOALDO IRINEU LEVARTOSKI DE ARAUJO

**MAGNETORRESISTÊNCIA EM LIGAS FERRO-NÍQUEL  
ELETRODEPOSITADAS SOBRE SILÍCIO TIPO-N**

Florianópolis  
2007

**MAGNETORRESISTÊNCIA EM LIGAS FERRO-NÍQUEL  
ELETRODEPOSITADAS EM SILÍCIO TIPO-N**

**Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo**  
**Autor**

**André Avelino Pasa**  
**Orientador**

**Maximiliano Luis Munford**  
**Co-orientador**

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

**UFSC – Florianópolis**  
**Novembro de 2007**

A meus pais, irmãos e mulher.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador André Avelino Pasa, pela oportunidade de ingresso na pesquisa científica, sua compreensão e amizade e pelo grande exemplo de profissionalismo e dedicação.

Ao meu co-orientador Maximiliano Munford, pela amizade e apoio nos primeiros passos no LFFS.

A meu pai Irineu que me estimulou à curiosidade, minha mãe Hélia que sempre me apoiou incondicionalmente, meu irmão mais velho Aderaldo, pelo incentivo aos estudos, meu irmão Ive por ter me acompanhado durante toda minha vida, meus outros irmãos Camilo, Diogo, Karime e Ketley, sempre muito amigos e à minha mulher Lia, pelos anos de companhia, amor e afeto.

Para o pessoal do LFFS, em especial ao meu amigo Cristian, companheiro de estudo e de festa, ao Vinícius pela paciência e prontidão no auxílio à solução de minhas dúvidas, ao Joãozinho pela ajuda nas “marretadas”, ao Dorico pelo bom papo e ótimas gargalhadas e ao Renê, pela sempre prestativa companhia para uma cerveja gelada.

## ABSTRACT

In this work, we have studied the magnetoresistive properties of Fe-Ni alloys, with composition close to Permalloy, electrodeposited on single crystal n-type Si surfaces. The objective was to obtain structures with ferromagnetic metals and semiconductors for potential applications in spintronic devices.

The samples were electrodeposited with constant current (galvanostatic mode) and characterized using different techniques, i. e., atomic force microscopy (AFM), contact mode and current sensing, scanning electron microscopy with field emission (SEM-FEG), vibrating sample magnetometry (VSM) and electrical and magnetoresistive (MR) measurements.

We have determined the experimental parameters for i) the formation of alloy clusters on the semiconductor surface, below and above the electric percolation limit, and ii) for injection of carriers without Schottky barrier control into the semiconductor. With AFM and SEM-FEG we were able to determine the size of the metallic clusters and the existence or not of electric contact among them. The electrical resistance varied in the range of a 1 to 150 Ohms for electrodeposition times between 4 and 120 s. The most significant result was obtained for clusters separated by distances of about 20 nm or less, below the percolating limit, where the observed magnetoresistive effects were typical from systems with giant magnetoresistance.

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades magnetorresistivas de ligas Fe-Ni, com composição próxima da liga Permalloy, eletrodepositadas em substratos semicondutores de silício monocristalino tipo-n. O objetivo do trabalho é estudar sistemas metal ferromagnético/semicondutor com potencial aplicação em dispositivos spintrônicos.

As amostras foram eletrodepositadas com corrente constante (modo galvanostático) e caracterizadas com o emprego das técnicas de microscopia de força atômica (AFM), modos contato e de sensoriamento de corrente, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (SEM-FEG), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e medidas de resistência elétrica e magnetorresistência (MR).

Foram determinados os parâmetros experimentais para i) a formação de aglomerados da liga na superfície do semicondutor em regimes abaixo e acima do limite elétrico de percolação e ii) para a injeção de portadores sem o controle da barreira Schottky da interface metal/semicondutor.

O resultado mais significativo foi obtido para aglomerados separados por distâncias nanométricas, ou seja, abaixo do limite de percolação, nos quais o efeito magnetorresistivo é típico de magnetorresistência gigante, indicando a passagem de corrente polarizada em spins pelas estruturas formadas pelos aglomerados de Fe-Ni e o substrato de Si.

## ÍNDICE

ABSTRACT .....	5
RESUMO.....	6
ÍNDICE.....	7
INTRODUÇÃO .....	8
CAPÍTULO 1 – ELETRODEPOSIÇÃO.....	10
1.1 – TRANSPORTE DE MASSA .....	12
1.2 – CARGA TRANSFERIDA .....	14
CAPITULO 2 – MAGNETORRESISTÊNCIA .....	15
2.1 – MAGNETORRESISTÊNCIA ORDINÁRIA .....	16
2.2 – MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA.....	19
2.3 – MAGNETORRESISTÊNCIA GIGANTE.....	21
2.4 – MAGNETORRESISTÊNCIA EM LIGAS Fe-Ni ELETRODEPOSITADAS .....	23
CAPÍTULO 3 – CORRENTE POLARIZADA EM SPINS.....	24
CAPÍTULO 4 – JUNÇÕES METAL - SEMICONDUTOR.....	26
CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	28
5.1 – ELETRODEPOSIÇÃO .....	28
5.2 – CARACTERIZAÇÃO .....	29
5.2.1 - <i>ESPECTROMETRIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD</i> .....	29
5.2.2 – <i>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (Atomic Force Microscopy)</i> .....	30
5.2.3 – <i>CSAFM (Current Sense Atomic Force Microscopy)</i> .....	31
5.2.4 – <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i> .....	32
5.2.5 – <i>MAGNETOMETRIA</i> .....	33
5.2.6 – <i>MAGNETORRESISTÊNCIA</i> .....	34
CAPITULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	35
6.1 – ELETROQUÍMICA .....	35
6.1.1 – <i>VOLTAMETRIA</i> .....	35
6.1.2 - <i>ELETRODEPOSIÇÃO</i> .....	36
6.2 - <i>ESPECTROMETRIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD</i> .....	37
6.3 – <i>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA</i> .....	40
6.3.1 – <i>AFM COM SENSORIAMENTO DE CORRENTE</i> .....	42
6.4 – <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i> .....	43
6.5 - <i>MAGNETOMETRIA</i> .....	44
6.6 – <i>MEDIDAS ELÉTRICAS</i> .....	46
6.7 - <i>MAGNETORRESISTÊNCIA</i> .....	51
CONCLUSÃO.....	60
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
BIBLIOGRAFIA .....	62

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento deste trabalho teve início a partir da visita ao Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), em Florianópolis, do professor Nicolás García do Laboratório de Física de Sistemas Pequenos e Nanotecnologia (LFSPyN), do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC) da Espanha, localizado na Cidade de Madri.

Durante a visita deste professor foram investigadas estruturas magnéticas eletrodepositadas com o objetivo de desenvolver sensores de campo magnético baseados na magnetorresistência. A magnetorresistência é a variação da resistência elétrica observada na presença de campos magnéticos variáveis. No capítulo 2 serão apresentados os diferentes tipos de magnetorresistência.

Baseado em trabalho prévio do professor Garcia e colaboradores em nanocontatos eletrodepositados [1], foram buscadas diferentes formas de fabricação de nanoestruturas magnéticas para o estudo da magnetorresistência. Nas Figuras 1a) e 1b) é apresentada uma constrição nanométrica de Permalloy (liga de Fe e Ni, com concentrações de Ni da ordem de 80%) obtida por litografia de feixe de elétrons [2]. A espessura da camada de Permalloy é de 10 nm e as larguras das constrições investigadas variam entre 40 e 200 nm. Nas Figuras 1c) e 1d) pode-se observar os efeitos magnetorresistivos típicos de filmes e de constrições ferromagnéticas, respectivamente. As medidas magnetorresistivas foram realizadas na configuração longitudinal (ver capítulo 2.2). As magnetorresistências observadas, negativa no caso do filme (Figura 1c) e positiva no caso da constrição (Figura 1d), são denominadas de anisotrópica e gigante, respectivamente.

Nesta dissertação de mestrado, ao invés de fabricar as constrições via processos litográficos, será testada a possibilidade de eletrodepositar aglomerados ferromagnéticos nanométricos de Permalloy em superfície semicondutora. Para a condição em que os aglomerados estejam eletricamente isolados entre si, a passagem da corrente elétrica será pela interface aglomerado/semicondutor, caracterizando a constrição. Neste sistema estaremos investigando propriedades de transporte através de interfaces metal/semicondutor, importantes para o desenvolvimento de dispositivos baseados no transporte de carga dependente de spin (dispositivos spintrônicos) [3].

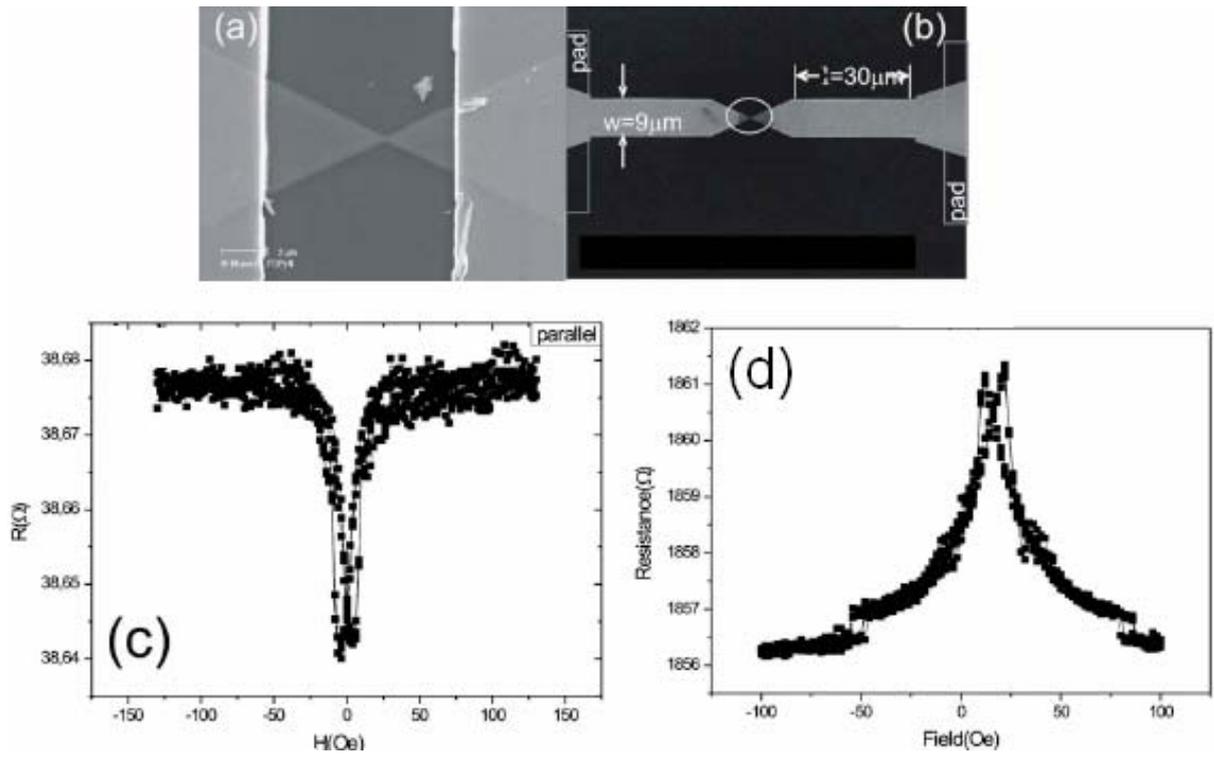


Figura 1 - a) e b) Constrição de Permalloy com dimensões nanométricas, c) magnetorresistência em região do filme sem constrição e d) magnetorresistência na constrição [1].

## CAPÍTULO 1 – ELETRODEPOSIÇÃO

Este capítulo foi baseado no livro do grupo de eletroquímica de Southampton intitulado “Instrumental Methods in Electrochemistry”, publicado pela editora Horwood Publishing em 2001 [4] e na referência [5].

Os eletrodepósitos são formados pela ação de uma corrente elétrica que passa por uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos condutores ou semicondutores mergulhados em um eletrólito. Para reações de redução de íons com formação de depósitos, o cátodo possui polarização negativa e é chamado de eletrodo de trabalho. O ânodo, necessário para fechar o circuito elétrico, é chamado contra-eletrodo. Neste eletrodo ocorrem reações de oxidação. O eletrólito é uma solução aquosa contendo íons positivos e negativos provenientes da dissociação de sais metálicos. A corrente elétrica que flui entre os eletrodos na presença de uma voltagem externa ocorre pela difusão ou migração das espécies carregadas existentes no eletrólito. Já na superfície dos eletrodos o mecanismo de condução pode mudar de iônico para eletrônico em processos na interface mediados por reações eletroquímicas que promovem a oxidação ou redução dos íons. A Figura 2 mostra o esquema básico de uma célula eletroquímica com dois eletrodos para recobrimento de metais, processo usualmente empregado na indústria para melhorar as propriedades superficiais de peças como chaves, maçanetas, etc. A eletrodeposição em escala industrial é realizada pelo método galvanostático (corrente constante durante a deposição) através de um arranjo experimental de baixo custo constituído de uma cuba eletrolítica e uma fonte de corrente contínua.

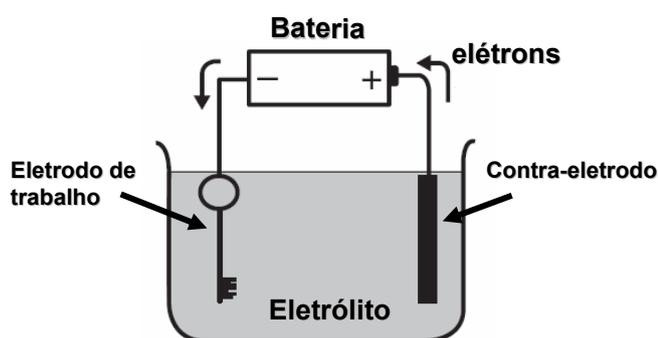


Fig. 2 – Esquema da célula eletroquímica com dois eletrodos e uma fonte de tensão.

A reação mais importante para a eletrodeposição é a que ocorre no eletrodo de trabalho, como por exemplo, a reação  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$ , onde íons metálicos de ferro são reduzidos com o recebimento de dois elétrons doados pelo eletrodo de trabalho. No contra-eletrodo a reação mais provável para um eletrodo inerte em meio aquoso é a eletrólise da água, formando  $\text{H}^+$  e

$O_2$  através da reação  $H_2O \rightarrow 2H + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$ , esta reação ocorre com a doação de elétrons para o contra-eletródo e fecha o circuito da célula eletroquímica. Se o contra-eletródo for constituído de barra metálica não-inerte, a eletrodissolução do metal pode gerar íons para a solução e elétrons para o contra-eletródo.

Em eletrólitos bons condutores, todo o potencial aplicado na célula aparece próximo aos eletrodos, onde é formada uma região carregada chamada de dupla camada. A medida da queda de potencial nestas regiões carregadas é realizada com o auxílio de um eletrodo de referência. Os mais comumente usados são os eletrodos de calomelano  $Hg/Hg_2Cl_2$  e prata/cloreto de prata  $Ag/AgCl$ . Com a presença do eletrodo de referência o potencial em cada eletrodo pode ser medido isoladamente. A Figura 3 mostra a nova configuração da célula eletroquímica com um eletrodo de referência próximo ao eletrodo de trabalho e um potenciostato.

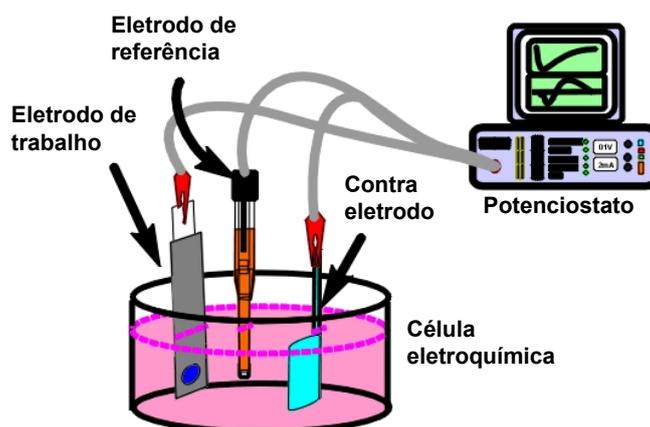


Fig. 3 – Esquema da célula eletroquímica com eletrodo de referência e potenciostato.

O potenciostato é um equipamento eletrônico que mantém a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência controlando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo. Este modo de deposição com potencial constante é chamado potenciostático.

Outra técnica empregada com a utilização do potenciostato é a voltametria. Esta técnica consiste na aplicação de uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho e na leitura da corrente elétrica na célula. Se o potencial parte de um ponto inicial, vai para valores negativos ou positivos e retorna para o ponto inicial, tem-se uma voltametria cíclica. A curva obtida em um gráfico do potencial pela corrente elétrica da célula é chamada de voltamograma. A Figura 4 apresenta um voltamograma característico de um processo de redução de um metal em eletrodo condutor.

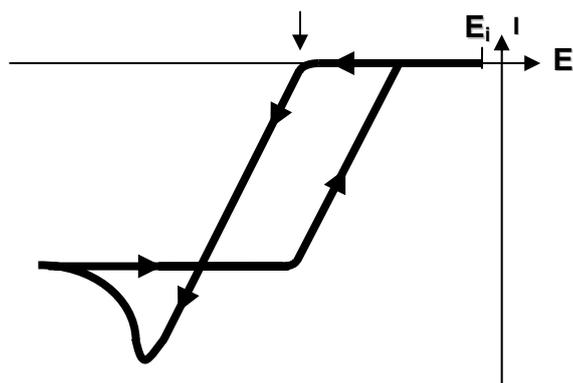


Fig. 4 - Voltamograma cíclico.

A seta indica o potencial catódico mínimo para a ocorrência da reação de redução e o pico, chamado pico de redução, corresponde à máxima corrente obtida para uma dada taxa de variação no potencial. A intensidade do pico está relacionada com a taxa de variação do potencial, que por sua vez estabelece o gradiente de concentração de espécies que são reduzidas na superfície do eletrodo.

### 1.1 – TRANSPORTE DE MASSA

Basicamente três mecanismos são responsáveis pelo transporte de massa dentro da célula eletroquímica: difusão, migração e convecção. O transporte por difusão é devido a gradientes de concentração e ocorre em regiões próximas do eletrodo onde as espécies são consumidas ou geradas. No eletrodo de deposição, a concentração das espécies iônicas é reduzida, formando uma região de depleção com espessura na ordem de algumas micra, chamada de camada difusa. A variação da concentração de substâncias iônicas no eletrólito em função da distância ao eletrodo da Figura 5, mostra a camada difusa.

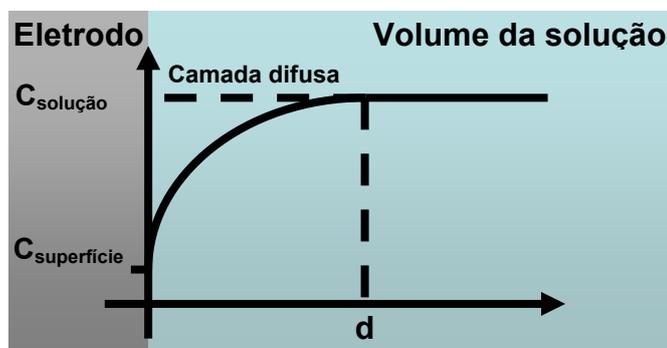


Fig. 5 – Camada difusa representada no gráfico da concentração em função da distância do eletrodo.

Se a taxa de reação no eletrodo é muito elevada, a concentração das espécies iônicas pode chegar a zero na superfície e o processo de deposição passa a ser controlado por difusão. Se a taxa de consumo é lenta, a concentração na superfície será diferente de zero e o processo de deposição será controlado pela cinética da reação.

No volume da solução o transporte de massa ocorre por migração dos íons, causada pela presença de um campo elétrico aplicado, ou por convecção, causada por flutuações na concentração das espécies. Na célula eletroquímica a queda de potencial gera um campo elétrico que é muito mais intenso nas regiões próximas do eletrodo, mas tem intensidade suficiente para promover a migração no volume do eletrólito até a camada de difusão. No transporte por convecção, as flutuações de concentração podem ser devidas a gradientes de temperatura ou forçadas pela agitação mecânica do eletrólito.

Um modelo de crescimento dos depósitos sobre a superfície do eletrodo é apresentado na Figura 6. Os íons solvatados, dada a atração eletrostática entre os íons e as moléculas polares da água presentes no eletrólito, deslocam-se pela camada de difusão até chegarem ao eletrodo de trabalho. Ao receberem elétrons do eletrodo os íons perdem a esfera de solvatação e são adsorvidos na superfície, recebendo o nome de adátomos. A difusão dos adátomos pela superfície leva a formação de aglomerados estáveis e ao crescimento do depósito.

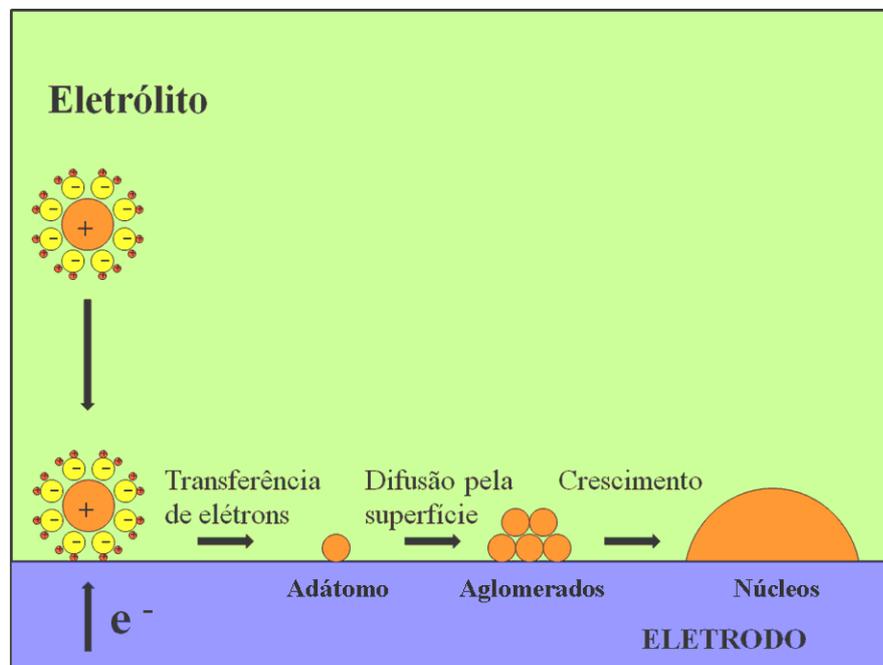


Fig. 6 – Modelo de crescimento de eletrodepósitos.

