

EDSON MASSAYUKI KAKUNO

ESTUDO DE NANOESTRUTURAS
MAGNÉTICAS Co-Fe-Cu
ELETRODEPOSITADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da UFPR — Universidade Federal do Paraná, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

CURITIBA

1997

ESTUDO DE NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS Co-Fe-Cu ELETRODEPOSITADAS

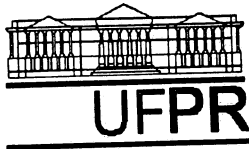
Edson Massayuki Kakuno

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

Trabalho parcialmente financiado pela CAPES, CNPq e PADCT/94

CURITIBA

1997



Ministério da Educação e do Desporto
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação em Física

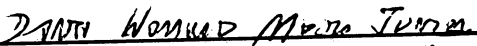
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. EDSON MASSAYUKI KAKUNO


**TÍTULO DA TESE: "ESTUDO DE NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS Co-Fe-Cu
ELETRODEPOSITADAS"**

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às quatorze horas e trinta minutos, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arquição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 13 de fevereiro de 1997

Banca Examinadora:


Prof. Dante Homero Mosca Junior
Presidente/Orientador


Prof. Andre Avelino Pasa
UFSC


Prof. Paulo Cesar de Camargo
UFPR

Este trabalho é dedicado a:

Dante H. *Mosca* Jr.

AGRADECIMENTOS

- Ao pesquisador Dr. Maurício P. Cantão - LAC-COPEL pelas análises de EDS e imagens da morfologia por microscopia eletrônica.
- Ao Prof. Dr. S.R. Texeira do Lab. de Filmes Finos do IF-UFRGS, por fornecer os substratos de cobre sobre silício.
- Ao Prof. Dr. Ney Mattoso do DF-UFPR e o Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons.
- Ao Bach. Renê Chagas da Silva do Laboratório de Materiais, DF-UFPR, pelas medidas de magnetização.
- Ao Grupo de Ótica de R-X (GORXI) do DF-UFPR, em especial aos professores Dr. Irineu Mazzaro e Dr. César Cusátis.
- A todos os membros, funcionários, alunos e professores do Laboratório de Materiais do DF-UFPR, em especial aos engenheiros Adriano Fávaro e Sílvio Fávaro e ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen.
- À Profa. Dra. Maria A. Biason Gomes do DQ-UFPR.
- A todos os amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| Capítulo 1 - Introdução | 3 |
| 1.1 - Nanoestruturas Magnéticas | 3 |
| 1.2 - Eletrodeposição de metais e ligas | 4 |
| 1.3 - Sistema Co-Fe-Cu | 5 |
| | |
| Capítulo 2 - Fundamentos da deposição eletroquímica | 10 |
| 2.1 - Célula Eletroquímica ou Galvânica | 10 |
| 2.2 - Potencial da célula | 12 |
| 2.3 - Nucleação | 15 |
| 2.4 - Voltametrias ou Curvas VxI | 17 |
| 2.5 - Métodos de Eletrodeposição | 19 |
| | |
| Capítulo 3 - Preparação das Amostras | 21 |
| 3.1 - Preparação do substrato | 21 |
| 3.2 - Produção da amostra | 21 |
| 3.3 - Preparação da solução | 24 |
| 3.4 - Instrumental | 25 |
| | |
| Capítulo 4 - Ligas de Cobalto-Ferro (Co-Fe) | 28 |
| 4.1 - Voltametria dos depósitos de Co-Fe | 28 |
| 4.2 - Medidas de eficiência | 30 |
| 4.3 - Difração de Raios-X das ligas de Co-Fe | 32 |
| 4.4 - Análise por EDS das ligas Co-Fe | 34 |
| 4.5 - Morfologia das ligas Co-Fe | 35 |
| 4.6 - Medidas magnéticas das ligas Co-Fe | 40 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 5 - Ligas de Cobalto-Ferro-Cobre (Co-Fe-Cu) | 43 |
| 5.1 - Resultados e análise para baixas concentrações de cobre (Co-Fe(Cu)) | 45 |
| 5.1.1 - Voltametria das soluções de Co-Fe(Cu) | 45 |
| 5.1.2 - Difração de R-X das ligas Co-Fe(Cu) | 47 |
| 5.1.3 - Análise por EDS das ligas Co-Fe(Cu) | 48 |
| 5.1.4 - Morfologia das ligas Co-Fe(Cu) | 48 |
| 5.2 - Resultados e análise para altas concentrações de cobre (Co-Fe-Cu) | 50 |
| 5.2.1 - Análise da corrente para os depósitos de Co-Fe-Cu | 50 |
| 5.2.2 - Voltametrias das soluções para Co-Fe-Cu | 51 |
| 5.2.3 - Análise de R-X das ligas Co-Fe-Cu | 53 |
| 5.2.4 - Morfologia das ligas Co-Fe-Cu | 55 |
| 5.2.5 - TEM e Difração de elétrons das ligas Co-Fe-Cu | 57 |
| 5.2.6 - Medidas de magnetização das ligas Co-Fe-Cu | 59 |
| 5.2.7 - Proporção Co:Fe em função da concentração de cobre | 61 |
| | |
| Capítulo 6 - Multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu | 63 |
| 6.1 - Eletroquímica | 63 |
| 6.2 - Análise magnética | 64 |
| 6.3 - Análise por difração de R-X das multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu | 67 |
| 6.4 - TEM e Difração de elétrons das multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu | 68 |
| | |
| Capítulo 7 - Conclusões | 73 |
| 7.1 - Ligas cobalto-ferro (Co-Fe) | 73 |
| 7.2 - Sistemas cobalto-ferro-cobre: Co-Fe(Cu) e Co-Fe-Cu | 74 |
| 7.3 - Multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu | 75 |
| 7.4 - Conclusão geral | 75 |
| 7.6 - Trabalhos futuros e Questões em aberto | 76 |

| | |
|--|-----|
| Apêndice A | 77 |
| A.1 - Potenciostato | 77 |
| A.2 - Programa para controle da placa DT31-EZ | 80 |
| | |
| Apêndice B - Transporte Elétrico e Magnético | 96 |
| B.1 - Efeito Magnetoresistivo Gigante Negativo (GMR) | 96 |
| B.2 - Transporte Elétrico | 99 |
| | |
| Apêndice C - SEM, TEM, EDS e Difração de Elétrons | 104 |
| C.1 - SEM e EDS | 105 |
| C.2 - TEM e Difração de Elétrons | 106 |
| C.3 - Preparação de amostras para TEM | 107 |

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é mostrar a viabilidade da fabricação de diferentes tipos de nanoestruturas à base de ligas Co-Fe e Cu utilizando uma técnica eletroquímica. Através do método potenciostático produzimos nanoestruturas magnéticas do tipo filmes finos de ligas Co-Fe, ligas inhomogêneas Co-Fe-Cu e ligas de composição modulada Co-Fe(Cu)/Cu. Essas nanoestruturas foram investigadas com diferentes técnicas de análise. A análise estrutural foi realizada usando difração de raios-X e difração de elétrons em área selecionada. A morfologia da superfície dos depósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise composicional dos depósitos foi realizada através de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). No que se refere as suas propriedades magnéticas, as amostras produzidas foram analisadas através de medidas de curvas de magnetização versus campo magnético e medidas de magnetoresistência. Tanto a preparação das amostras como as análises foram realizadas à temperatura ambiente. O resultado das análises dessas nanoestruturas revelou a existência de propriedades interessantes, do ponto de vista do Magnetismo e da Eletroquímica fundamentais, e promissoras para aplicações tecnológicas na área de dispositivos magnetoresistivos sensores de campo magnético.

Abstract

The principal aim of this work is to show the viability of the fabrication of the different kinds of magnetic nanostructures based on Co-Fe alloys and Cu using an electrochemical technique. By using the potentiostatic method were produced magnetic nanostructures like Co-Fe alloys films, Co-Fe-Cu inhomogeneous alloyed films and Co-Fe(Cu)/Cu composition-modulated alloys. These nanostructures were investigated by different techniques. The structural analyse were performed using X-ray diffraction and electron diffraction by transmission electron microscopy (TEM) in selected area. The morphology of the surface of the deposits was analysed by scanning electron microscopy (SEM). The compositional analyse of the deposits was performed by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS). In regards to theirs magnetic properties, the produced samples were analysed by measurements of the magnetisation curves versus magnetic field and magnetoresistance. Both preparation of the samples and analyses were performed at room temperature. The result of the analyses of these nanostructures has revealed the existence of interesting, from fundamentals Magnetism and Electrochemical point of view, and promising properties for technological applications in the area of the magnetoresistive devices for sensing of magnetic fields.

Prefácio

Este trabalho teve início em 1995 no Laboratório de Materiais do DF-UFPR. Na época, nosso objetivo era somente obter multicamadas Co-Fe/Cu usando a técnica eletroquímica desenvolvida pelo grupo de D. S. Lashmore no NIST (National Institute of Standard and Technology), sediado em Gaithersburgh, E.U.A.

Iniciamos o projeto procurando reproduzir amostras similares às ligas de composição modulada Ni/Cu produzidas no NIST. Nesta etapa iniciamos uma importante colaboração com a Profa. Dra. Maria Aparecida Biason Gomes do DQ-UFPR. Com a dificuldade de não possuir um potenciostato/galvanostato adequado, acabamos por desenvolver um potenciostato caseiro adequado, conforme descrito no Apêndice A. Após a chegada do potenciostato/galvanostato EG&G 273A em março de 1996, dentro do Programa de Novos de Materiais do PADCT/94, passamos a utilizar este equipamento controlado externamente via uma placa de interface externa A/D e D/A rápida, optou-se por este controle pois a interface GPIB não se mostrou adequada. Nossa atividade então concentrou-se na otimização dos diversos parâmetros envolvidos na eletrodeposição. Esta tarefa não se mostrou fácil, uma vez que a nossa infra-estrutura local para caracterização de filmes finos e nanoestruturas era e, ainda é, bastante limitada.