## 1.2 – CARGA TRANSFERIDA

Como o processo de deposição por reações de redução consiste na transferência de elétrons do eletrodo para os íons da solução, medindo-se a corrente na célula eletroquímica pode-se calcular o número de íons reduzidos.

Considerando uma deposição com eficiência de 100%, uma idealização que considera que todos os íons reduzidos são incorporados no depósito e que não estejam ocorrendo outras reações de redução ou oxidação em paralelo, como a evolução de hidrogênio, o volume de material depositado poderá ser estimado a partir da carga elétrica depositada.

Na deposição específica de ligas Fe-Ni, o Ferro e o Níquel na solução estão sendo reduzidos conforme as reações:



A quantidade de material depositado pode ser obtida com a Equação 3 que fornece a carga total dos elétrons transferidos, onde  $N$  é o número de átomos,  $e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  é a carga de cada elétron e  $n$  é o número de elétrons reduzidos por átomo.

$$Q = Nne = it \quad \text{Eq. 3}$$

O número  $N$  de átomos pode ser expresso como,  $N = mN_a/M$ , onde  $m$  é a massa eletrodepositada,  $N_a = 6,02 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro (número de átomos em um mol) e  $M$  é o peso atômico. Utilizando as expressões da densidade,  $d = m/V$ , da carga,  $Q = Nne$ , da altura  $h = V/A$ , onde  $A$  é a área a ser depositada,  $V$  o volume de material depositado e a constante de Faraday,  $F = N_a e = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ , obteremos a Equação 4 para a espessura do material depositado.

$$h = \frac{MQ}{ndAF} \quad \text{Eq. 4}$$

O potencial de redução versus eletrodo de hidrogênio do Ni é de -0.25 V, e o do Fe é de -0.44 V, mas na eletrodeposição de ligas Fe-Ni, segundo [6-9], à medida que os potenciais aplicados se tornam mais negativos, a deposição ocorre preferencialmente para o ferro e posteriormente para o níquel. Este fenômeno é conhecido como deposição anômala.

No trabalho realizado por Spada et al. [10], as eletrodeposições da liga Fe-Ni foram realizadas com diferentes densidades de correntes e diferentes espessuras. A Figura 7 mostra a

variação da composição e da eficiência com o aumento da espessura e da densidade de corrente, indicando que no início a composição de Fe é maior que a do Ni e que, a partir de certa espessura, as composições de Fe e de Ni saturam. Na densidade de corrente de 6,3 mA/cm<sup>2</sup> as composições de ligas depositadas com diferentes espessuras saturam na liga Permalloy (80% de Ni), em densidades de correntes maiores ocorre o aumento na concentração de Ni nas ligas. A eficiência de corrente aumenta com a espessura e é praticamente constante para filmes com espessuras maiores que 500nm. Em filmes com espessuras de até 150nm a eficiência de corrente aumenta com a densidade de corrente.

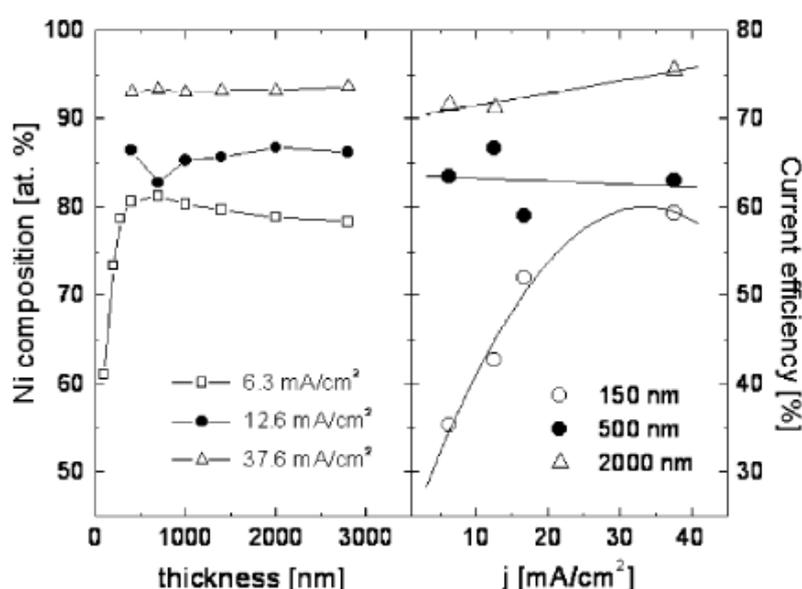


Fig. 7 – Variação da composição e eficiência com a espessura e densidade de corrente, retirada de [10].

## CAPITULO 2 – MAGNETORRESISTÊNCIA

Neste capítulo será estudada a alteração da resistência ao transporte de corrente elétrica nos materiais, causada pela aplicação de campos magnéticos externos. Este efeito é conhecido como magnetorresistência.

A magnetorresistência é dita ordinária, quando a mudança na resistência se dá pelo aumento de espalhamentos gerados pelo desvio da trajetória dos portadores de carga sob ação da força de Lorentz em materiais condutores e semicondutores, independentemente do fato de serem magnéticos ou não.

Já nos materiais ferromagnéticos a magnetorresistência ordinária é acompanhada da magnetorresistência anisotrópica (AMR), onde variações de resistência sob ação de campos magnéticos externos podem alcançar valores de até 6% e ocorrem pela existência de níveis desocupados nos orbitais “d”. Os espalhamentos dos elétrons dos orbitais “s” menos localizados para os níveis desocupados nos orbitais “d”, geram um aumento na resistividade. Os espalhamentos “s-d” são dependentes da interação spin-órbita entre o momento magnético de spin  $S$  dos elétrons livres participantes da condução e o momento angular  $L$  dos estados “d” desocupados, esta interação não ocorre se os vetores  $S$  e  $L$  são ortogonais [11]. Como o momento angular dos estados desocupados tem orientação dependente da magnetização induzida pelo campo magnético externo, o aumento dos espalhamentos depende da orientação entre a corrente elétrica e o campo magnético externo, portanto o efeito é chamado anisotrópico.

Um outro efeito magnetorresistivo muito utilizado em sensores magnéticos, por apresentar uma variação muito maior do que a encontrada na AMR, alcançando valores superiores a 100%, é a Magnetorresistência Gigante (GMR). A GMR consiste na variação da resistência em multicamadas magnéticas e em materiais granulares sob ação de campos magnéticos externos. As multicamadas magnéticas são constituídas de uma seqüência de camadas magnéticas separadas por camadas não magnéticas. A resistividade encontrada para magnetizações paralelas entre camadas é muito menor do que a encontrada para magnetizações anti-paralelas, portanto a magnetização dos elétrons participantes na corrente, associada com seus spins, ocupa um importante papel na condução elétrica. Da significativa influência do spin do elétron na condução surge o termo spintrônica [12].

Se a condução elétrica ocorre através de contatos muito finos, da ordem de nanômetros, os elétrons não sofrem colisões entre si e com os íons da rede, portanto seus spins são conservados durante a condução e neste caso a condução elétrica é dita balística. A variação observada na resistência em dispositivos com condutores balísticos sob ação de campos magnéticos é chamada Magnetorresistência Balística (BMR) e pode alcançar taxas muito superiores a 100% [13].

## **2.1 – MAGNETORRESISTÊNCIA ORDINÁRIA**

A resistividade  $\rho$  do material no modelo de elétrons livres é dada pela Equação 5, onde  $n$  é a densidade de elétrons participantes,  $e$  a carga destes elétrons e  $\tau$  o tempo médio entre os espalhamentos, chamado de tempo de relaxação.

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{Eq. 5}$$

Com a aplicação de um campo magnético externo sobre o material surge a força de Lorentz dada pela expressão,  $\mathbf{F} = \mu_0 q (\mathbf{v} \times \mathbf{H})$ , onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo. Esta força faz com que os portadores de carga entrem em órbitas circulares até sofrerem uma colisão, para em seguida entrarem novamente em outra órbita circular. Este processo ocorre sucessivamente diminuindo o tempo de relaxação e consequentemente aumentando a resistividade elétrica dos materiais. O processo está ilustrado na Figura 8.

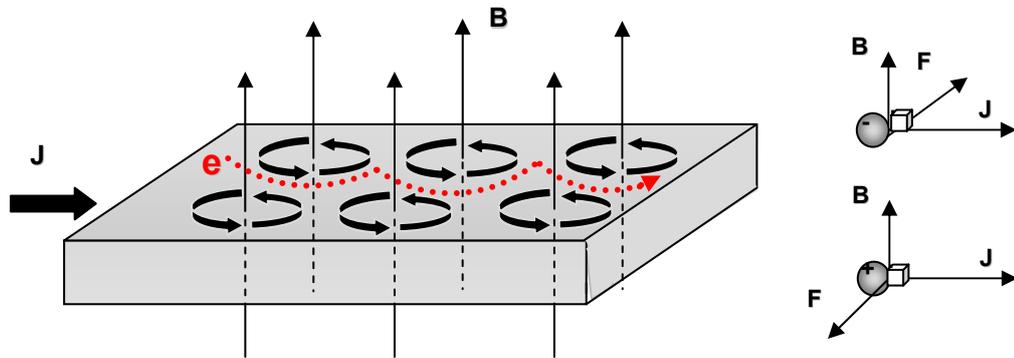


Fig. 8 – Modelo para magnetorresistência ordinária.

A descrição da alteração na resistividade  $\rho$  sob influência de um campo magnético  $H$ , apresentada na Equação 6, é conhecida como lei de Kohler.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $\Delta\rho$  é a diferença entre a resistividade com campo magnético nulo e a resistividade após a aplicação de um campo magnético externo.

Como a magnetorresistência ordinária é diretamente proporcional ao quadrado do campo aplicado, a curva característica de MR variando entre valores positivos e negativos do campo externo aplicado é parabólica, conforme apresentado na Figura 9.

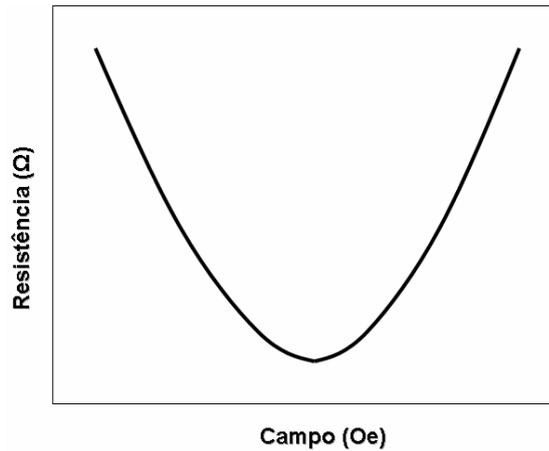


Fig. 9 – Curva característica da MR ordinária.

Em 1950, Frederick Seitz propôs uma equação para a magnetorresistência ordinária em cristais cúbicos que é mostrada na Equação 7. Esta equação ficou conhecida como a equação invertida de Seitz, onde  $(i, j, k)$  são vetores unitários na direção da corrente elétrica e  $(l, m, n)$  são vetores unitários na direção do campo;  $b = -(\beta + \mu_H^2)$ ;  $c = \mu_H^2 - \gamma$  e  $d = -\delta$ , onde  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são coeficientes dados pela equação normal de Seitz [14]. A equação de Seitz para magnetorresistência em cristais cúbicos mostra que a magnetorresistência varia com o quadrado do campo magnético, é dependente de propriedades do cristal como orientação dos planos atômicos e tempo de relaxação e também depende da direção de aplicação da corrente e do campo magnético.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = [b + c(il + jm + kn)^2 + d(i^2l^2 + j^2m^2 + k^2n^2)] \cdot H^2 \quad \text{Eq. 7}$$

Estudo específico em semicondutores baseado na equação de Seitz compara magnetorresistências em germânio tipo-n e silício tipo-n. A Figura 10 mostra a variação da magnetorresistência nos dois materiais em função do ângulo entre a corrente elétrica e o campo magnético aplicado [15]. Quando o campo magnético é aplicado no plano da amostra e a orientação da corrente elétrica em relação a este campo se dá sob diferentes ângulos, as diferentes orientações atômicas do germânio tipo-n e do silício tipo-n alteram os valores de magnetorresistência. Foi observado, tanto na orientação longitudinal entre corrente e campo magnético quanto na transversal, à existência do efeito magnetorresistivo nos semicondutores. Em materiais não magnéticos, para serem diferenciados de efeitos mais intensos que ocorrem em materiais magnéticos, estes efeitos são chamados ordinários.

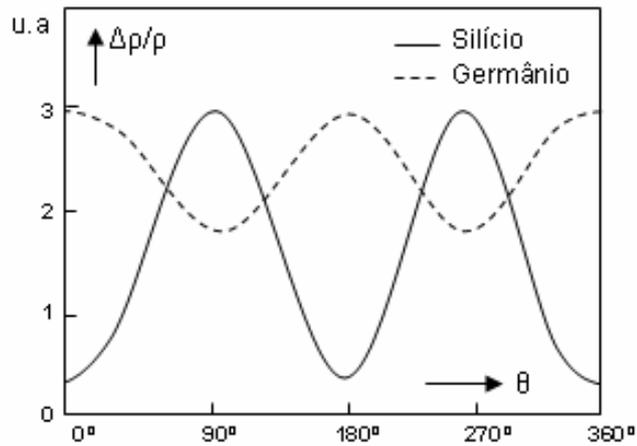


Fig. 10 - Diferentes semicondutores apresentam magnetorresistência tanto na orientação transversal entre a corrente elétrica e o campo magnético quanto na orientação longitudinal [15].

## 2.2 – MAGNETORRESISTÊNCIA ANISOTRÓPICA

As curvas características de magnetorresistência em materiais ferromagnéticos no plano das amostras, que aparecem na Figura 11, mostram para a orientação longitudinal entre a corrente e o campo magnético uma magnetorresistência negativa, que ocorre quando o valor da resistência é menor com campo magnético nulo e aumenta com a aplicação de um campo externo. Para orientação transversal entre a corrente e o campo, a magnetorresistência é positiva, ou seja, a resistência com campo magnético nulo é maior do que com a aplicação de um campo externo [16].

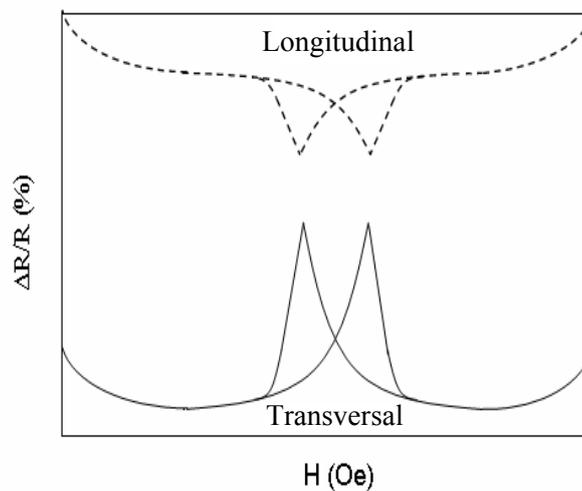


Fig. 11 - Curva MR anisotrópica em materiais ferromagnéticos.

A separação entre os picos provém da coercividade do material [11]. Os domínios magnéticos tendem a se alinhar com o campo externo. O valor do campo magnético no pico da magnetorresistência é o campo necessário para inversão da magnetização do material, chamado de campo coercivo  $H_c$ . Acima deste ponto a magnetização satura na direção do campo externo.

O efeito apresentado na Figura 11 é chamado anisotrópico por apresentar dependência com a orientação da corrente elétrica em função do campo magnético. A mudança acentuada da resistência em função do campo aplicado corresponde a magnetorresistência anisotrópica (AMR), própria de materiais ferromagnéticos. Para campos mais intensos a magnetização do material é saturada e aparece a contribuição da MR ordinária que varia com  $H^2$ . A generalização da lei de Kohler para esta nova situação é apresentada na Equação 8, tendo o primeiro termo relativo à magnetorresistência ordinária e o segundo à magnetorresistência anisotrópica.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Nos metais ferromagnéticos a resistividade é dependente de espalhamentos que podem ocorrer com elétrons dos orbitais “s” para os orbitais “d”. Nestes materiais as densidades de spin $\uparrow$  e spin $\downarrow$  no nível de Fermi não são necessariamente iguais, como é mostrado na Figura 12. O nível de Fermi representa a energia média dos elétrons livres do material que participam do transporte de carga. A alta densidade dos estados  $d$  na energia de Fermi aumenta a probabilidade de espalhamentos dos elétrons livres para estes estados. O aparecimento destes espalhamentos diminui o tempo de relaxação e conseqüentemente aumenta a resistividade.

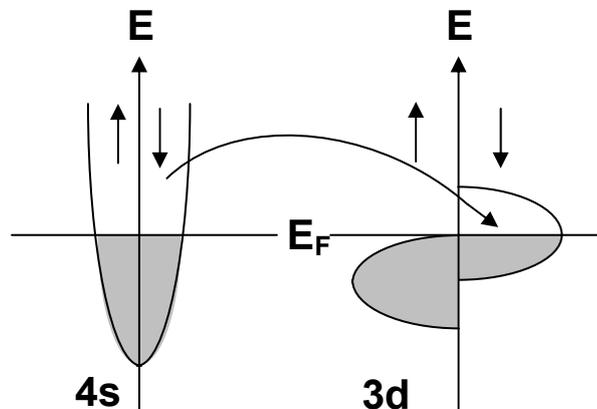


Fig. 12 - As diferentes densidades no orbital “d” possibilitam espalhamentos de elétrons do orbital “s” para o estado desocupado.

A ocorrência dos espalhamentos  $s$ - $d$  tem dependência com o ângulo formado entre a direção da densidade de corrente  $J$  e a magnetização  $M$ , imposta pelo campo externo aplicado. Esta dependência pode ser analisada através da representação gráfica das densidades de estado  $3d$  que são mostrados na figura 13.

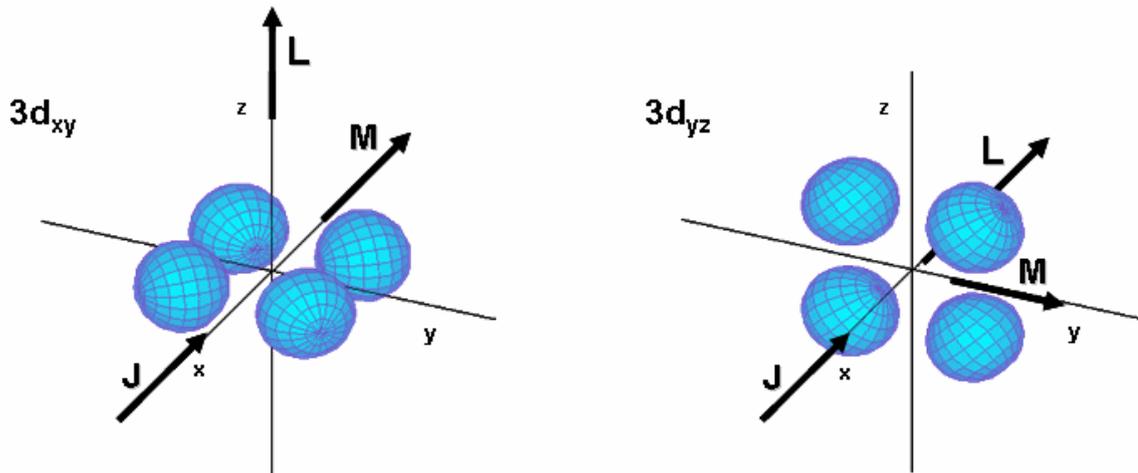


Fig. 13 - Densidades de estados desocupados  $3d$ , direções do momento angular orbital  $L$ , da densidade de corrente  $J$  e da magnetização  $M$ .

Quando a densidade de corrente  $J$  é paralela à magnetização  $M$ , elas são perpendiculares ao momento angular  $L$ . Os estados desocupados estão no plano  $xy$ , que é o mesmo plano de  $J$  e dos momentos  $p_e$  de condução dos elétrons. Nesta configuração os espalhamentos  $s$ - $d$  aumentam.

Quando  $J$  é perpendicular a  $M$ , é paralela a  $L$  e os estados “ $d$ ” vazios estão no plano ortogonal a  $J$ . A incompatibilidade com o momento de condução do elétron aumenta, diminuindo os espalhamentos  $s$ - $d$ . Isto explica o fato da magnetorresistência anisotrópica ser negativa na orientação longitudinal entre a corrente elétrica e o campo magnético e positiva na orientação transversal.

### 2.3 – MAGNETORRESISTÊNCIA GIGANTE

Um sistema com duas camadas magnéticas separadas por uma camada não magnética de espessura menor do que o comprimento de difusão do spin  $\lambda_d$  (distância média percorrida por um elétron antes de sofrer uma inversão de spin), apresentará um efeito magnetorresistivo gigante (GMR) se o espalhamento de portadores minoritários (spin $\downarrow$ ) e majoritários (spin $\uparrow$ ) nas camadas ferromagnéticas for diferenciado. A diferença entre os espalhamentos está

associada as diferentes densidades de portadores majoritários e minoritários encontradas nos materiais ferromagnéticos. A GMR foi descoberta em 1988 por Baibich et al. [17] em camadas de Fe/Cr onde na presença de um campo magnético externo foram observadas quedas da ordem de 100% na resistividade.

Segundo o modelo de dois canais de portadores proposto por Mott em 1938 [18, 19], para temperaturas abaixo da temperatura crítica ( $T_c$ ), os portadores podem ser representados por duas bandas de condução paralelas com resistividades não necessariamente iguais, devido a diferenças de mobilidade e de densidade de estados para portadores majoritários e minoritários. Pelo modelo de 2 canais, a GMR pode ser explicada com emprego de um sistema de resistências em paralelo [20]. A Figura 14 mostra a disposição das camadas e o modelo de resistores em paralelo.

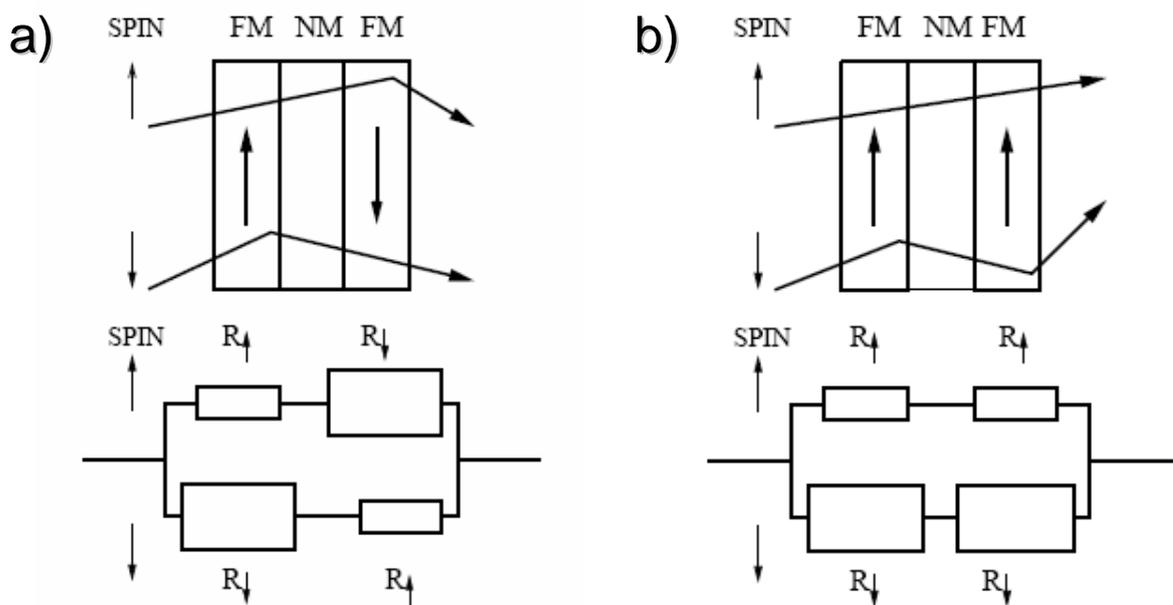


Fig. 14 – a) Multicamada na configuração antiparalela e modelo de resistências em paralelo, b) Multicamada na configuração paralela e modelo de resistências, retirados de [20].

Na orientação antiparalela entre as magnetizações das camadas, como a da Figura 14 a), os portadores minoritários são fortemente espalhados na primeira camada e sofrem pequenos espalhamentos na segunda camada. Com os portadores majoritários ocorre o contrário, portanto o circuito do modelo tem um resistor grande e um pequeno em cada canal de portadores. Com a aplicação de um campo magnético as magnetizações das camadas passam a ser paralelas (Figura 14 b) e a resistência total das três camadas passa a ser dominada pela

baixa resistência dos canais majoritários com pequena contribuição das altas resistências dos canais minoritários, portanto, a resistência do sistema diminui consideravelmente com a aplicação de um campo magnético externo.

## 2.4 – MAGNETORESISTÊNCIA EM LIGAS Fe-Ni ELETRODEPOSITADAS

Estudo em ligas Fe-Ni elaborado no LFFS [10] mostra a dependência da MR e do  $H_c$  em função da densidade de corrente utilizada na deposição destas ligas.

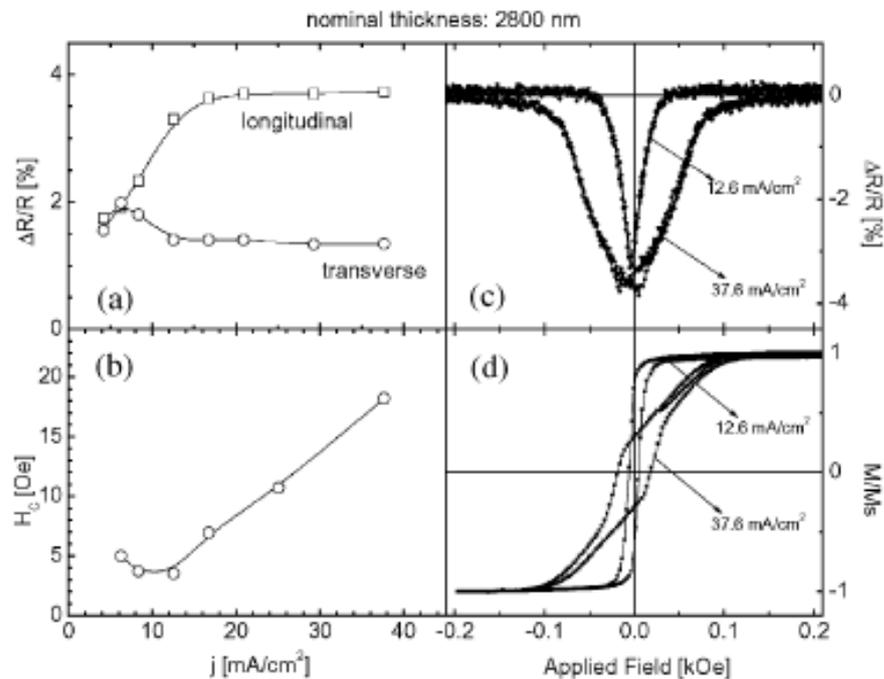


Fig. 15 – a) MR longitudinal e transversal em função da densidade de corrente; b) Campo coercivo em função da densidade de corrente; c) MR longitudinal e d) Magnetização normalizada para dois valores de densidades de corrente. Todos os valores referem-se a ligas com 2800 nm de espessura nominal. Figura retirada de [10].

A Figura 15 a) mostra que, para densidades de corrente abaixo de 10 mA/cm<sup>2</sup>, a MR transversal é maior que a longitudinal, acima desta densidade de corrente a MR longitudinal satura em um valor aproximadamente duas vezes maior que a MR transversal, isso ocorre pelo aumento da composição de níquel na liga. A Figura 15 b) mostra que os menores campos coercivos são encontrados em ligas depositadas com densidade de corrente próximas de 10 mA/cm<sup>2</sup> onde as ligas tem composição de Permalloy (80 at.%Ni e 20 at.% Fe). Na Figura 15 c) são apresentadas duas curvas de MR longitudinal sobre ligas depositadas com densidades de correntes maiores que 10 mA/cm<sup>2</sup>, que apresentam saturação em aproximadamente 4%, e

na Figura 15 d) são apresentadas duas curvas de histerese, uma com baixo  $H_c$  para ligas depositadas com densidade de corrente de  $12,6 \text{ mA/cm}^2$  e outra com  $H_c$  maior para ligas depositadas com densidade de corrente de  $37,6 \text{ mA/cm}^2$ .

### CAPÍTULO 3 – CORRENTE POLARIZADA EM SPINS

A corrente polarizada em spin pode ser estudada em um dispositivo simples conhecido como válvula de spin. As válvulas de spin consistem basicamente de dois materiais ferromagnéticos, separados por um material metálico não magnético [21]. O estudo realizado com uma válvula de spin de Ni/Si/Ni, com camadas de Ni de diferentes espessuras [22], mostra que a magnetorresistência é menor quando os spins dos dois ferromagnetos são paralelos que quando são antiparalelos. As barras de Ni têm mesma espessura (35 nm), mesmo comprimento (14  $\mu\text{m}$ ) e larguras diferentes (75 e 150 nm), para garantir campos coercivos diferentes. Os contatos são de material não magnético Ti/Au e a distância entre as barras é de 500 nm. O esquema da válvula de spin e as curvas de MR são mostrados na Figura 16.

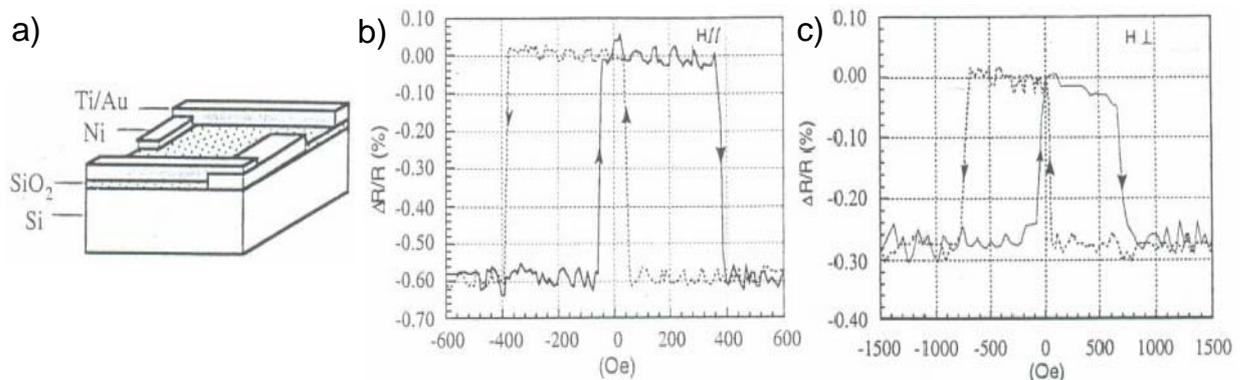


Fig. 16 – a) Válvula de spin Ni/Si/Ni com contatos de Ti/Au. Curvas de MR para campo magnético aplicado b) longitudinalmente e c) transversalmente as barras de Ni, retirada de [22].

A passagem dos elétrons polarizados em spin entre os terminais do dispositivo pode ser comparada à passagem de luz entre polarizadores. O primeiro terminal ferromagnético polariza a corrente e o segundo filtra a corrente polarizada, de acordo com a direção da magnetização [23]. Esta interpretação é confirmada pelo fato de que em ambos os casos, para campo longitudinal e transversal em relação à corrente elétrica, a MR é negativa, sendo descartada a possibilidade de um efeito magnetorresistivo anisotrópico.

O trabalho realizado com filmes policristalinos de magnetita sobre silício [24], mostrou que a magnetorresistência nestes sistemas tem um comportamento similar ao da válvula de spins apresentada na Figura 16. Devido a presença de interfaces, a magnetização entre grãos pode ser tanto paralela quanto anti-paralela e magnetorresistências negativas ou positivas, tanto para configurações longitudinais quanto transversais, podem ser observadas. Ou seja, os efeitos MRs podem ser descritos pelo modelo de correntes polarizadas em spin. A Figura 17 é um resultado da referência [24] mostrando o comportamento MR de um filme de magnetita policristalino.

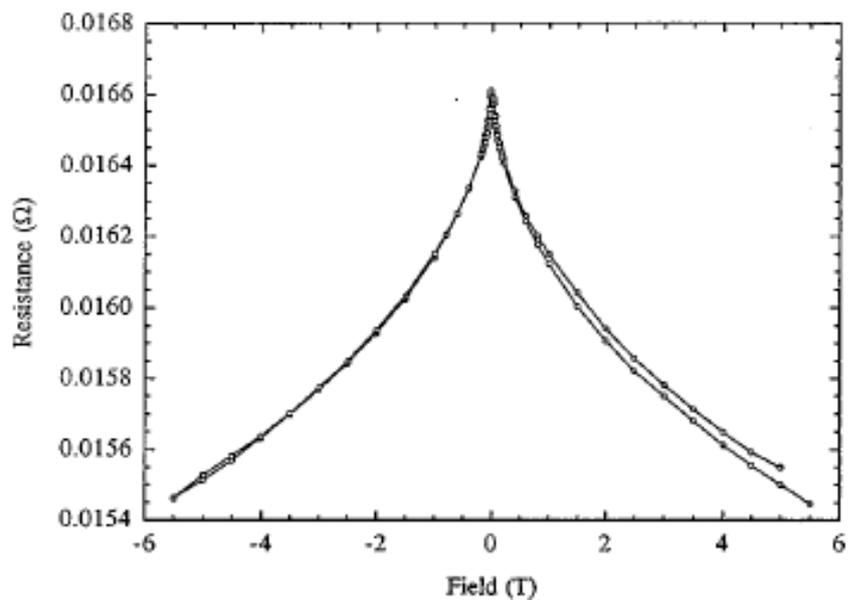


Fig. 17 – Magnetorresistência em filme policristalino de magnetita sobre silício, retirada de [24].

Em junções metal-semicondutor existem muitas questões a serem resolvidas, como o problema da resistência de interface na polarizabilidade de corrente injetada, no qual modelos teóricos predizem resultados controversos [25,26].

## CAPÍTULO 4 – JUNÇÕES METAL - SEMICONDUTOR

Este capítulo tratará da junção metal-semicondutor. Inicialmente os dois materiais estão separados, portanto não há interação entre os mesmos, e os diagramas de banda do metal e do semicondutor são mostrados na Figura 18. O diagrama usa como referência um nível comum chamado nível de vácuo  $E_0$ , que representa o nível de energia em que o elétron é considerado livre do material. A função trabalho  $\Phi$  é característica de cada material e representa a diferença entre o nível de vácuo e a energia de Fermi  $E_F$  do material. Nos semicondutores, a função trabalho  $\Phi_S$  varia com o tipo de semicondutor e com sua dopagem. O que se mantém fixo para cada material semicondutor é a afinidade eletrônica  $\chi$ , que é a energia necessária para levar um elétron do nível de energia mínimo da banda de condução  $E_C$  até o nível de vácuo.

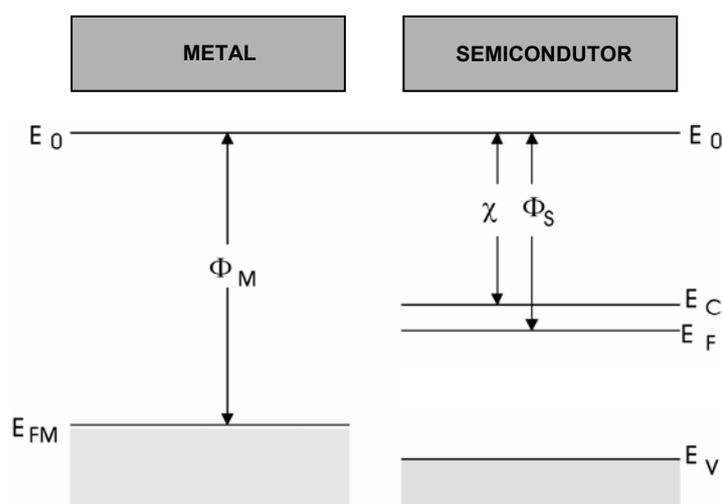


Fig. 18- Diagramas de bandas de metal e semicondutor tipo  $n$ , isolados.  $\Phi_M$  é a função trabalho do metal e  $E_V$  é o nível de energia de valência do semicondutor.

Nota-se na Figura 18 que a energia de Fermi no semicondutor é maior que no metal, neste caso os elétrons do semicondutor tendem a migrar para o metal buscando uma situação de menor energia, quando o contato entre os dois materiais é estabelecido [27].

A Figura 19 mostra o diagrama de bandas após o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre os dois materiais, os elétrons inicialmente mais energéticos no semicondutor vão para o metal e os níveis de Fermi se igualam. Há uma redução da concentração de elétrons na superfície do semicondutor pela sua transferência para o metal e

um aumento da distância entre  $E_C$  e  $E_F$ . Esta redução na concentração de elétrons forma uma região de depleção  $D$ .

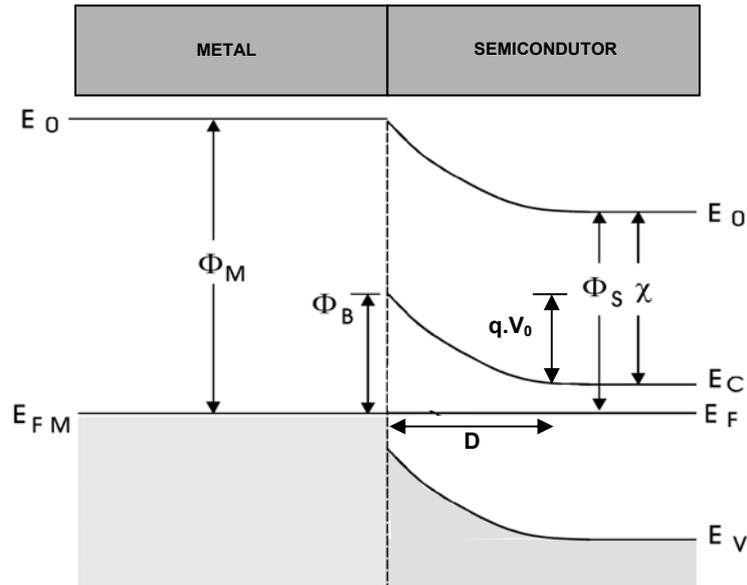


Fig. 19 - Diagrama de bandas do metal e do semicondutor tipo n, após o estabelecimento do equilíbrio.

O comportamento de  $E_0$  resulta do fato de  $\Phi_M$  e  $\chi$  serem constantes. Os elétrons do metal encontram uma barreira de potencial de altura,  $\Phi_B = \Phi_M - \chi$ , na interface com o semicondutor, conhecida como barreira Schottky. Os elétrons no semicondutor encontram uma barreira de potencial de altura  $V_0 = \Phi_M - \Phi_S$  para atravessarem a interface. Este potencial pode ser alterado pela aplicação de uma tensão externa que desloca para cima ou para baixo, dependendo do sinal da polarização, a banda de condução do semicondutor [28].

Quando um contato metal-semicondutor apresenta características de diodo retificador, ou seja, barreira Schottky na interface, a corrente cresce exponencialmente na polarização direta, enquanto que, na polarização reversa a corrente é muito pequena e praticamente constante. Este tipo de dispositivo é então chamado de diodo de barreira Schottky, ou simplesmente diodo Schottky. No caso do contato metal-semicondutor que apresenta condução independente do sentido da polarização tem-se o contato ôhmico. A Figura 20 apresenta a relação não linear entre a corrente e o potencial, conhecida como curva I – V de um diodo Schottky, e uma curva I – V linear de um contato ôhmico [29].

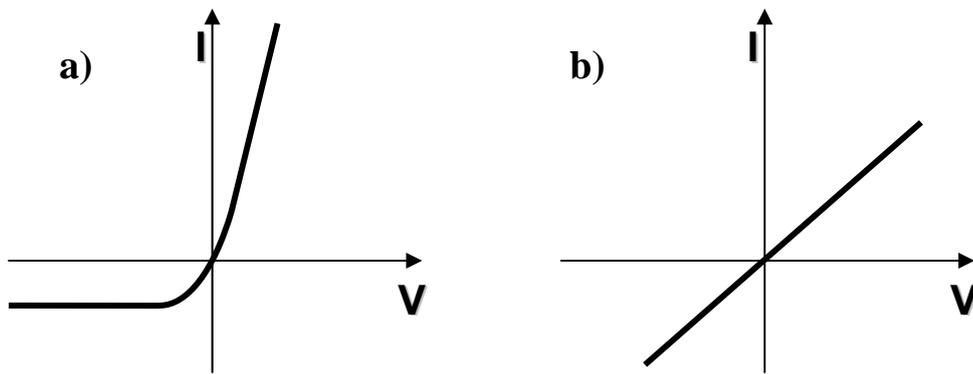


Fig. 20 - a) Curva I-V de um diodo Schottky e b) Curva I-V de um contato ôhmico.

## CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 – ELETRODEPOSIÇÃO

A célula eletroquímica utilizada contém um eletrodo de referência de calomelano ( $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho onde é colocado o substrato de silício tipo-n com área de  $1 \text{ cm}^2$ . A preparação do eletrodo de trabalho esta ilustrada na figura 21. Inicialmente é feita a limpeza do substrato com água deionizada e com um mergulho de 15 segundos em uma solução com 10% de HF (ácido fluorídrico) diluído em água deionizada. Em uma haste metálica inoxidável é colocado o substrato, a parte rugosa do silício é pintada com uma liga de Ga-In para a obtenção de um contato ôhmico entre o silício e a haste inoxidável. A haste e o substrato são envolvidos por uma fita de dupla face que foi previamente furada, o furo tem uma área de  $0.5 \text{ cm}^2$ , nesta área sobre a parte lisa do silício é que serão realizadas as eletrodeposições.

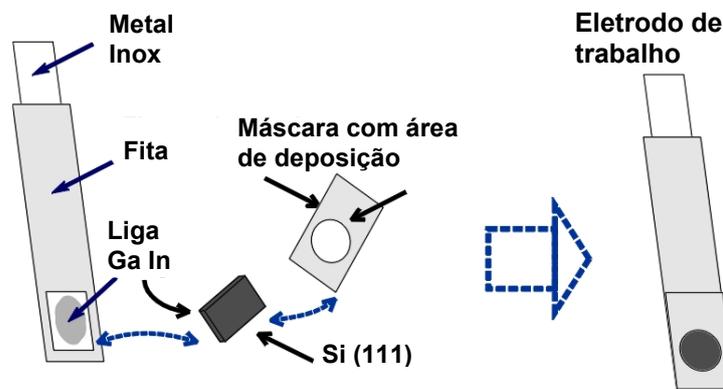


Fig. 21 – Esquema de preparação do eletrodo de trabalho

A solução do eletrólito onde são banhados os eletrodos foi retirada de [10] e é composta por:

- 700 mM NiSO<sub>4</sub>
- 30 mM FeSO<sub>4</sub>
- 20 mM NiCl<sub>2</sub>
- 16 mM sacarina
- 400 mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
- 100 ml de água deionizada.