O trabalho que acabamos realizando tornou-se bem mais abrangente e será apresentado aqui como constituído por três etapas distintas: estudo das ligas Co-Fe, estudo da influência do cobre na liga Co-Fe e ligas inhomogêneas formadas a partir daí, e ligas de composição modulada Co-Fe(Cu)/Cu que adotamos denominar multicamadas. A bem da verdade, esta seqüência da abordagem não corresponde exatamente à seqüência do desenvolvimento de nossa pesquisa.

Gostaríamos ainda de ressaltar que, o trabalho até o momento realizado não encontra-se acabado e muito menos esgota todas as questões envolvidas no estudo deste sistema Co-Fe-Cu (ver capítulo 7.5). Há ainda muito a ser entendido no que se refere aos processos eletroquímicos, químicos e estruturais envolvidos na nucleação e crescimento dos depósitos. Além disso, no que se refere às propriedades de magnetotransporte e acoplamento magnético nessas estruturas, reconhecemos haver muita coisa a ser feita. Parte desse trabalho continua a ser realizada por nós até esta data.

Este trabalho está organizado em sete capítulos e três apêndices:

Capítulo 1 : Introdução;

Capítulo 2 : Trata dos aspectos básicos da eletrodeposição;

Capítulo 3 : Está descrita a preparação dos substratos para o eletrodepósitos, as várias soluções utilizadas e a técnica para os depósitos.

Capítulo 4 : Está apresentado o estudo das ligas de cobalto-ferro (Co-Fe) eletrodepositadas.

Capítulo 5 : Apresentamos o estudo do sistema ternário Cobalto-Ferro-Cobre. A liga Co-Fe com pouca contaminação de cobre denotamos por Co-Fe(Cu), e as ligas com alto teor de cobre por Co-Fe-Cu.

Capítulo 6 : São apresentados os resultados para as nanoestruturas de composição modulada que denotamos de multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu.

Capítulo 7 : Apresentamos as nossas conclusões até o momento e os possíveis trabalhos a serem desenvolvidos futuramente.

Apêndice A : Apresentamos um potenciostato dedicado, montado por nós, para o início de nossos trabalhos e o programa correspondente de controle.

Apêndice B : Introduzimos o efeito magnetoresistivo (MR) e a técnica para sua medida.

Apêndice C : Apresentamos uma abordagem sumária dos microscopios eletrônicos de varredura (SEM) e transmissão (TEM) , e da difração de elétrons.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Nanoestruturas magnéticas

Materiais magnéticos para uso em motores e geradores foram essenciais para a revolução do século 19. No nosso século, a indústria magnética mais importante é a de gravação analógica e digital. No entanto, apesar de sua utilidade e significado histórico, a pesquisa em materiais magnéticos atrasou-se em relação à área de materiais semicondutores na exploração de estruturas artificiais na escala do nanometro ou atômica.

Prinz [1] aponta que a razão disto está na escala de comprimento relevante ao transporte eletrônico nesses materiais. Enquanto estruturas semicondutoras exibem comportamentos novos e interessantes na escala de dezenas de nanômetros, estruturas magnéticas necessitam de controle em escala de nanometro ou menor para exibir comportamento magnético cooperativo entre elétrons de condução à deriva. Somente nos últimos poucos anos que avanços nos métodos de preparação e caracterização alcançaram a qualidade necessária para revelar novos fenômenos magnéticos.

Vários artigos de revisão e de estado-da-arte no campo do magnetismo de superfícies, interfaces, filmes finos, multicamadas e sistemas granulares foram escritos no últimos anos [1-13, 43]. Artigos sobre o magnetismo em sistemas ainda mais novos, tais como os nanofios, nanoesferas e sistemas nanolitografados, são menos elucidativos [14-16].

Dentre as novas propriedades físicas encontradas podemos enfatizar: o acoplamento magnético através de meios isolantes, semicondutores e metálicos; os efeitos de magnetoresistência e magnetoóptico inusitados e elevados; a alteração surpreendente de momentos magnéticos atômicos e os efeitos magnéticos cooperativos decorrentes da modificação eletrônica e estrutural.

As mais espetaculares e importantes descobertas foram os materiais com magnetoresistência gigante (GMR) em 1988 e os óxidos com magnetoresistência colossal (CMR) em 1993. A pesquisa destes materiais magnéticos caracterizou-se por uma rápida transição para a tecnologia. Materiais GMR tem recentemente sido usados na confecção de sensores magnetoresistivos e memórias magnetoresistivas de acesso-aleatório (MRAM).

O transporte com polarização de spin, decorrente do espalhamento dependente do spin dos elétrons de condução em materiais GMR, também abriu um novo campo de aplicações em dispositivos como os transistores de efeito-campo com polarização de spin (spin-FET) e dispositivos de injeção de spin. Essa combinação do magnetismo com elementos de eletrônica tradicional é chamada magnetoeletrônica.

Os materiais GMR e CMR são altamente promissores para que, após a virada deste século, seja alcançada a meta tecnológica de cabeçotes sensíveis a mídia magnética de gravação perpendicular com densidades superiores a 3 ou 10 gigabits/polegada quadrada.

Em conclusão, a pesquisa em superfícies, filmes finos e nanoestruturas magnéticas é de interesse básico e aplicado e envolve questões de caráter teórico e experimental relevantes.

Descrita a importância dessas nanoestruturas magnéticas, passamos agora a questão da fabricação desses materiais por processo eletroquímico.

1.2 Eletrodeposição de metais e ligas

A deposição eletroquímica de metais e ligas metálicas é relatada desde a antiguidade. Os relatos mais antigos conhecidos são a eletrodeposição de ouro e prata pelos antigos habitantes do Peru e o revestimento do ferro por cobre descrito por gregos e chineses [17].

A fora estes conhecimentos empíricos, muitos autores concordam que os experimentos realizados por Galvani (1791) e a posterior descoberta de Volta, de que a eletricidade pode ser produzida por meio químico, sinalizam o marco da era moderna da eletrodeposição. Contudo, somente a partir dos trabalhos de Faraday (1834) é que a análise quantitativa dos processos eletroquímicos tornou-se possível [18].

Hoje a deposição eletroquímica de metais e ligas é essencial para a tecnologia moderna. Exemplos de aplicações incluem a eletrodeposição de trilhas e contatos em placas de circuito impresso e em microcircuitos; de ligas magnéticas para memórias de computador; de revestimentos protetores resistentes à abrasão e corrosão para fins industriais diversos; guias de microonda; espelhos para laser, etc.

Apesar do desenvolvimento alcançado na utilização da eletrodeposição em aplicações industriais algumas limitações impedem a sua expansão. Uma dessas limitações é a exigência do controle da modulação composicional de materiais no nível atômico em muitas áreas avançadas da tecnologia. Várias nanoestruturas de composição modulada produzidas por técnicas de PVD (*Physical Vapor Deposition*) tem demonstrado possuírem propriedades eletrônicas, magnéticas e mecânicas únicas [19-22]. Materiais nanoestruturados, fabricados por diversas técnicas são atualmente intensamente estudados e já ocupam um espaço significativo nas aplicações tecnológicas.

Blum [23] foi o primeiro a produzir uma estrutura de composição modulada (Ni-Cu) usando método de deposição eletroquímica a partir de diferentes soluções eletrolíticas. Brenner [24] foi o primeiro a produzir uma estrutura modulada (Cu-Bi) usando um único eletrólito (Cu-Bi). A primeira técnica eletroquímica patenteada para produzir estruturas de composição modulada foi devida a Yahalom e Zadok [25].

Recentemente, Lashmore e Dariel [26] aprimoraram o método desenvolvido por Yahalom e Zadok, obtendo um aumento da uniformidade da espessura das camadas, conduzindo à deposição potenciostática e usando um coulômetro rápido (para a medida da carga depositada real), sob o controle de um microcomputador para decidir quando mudar os níveis de potencial. Trabalhos recentes [17,26,27] mostraram que estruturas de composição modulada de alta qualidade com período de modulação química (isto é, a espessura combinada de duas camadas adjacentes) inferior a 1 nm podem ser produzidas.

Mais recentemente, surgiram na literatura trabalhos de outros grupos utilizando eletrodeposição de metais para a confecção de nanoestruturas de composição modulada promissoras para a integração direta sobre semicondutores [13,14,27-30].

1.3 Sistema Co-Fe-Cu

Nosso trabalho concentra-se no sistema envolvendo ligas Co-Fe e Cu. Sabe-se desde 1993 que o sistema de multicamadas Co-Fe/Cu apresenta elevado efeito magnetoresistivo em baixos campos de saturação à temperatura ambiente [31,32]. Além disso, algumas ligas Co-Fe apresentam magnetização de saturação superior a do Fe puro acompanhada com efeito magnetostrictivo quase nulo na composição de 90% atômico de

Co. Todas estas propriedades tornam esse sistema de grande interesse para aplicações em cabeçotes e dispositivos magnetoresistivos [31-35]. No entanto, os processos empregados para a fabricação dessas estruturas são técnicas tradicionais de PVD sofisticadas, caras e complexas [36] em relação a técnica eletroquímica utilizada a várias décadas no sistema Ni-Fe [37].

Recentemente, diferentes grupos de pesquisadores relataram viabilidade na obtenção de efeito magnetoresistivo gigante em nanoestruturas magnéticas eletrodepositadas: multicamadas Co/Cu [28], nanofios com composição modulada periodicamente Co/Cu [13], filmes de ligas inomogêneas Cu-Co [38,39] e em multicamadas CoFe/Cu [40], sendo este último sistema, o único trabalho encontrado na literatura envolvendo a eletrodeposição de ligas Co-Fe e Cu.