O equipamento utilizado para controle da eletrodeposição e voltametria cíclica é o Potenciostato Autolab PGSTAT30, mostrado na figura 22. O software utilizado é o GPES.

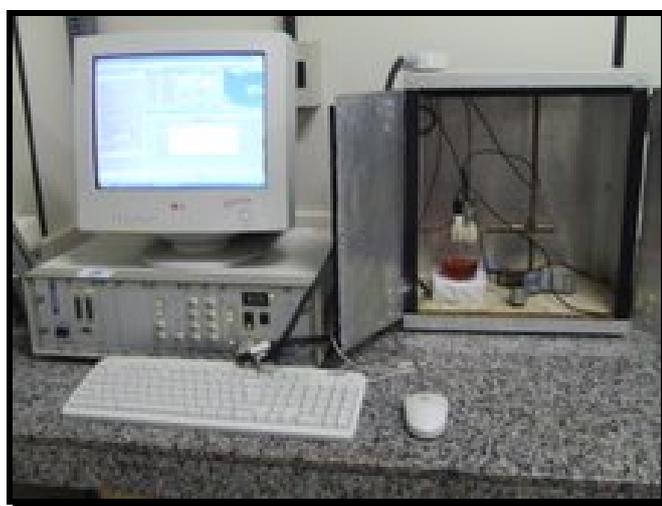


Fig. 22 – Potenciostato Autolab PGSTAT30

## 5.2 – CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 - ESPECTROMETRIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD

Amostras com diferentes tempos de eletrodeposição foram submetidas a medidas de composição e espessura utilizando a técnica RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), que consiste no bombardeamento das amostras com um feixe de partículas  $\alpha$  e a detecção das partículas retroespalhadas na superfície. A Figura 23 ilustra o processo onde um feixe colide com o material em diferentes profundidades e é retroespalhado.

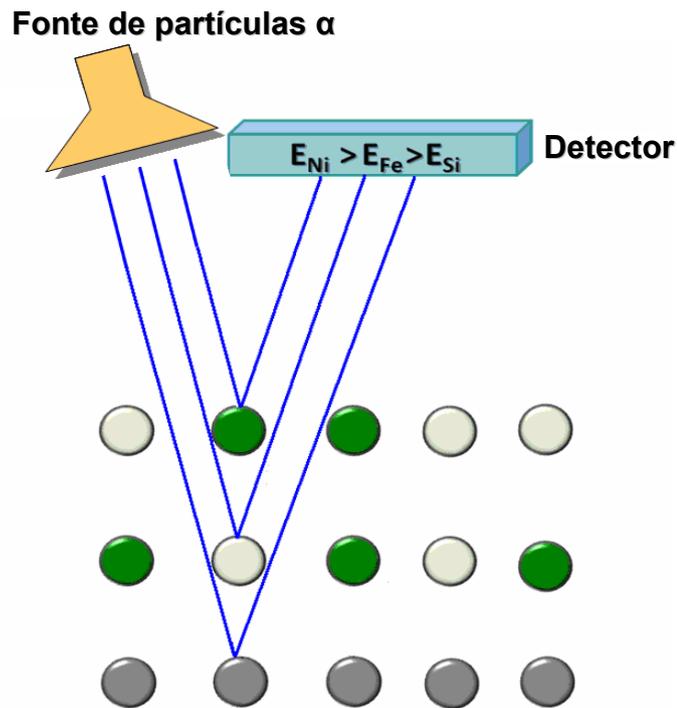


Fig. 23 - Feixes retroespalhados perdem energia à medida que penetram na amostra.

Uma descrição detalhada da técnica RBS pode ser encontrada no livro [30]. Neste livro os processos de perda de energia pelas partículas  $\alpha$  após espalhamentos (elásticos e inelásticos) são apresentados de tal forma que a partir de um espectro RBS pode-se calcular tanto a espessura quanto a concentração de camadas depositadas em substratos com baixo número atômico em relação ao número atômico dos elementos da camada. No entanto, neste trabalho foi utilizado o programa RUMP que permite a simulação dos espectros experimentais e a obtenção da composição e a espessura das camadas eletrodepositadas em Si [31].

### 5.2.2 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (*Atomic Force Microscopy*)

Esta técnica consiste basicamente na varredura sobre a superfície da amostra de uma ponta fixada a uma haste, denominada cantilever. Durante a varredura, um laser é refletido sobre o cantilever, na parte oposta à ponta e é detectado por um sensor composto por quatro segmentos, como no modelo da Figura 24. O mapeamento das deflexões do cantilever sobre a topografia da amostra é feito através das variações das posições do laser sobre o sensor, os dados são convertidos por um software em imagem topográfica da amostra. [32]

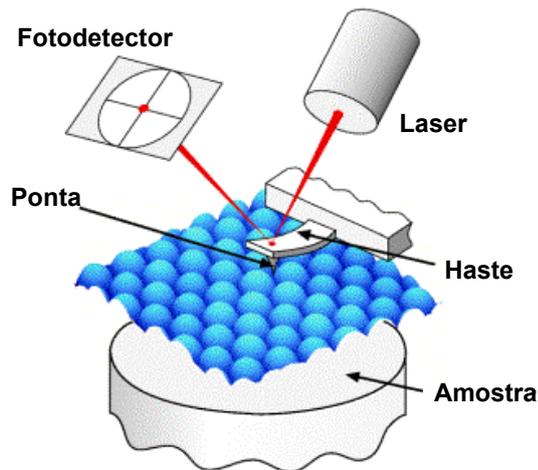


Fig 24 – Modelo de detecção do AFM com cantilever, ponta e amostra.

O AFM pode operar nos modos contato, não-contato e intermitente, conforme descrito na referência [33]. Neste trabalho as imagens foram obtidas no modo contato, no qual a ponta de AFM fica muito próxima da superfície, cerca de alguns nanômetros, e sofre uma força de repulsão.

### 5.2.3 – CSAFM (*Current Sense Atomic Force Microscopy*)

Para a determinação das propriedades elétricas de superfícies é empregada a técnica de AFM com sensoriamento de corrente (CSAFM - “current sensing AFM”, em inglês). Esta técnica consiste na medida da corrente elétrica simultaneamente com a medida de topografia utilizando uma ponta com revestimento de platina (Fabricante Mikromasch modelo CSC11/Pt/Al BS).

As amostras analisadas neste trabalho têm substrato semiconductor, portanto para a obtenção de um contato ôhmico com a base do AFM deve ser usada na parte rugosa do silício oposta a liga de Ga-In. Na Figura 25 é ilustrada a aplicação de uma diferença de potencial entre o substrato e a ponta.

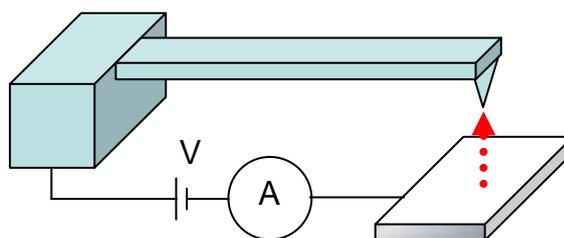


Fig 25 – Modelo de funcionamento do CSAFM.

Quando a ponta passa sobre a amostra e encontra uma parte condutora flui pelo sistema uma corrente. As variações nesta corrente durante a varredura sobre a amostra no plano  $xy$  resultarão numa imagem plana que mapeia as partes mais condutivas e menos condutivas do depósito [34].

#### 5.2.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) possui três partes principais apresentadas na Figura 26: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal com o sistema de geração de imagem. [35]

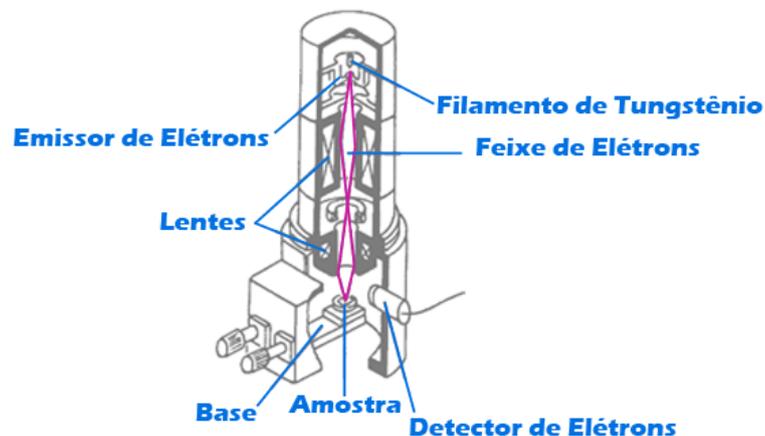


Fig 26 – Partes principais do MEV.

As imagens obtidas no MEV são formadas a partir da quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. O feixe de elétrons se origina em um cátodo, geralmente de tungstênio, aquecido por uma corrente elétrica. Os elétrons emitidos são acelerados desde o cátodo através de uma grade e um ânodo aterrado. Posteriormente, um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons. A redução é realizada com duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material dão origem a elétrons secundários. Uma corrente ajustável é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. [36]

Para altas resoluções, com aumento de 300.000x, a geração de elétrons não ocorre no cátodo aquecido, os elétrons do feixe são obtidos por emissão na superfície de um condutor metálico no vácuo (ou no interior de um isolante) por influência de um alto campo elétrico. Na chamada emissão de campo, os elétrons atravessam a barreira de potencial da superfície devido ao efeito quântico de tunelamento. Esta técnica é denominada (MEVEC) Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.

### 5.2.5 – MAGNETOMETRIA

No magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sampler Magnetometer*) a amostra é fixada em uma haste que tem a outra extremidade presa a um mecanismo que faz com que a haste e a amostra vibrem verticalmente. Duas bobinas grandes são utilizadas na aplicação de um campo magnético externo na região da amostra. O campo externo induz uma magnetização na amostra. Outras duas bobinas menores estão colocadas de forma que a região entre elas esteja lateralmente no mesmo eixo da posição inicial da amostra. Uma ilustração do funcionamento do magnetômetro é apresentada na Figura 27.

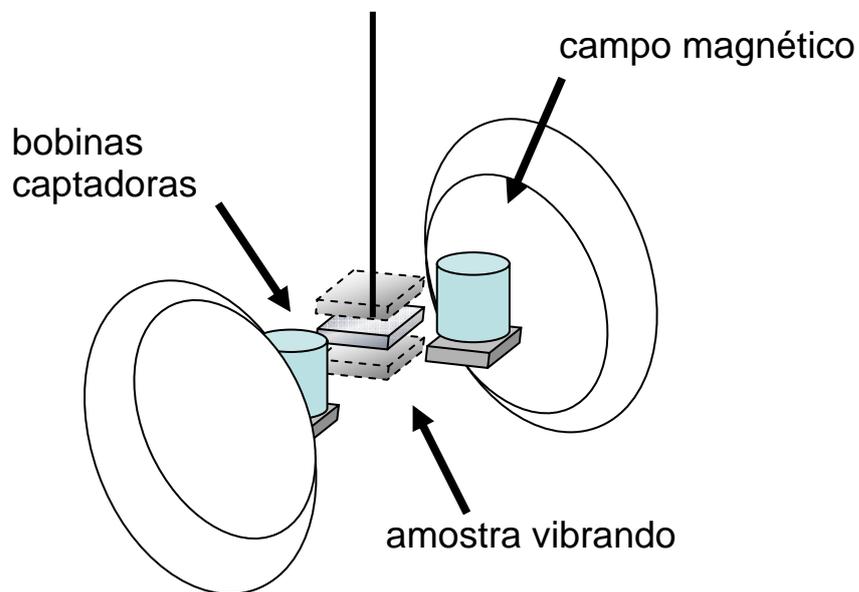


Fig 27 – Esquema de funcionamento do Magnetômetro de amostra vibrante.

Uma vez que um campo externo varia a orientação da magnetização das amostras nas direções positivas e negativas, o fluxo de campo induzido por esta magnetização nas bobinas sensoras varia constantemente pela vibração. A magnetização da amostra pode ser lida através

dos potenciais nas bobinas sensoras. Para se obter uma curva de histerese, a varredura de campo magnético é usualmente iniciada em zero, aumentando para campos positivos até um valor máximo, sendo reduzida até passar por zero novamente e chegar um valor mínimo de campo no sentido negativo e retornar para o valor zero. Com a análise da curva de histerese pode-se determinar a magnetização de saturação, a magnetização remanente e o campo coercivo [37]. O campo coercivo é a magnitude do campo magnético nos pontos da curva de histerese em que ocorre a reversão no sentido da magnetização.

### 5.2.6 – MAGNETORRESISTÊNCIA

O esquema experimental montado para a realização das medidas magnetorresistivas é composto de um eletroímã e um sistema de medida de resistência de 2 pontas. Uma fonte de corrente bipolar 10A/60V é empregada para gerar campos de até 10 KOe, para uma distância entre pólos de 2 cm, em uma bobina de Helmholtz fabricada em laboratório. Na região interna da bobina, de campo magnético uniforme, é colocada a amostra com 2 contatos previamente formados com uma liga Ga-In. A distância entre os contatos é de aproximadamente 4 mm. A aplicação de corrente contínua nos contatos e a medida da queda de voltagem em função do campo magnético aplicado, é realizada pelo conjunto fonte de corrente/fonte de tensão/multímetro da empresa Keitley, modelo 2400. Uma sonda Hall ligada a um transdutor de campo magnético da empresa Globalmag, modelo Tmag-1T e a um multímetro digital da Agilent, modelo 34401A de  $6^{1/2}$  dígitos, faz a leitura do campo gerado pelo eletroímã em função da corrente aplicada nas bobinas.

Duas configurações de orientação da corrente elétrica em relação às linhas de campo magnético são utilizadas, longitudinal com corrente paralela ao campo magnético e transversal com corrente perpendicular ao campo, como é mostrado na Figura 28.

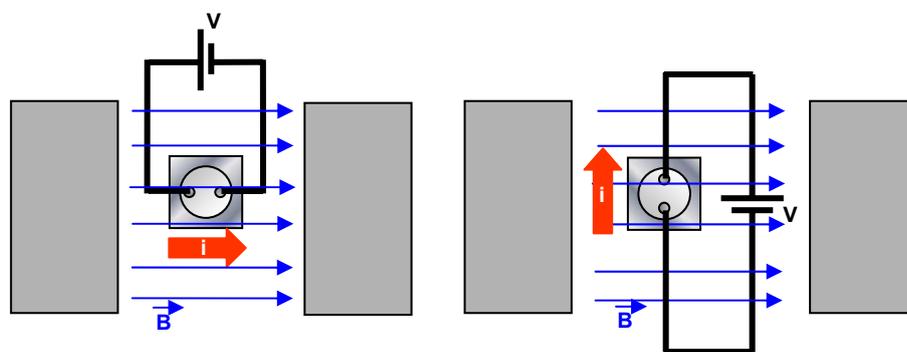


Fig. 28 – Orientação longitudinal e transversal da corrente em relação ao campo magnético.

Nas medidas em que o campo aplicado varia de acordo com a rampa de corrente pré-estabelecida, leituras de voltagem são adquiridas em função do tempo, para correntes constantes aplicadas entre os 2 terminais e a resistência obtida pela lei de Ohm ( $V=R \cdot i$ ). Colocando a resistência em um gráfico em função do campo magnético, obtêm-se as curvas de magnetorresistência.

## CAPITULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 – ELETROQUÍMICA

#### 6.1.1 – VOLTAMETRIA

Na Figura 29 é apresentado um voltamograma típico para o eletrólito de deposição empregado neste trabalho, contendo sais de Ni e de Fe. A taxa de varredura de potencial foi de 10 mV/s e o pico de redução é observado para -1,7 V vs. SCE. O potencial de circuito aberta para este sistema é -0,36 V vs. SCE. Para potenciais mais positivos que -0,2 V vs SCE ocorre a dissolução da camada eletrodepositada, indicando que a barreira Schottky formada na interface Fe-Ni/Si não é muito efetiva para barrar o fluxo de elétrons para a reação de oxidação.

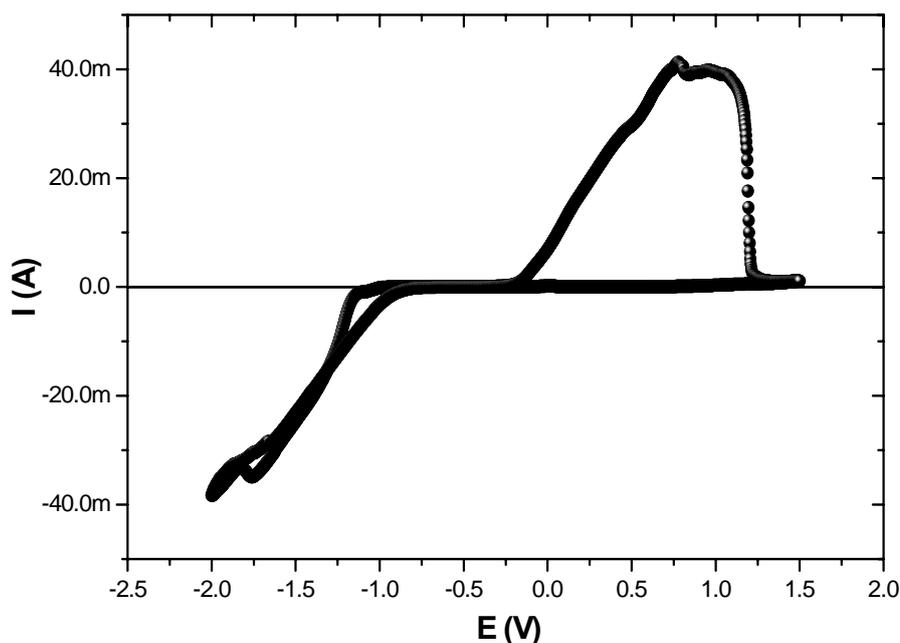


Fig. 29 – Voltamograma com início em -0.36 V variando entre 1.5 V e -2.0 V.

O voltamograma obtido é reprodutível e similar aos encontrados nos processos anteriormente realizados pelo LFFS na eletrodeposição de liga Fe-Ni.

### 6.1.2 - ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição pode ser potenciostática, quando um potencial é mantido constante, e galvanostática, com aplicação de uma corrente constante. Neste trabalho é utilizada a deposição galvanostática para garantir corrente constante em todas as etapas de formação do depósito e para manter o procedimento empregado anteriormente na preparação de ligas de Fe-Ni. A corrente escolhida para a deposição galvanostática foi de -3,4 mA, para uma área de  $0,5 \text{ cm}^2$ , que leva a formação de camadas com composição próxima da liga de Permalloy (80 at.%Ni e 20 at.% Fe) [10]. Nesta condição os depósitos apresentaram um caráter metálico e boa aderência ao substrato.

As amostras utilizadas neste trabalho foram eletrodepositadas com intervalos de tempo entre 4s e 120s. Durante a eletrodeposição galvanostática, a corrente se mantém constante e o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência varia de acordo a taxa de reação de redução na superfície. O gráfico da Figura 30 mostra a variação do potencial em função do tempo, com valores elevados no início do processo e tendendo para -1,0 V vs SCE para tempos mais longos de deposição. Os transientes de potencial são semelhantes, garantindo a reprodutibilidade da etapa de produção das amostras.

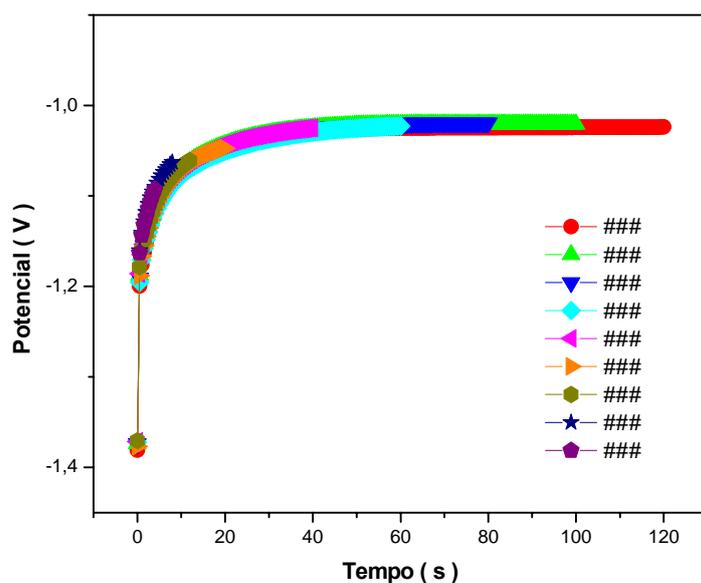


Fig. 30 - Transientes de potencial das amostras depositadas com tempos variando entre 4s e 120s e corrente de 3,5 mA.

A espessura nominal dos depósitos é calculada utilizando-se a Equação 4. No caso das ligas Fe-Ni, a densidade e o peso atômico utilizados são as médias ponderadas entre as densidades do ferro ( $d_{Fe} = 7,874 \text{ g/cm}^3$ ) e do níquel ( $d_{Ni} = 8,908 \text{ g/cm}^3$ ) e as médias ponderadas entre os pesos atômicos do ferro ( $M_{Fe} = 55,847 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e do níquel ( $M_{Ni} = 58,693 \text{ g.mol}^{-1}$ ), desprezando-se a diferença de concentração destes elementos na liga. Feitas as aproximações, a Equação 9 possibilita o cálculo das espessuras em nanômetros das ligas Fe-Ni, depositadas sobre uma área de  $0,5 \text{ cm}^2$ , em função do tempo.

$$h = 2,5 \cdot t \quad \text{Eq. 9}$$

Pelo cálculo, usando a equação acima, as espessuras para as deposições de 4 a 120 s variaram no intervalo entre 10 e 300 nm.