É importante salientar que, segundo o diagrama de fase binário o sistema Co-Fe bulk [41] forma ligas substitucionais com estrutura cúbica de corpo centrado (BCC) nas composições ricas em Fe e uma estrutura hexagonal compacta (HCP) nas composições ricas em Co. A incorporação de Cu nessas ligas tende a interferir nessa transição de fase BCC para HCP. Uma liga ternária substitucional com estrutura cúbica de face centrada (FCC) desordenada tende a ser formada para composições ricas em Cu. A segregação de elementos nas ligas ternárias Co-Fe-Cu dá origem às ligas de caráter inomogêneo, que ao longo desse trabalho também denominaremos como sistemas de composição granular.

Assim, passamos a investigar o sistema Co-Fe-Cu motivados por inúmeros fatores: propriedades magnéticas que o enquadram dentro da categoria dos materiais GMR apropriados para a confecção de dispositivos e cabeçotes; alta originalidade da obtenção de nanoestruturas por processo eletroquímico; a possibilidade de obtenção de diferentes tipos de nanoestruturas conforme a composição previamente estabelecida e o caráter anômalo [42,43] da codeposição das ligas Co-Fe por processo eletroquímico, o qual desperta interesse no âmbito da Eletroquímica Fundamental.

Referências

- [1] Prinz, G.A.. **Science**, 1092-1097 (23 Nov. 90).
- [2] Falicov, L.M. et al.. **J. Mater. Res.**, 1299-1340, 5 (1990).
- [3] Eds., Chamberod, A. and Hillairet, J. **Metallic Multilayers**, Materials Science Forum, vol 59-60, Trans Tech Publications (1990).
- [4] Falicov, L.M. **Physics Today**, 46-51 (Oct. 1992).
- [5] Heirich, B. and Bland, J.A.C. **Ultrathin Magnetic Structures I and II**, Eds., Springer-Verlag (1994).
- [6] McWhan, D.B. **J. Synchrotron Rad.** 83-90 ,1 (1994).
- [7] Derbyshire, K. and Korczynski, E. **Solid State Technol.**, 57-66 (Sept. 1995).
- [8] Prinz, G.A. and Hathaway, K. **Phys. Today**, 24-25 (Apr. 1995).
- [9] Simonds, J.L. **Phys. Today**, 26-32 (Apr. 1995).
- [10] Dahlberg, E.D. and Zhu, J.G. **Phys. Today**, 34-40 (Apr. 1995).
- [11] Prinz, G.A. **Phys. Today**, 58-63 (Apr. 1995).
- [12] Levy, P.M. **Magnetic Giant Magnetoresistance in Magnetic layered and Granular Materials**, Solid State Physics, Vol.47, 367-463, Academic Press, (1994).
- [13] Piraux, L.; George, J.M.; Despres, J.F.; Leroy, C.; Ferain, E.; Legras, R. **Appl. Phys. Lett.** 65 (19): 2484-2486 (1994).
- [14] Jeske, M.; Schultze, J.W.; Thönissen, M.; Münder, H. **Thin Solid Films** 255: 63-65 (1995).
- [15] Barbara, B. **J. of Magnetism and Magnetic Materials**, 123-127, 156 (1996).
- [16] Yamamoto, H.; Yamada, K. **Mater. Sci. Engineering B** 31: 207-211 (1995).
- [17] Lashmore, D.S. **Israel J. Technol.**, 469-475, 24 (1988).
- [18] Bockris, M. **Modern Aspects of Electrochemistry**, Butterworth (1959).
- [19] Eds. Cowley, J.M.; Cohen, J.B.; Salamon, M.B.; Wuensch, B.J. **Modulated Structures**, American Institute of Physics, New York (1979).
- [20] Eds. Chang, L.L.; Giesse, B.C. **Synthetic Modulates Structures**, Academic Press, New York (1985).
- [21] Eds. Tsakalakos, T.; Prince, G. **Modulated Structures Materials**, NATO ASI Series 83, Martinns Nijhoff, Dodrecht, The Netherlands (1985).

- [22] Eds. Chamberod, A.; Hilairet, J. **Metallic Multilayers**, Materials Science Forum vol., 59-60, TransTech Publications (1990).
- [23] Blum, W. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, 307-320, 3 (1921).
- [24] Brenner, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice**, Academic Press, New York.
- [25] Yahalom, J.; Zadok, O. **J. Mat. Sci.** 22 (1987) 499 - 503; U. S. Patent 4.652.348 (1987).
- [26] Lashmore, D.S.; Dariel, M.P. **J. Electrochem. Soc.**, 5, 135 (1988).
- [27] Alper, M.; Attenborough, K.; Hart, R.; Lane, S.J.; Lashmore, D.S.; Younes, C.; Schwarzacher, W. **Appl. Phys. Lett.**, 2144, 63 (1993).
- [28] Bird, K.D.; Schlesinger, M. **J. Electrochem. Soc.** 142 (1995) L65-L66.
- [29] **Conference Electrochemically Deposited Thin Films II**, 193-204, Miami Beach, Florida, USA. The Electrochemical Society, (1994).
- [30] **Conference Magnetic Materials, Processes, and Devices**, 223-232, New Orleans, Louisiana, USA. The Electrochemical Society, (1993).
- [31] Kano, H.; Iwasaki, Y.; Hayashi K.; Aso, K. **J. Magn. Magn. Mater.** 126: 445-447 (1993).
- [32] Inomata K.; Saito, Y. **J. Magn. Magn. Mater.** 126: 425-429 (1993).
- [33] Moodera, J.S.; Kinder, L.R.; Wong, T.M.; Meservey, R. **Phys. Rev. Lett.** 74 (16): 3273-3276 (1995).
- [34] Tang, D.D.; Wang, P.K.; Speriosu, V.S.; Le, S.; Kung, K.K. **IEEE Transc. Magn.** 31 (6): 3206-3208 (1995).
- [35] Monsma, D.J.; Lodder, J.C.; Popma, T.J.A.; Dienen, B. **Phys. Rev. Lett.** 74 (26): 5260- 5263 (1995).
- [36] Fontana Jr., R.E. **IEEE Trans. Magn.** 31 (6): 2579-2584 (1995).
- [37] Liao, S.H. **IEEE Trans. Magn.** 26 (1): 328-332 (1990).
- [38] Blythe, H.J.; Fedosyuk, V.M. **J. Phys.: Condens. Matter** 7: 3466-3469 (1995).
- [39] Ueda, Y.; Ito, M. **Jpn. J. Appl. Phys.** 33 (10 A): L1403-L1405 (1994).
- [40] Chang, J.W.; Romankiw, L.T. **Magnetic Materials, Processes, and Devices III**, The Electrochemical Society, Vol.94-6: 223-232 (1994).
- [41] **Phase Diagrams of binary Alloy Systems**, Amec. Soc. of Metals Handbook, Vol.8, (1986).

- [42] Sasaki K.Y.; Talbot, J.B. **Magnetic Materials, Processes, and Devices III**,
The Electrochemical Society, Vol.94-6: 103-118 (1994).
- [43] Andricacos, P.C. **Electrochemically Deposited Thin Films II**,
The Electrochemical Society, Vol.94-31: 157-176 (1995).
- [44] Schwarzacher, W and Lashmore, D.S. **Giant MR in electrodeposited films**.
IEEE Transc. Magn., 32 (4 part 2): 3133-3153, jul.96.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS DA DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

2.1 - Célula Eletroquímica ou Galvânica

Um sistema de deposição eletroquímico simples é aquele composto por uma cuba com solução iônica (íons livres), dois eletrodos e um gerador, figura 2.1:

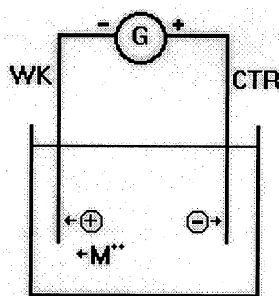


Figura 2.1 Célula eletroquímica

Vamos considerar que temos uma solução iônica rica em íons metálicos positivos, por exemplo $M^{++} = Fe^{++}$, íons de ferro duplamente ionizado. Estes íons irão se depositar no eletrodo negativo (catodo) que é o nosso eletrodo de trabalho (WK). Cada íon M^{++} que chega ao eletrodo negativo necessita de 2 elétrons para se neutralizar (M^0), ou seja, uma reação de redução ocorrerá. Para fechar o circuito elétrico, outros dois íons negativos são “coletados” pelo eletrodo positivo (anodo) e neutralizados. Neste caso ocorre uma reação de oxidação. Como no esquema mostrado na fig. 2.1 este é um eletrodo auxiliar, é chamado de contra eletrodo (CTR). A solução como um todo mantém-se neutra. A cuba com a solução (eletrólito) e os eletrodos é conhecida como célula galvânica, pois os primeiros experimentos utilizavam galvanômetros que são instrumentos sensíveis a correntes na ordem de miliamperes.

O processo acima descrito pode ocorrer controladamente de dois modos:

1. Podemos impor à solução uma corrente constante, isto é, uma quantidade de elétrons se recombina com os íons positivos num intervalo de tempo constante. Este é o método

galvanostático em que o gerador (G - fig.2.1) representa uma fonte de corrente, onde facilmente podemos ajustar o valor desejado da corrente elétrica. Dependendo da solução, para cada valor da corrente podemos ter um ou mais valores de tensão, ao longo do tempo, sobre a célula.

2. Ou então, podemos impor à solução um potencial constante. Cada íon tem um potencial característico para reduzir. No caso dos íons positivos eles são reduzidos recebendo elétrons do eletrodo negativo e isto ocorre a partir do potencial de redução do íon. Para os íons negativos é o potencial de oxidação. O gerador da figura 2.1 neste caso é uma fonte de tensão. Assim, em um determinado potencial, a corrente através da célula pode variar ao longo do tempo devido a alterações nas condições da célula, como concentração dos íons, mudança de temperatura, pH, e outros.

Controlar o potencial na solução não é tarefa fácil, pois há envolvido no sistema a resistência da solução (R_s) e as resistências de contato (R_{c1} e R_{c2}), como no modelo da figura 2.2:

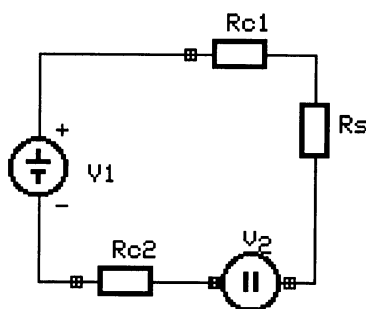


Figura 2.2 Equivalente elétrico da célula eletroquímica.

Para simplificar vamos considerar as resistências de contato como praticamente nulas, uma vez que utilizamos eletrodos (WK e CTR) metálicos. Mesmo assim desconhecemos a resistência da solução e não temos, então, como saber o potencial (de redução ou oxidação) V_2 , mesmo conhecendo V_1 . Não conhecemos a queda de tensão sobre R_s . E também ao longo do depósito a superfície dos eletrodos (WK e CTR) se modificam e não conseguimos mantê-los inertes e dependendo da reação, existirá uma queda de tensão (ohmica) no próprio eletrodo de trabalho (WK).

O modo mais usual de contornar em grande parte este problema é inserir na cuba um terceiro eletrodo, um eletrodo de referência (REF) ou padrão, como é mostrado na figura 2.3:

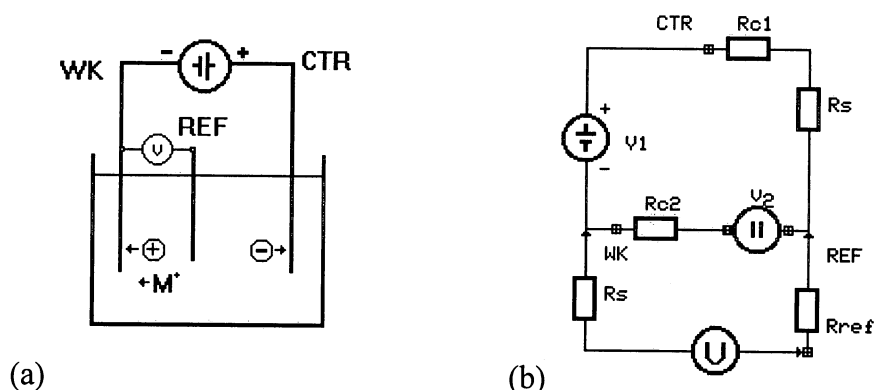


Figura 2.3 : Sistema padrão de três eletrodos,

(a) diagrama básico;

(b) esquema elétrico equivalente.

O potencial do eletrodo de trabalho (V_2 da célula) é medido via eletrodo de referência que é posicionada próximo ao eletrodo de trabalho, também consideramos que a concentração alta de íons faz com que a resistência da solução (entre REF e WK) seja muito baixa e pouco influência na tensão de referência. Os eletrodos de referência possuem alta impedância, mas pouco influenciando as medidas (<1%), pois a impedância do medidor (V) é muito maior.

2.2 - Potencial da célula

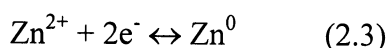
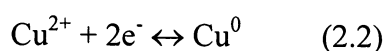
Quando conectamos um voltímetro no lugar do gerador G na célula da figura 2.1, observamos uma pequena diferença de potencial. Isto é devido às reações espontâneas de redução e oxidação que ocorrem na célula. A diferença de potencial medida é a tensão da célula, dada por:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad (2.1)$$

Se mudarmos alguns dos eletrodos, a tensão da célula se altera, então é definido um potencial de eletrodo, que é a tensão do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de

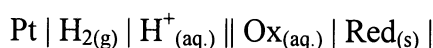
hidrogênio (eletrodo de platina em meio a gás hidrogênio a uma atmosfera de pressão) como eletrodo auxiliar. O eletrodo de hidrogênio é o eletrodo de referência padrão (0V).

Considerando-se o exemplo de uma célula galvânica formada por um fio de cobre, imerso em uma solução de íons de cobre e um fio de zinco imerso em uma solução de íons de zinco, sendo estes dois sistemas conectados por uma ponte salina, teremos que analisar os potenciais das seguintes semi-reações:

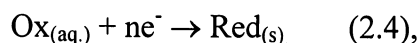


Na equação (2.2) o potencial é positivo (+0,34V) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e na equação (2.3) é negativo (-0,76V), esta é a convenção de Estocolmo, pois na reação (2.3) os elétrons fluem do zinco para o circuito externo, é o eletrodo negativo. O inverso ocorre em (2.2) o eletrodo de cobre é positivo.

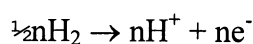
O potencial do eletrodo depende do tipo de reação e da atividade dos elementos envolvidos. Para uma célula:



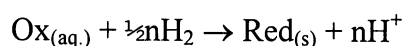
O eletrodo do lado direito ($\text{Red}_{(\text{s})}$), é o catodo, onde ocorrerá uma reação espontânea de redução:



No eletrodo do lado esquerdo ocorrerá uma reação de oxidação do hidrogênio:



A reação completa é:



De acordo com a equação de Nernst, a f.e.m. (força eletromotriz) da célula é:

$$E_{\text{cel}} = E^0_{\text{cel}} - [RT/nF \cdot \ln(a_{\text{red}} \cdot a_{\text{H}^+}^n / a_{\text{ox}} \cdot a_{\text{H}_2}^{n/2})]$$

Por definição $a_{\text{H}^+} = 1$ e $a_{\text{H}_2} = 1$, para 1atm. , então:

$$E = E^0 - RT/nF \cdot \ln(a_{\text{red}} / a_{\text{ox}})$$

onde:

E = potencial do eletrodo reversível;

E^0 = potencial padrão do eletrodo;

a = atividade química;

R = constante dos gases (8,314 V.C/K.mol);

T = temperatura absoluta (298,2K para 25°C);

n = número de elétrons;

F = constante de Faraday (96485C/mol).

Transformando logaritmo natural em logaritmo na base 10, substituindo as constantes e fazendo $T=25^\circ\text{C}$, temos:

$$E = E^0 - 0,0592/n \cdot \log(a_{\text{red}} / a_{\text{ox}}) \quad (2.5)$$

O potencial padrão é a tensão da célula quando o log na equação acima é zero, isto é, quando os reagentes e produtos possuem atividade unitária. Normalmente são referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio a temperatura de 25°C. Estes potenciais são tabelados segundo a convenção de Estocolmo. Uma relação deles pode ser encontrada em: W.M. Latimer, **The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions**, 2.ed., New York, Prentice - Hall, 1952.

Em geral, não é prático trabalhar com o eletrodo de hidrogênio como eletrodo de referência, fig.2.3. Então desenvolveram-se vários eletrodos de referência que já possuem um potencial bem definido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE), p.ex Ag/AgCl (saturado) em que $E^0 = +0,2221\text{V}$.

No nosso caso, onde estamos interessados em depositar um metal (reduzir os íons do metal correspondente) no eletrodo de trabalho, necessitamos aplicar à célula um potencial menor (ou mais negativo) que a tensão da célula em aberto (E). Como os íons metálicos são positivos (perderam um ou mais elétrons) então para que eles se neutralizem no eletrodo, devemos ceder elétrons (redução) ou aplicar um potencial menor, no nosso caso mais negativo. Quando estamos interessados em retirar metal do eletrodo, fazemos o

inverso e temos a oxidação. Na solução temos íons positivos e íons negativos livres e a solução como um todo mantém-se neutra.

Este potencial “a mais” que temos que aplicar para sustentar o depósito, é conhecido como sobrepotencial, tanto para redução ou oxidação. Quanto maior este sobrepotencial, maior é a velocidade que as reações ocorrem, pois quando o campo elétrico aumenta, a força de atração do íon é maior, aumentando a velocidade deste na solução, conseqüentemente, há um aumento na corrente elétrica. Existem vários critérios para a escolha do valor do sobrepotencial, entre eles o aspecto do depósito e a manutenção de uma taxa de depósito razoável. Existem casos em que ao invés de trabalharmos com um potencial fixo na célula (potenciostático), trabalhamos com corrente fixa na célula (galvanostático). Neste último caso também temos o sobrepotencial que é proporcional a corrente, só não o teremos quando a corrente for zero.

Quando aplicamos um sobrepotencial na célula, com o intuito de reduzir um íon metálico, inicialmente observamos um pico de corrente que ao longo do tempo vai diminuindo e pode chegar a zero se todos os íons se esgotarem.

2.3 - Nucleação

A solução em repouso, sem a aplicação de qualquer potencial, apresenta uma grande concentração de íons imediatamente a frente do eletrodo, conhecida como dupla camada ou camada de Helmholtz, figura 2.4:

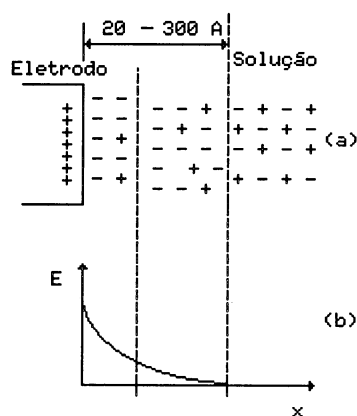


Fig.2.4 Dupla camada elétrica, (a) modelo, (b) potencial vs. distância.

Estes íons são responsáveis pela elevada taxa de recombinação, quando o potencial é aplicado. No entanto, estes íons vão se esgotando até o momento em que o deslocamento dos íons do seio da solução consigam equilibrar com a taxa de redução no eletrodo. Estabelecido um regime estacionário, a corrente passa a ser governada pela velocidade de migração dos íons. É equivalente a imaginar que inicialmente temos uma alta concentração de íons a frente do eletrodo e, à medida que o processo ocorre, a concentração de íons a frente do eletrodo vai diminuindo. A análise de como os primeiros íons vão se incorporando ao eletrodo nos dá o perfil inicial da corrente e esse processo inicial é conhecido como nucleação.