## 6.2 - ESPECTROMETRIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD

Nas Figuras 31, 32 e 33 são apresentados os resultados obtidos de medidas RBS das amostras com 12, 40 e 120 segundos de eletrodeposição. Os parâmetros utilizados para o ajuste da curva simulada com o programa RUMP [31] com os dados experimentais foram a espessura e a composição relativa da camada de Fe-Ni. Os espectros RBS foram medidos pelo Prof. Sebastião Gomes dos Santos Filho, do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.

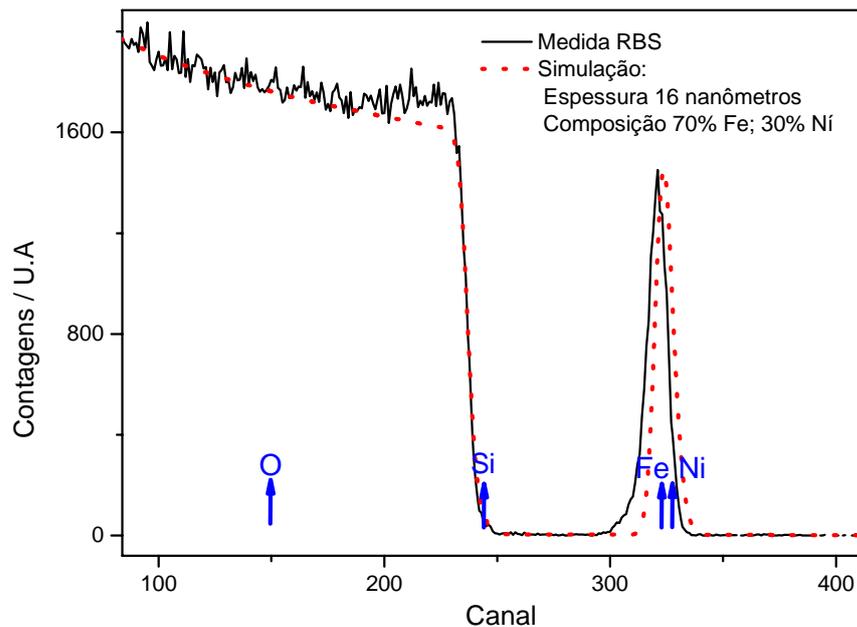


Fig. 31 - Medidas RBS da amostra com 12s de eletrodeposição e simulação que apresenta composição e espessura da liga.

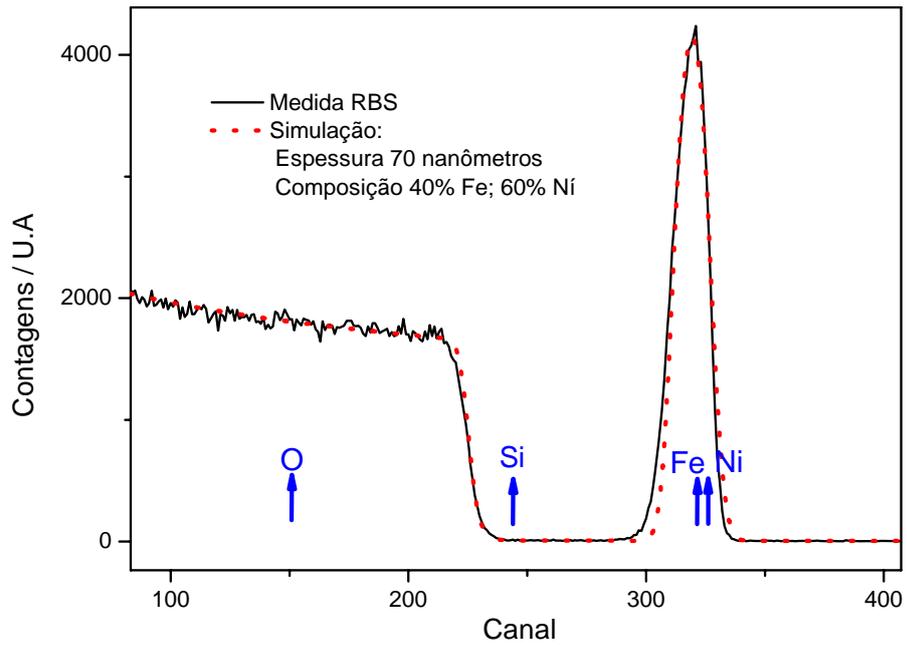


Fig. 32 - Medidas RBS da amostra com 40s de eletrodeposição e simulação que apresenta composição e espessura da liga.

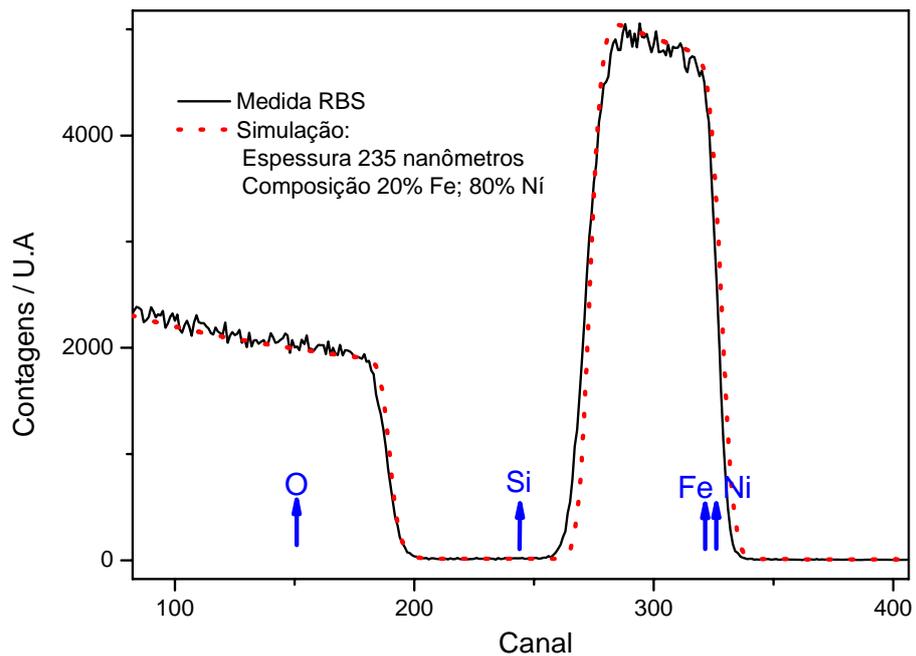


Fig. 33 - Medidas RBS da amostra com 120s de eletrodeposição e simulação que apresenta composição e espessura da liga.

A Figura 34 apresenta o gráfico comparativo das espessuras das camadas eletrodepositadas obtidas por RBS e pelo cálculo da carga depositada. Constata-se que as espessuras RBS são inferiores as calculadas pela carga depositada, indicando um processo de deposição com eficiência inferior a 100%. No cálculo da eficiência, também mostrado na

Figura 34, observa-se que para tempos de deposição reduzidos a eficiência é de cerca de 60%, refletindo os estágios iniciais de formação do depósito, evoluindo para valores da ordem de 80%. A eficiência abaixo de 100% pode ser explicada pela evolução simultânea de hidrogênio e pelo fato de que as medidas são realizadas no centro das amostras, onde as camadas são menos espessas do que nas bordas. A eficiência obtida neste trabalho é próxima da eficiência encontrada anteriormente e apresentada no gráfico da Figura 7.

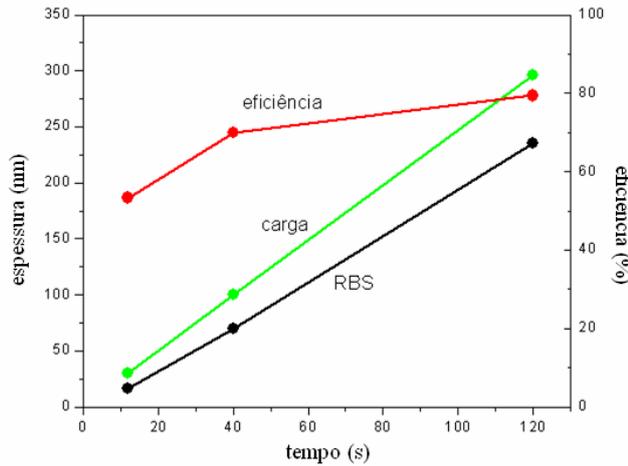


Fig. 34 – Espessura nominal, experimental e eficiência de corrente em função dos tempos de deposição.

As composições encontradas por RBS são mostradas na Figura 35 em gráfico comparativo para os metais envolvidos em função do tempo de deposição. Nota-se que a eletrodeposição galvanostática com corrente constante de -3,4 mA proporciona a formação de Permalloy apenas para os depósitos mais espessos. Amostras menos espessas são mais ricas em Fe, em concordância com a literatura [6-9] que prevê uma deposição anômala com maior participação do Fe no início da deposição e o posterior aumento na taxa de deposição de Ni.

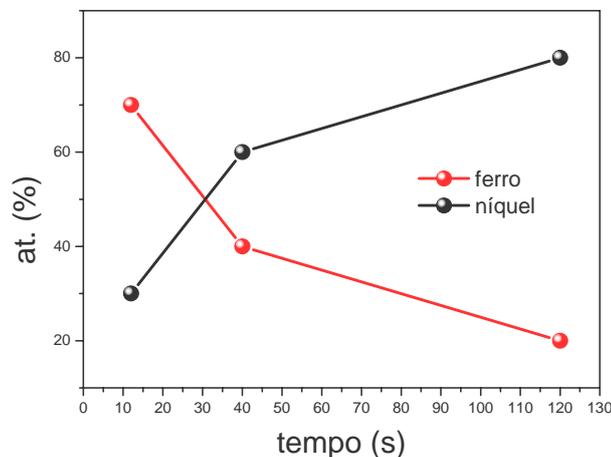


Fig. 35 – Composição de Fe e Ni em função do tempo de deposição.

### 6.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A técnica AFM foi utilizada na obtenção de um mapeamento da superfície dos depósitos em função do tempo de deposição. Através deste tipo de análise pode-se concluir sobre a formação de aglomerados, em concordância com o modelo da Figura 36, ou de camadas compactas e uniformes. A Figura 36 é uma imagem de AFM topográfica, 36a) em duas dimensões e 36b) em três dimensões, de grãos da liga Fe-Ni formados no superfícies do substrato de Si para um tempo de deposição de 8s.

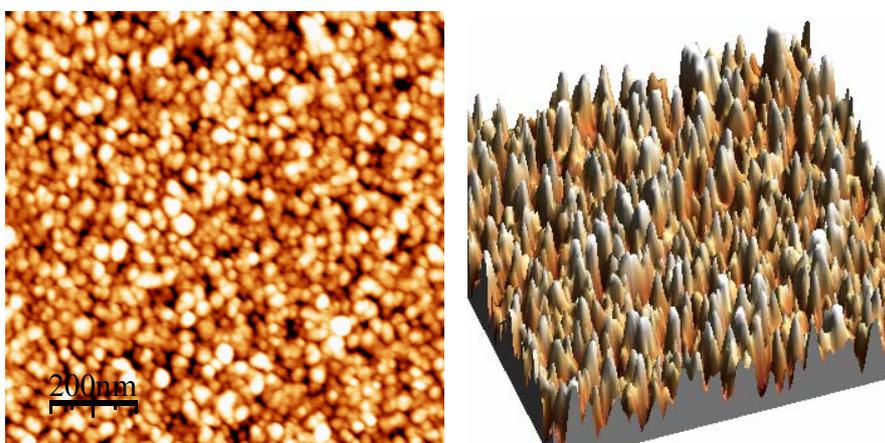


Fig. 36 - Imagem do AFM em 2D e 3D obtidas sobre amostra com 8s de deposição.

Com o aumento do tempo de deposição, o processo de agregação dos metais leva a formação de camadas mais espessas, ao aumento do diâmetro dos grãos e a conseqüente redução na densidade de grãos, conforme pode ser observado na Figura 37 para um tempo de deposição de 20s. Este processo de crescimento indicaria que os grãos crescem na forma de cones invertidos, a partir dos aglomerados formados inicialmente na superfície do substrato, conforme observado previamente para Ni eletrodepositado em Ga-As [38]. Desta forma os materiais são depositados sobre os aglomerados e estes aumentam seu tamanho se transformando em núcleos. Os núcleos podem ser vistos na figura 37, que apresenta a imagem topográfica da amostra com 20s de deposição.

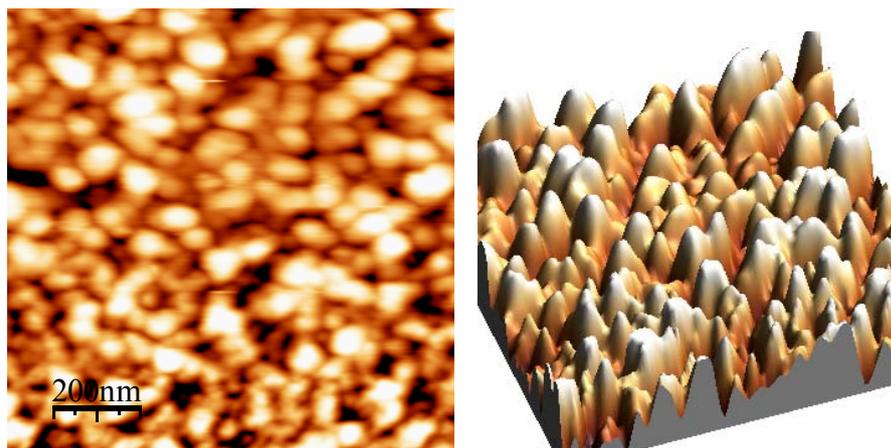


Fig. 37 - Imagem do AFM em 2D e 3D obtidas sobre amostra com 20 s de deposição.

Na imagem topográfica da amostra com 120s de deposição, apresentada na Figura 38, nota-se uma evolução da rugosidade superficial típica de depósitos que recobrem totalmente a superfície do substrato e a distinção de núcleos individuais fica dificultada.

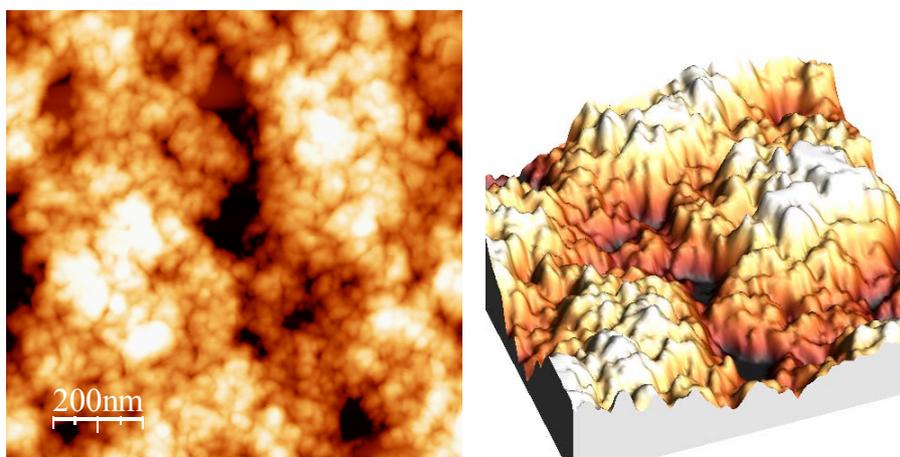


Fig. 38 - Imagem do AFM em 2D e 3D obtidas sobre amostra com 120 s de deposição.

Pela análise da imagem da amostra de 8s na Figura 36, fica difícil concluir que os aglomerados estejam isolados, ou seja, não estejam em contato físico entre si. A determinação do isolamento dos aglomerados é fundamental para que o modelo de corrente polarizada em spin através de constrições formadas por junções metal ferromagnético/semicondutor funcione (ver capítulo 3). No entanto, se considerarmos que foi utilizada uma ponta de AFM com ângulo de abertura de  $70^\circ$ , mostrada na Figura 39, pode-se levantar a hipótese de que os

aglomerados estejam isolados e que é um artefato da medida de AFM o aspecto compacto do depósito.

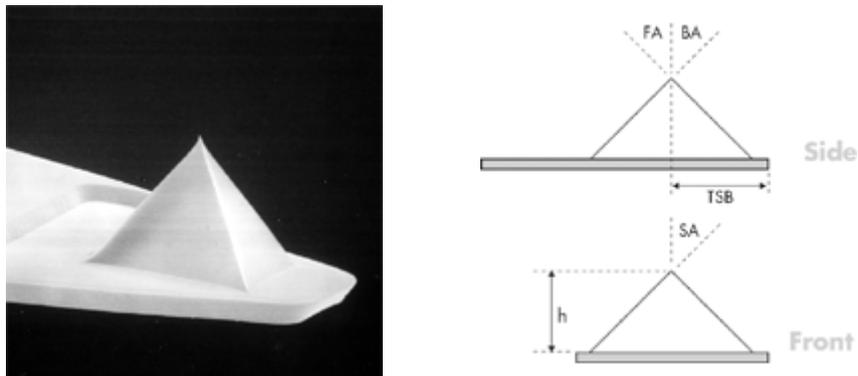


Fig. 39 – a) Imagem da ponta Veeco modelo NP-S, utilizada na obtenção das imagens apresentadas; b) Geometria da ponta com  $FA = FB = 35^\circ$ .

### 6.3.1 – AFM COM SENSORIAMENTO DE CORRENTE

A Figura 40 apresenta a medida de CSAFM feita sobre a amostra com 8s de deposição com ponta de nitreto de silício recoberta com platina e ângulo de abertura de  $35^\circ$ . Na figura 40a é mostrada a imagem topográfica e na figura 40b a imagem de mapeamento da condutividade da superfície, obtidas com uma ponta de nitreto de silício. Na imagem de condutividade constata-se regiões mais claras e isoladas, correspondentes as regiões mais condutivas da superfície da amostra. O substrato de silício nesta medida é representado por tons de cor mais escuros e é mais resistivo do que a liga metálica depositada. Desta forma, através da imagem de CSAFM pode-se notar que os aglomerados estão isolados eletricamente.

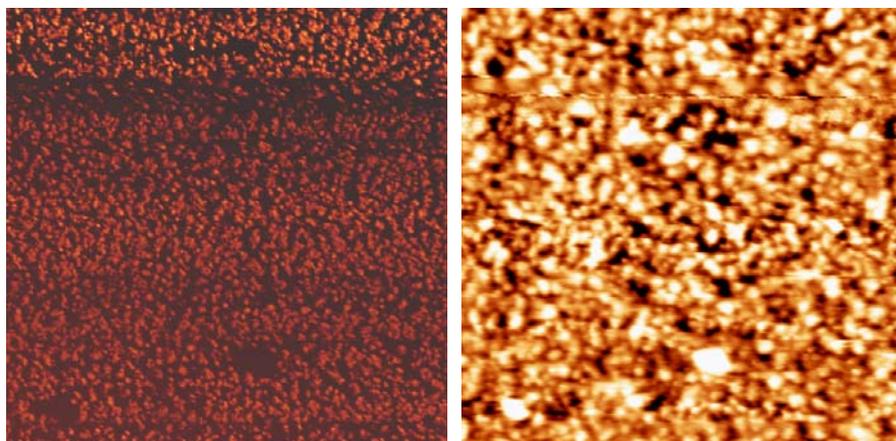


Fig. 40 - À esquerda imagem CSAFM e à direita imagem topográfica da amostra com 8s de deposição.

#### 6.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para confirmar com outra técnica de microscopia o fato observado por CSAFM na amostras de 8s, foi também utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, conforme descrito acima. Esta técnica estava disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas-SP.

Na Figura 41 são apresentadas imagens de MEV com emissão de campo das amostras depositadas com 8, 12 e 20s, similarmente a imagem de CSAFM as regiões claras correspondem ao depósito e as escuras ao substrato de silício. Na imagem com 8s de deposição, constata-se que para esta condição de deposição os aglomerados realmente estão dispersos e isolados sobre a superfície do silício, nas imagens com 12 e 20s percebe-se o aumento da densidade e diâmetro dos grãos.

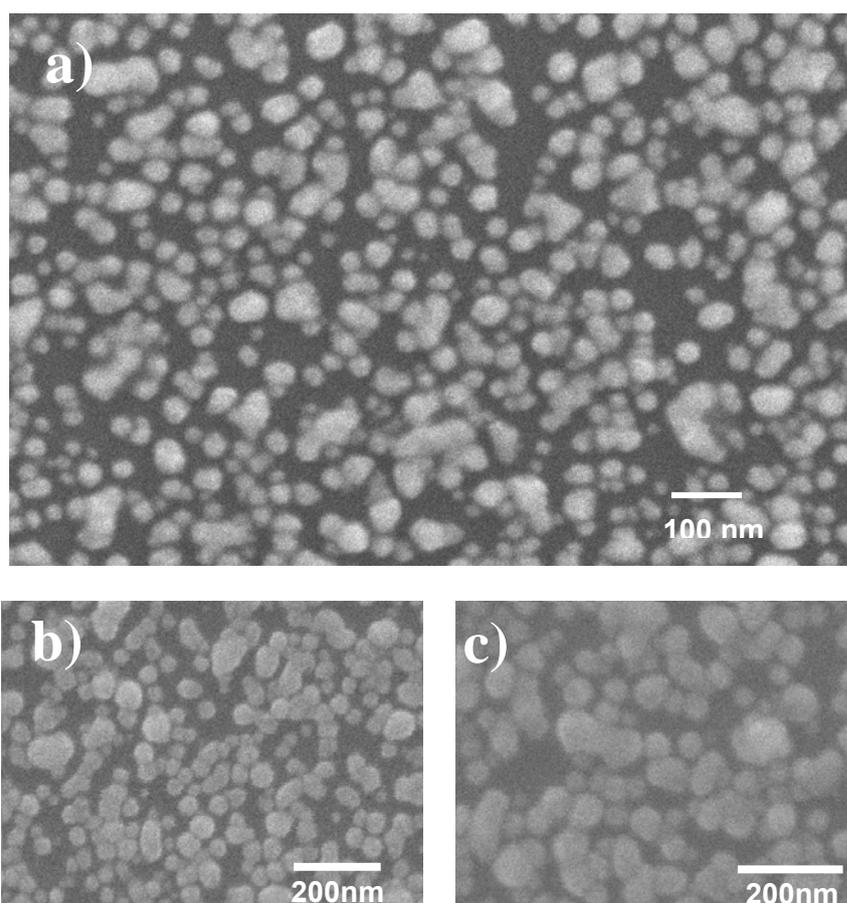
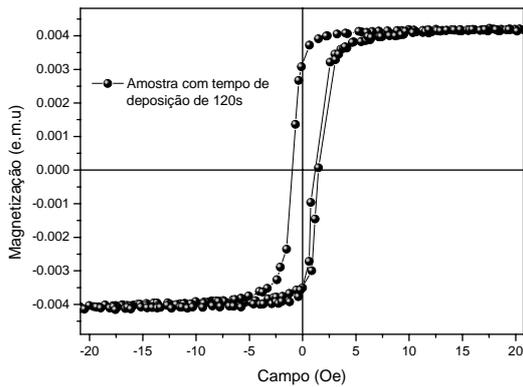


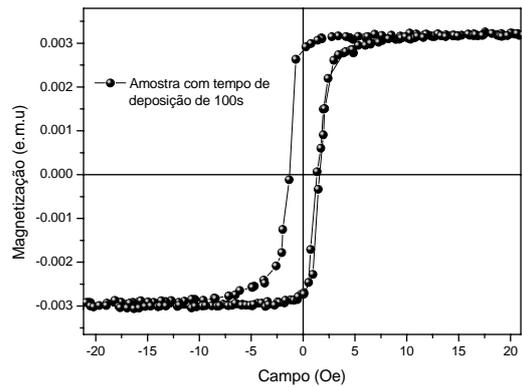
Fig. 41 – Imagem das amostras a) com 8s de deposição, b) com 12s de deposição obtida e c) com 20s de deposição, obtidas no MEV com emissão de campo.