No nosso trabalho, não tivemos condição de avaliar o processo de nucleação, pois ela ocorre quase que instantaneamente. Trabalhamos com soluções em que a concentração é em torno de 1M enquanto nos trabalhos em que há estudos de nucleação [1-3] a concentração é da ordem de 10^{-7} a 10^{-6} M. Outro fator que influencia o perfil inicial da corrente e não pudemos avaliar foi a alteração da área do eletrodo devido a rugosidade do eletrodo. Inicialmente a área do eletrodo é bem definida, pois sua superfície é pouco rugosa (devido aos processos de polimento), mas à medida que a nucleação ocorre, a área do eletrodo vai aumentando[4], devido ao aumento de rugosidade da superfície, até que a superfície toda seja recoberta.

2.4 - Voltametrias ou Curvas VxI

Uma das técnicas utilizadas para determinar a partir de que potencial se inicia a redução ou oxidação de uma espécie eletroativa é a voltametria cíclica, que consiste em aplicar uma rampa linear crescente e decrescente de tensão sobre a célula galvânica e, à medida que o potencial evolui, registrar o valor de corrente correspondente, figura 2.5:

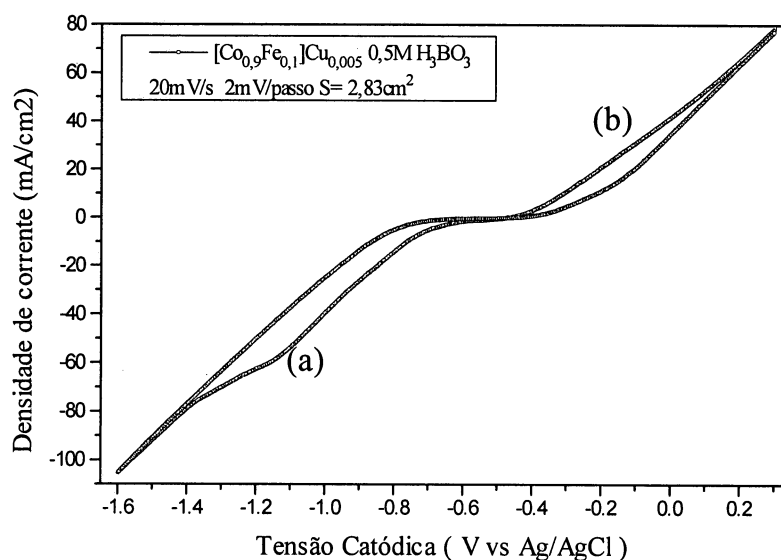


Figura 2.5 Voltametria cíclica de uma solução de Fe a 0,1M + Co a 0,9M em H₃BO₃ 0,5 Mol/l, sobre eletrodo de cobre.

No nosso caso, como os íons de interesse são positivos, para que haja redução deles no eletrodo de trabalho (depósito), sua superfície deve estar carregada negativamente. Isto ocorre a potenciais negativos em relação ao contra eletrodo, é a região (a) da curva. Já na região (b) da curva a reação que ocorre é a de oxidação (dissolução do depósito). Note que há um intervalo de tensão em que a corrente permanece em zero, não ocorre nem oxidação ou redução. É porque nesta região estamos no potencial do eletrodo, quase não há sobrepotencial. Cada elemento têm um potencial característico em que inicia a redução ou a oxidação.

Se estamos interessados em analisar somente a reação de redução, então podemos realizar somente a região (a) da ciclovoltametria, o que iremos chamar de voltametria. Um exemplo é mostrado na figura 2.6 para o caso do ferro. A escala de corrente está multiplicada por -1 (uma vez que estamos cedendo elétrons, a corrente é negativa) porque é padrão no potenciostato. A região onde a corrente é muito baixa pode ser mais facilmente analisado efetuando-se um gráfico da corrente em escala logarítmica, onde só é possível para valores positivos.

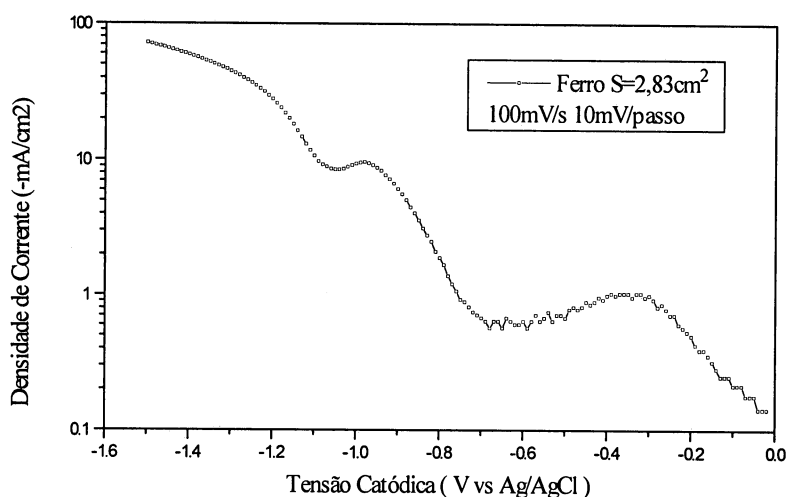


Figura 2.6 Voltametria de uma solução de sulfato de ferro amoniacal a 1M, sobre eletrodo de cobre.

Em torno de $-0,3\text{V}$ temos a redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} e em torno de $-0,85\text{V}$, sempre vs. Ag/AgCl , temos o início da redução do Fe^{+2} em Fe^0 na forma de metal no eletrodo de trabalho. À medida que aumentamos o potencial para valores mais negativos, percebemos um aumento de corrente, isto é a taxa de redução aumenta, até um certo ponto onde começa a diminuir ($-1,0\text{V}$). Isto ocorre porque os íons que estão a frente do eletrodo se esgotam e a solução não consegue repor na mesma taxa em que eles são reduzidos no eletrodo. Quando o potencial aumenta (aumenta o campo elétrico na solução), aumenta a força de atração dos íons, aumentando a velocidade destes na solução. Aumentando a taxa de redução, aumenta novamente a corrente, porém numa taxa dI/dE menor. Também a estes potenciais já há evolução de hidrogênio.

2.5 - Métodos de Eletrodeposição

Podemos manter um processo de redução a um potencial constante ou a uma corrente constante. Escolhemos o potencial constante, pois o nosso interesse é fazer um depósito seletivo a partir de uma solução iônica onde temos mais de uma espécie ativa, com potenciais de redução distintos. Então podemos escolher o elemento a ser depositado pela escolha correta do potencial conforme figura 2.7:

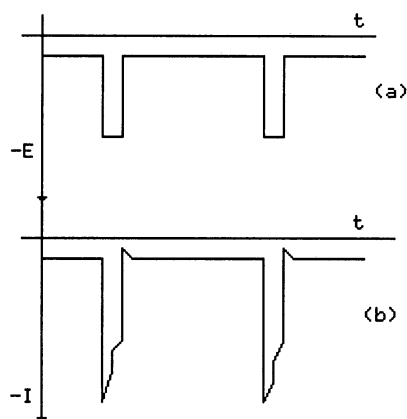


Figura 2.7 Modo potenciostático, (a) forma da tensão, a cada patamar é selecionado um elemento, (b) forma da corrente, a corrente oscila devido as condições de nucleação.

Isto também é possível escolhendo-se valores apropriados de corrente figura 2.8. Porém, na mudança de um valor de corrente para outro, o potencial pode assumir quaisquer valores possibilitando a co-deposição de todas as espécies simultaneamente [5,6]. Isto acarretando interfaces pouco definidas, e bastante rugosas, geralmente.

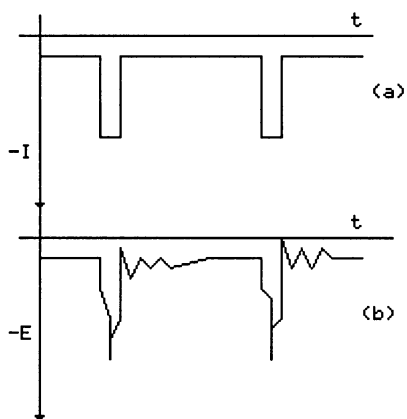


Figura 2.8 Modo galvanostático, (a) forma da corrente, cada patamar corresponde a um elemento, (b) forma da tensão, não há uma seleção definida na comutação da corrente.

Referências

Uma formulação mais detalhada quanto as reações químicas e eletroquímicas que ocorrem na célula e quanto as técnicas descritas, podem ser encontradas na literatura em:

- I. Bard, A.J. & Faulkner, L.R. **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons (1980);
 - II. Ohlweiler, Otto Alcides. **Fundamentos de análise instrumental**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. (1981);
 - III. Posadas, D. **Introduccion a la electroquimica**, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos (1980).
- [1] Gunawardena, G.; Hills, G.; Montenegro, I. and Scharifker, B. **J. Electroanal. Chem.**, 225-239, 138 (1982).
- [2] Mostany, J.; Mozota, J. and Scharifker, B.R. **Electroanal. Chem.**, 25-37, 177 (1984).
- [3] Gunawardena, G.; Hills, G.; Montenegro, I. and Scharifker, B. **J. Electroanal. Chem.**, 255-271, 138 (1982).
- [4] Tulio, P.C.; D'Alkaine, C.V.; Carlos, I.A. **Acta Microscopica**, vol. 5, suplemente B, 258-259, oct. 1996.
- [5] Despici', A.R. and Jovic', V.D. **Electrochemical Formation of Laminar Deposits of controlled Structure and Composition**, J. Electrochem. Soc., 134 [12], 3004-3011, dec. 1987.
- [6] Tench, D.M. and White J.T. **Considerations in Electrodep. of Compositionally Modulated Alloys**, J. Electrochem. Soc., 3061-3066, V.137, 10, oct. 1990.

CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 - Preparação do substrato.

Como estamos trabalhando com processos eletroquímicos, necessitamos de eletrodos condutores. Utilizamos os metálicos, cobre como de trabalho e platina, que é inerte, como contraeletrodo, por possuírem baixa resistência de contato. Usamos basicamente três tipos de substratos de cobre, fáceis de encontrar, baratos e não magnéticos, para depositar as amostras:

1. Lâmina de cobre de espessura de 0.1mm com texturização nas direções [111] e [200], polido mecanicamente com alumina de 1 micron e quimicamente através da imersão em 4 soluções: 10% e 20% de ácido sulfúrico e 10% e 20% de ácido fosfórico na seqüência descrita no sentido direto e inverso, enxaguando a cada passo com água destilada.
2. Placa de circuito impresso sobre fibra de vidro com texturização na direção [111], preparado como descrito acima.
3. *Wafer* de silício comercial orientado na direção [111] com cobre epitaxial [111] depositado por sputtering com espessura de 30nm, que foi polido quimicamente através da imersão em 2 soluções: 10% de ácido sulfúrico e 10% de ácido fosfórico, enxaguado a cada passo com água destilada.

3.2 - Produção da amostra

A área de depósito de cada substrato foi limitada em $2,83\text{cm}^2$ por uma máscara circular feita com fita adesiva, para minimizar o efeito das bordas em que há maior concentração das linhas de campo elétrico. Após esta preparação o eletrodo foi imerso na solução eletrolítica. Foi preparada uma série de amostras para determinar os potenciais de depósito de cada

elemento sobre o eletrodo de cobre. Utilizando a técnica de voltametria, foram feitos estudos da liga de interesse Co-Fe nas suas várias composições e em alguns potenciais preestabelecidos. O mesmo estudo foi repetido na liga ternária Co-Fe-Cu, principalmente para determinar o grau de contaminação de cobre na liga Co-Fe e aproveitando para estudar os efeitos de segregação na formação de sistemas granulares. Por fim, estudamos a produção de nanoestruturas do tipo multicamadas formadas por camadas alternadas de Co-Fe e Cu. Para a produção das multicamadas utilizamos uma única solução contendo os três íons, Co^{++} , Fe^{++} e Cu^{++} .

Como a codeposição do Fe e Co tem um comportamento anômalo [refs. 42 e 43 do cap.1] em termos dos potenciais de depósito, deixa de existir dois potenciais característicos, um para o Fe e outro para o Co. Apenas num único potencial ocorre a codeposição dos dois íons. Neste potencial determinado (mais negativo que -0.85V), conseguimos depositar a liga Co-Fe, com alguma contaminação de cobre que será discutida mais adiante. E em um potencial menos negativo (até -0.7V) é depositado o cobre. Então, alternando devidamente os potenciais, conseguimos um depósito seletivo e assim obtemos as multicamadas.

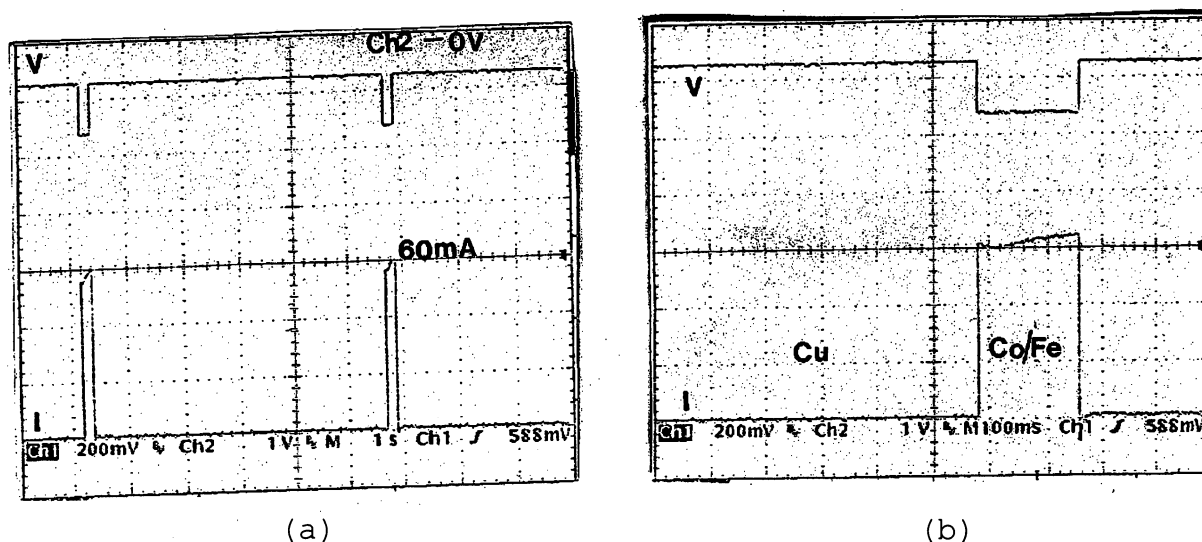


Figura 3.1 : Formas de onda da tensão e corrente, sincronizadas. CoFe ($-1,6\text{V}$ vs Ag/AgCl) e Cu ($-0,7\text{V}$ vs Ag/AgCl).

Na figura 3.1(a) temos a forma de onda típica do depósito de uma multicamada, $[\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}]\text{Cu}_{0,001}$, com 15Å cada camada, repetidas 100 vezes. No ch2 (1V/div.) temos a

forma de onda do potencial (-0.7V/-1.6V) e, em sincronismo, no ch1 (20mA/div.) temos a amostra da corrente (convertida em tensão e multiplicada por -1, pelo potenciostato). A corrente de depósito do cobre é tipicamente bem inferior (aproximadamente 100 vezes menor) do que a corrente de depósito da liga $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$. Na figura 3.1(b) um detalhe do depósito da camada de $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$, o tempo de depósito do cobre também é bem superior (aproximadamente 100 vezes maior) do que o tempo de depósito da liga Co-Fe. Isto porque a concentração do cobre na solução tem que ser bem pequena (cerca de 100 vezes menor do que a do Co-Fe) para contaminar o menos possível a camada Co-Fe. A camada de cobre não se contamina nem com o cobalto nem com ferro, pois tanto um ou outro se reduzem a um potencial menor (mais negativo) que a do cobre, como é visto na análise da liga Co-Fe-Cu (ver capítulo 5.1.3).

Poderíamos utilizar a técnica galvanostática, porém nesta técnica as interfaces ficam menos definidas, devido aos potenciais variarem significativamente na comutação de um material para outro (ver capítulo 2.5).

Todos os depósitos foram realizados à temperatura ambiente, sem desoxigenação nem agitação na solução, usando um contraeletrodo (auxiliar) de platina. Para minimizar os efeitos de concentração de campo elétrico nas pontas, os depósitos foram feitos em forma circular, porém, mesmo assim, há uma concentração maior de linhas de campo elétrico nas bordas do depósito, como foi verificado para o depósito de $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$ a um potencial de -1,2V vs Ag/AgCl, figura 3.2:

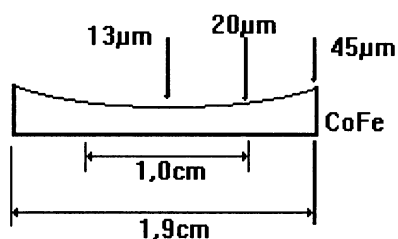


Figura 3.2 Perfil típico de um depósito eletroquímico de superfície circular.

3.3 - Preparação da solução

A solução de trabalho foi sintetizada em água destilada e deionizada ($\text{pH} \cong 7$) e segue as composições abaixo:

Liga $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$:

$\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ----- 281g/l (1M)
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [1] ----- 392g/l (1M)

Após preparadas as soluções em separado, foram combinadas para formarem as proporções desejadas. O pH variou entre 2,5 e 4,5 , sendo que nas soluções recém preparadas o pH era mais alto, abaixando com o tempo. Também as soluções ricas em Co apresentaram pH maior.

Liga $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{1-x}\text{Cu}_x$:

$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ----- 249,0g/l (1,0M)
 $\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ----- 252,9g/l (0,9M)
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ----- 039,2g/l (0,1M)

Foram preparadas duas soluções, uma de $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ (1M) e outra de Cu (1M) e misturadas nas proporções de interesse. O pH se manteve em torno de 3,2 abaixando ao longo de algumas semanas para 2,5, para todas as composições de cobre.

Multicamadas $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,005} / \text{Cu}$:

Solução 1:

$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ----- 1,245g/l (0,005M)
 $\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ----- 252,9g/l (0,9M)
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ----- 039,2g/l (0,1M)
 pH ----- 3,5

Solução 2:

$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ----- 1,245g/l (0,005M)
 $\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ----- 252,9g/l (0,9M)
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ----- 039,2g/l (0,1M)
 H_3BO_3 ----- 030,9g/l (0,5M)
 pH ----- 2,7

3.4 - Instrumental

- 1 - Potenciostato / Galvanostato EGG PAR model 273A;
- 1 - Micro computador AT386/387-DX40, com placa AD/DA (DT31-EZ, Data Translation)
trabalhando a $10\mu\text{s}$ por conversão;
- 1 - Micro computador AT486-DX2-50 com placa AT-GPIB da National;
- 1 - Eletrodo combinado de referência e pH da INGOLD de Ag/AgCl, saturado ($E=0.222\text{V}$);
- 1 - Cuba eletroquímica de 800ml de volume;
- 1 - Osciloscópio digital Tektronix TDS320, com GPIB e RS232.
- 1 - Eletrodo de platina (CTR), com área circular de $1,33\text{cm}^2$.

Na figura 3.3 temos a representação da célula eletroquímica construída em vidro PIREX e tampa de teflon. O volume de solução normalmente utilizado foi de 500ml. O eletrodo de trabalho é envolto por uma tela inerte (aço recoberto com ouro) e condutora para homogeneizar o campo elétrico na região próxima ao eletrodo de trabalho (WK).

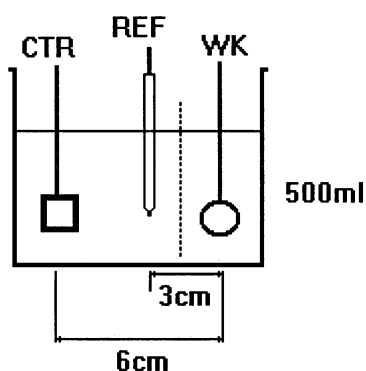


Figura 3.3 Célula eletroquímica.

Descrição da montagem dos aparatos, figura 3.4:

Para a produção das amostras o potenciostato é utilizado no modo amplificador, isto é, os potenciais de depósito e controle são gerados e controlados externamente. Ele funciona como um *buffer* aplicando na célula o potencial de entrada e suprindo a corrente necessária para manter este potencial. Possui ainda um amplificador de alta impedância de entrada e ganho unitário para a leitura do eletrodo de referência. Os potenciais (fig. 3.1) são gerados pela saída D/A de um microcomputador (μ p), um AT386 equipado com uma placa conversora A/D D/A. A informação de corrente (fig. 3.1), que é um potencial proporcional à corrente na célula, é lida pela entrada A/D e integrada ao longo do tempo para ser convertida em carga, cujo valor limite é fornecido pelo programa, listado no apêndice A.2. Pelo programa é possível selecionar dois patamares de potencial, um para cada material, a carga limite em cada patamar (espessura da camada), o número de bicamadas a depositar e, no final, ajustar um potencial de repouso. Com poucas alterações é possível implementar este programa para controlar mais do que dois patamares.

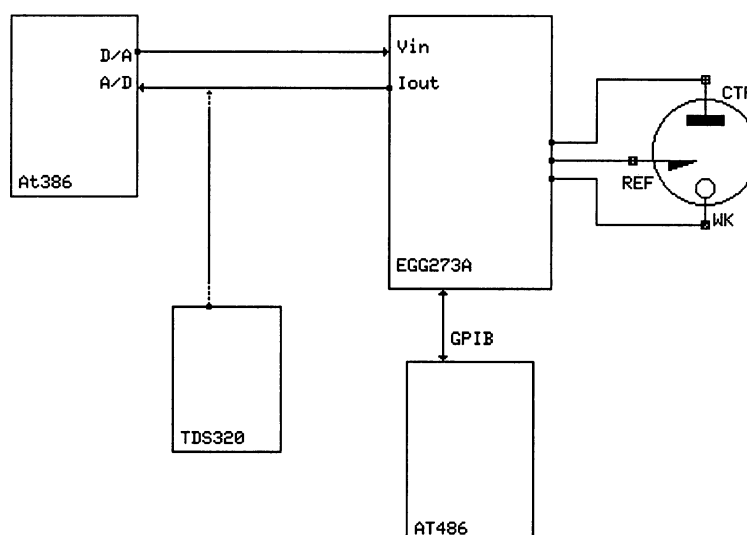


Figura 3.4 Diagrama em blocos para o sistema de depósito eletroquímico.

Para a obtenção das voltametrias, foi utilizado o potenciostato controlado externamente por um μ p AT486 via interface GPIB, IEEE-488[2], e utilizado um aplicativo do próprio fabricante do potenciostato.

Referências

[1] Koehler, W.A. **Applications de L'Electrochimie**, Dunod, p.150, Paris, 1950.

[2] Texas Instruments. **Linear and Interface Circuits Applications**, p.9-46, vol.2, 1985.

CAPITULO 4 - LIGAS DE COBALTO-FERRO (Co-Fe)

Para a preparação das amostras, utilizamos uma solução de 1 mol/l (1M) total de Co^{++} e Fe^{++} , sem nenhum tipo de aditivo, variando a composição de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$, com $x=0$; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90; 0,95 e 1,00 (ver capítulo 3.3). Para cada composição foram feitas voltametrias, sendo os depósitos feitos a -1,0V; -1,1V; -1,2V e -1,4V. A análise da composição do depósito obtido foi feita através de EDS. A morfologia foi analisada via microscopia eletrônica de varredura, SEM, (Philips XL30). A análise estrutural foi realizada por difração de R-X na geometria Bragg-Brentano [1], varredura θ - 2θ . Curvas de magnetização foram medidas usando um magnetômetro de força alternante gradiente [2], montado no Laboratório de Materiais do Dept. de Física da UFPR. As medidas da eficiência foram feitas por gravimetria.

4.1 - Voltametria dos depósitos de Co-Fe

A figura 4.1 ilustra o efeito de envelhecimento da solução de $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$:

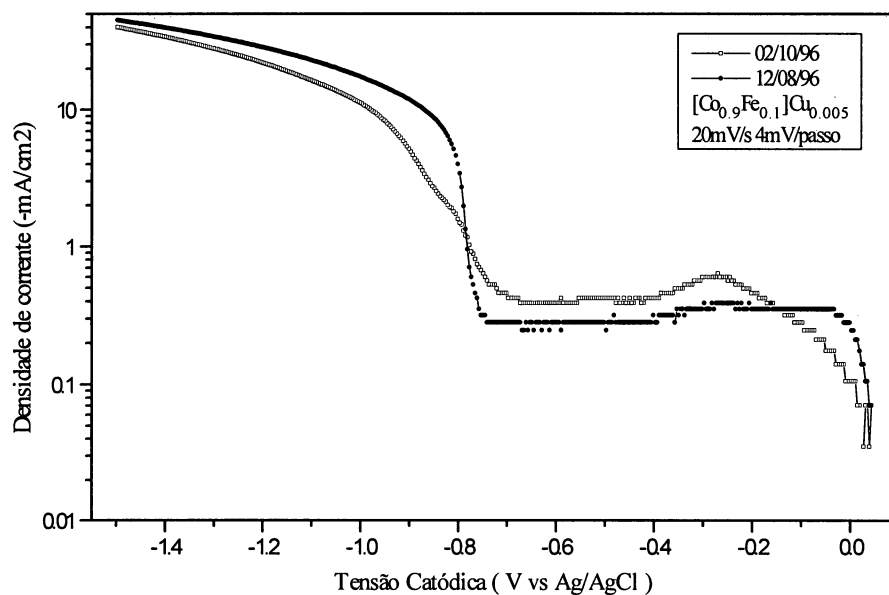


Fig.4.1 Efeito de envelhecimento da solução.

Na solução recém preparada, curva cheia, vemos um patamar entre 0V a -0,7V e a medida que a solução é envelhecida o patamar desaparece surgindo um pico largo ao redor de -0,3V, curva vazada. Associamos este pico ao aumento de íons Fe^{+3} na solução envelhecida. O potencial de redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} é em torno de -0,3V, também neste potencial há a redução do cobre. Na solução envelhecida é possível de observar um depósito no fundo da célula de cor amarelada, identificada por difração de R-X como hidróxido de ferro sulfatado hidratado. O “ombro” em -0,85V, na curva da solução envelhecida, está provavelmente associada a diminuição de íons Fe^{+2} no eletrólito ressaltando o potencial de redução característico dos íons Co^{+2} . Para valores mais negativos de potencial a tendência de ambas as curvas é de convergirem para uma mesma densidade de corrente, pois o que passa a controlar o mecanismo de depósito são os íons Co^{+2} e Fe^{+2} que são neutralizados, reduzidos, no eletrodo de trabalho. Observação: foi utilizado a solução com cobre, pois esta é de interesse para a produção das multicamadas e o efeito do cobre pode ser deduzido da curva da solução recém preparada.

Na figura 4.2 podemos observar várias curvas de $V \times I$ para as diversas composições da liga Co-Fe, utilizando-se soluções recém preparadas:

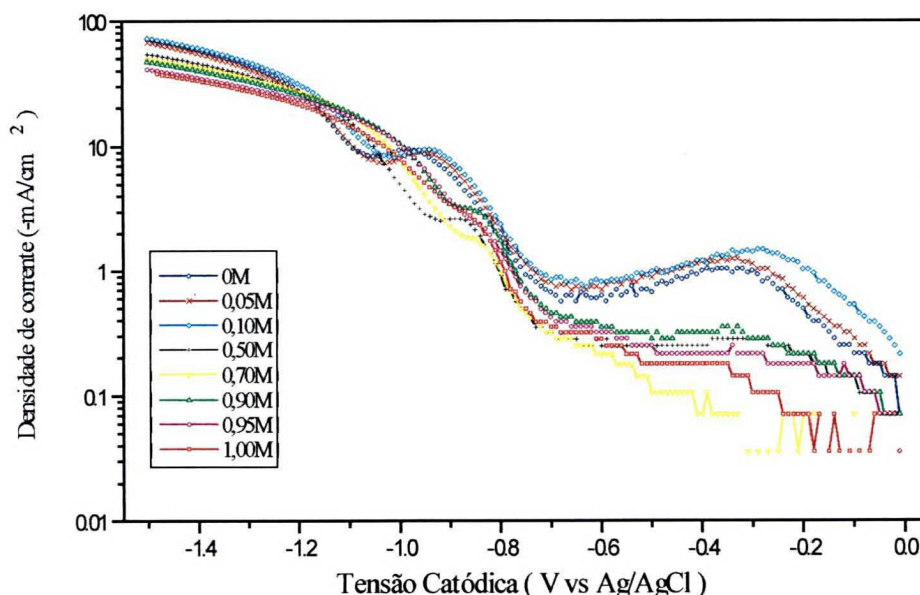


Figura 4.2 Voltametria de soluções a 1M para composições de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$, com velocidade de varredura de 100mV/s e incremento de 10mV, em uma área de 2,83cm².