## 6.5 - MAGNETOMETRIA

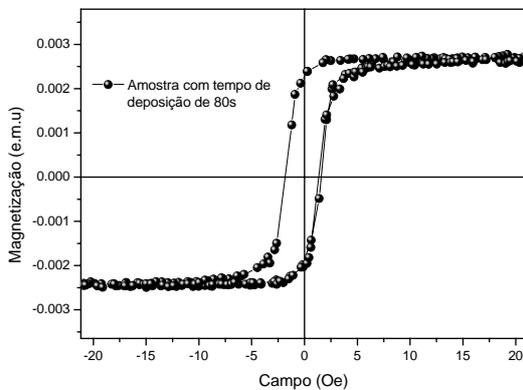
Os resultados da magnetometria foram obtidos no Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM – *Vibration Sampler Magnetometer*), ver seção 5.2.5, com campos variando de -1200 a 1200 Oe. As curvas de histerese para a seqüência de amostras depositadas no intervalo de tempo entre 8 e 120s é apresentada Figura 42.



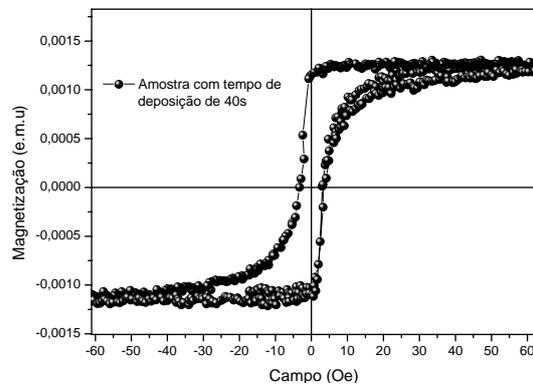
Magnetometria de amostra com 120s de deposição



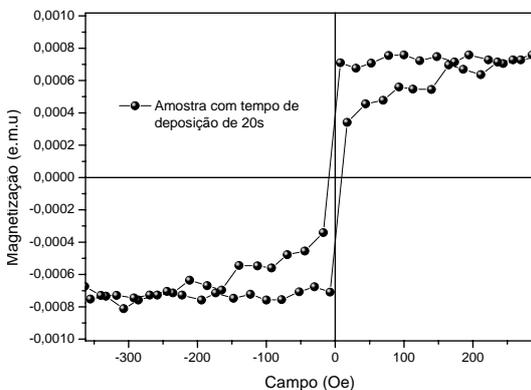
Magnetometria de amostra com 100s de deposição



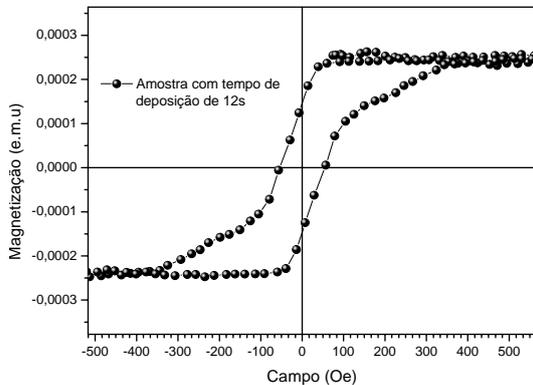
Magnetometria de amostra com 80s de deposição



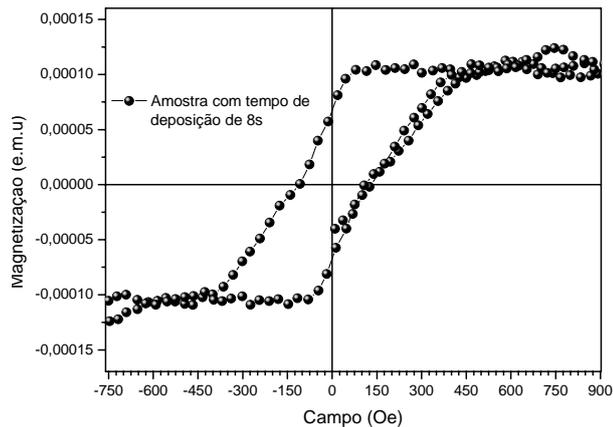
Magnetometria de amostra com 40s de deposição



Magnetometria de amostra com 20s de deposição



Magnetometria de amostra com 12s de deposição



Magnetometria de amostra com 8s de deposição

Fig. 42 - Magnetometria por VSM.

A curva do campo coercivo  $H_c$  pelo tempo de deposição das amostras, obtida das curvas de histerese da Figura 42, é apresentada na Figura 43. O  $H_c$  cai rapidamente com o aumento da espessura, conforme o comportamento observado em outros sistemas, por exemplo, Co eletrodepositado em Si [39].

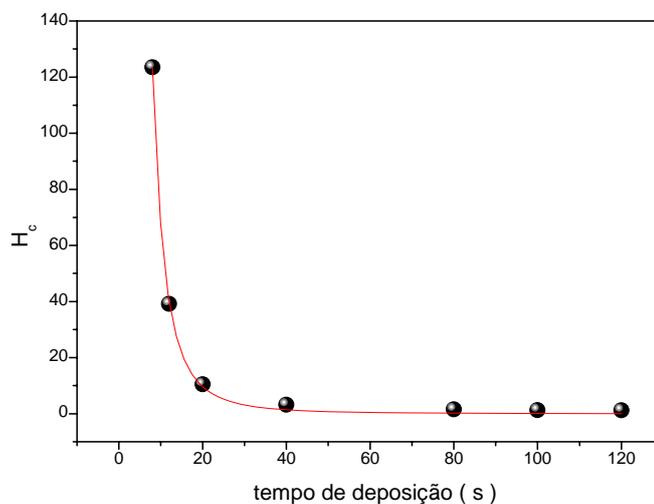


Fig. 43 - Curva do campo coercivo pelo tempo de deposição.

Na Figura 44 é mostrada a variação da magnetização de saturação  $M_s$  em função do tempo de deposição, obtida das curvas de histerese da Figura 42.

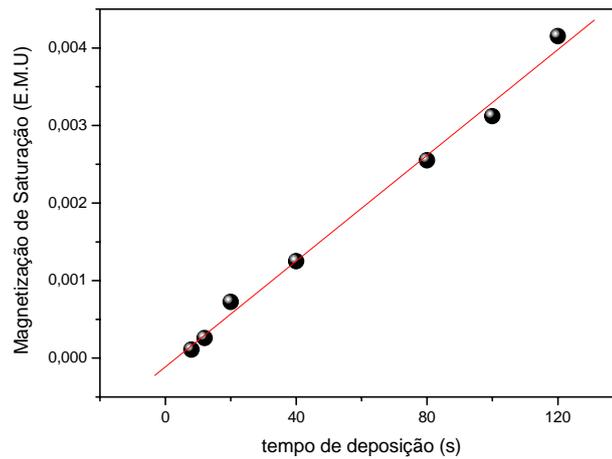


Fig. 44 - Curva da saturação da magnetização pelo tempo de deposição das amostras.

Contatou-se um aumento linear da magnetização de saturação com a espessura, este resultado está de acordo com o encontrado na literatura [40].

## 6.6 – MEDIDAS ELÉTRICAS

Nesta seção serão apresentadas medidas elétricas realizadas em diferentes estruturas Fe-Ni/Si. Estas medidas foram planejadas com o objetivo de estudar o comportamento elétrico e as propriedades de transportes nestas interfaces.

Para medidas de barreira Schottky entre a liga Fe-Ni e o silício, é colocado um contato no substrato de silício, feito com liga de Ga-In para garantir o contato ôhmico, e outro na superfície do depósito de Fe-Ni, feito com cola a base de prata. Na Figura 46 é apresentada a curva I x V para potencial variando entre -1 e 1 V. Nesta figura também é ilustrado o arranjo experimental para a realização da medida.

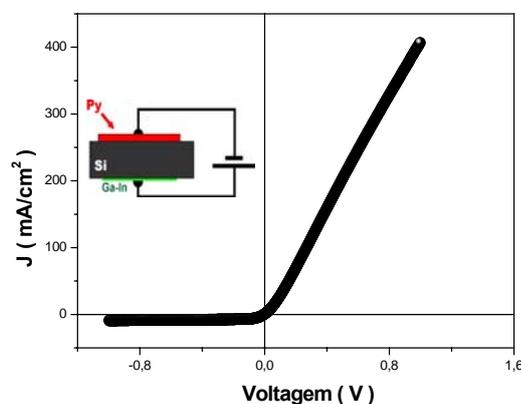


Fig. 46 - Modelo de montagem Fe-Ni/Si e curva IxV do sistema.

A curva da Figura 46 indica a existência de um contato retificador na interface entre a liga Fe-Ni e o silício, com um bloqueio na densidade de corrente em cerca de  $-8 \text{ mA/cm}^2$  ( $V \sim 1 \text{ V}$ ) para polarizações negativas, característica típica de diodo Schottky [41].

Para avaliar o comportamento elétrico na presença de aglomerados em silício com a corrente passando por múltiplas interfaces Fe-Ni/Si, foram realizadas medidas elétricas em estruturas com duas interfaces Fe-Ni/Si, formando dois diodos Schottky separados por uma distância de 1 mm, conforme ilustrado na Figura 47. Os terminais metálicos foram conectados aos depósitos de Fe-Ni com cola a base de prata e o potencial variado no intervalo entre -2 e 2 V. A liga de Ga-In das costas da amostra, empregada inicialmente para a deposição da liga de Fe-Ni, foi removida para evitar que parte da corrente elétrica do substrato passasse por esta camada condutora.

A curva  $I \times V$  para o circuito da Figura 47 mostra que, entre -0.6V e 0.6V, há uma região linear e acima destes valores ocorre a saturação da densidade de corrente, tanto para valores positivos quanto negativos, em valores em módulo de cerca de  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Esta curva anti-simétrica indica que para baixos valores de tensão ocorre a injeção de portadores de forma linear com o potencial e que para valores mais elevados os diodos Schottky, atuando um contra o outro, bloqueiam a corrente em valores em módulo de cerca de  $20 \text{ mA/cm}^2$ . O resultado acima era esperado, já que os diodos estão conectados em série e reversamente um em relação ao outro. As densidades de corrente de saturação não são muito diferentes da observada na Figura 46.

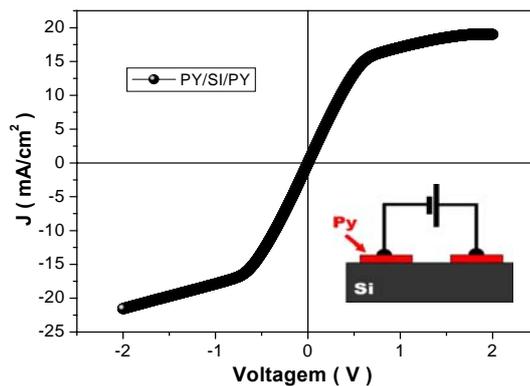


Fig. 47 - Diodos Fe-Ni/Si separadas por distância de 1mm, conforme ilustração, curva  $I \times V$  com região linear para potenciais entre -0,6 e 0,6 V.

Análises adicionais do transporte elétrico, de interesse para este trabalho, em estruturas fabricadas em silício podem ser realizadas para determinação do comportamento de contatos Ga-In/Si na presença ou não de aglomerados ou depósitos contínuos de Fe-Ni.

Na Figura 48 é estudada a estrutura Ga-In/Si/Ga-In, com os contatos de Ga-In distanciados de 6 mm na superfície do substrato de silício. Nesta configuração o contato é ôhmico e a resistência medida é de 100  $\Omega$ .

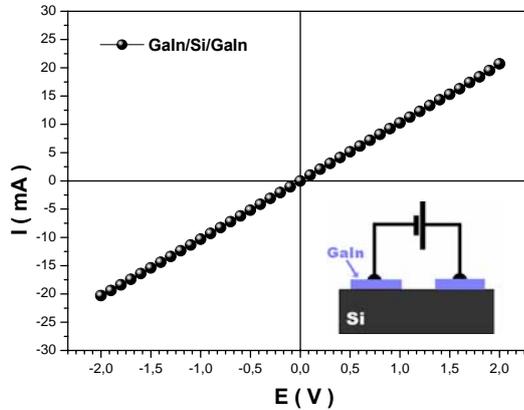


Fig. 48 - Curva I x V para a estrutura GaIn/Si/GaIn.

Para a estrutura Ga-In/Si/Ga-In/Si/Ga-In, com distância entre as regiões de 1 mm e uma camada intermediária de 4 mm, constata-se que o contato é ôhmico e que a resistência total cai para 60  $\Omega$ , conforme mostrado na Figura 49 (curva I x V e ilustração do circuito de medida).

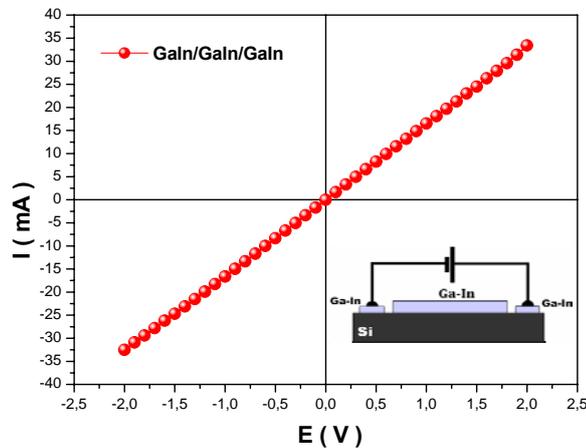


Fig. 49 – Curva I x V e ilustração do circuito de medida para a estrutura GaIn/Si/GaIn/Si/GaIn.

Na Figura 50 é medido um dispositivo semelhante ao da Figura 49, sendo que neste caso a região central é substituída pela liga Fe-Ni, preparada com 120 s de deposição para garantir uma camada compacta. A curva IxV da estrutura Ga-In/Si/Fe-Ni/Si/Ga-In é linear (ôhmica) e a resistência elétrica é de 80  $\Omega$ , um pouco superior ao caso anterior.

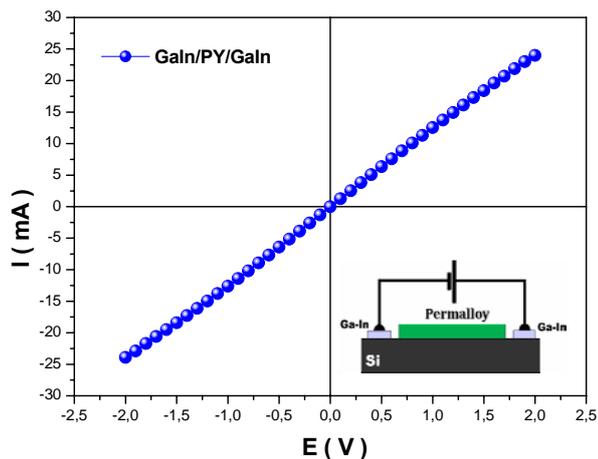


Fig. 50 – Curva I x V e ilustração do circuito de medida para a estrutura Ga-In/Si/Fe-Ni/Si/Ga-In.

Finalmente, será estudada a estrutura Ga-In/Si/Fe-Ni/Si/Ga-In, com a camada intermediária formada por aglomerados de Fe-Ni (tempo de deposição de 12 s), ao invés de uma camada compacta de Fe-Ni. Na Figura 51 é ilustrado o arranjo experimental de medida e apresentada a curva I x V. A estrutura Ga-In/Si/aglomerado/Si/Ga-In também apresenta um comportamento linear com uma resistência elétrica de  $90 \Omega$ .

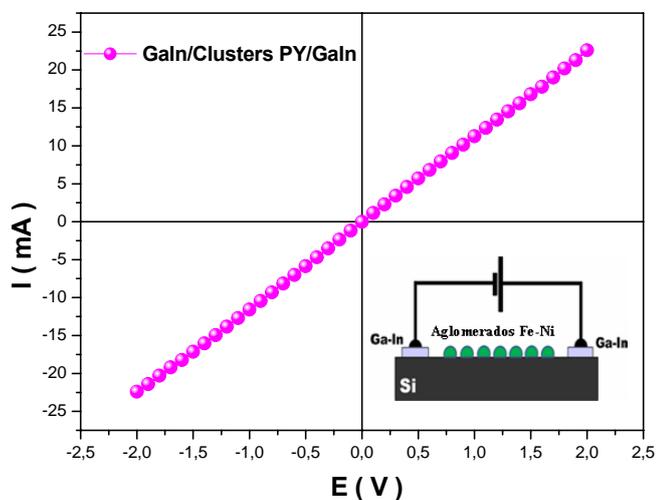


Fig. 51 – Curva I x V e ilustração do circuito de medida para a estrutura Ga-In/Si/Fe-Ni/Si/Ga-In.

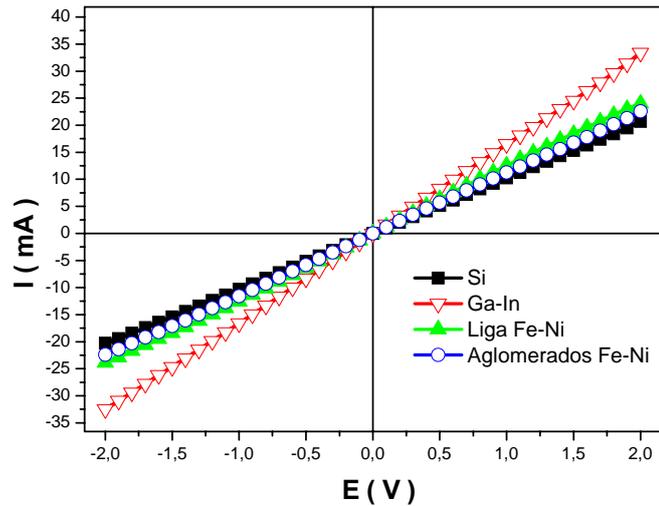


Fig. 52 – relação entre as resistências dos quatro circuitos analisados acima.

Na Figura 52 são comparadas as curvas  $I \times V$  de todos os sistemas estudados acima. A resistência à injeção de elétrons no semicondutor se altera de acordo com a estrutura do diapositivo. Isto é, nem toda a corrente aplicada entre os contatos de Ga-In passa pelo substrato de Si. Na presença de aglomerados e da camada compacta de Fe-Ni entre os contatos metálicos de Ga-In ocorreu a divisão da corrente elétrica em dois caminhos, passando uma parte pelo silício e outra pelo material depositado, como ilustrado na Figura 53. O valor menor de resistência total medido para estes dois casos,  $90 \Omega$  para aglomerados e  $80 \Omega$  para a camada compacta de Permalloy, em relação a  $100 \Omega$ , medido para a estrutura com apenas dois contatos de Ga-In, confirma a injeção de portadores através da interface Fe-Ni/Si. Este resultado é muito importante, pois as medidas de magnetorresistência a serem apresentadas na próxima seção foram obtidas em estruturas semelhantes às apresentadas nas Figuras 48, 50 e 51.

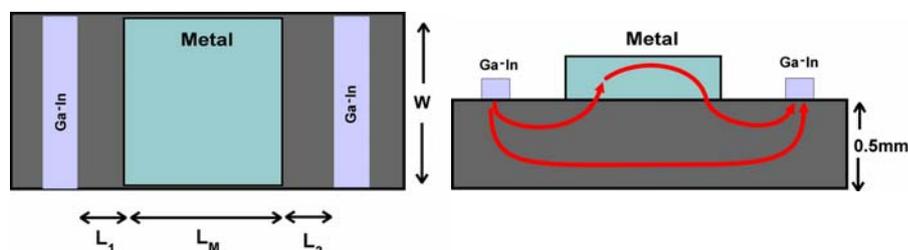


Fig. 53 - Modelo mostrando as correntes passando paralelamente pelo silício e pelo metal.

## 6.7 - MAGNETORRESISTÊNCIA

Abaixo serão apresentadas as curvas de magnetorresistência obtidas em amostras com diferentes tempos de deposição para medidas com arranjo experimental longitudinal ou transversal, ou seja, com a corrente elétrica paralela ou perpendicular, respectivamente, ao campo magnético externo, aplicado no plano da amostra.

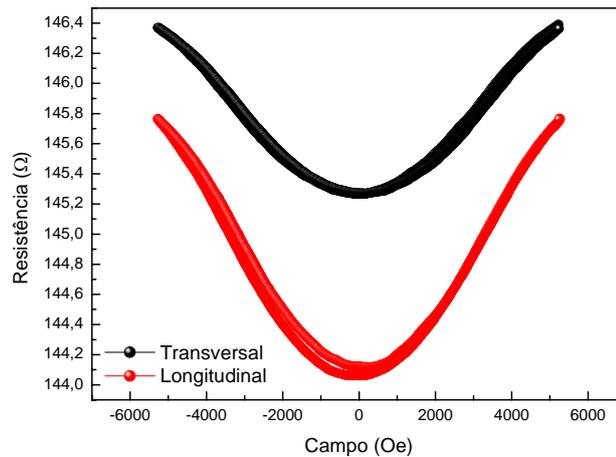


Fig. 54 - Magnetorresistência do substrato de silício com contato GaIn.

Na Figura 54, nota-se que há um aumento na resistência com o aumento do campo. Esse efeito ocorre pela ação da força de Lorentz, como visto no capítulo 2.1. A curva é parabólica, pois materiais não magnéticos, neste caso específico o silício, apresentam magnetorresistência ordinária dependente de  $H^2$ .

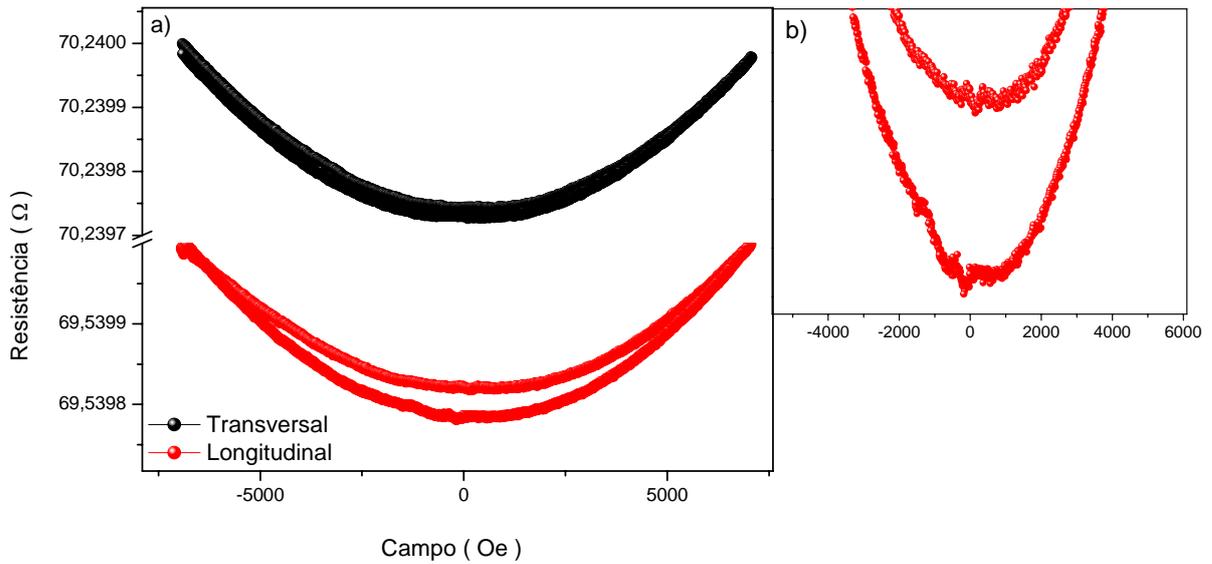


Fig. 55 - Magnetorresistência em amostra Fe/Ni com 4s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

Na Figura 55 é apresentado o resultado para a amostra com 4s de deposição onde o efeito ordinário ainda é majoritário, pois a quantidade de material depositado é pequena, mas a diminuição da resistência de 140  $\Omega$  do silício na Figura 54 para 70  $\Omega$ , indica a passagem de corrente pelos depósitos. A ampliação da curva na Figura 55b) indica um pequeno efeito MR.

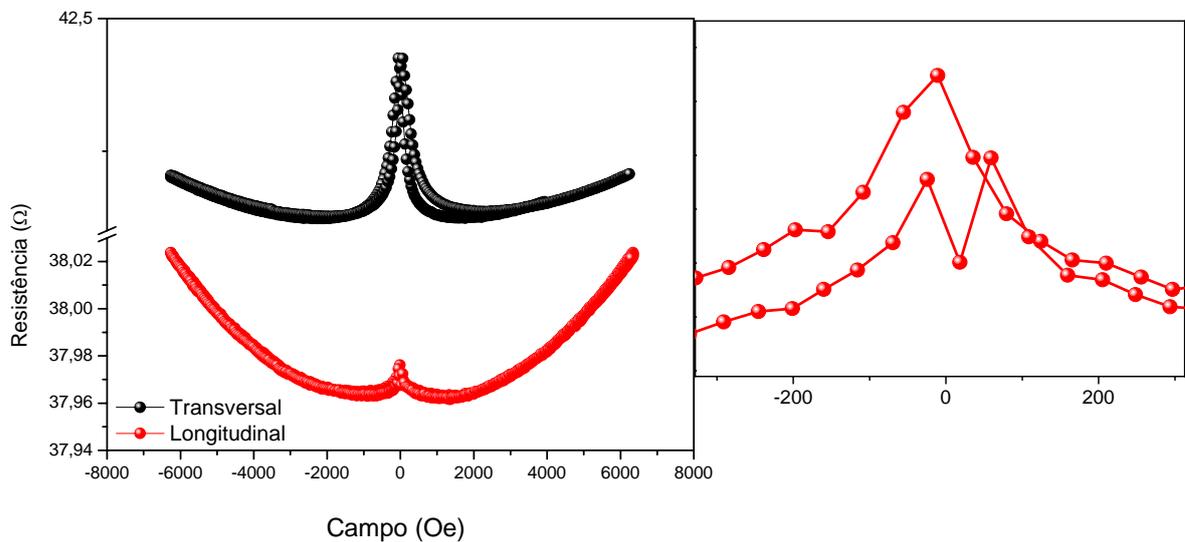


Fig. 56 - Magnetorresistência em amostra Fe/Ni com 8s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

a curva obtida da amostra com 8s de deposição mostrada na figura 56, além da parte parabólica gerada pela magnetorresistência ordinária no silício, observa-se tanto na orientação transversal entre a corrente e o campo quanto na longitudinal, à presença de um pico na região

próxima ao campo zero. A figura 56b) é a ampliação do pico que corresponde à orientação longitudinal entre a corrente elétrica e o campo magnético. Somente essa orientação foi ampliada porque é nela que serão verificadas alterações no formato das curvas, com o aumento do tempo de deposição. A maior contribuição está na corrente elétrica que flui pelo silício de aglomerado para aglomerado, mas como observado na figura 54, a corrente fluindo pelo silício apresenta apenas magnetorresistência ordinária sem a presença de picos. Conclui-se então que a existência de magnetorresistência positiva nas duas orientações, longitudinal e transversal, deve-se a corrente polarizada em spins que flui de aglomerado para aglomerado.

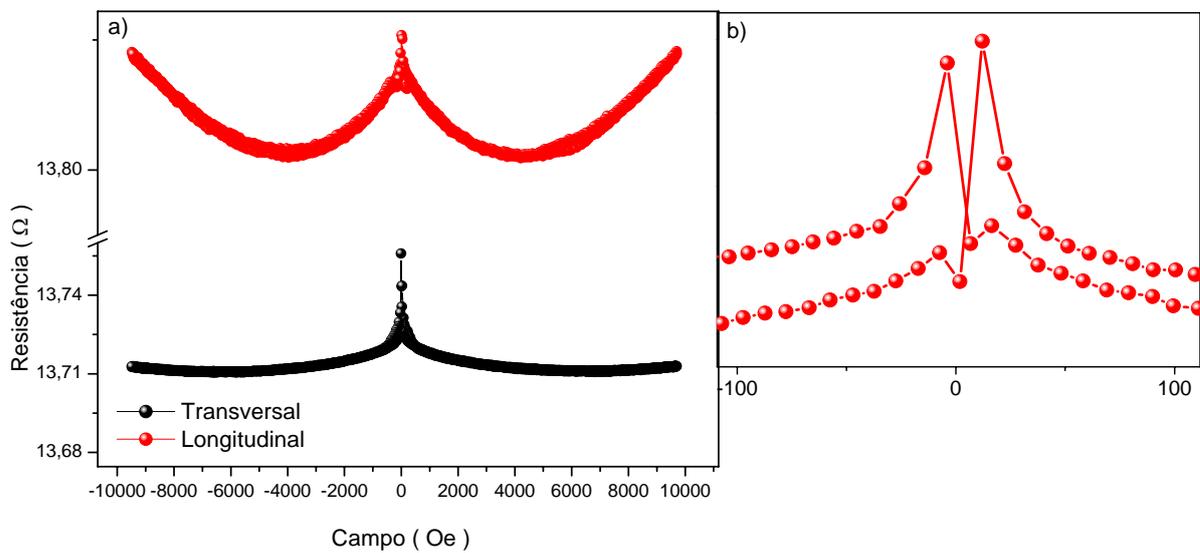


Fig. 57 – a) Magnetorresistência em amostra Fe/Ni com 12s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

Já na amostra com 12s de deposição, mostrada na figura 57, os picos continuam para cima nas duas orientações, mas agora é possível notar na ampliação da região do pico que para a orientação longitudinal existe um ligeiro sinal de inversão do pico, indicando a existência de contatos elétricos entre grãos e um pequeno efeito AMR.

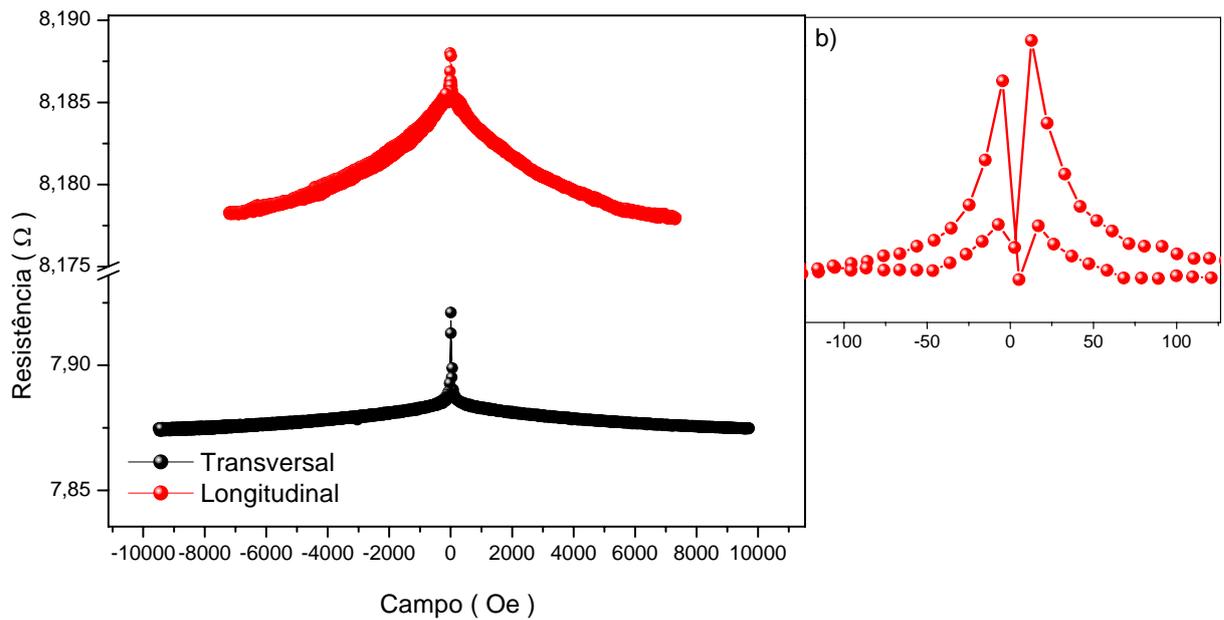


Fig. 58 – Magnetorresistência em amostra Fe-Ni com 20s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

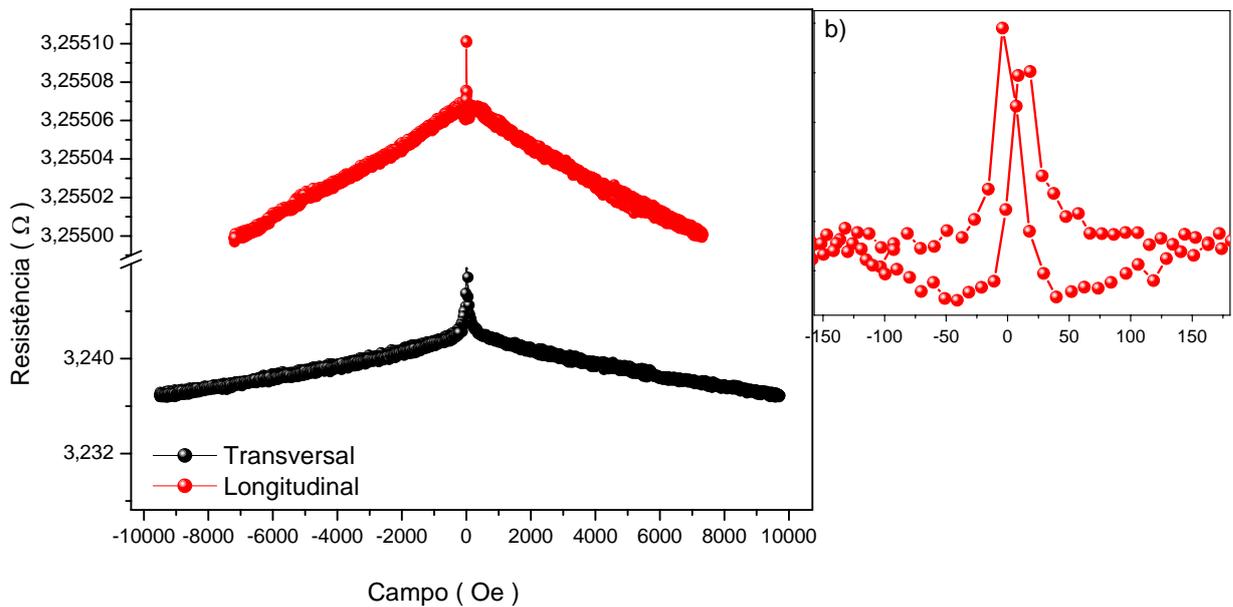


Fig. 59 – Magnetorresistência em amostra Fe-Ni com 40s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

O aumento da quantidade de material ferromagnético nas amostras com maior tempo de eletrodeposição, faz com que sua contribuição para a magnetorresistência seja maior e como consequência é possível notar o aumento na inversão do pico nas Figuras 58 e 59.

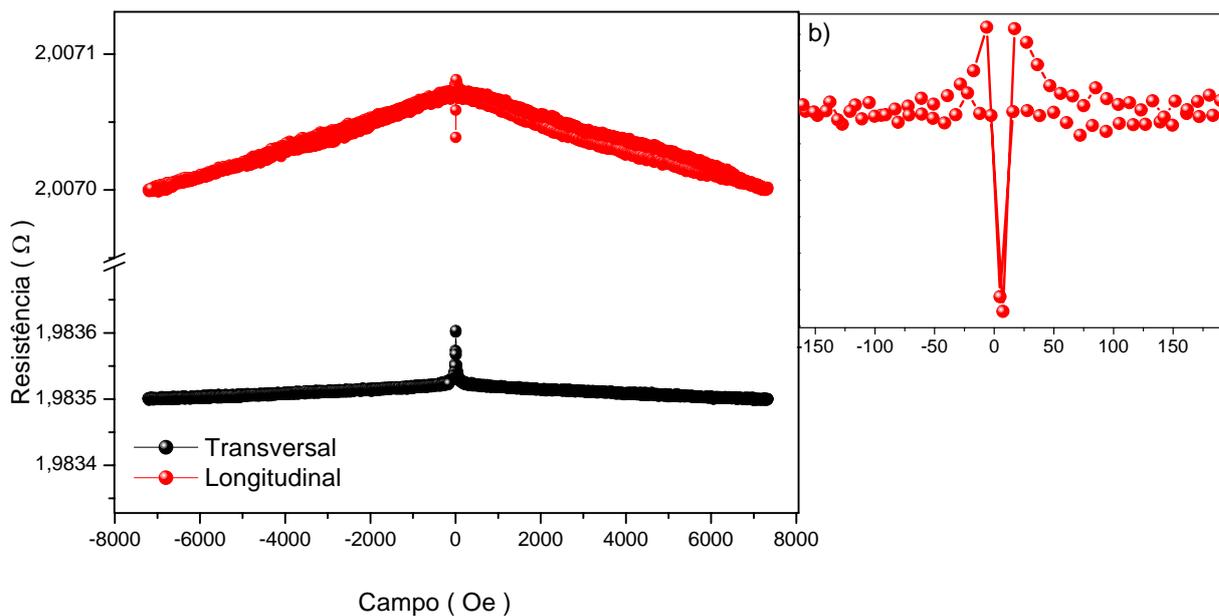


Fig. 60 – Magnetorresistência em amostra Fe-Ni com 60s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

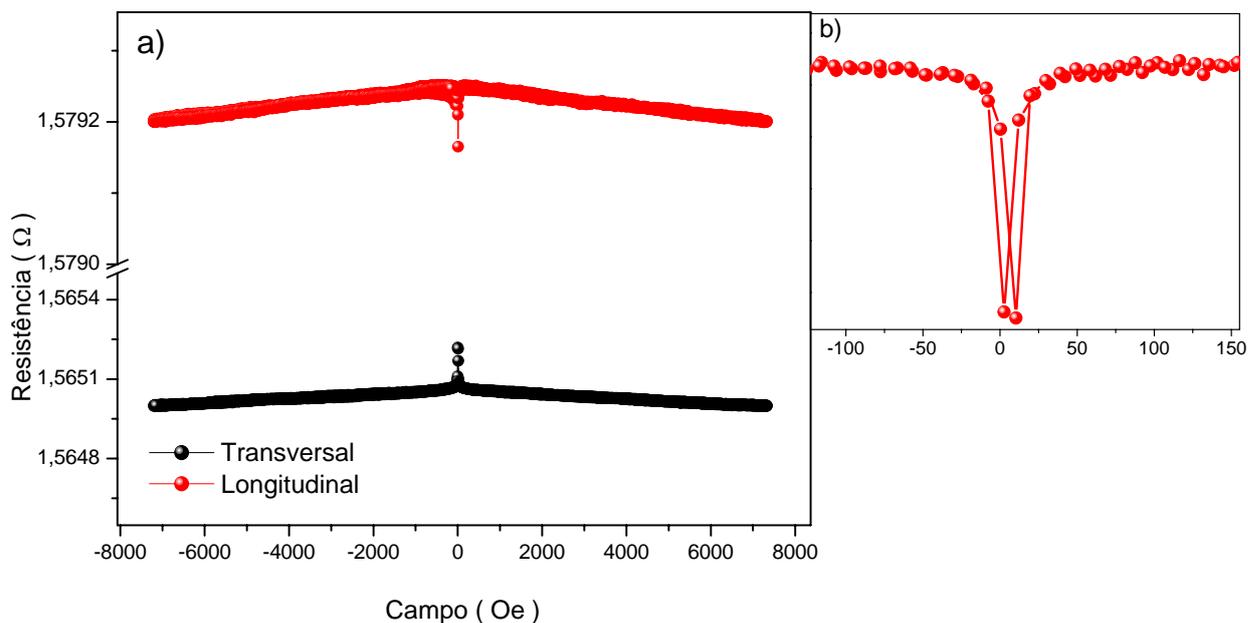


Fig. 61 – Magnetorresistência em amostra Fe-Ni com 80s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

A partir da amostra com 80s de deposição mostrada na figura 61, a magnetorresistência na orientação longitudinal é negativa, pois a contribuição do material ferromagnético na magnetorresistência é maior. As amostras com tempos maiores ou iguais a 80s de deposição apresentam magnetorresistência anisotrópica, tem características

semelhantes nas curvas de magnetorresistência e valores próximos de resistência à corrente elétrica. [42]

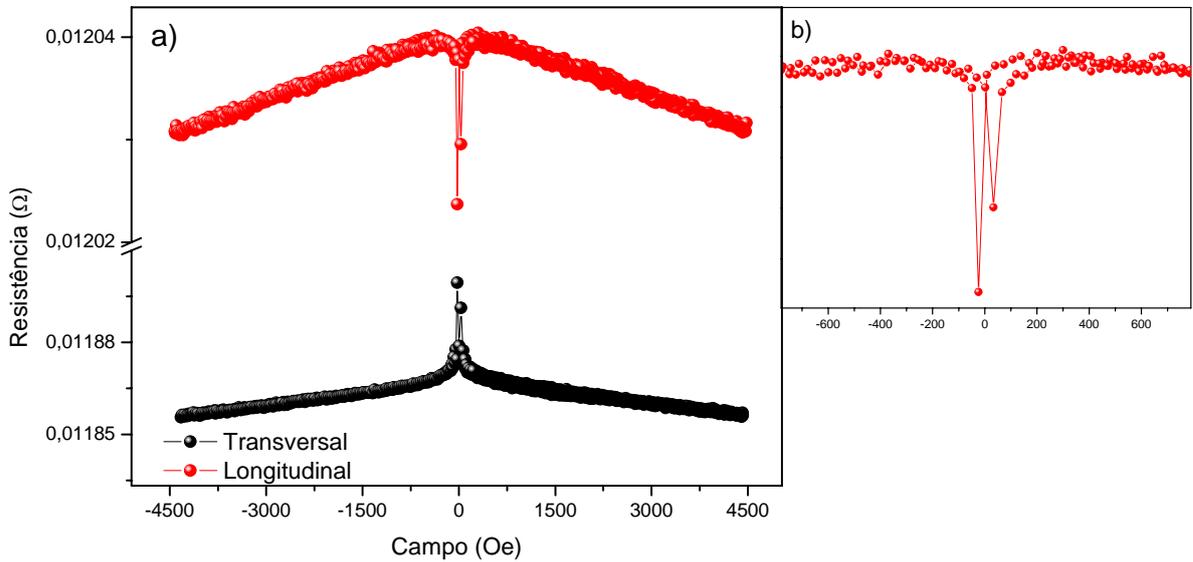


Fig. 62 – Magnetorresistência em amostra Fe-Ni com 100s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

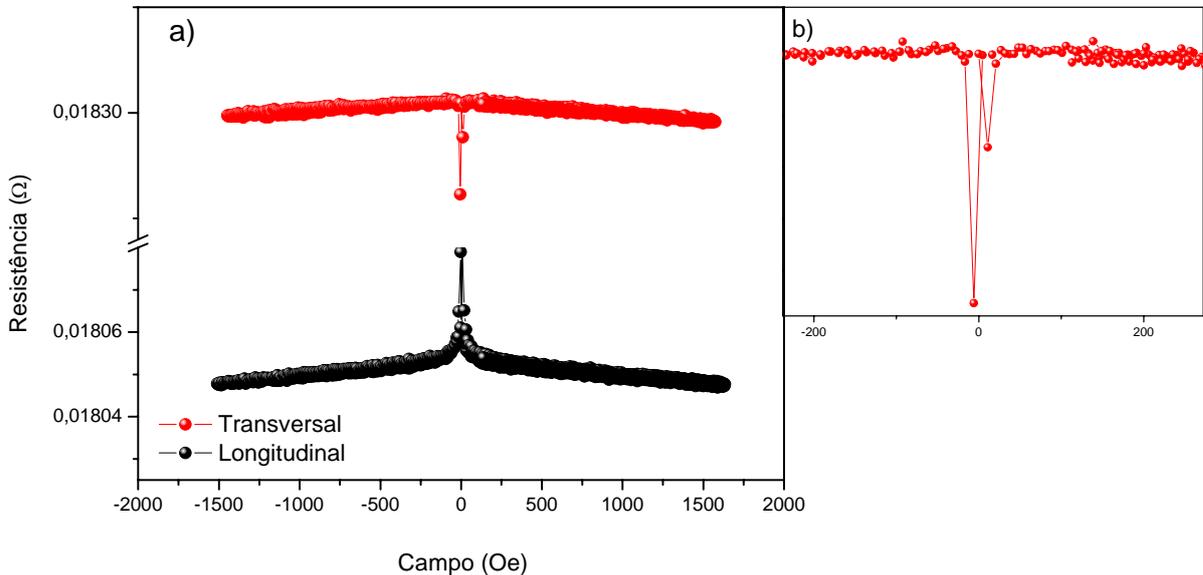


Fig. 63 – Magnetorresistência em amostra Fe/Ni com 120s de eletrodeposição, b) ampliação da região do pico na orientação longitudinal.

A resistência do silício é bem maior que a do material ferromagnético, de acordo com os dados apresentados no capítulo 6.6. Na medida em que são aumentados os tempos de eletrodeposição as resistências diminuem, pois a corrente se divide entre o silício e o material depositado como foi mostrado na figura 53. Abaixo, na figura 64, é apresentada a curva de

resistência por tempo de eletrodeposição das diferentes amostras medidas sob orientações longitudinal e transversal da corrente elétrica com o campo, chamada curva de percolação.

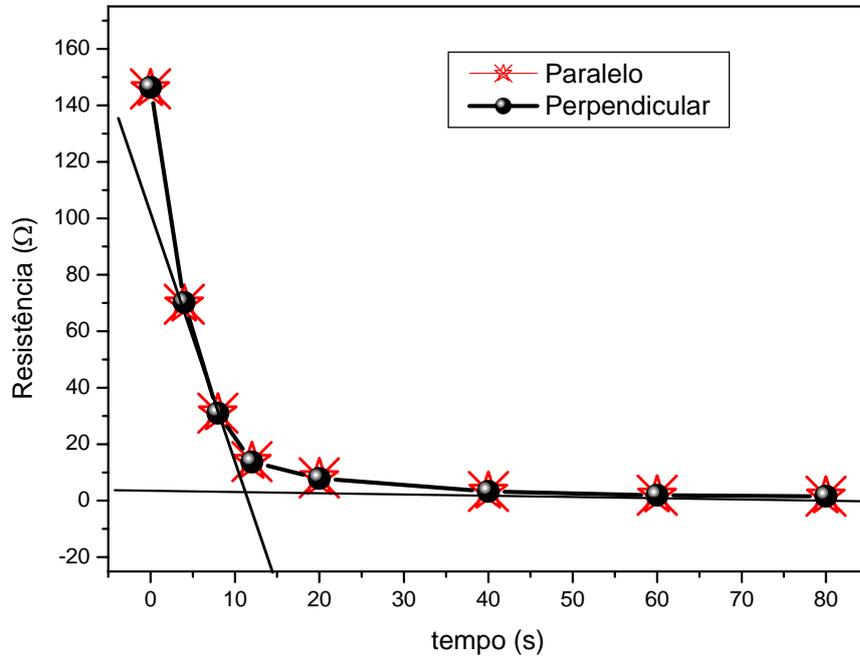


Fig. 64 – Curva de Percolação apresentando a intersecção das retas assintóticas em  $t \sim 10s$ .

O extremo esquerdo da curva mostra os valores de maior resistência que representam amostras com pouco material ferromagnético depositado, nelas a corrente passa em sua maior parte pelo silício, pois os aglomerados estão isolados como observado no capítulo 3. No extremo direito da curva estão as amostras com ligas Fe-Ni praticamente fechadas sobre o substrato de silício, as resistências são menores uma vez que a corrente passa em sua maior parte pelo material ferromagnético, que tem baixa resistência. O ponto onde as retas assintóticas se cruzam é chamado ponto de percolação e representa o ponto onde os aglomerados começam a se unir formando depósitos fechados. As amostras com tempos de deposição menores que o tempo de percolação tem pequena quantidade de material ferromagnético depositado, portanto nas curvas de MR obtidas sobre estas amostras, Figuras 55,56 e 57, pode-se notar uma grande influência do efeito ordinário do silício.

A curva com os valores em percentual das magnetorresistências em função dos tempos de eletrodeposição das amostras é apresentada na figura 65.

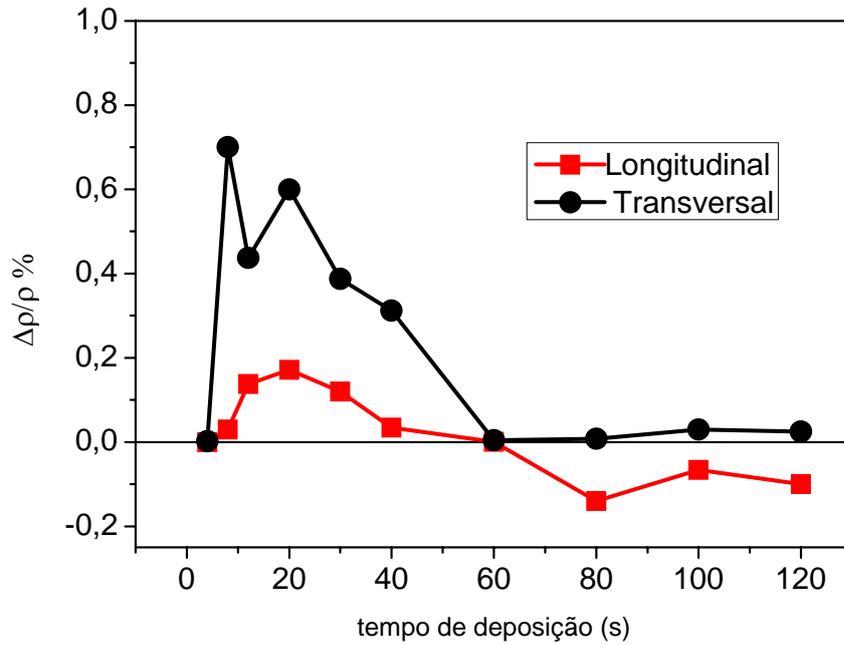


Fig. 65 – Curva de magnetorresistência em função dos tempos de eletrodeposição.

O efeito medido ( $MR_{total}$ ) é uma associação em paralelo dos efeitos magnetorresistivos nos aglomerados ( $MR_{agl.}$ ) e no silício ( $MR_{Si}$ ), portanto para a obtenção do efeito  $MR_{agl.}$  nos aglomerados (constricções), foi utilizada a Equação 10.

$$MR_{agl.} = \frac{MR_{Si} \cdot MR_{total}}{MR_{Si} - MR_{total}} \quad \text{Eq. 10}$$

Na Figura 65, nota-se a existência de GMR nas amostras com tempos de deposição próximos do tempo de percolação, este efeito ocorre pela presença de corrente polarizada em spin entre os aglomerados (constricções), mostrada na figura 66.

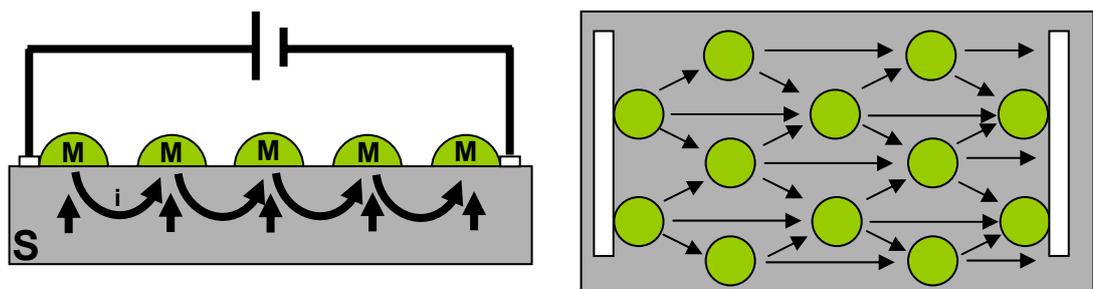


Fig. 66 – Modelo ilustrando a passagem pelo silício da corrente polarizada em spin, de aglomerado para aglomerado (constricções).

A curva das magnetorresistências nas orientações longitudinais e transversais em função das correntes aplicadas nos contatos da amostra com 8s de deposição, é apresentada no gráfico da Figura 67.

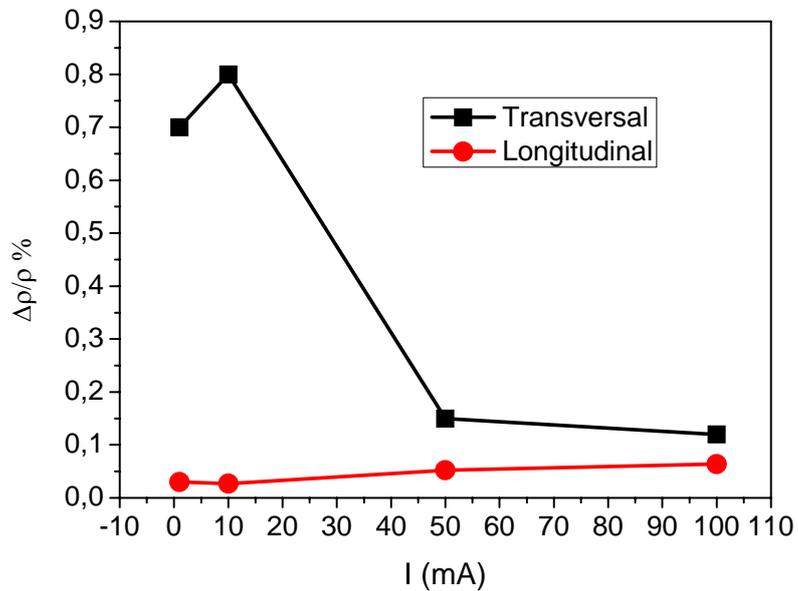


Fig. 67 – Curva de magnetorresistência em função das correntes aplicadas na amostra de 8s de deposição.

Para correntes de 1 e 10mA, a magnetorresistência na orientação transversal é bem maior que na longitudinal. Para correntes maiores, longe do regime onde há contato ôhmico na interface aglomerado Fe-Ni/silício (ver Figura 47) as magnetorresistências têm valores próximos, nas duas orientações.

## CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta a viabilidade da obtenção de dispositivos spintrônicos com a utilização da técnica de eletrodeposição. Nele foram obtidas amostras da liga Fe-Ni com diferentes tempos de eletrodeposição. Através de medidas em RBS, nota-se a conformidade do cálculo teórico de composições e espessuras dos depósitos com as medidas experimentais e uma eficiência de corrente de 80%.

Medidas magnéticas mostram que estes depósitos apresentam baixo campo coercivo, propriedade desejada em materiais a serem utilizados em dispositivos sensores magnéticos.

Medidas elétricas mostram que entre o semicondutor e o metal existe uma barreira Schottky característica, mas que em um dado intervalo específico de potencial ocorre uma injeção de elétrons de um depósito para outro através do substrato de silício.

As imagens obtidas no AFM e no CSAFM apresentam conformidade com o modelo de eletrodeposição utilizado. A imagem obtida no SEM-FEG mostra que os aglomerados estão separados, portanto se uma voltagem for aplicada entre os contatos conectados à amostra, uma corrente deve fluir de aglomerado para aglomerado através do silício.

Com as medidas magnetorresistivas de todas as amostras, feitas sob as orientações longitudinal e transversal entre a corrente elétrica e o campo magnético, pode-se notar que com o aumento do material ferromagnético depositado, a contribuição da magnetorresistência anisotrópica característica dos ferromagnetos para a magnetorresistência total do sistema aumenta, portanto os picos na orientação longitudinal vão gradualmente sendo invertidos. Nas amostras com baixo tempo de eletrodeposição o pico na orientação longitudinal é positivo. Ao levar-se em conta que a contribuição da curva característica para ferromagnetos é desprezível dada a baixa quantidade de material depositado e que a magnetorresistência para o silício não apresenta picos, pois é ordinária, concluí-se que os picos na amostra com 8s de deposição aparecem em decorrência da polarização em spins da corrente que passa de aglomerado para aglomerado.

Conclui-se que com a técnica da eletrodeposição podem-se obter dispositivos de injeção de elétrons entre constrições e que através de medidas magnetorresistivas é possível constatar se a corrente injetada é polarizada em spins.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de continuação deste trabalho, pode-se apontar:

- A realização de medidas de magnetorresistência a baixas temperaturas nas ligas utilizadas neste trabalho para análise da possível dependência da AMR e da GMR com a temperatura [43].

- Medidas de magnetorresistência na configuração longitudinal e transversal variando as correntes aplicadas nas amostras para estudo da dependência da altura de barreira na interface aglomerado Fe-Ni/silício na formação da corrente polarizada, uma vez que modelos teóricos predizem resultados controversos, como observado no capítulo 3.

- Revestimento do substrato de silício com uma camada óxida isolante entre os aglomerados Fe-Ni e o silício para possível obtenção de maiores taxas de GMR.

- Utilização de formas nanoestruturadas sobre o silício para maior controle da distância de separação entre os aglomerados, possibilitando melhor análise da dependência da corrente polarizada com o tempo de relaxação do silício.

- As propriedades magnéticas apresentadas pelas amostras, juntamente com seu caráter magnetorresistivo, mostram que estas ligas podem ser utilizadas na elaboração de dispositivos sensores magnéticos.

- Estas ligas podem ser utilizadas na fabricação de transistores de base metálica com polarização em spins. [44-47]

## BIBLIOGRAFIA

1. N. Garcia, C. Hao, L. Yonghua, M. Munoz, Y. Chen, Z. Cui, Z. Lu, Y. Zhou, G. Pan, A. A. Pasa, "Magnetoresistance in thin Permalloy film (10 nm thick and 30-200 nm wide) nanocontacts fabricated by e-beam lithography". *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 083112-1-083112-3, 2006.
2. S. Cholet, C. Joachim, J. P. Martinez and B. Rousset, "Towards four-electrode coplanar metal-insulator-metal nanojunctions down to 10 nm". *Nanotechnology* 12 (2001) 1-5
3. D. D. Awschalom and M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics". *Nature Phys.* 3, 153-159 (2007)
4. Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Horwood Publishing, 2001.
5. Gerischer, Heinz; Tobias, Charles W. "Advances in electrochemical science and engineering", Weinheim: VCH, 1990
6. L.T. Romankiw and D.A. Thompson, "Magnetic Properties of Plated Films" in: *Properties of Electrodeposits, Their Measurement and Significance*, The Electrochemical Society, N. J. (1976), Chap. 23, pp.410-11
7. R.S. Smith, L.E. Godlicki, and J.C. Long, "Effects of Saccharin on the Structural and Magnetic Properties of Iron-Nickel Films," *J. Electrochem. Soc.* 108, 996 (1961).
8. E.E. Castellani, J.V. Powers, and L.T. Romankiw, "Nickel Iron (80:20) Alloy Thin Film Electroplating Method and Electrochemical Treatment and Plating Apparatus", U.S. Patent 4, 102, 756 (Jul. 25, 1978)
9. N.C Anderson and C.R. Grover, Jr., "Electroplating of Nickel-Iron Alloys for Uniformity of Nickel/Iron Ratio Using a Low Density Plating Current", U.S. Patent 4, 279, 707 ( Jul. 21, 1981)

10. E.R. Spada, L.S. de Oliveira, A.S. da Rocha, A.A. Pasa, G. Zangari, M.L. Sartorelli, "Thin films of  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$  electroplated on silicon (100)", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) e891–e892.
11. Robert C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials", John Wiley & Sons, Inc, pg.557-560 (1999)
12. Stephen Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford (2001)
13. J. Velez, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E.Y. Tsymlal, "Ballistic Anisotropic Magnetoresistance", *Phys. Rev. Lett* (2005)
14. F. Seitz, *Phys. Rev.* 79, 372 (1950).
15. K. Seeger, "Semiconductor Physics", Springer Verlag Berlin Heidelberg (1991).
16. B. Heinrich and J.A.C Bland, "Ultrathin Magnetic Structures II", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994)
17. M. N. Baibich et. al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 - 2475 (1988)
18. N. F. Mott, *Proc. R. Soc.* 153, 699 (1936).
19. A. Fert and I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1190 - 1192 (1968)
20. M. Ziese and M. J. Thornton (Eds), "Spin Electronics", Springer Verlag Berlin Heidelberg, pg. 52-70 (2001).
21. B. Dieny et. al. "Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited)", *J. Appl Phys.* 69, No. 8, 4774–4779 (1991)
22. Y. Q. Jia, Rick C. Shi, and Stephen Y. Chou, "Spin-Valve Effects in Nickel/Silicon/Nickel Junctions", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 32 n°, September 1996.

23. N.W. Ashcroft and N.D Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976).
24. J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, LI. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, "Magnetoresistance of magnetite", Applied Physics Letters Volume 72, Number 6, 9 February 1998.
25. I. Zutic, "Spintronics: Fundamentals and applications", Reviews of Modern Physics, Volume 76, Abril 2004
26. D. L. Smith and R. N. Silver, "Electrical spin injection into semiconductors", Physical review B, Volume 64, 045323
27. E.H.Rhoderick, "Metal-Semiconductor contacts", Clarendon Press, Oxford (1980).
28. B.L. Sharma, "Metal-Semiconductors Barrier Junctions and their applications", Plenum Press (1984).
29. E.H.Rhoderick, "Metal-Semiconductor contacts", Clarendon Press, Oxford (1980).
30. W. K. Chu, J. W. Mayer, e M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York (1978)
31. Rump/Genplot, Computer Graphics Service, Lansing NY (1989)
32. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Physical Review Letters 56 (9): 930-933 Mar 3 (1986).
33. P. West "Introduction to Atomic Force Microscopy Theory, Practice, and Applications", [www.afmuniversity.org/](http://www.afmuniversity.org/)
34. A. Pailleret, et al. "Surface reactivity of polypyrrole/iron-oxide nanoparticles: electrochemical and CS-AFM investigations", J Solid State Electr 11 (8): 1013-1021 Aug 2007
35. L. Reimer, "Scanning electron microscopy - physics of image formation and microanalysis" Berlin: Springer (1998)

36. J. Ohnsorge, R. Holm, “Scanning Electron Microscopy: an introduction for physicians and biologists”, George Thime Publishers, Stuttgart, 1978
37. Luiz C. Sampaio, Flávio Garcia, Geraldo R. C. Cernicchiaro e Armando Y. Takeuchi, “Técnicas de Magnetometria”, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, no. 3, Setembro, (2000)
38. V. C. Zoldan, D. M. Kirkwood, G. Zangari, M. L. Munford, W. Figueiredo and A. A. Pasa, “AFM Studies of Ni Electrodeposits on GaAs”, Microscopy and Microanalysis, 11, Supp. 3, 90 (2005).
39. M.L. Munford, M.L. Sartorelli, L. Semigman, and A.A Pasa, “ Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Eelectrodeposited on Si”, Journal of the Electrochemical Society, 149 (5) C274-C279 (2002)
40. H. M. Lu, W. T. Zheng and Q. Jiang, “Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature”, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 320–325.
41. A. T. Hanbicki and B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou, “Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor” Appl. Phys. Lett. 80 (2002)
42. Michael J. Caruso, Tamara Bratland, Carl H. Smith, Robert Schneider, “Anisotropic Magnetoresistive Sensors Theory and Applications”, Sensors Magazine (1999)
43. K. I. Lee, et. al. “Spin-valve effect in an FM/Si/FM junction”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 16 (2005) 131– 133
44. Lou, X. *et al.* *Nature Phys.* 3, 197–202 (2007).
45. Dirk Grundler, Phys. Rev. B 63, 161307 (2001)
46. Baigeng Wang et al., Phys. Rev. B 67, 092408 (2003)
47. M Xiao, I Martin, E Yablonovitch, *Nature* 430, 435-439 (2004)