No eixo das ordenadas temos a densidade de corrente multiplicada por -1 e colocado no gráfico em escala logarítmica para melhor visualizar os detalhes em densidades de corrente baixas. As varreduras foram feitas de 0V a -1,5V, a um passo (intervalo) de 10mV e a uma taxa (velocidade de varredura) de 100mV/s. O ligeiro aumento de corrente em torno do potencial de -0,4V para as composições ricas em ferro provavelmente se deve a redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} (ver figura 1.1). As ligas ricas em ferro também possuem um potencial de redução um pouco maior, -0,95V. As outras ligas ricas em Co têm um potencial de redução em torno de -0,82V, o que não é de se estranhar pois o potencial de redução do Fe é mais negativo do que o do Co. De qualquer forma ocorre o que é conhecido como deposição anômala do grupo do ferro [refs. 42 e 43 do cap.1], pois deveríamos observar no voltamograma dois picos característicos, um para a redução do cobalto (-0.27V vs NHE) e outra para a redução do ferro (-0.44V vs NHE). Ao invés disto há somente um pico característico para os dois elementos e eles iniciam a redução no mesmo potencial.

4.2 - Medidas de eficiência

Como trabalhamos sempre com elementos metálicos duplamente ionizados, sabemos que para reduzir um átomo, necessitamos de duas cargas negativas (2 elétrons). Assim, utilizando as leis de Faraday e através da medida da carga, pela integração da corrente, podemos determinar a espessura do depósito, pela equação: $Q=(F.\rho.S)/M$, onde:

F - Contante de Faraday, 96485 (C/mol);

ρ - Densidade média, $\rho_{\text{Co}}.x+\rho_{\text{Fe}}.(1-x)=\rho$ (g/cm³);

S - Área do eletrodo. (cm²);

M - Massa específica média, $M_{\text{Co}}.x+M_{\text{Fe}}.(1-x)=M$ (g);

Q - Carga por unidade de espessura (C/cm).

A espessura t_{teo} é dada por: $t_{\text{teo}}= Q_t / Q$, onde Q_t é a carga total entregue ao eletrodo, e t_{teo} é a espessura teórica (cm).

Medindo a diferença de massa do eletrodo de trabalho (ΔM), antes e depois do depósito, temos a massa efetiva depositada e a partir daí a espessura do depósito:

a) cálculo do volume (V): $V = \Delta M / \rho$ (cm^3), onde ρ é a densidade média;

b) cálculo da espessura experimental (t_{exp}): $t_{\text{exp}} = V / S$ (cm);

c) cálculo do rendimento (η): $\eta = t_{\text{exp}} / t_{\text{teo}}$.

Na tabela 4.1 temos os dados para as diversas composições de CoFe. Na figura 4.3 temos o gráfico da eficiência. As barras de erro são devidas a incerteza na determinação da massa, onde foi considerada uma flutuação de $\pm 1\text{mg}$, limite de resolução da balança. E a curva pontilhada é uma tentativa de ajuste nos pontos:

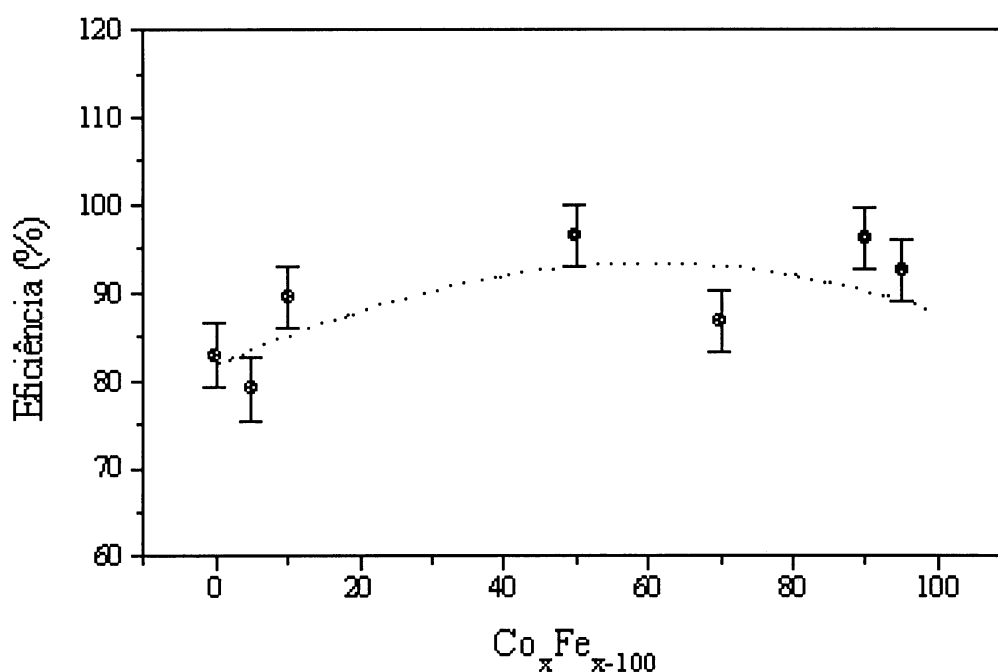


Figura 4.3 Medidas de eficiência para vários depósitos de Co-Fe, ao potencial de -1,2V vs Ag/AgCl.

Tabela 4.1

Resultados de medidas de rendimento para as ligas de CoFe eletrodepositadas.

A composição na primeira coluna corresponde a composição na solução;

Potencial de **-1.2V**, carga (Q) de **95.88C**, superfície (S) de **2.83cm²**, η (%) o rendimento do depósito e $\Delta\eta$ (± %) a barra de erro devido a resolução da balança.

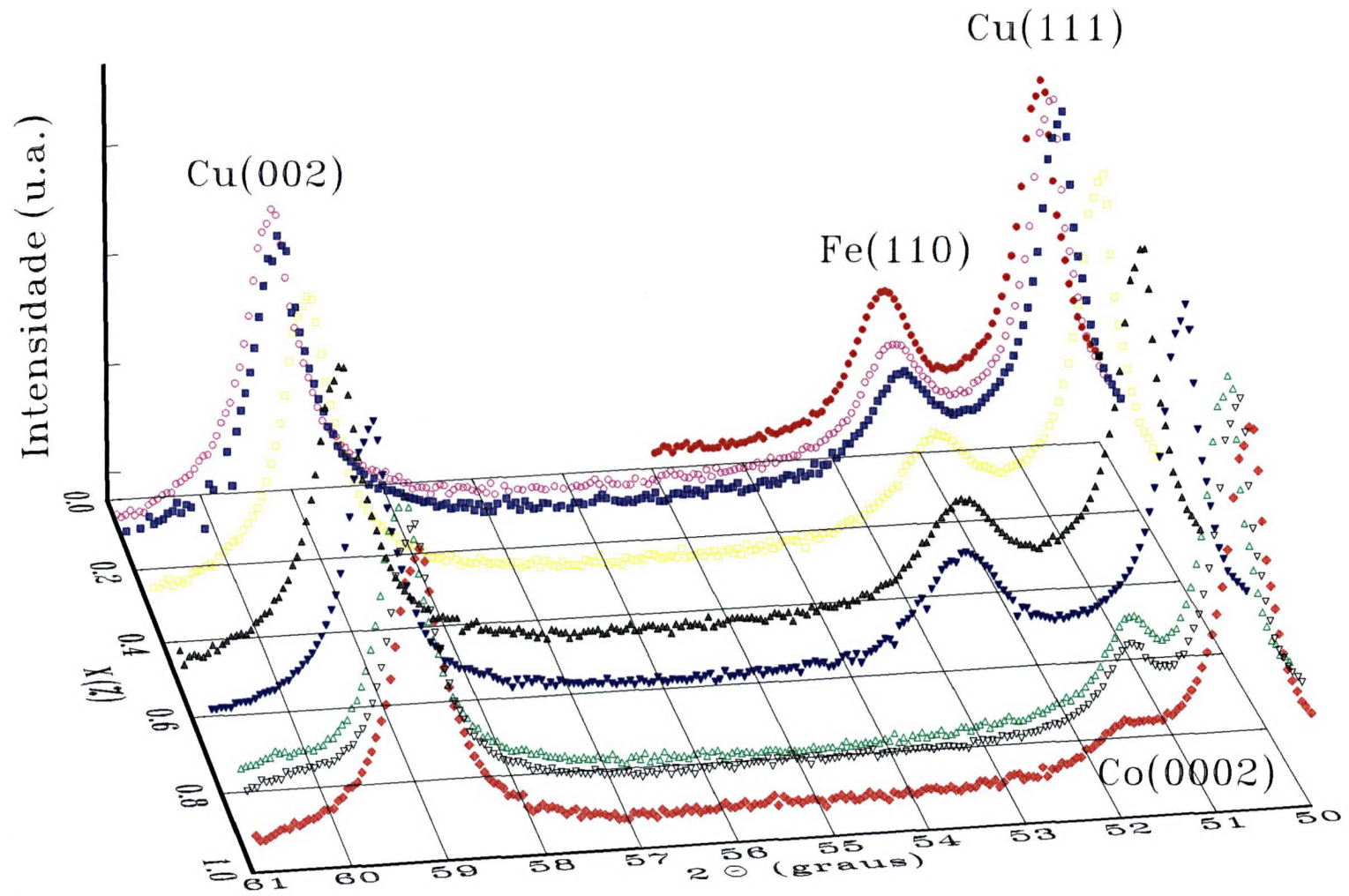
| | ρ (g/cm ³) | M (g) | Δm (g) | t_{teo} (μm) | t_{exp} (μm) | η (%) | $\Delta\eta$ (± %) |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------------|
| Fe _{1.0} Co _{0.0} | 7.86 | 55.85 | 0.023 | 12.47 | 10.34 | 82.9 | 3.61 |
| Fe _{0.95} Co _{0.05} | 7.912 | 56.00 | 0.022 | 12.43 | 9.825 | 79.04 | 3.59 |
| Fe _{0.90} Co _{0.10} | 7.964 | 56.16 | 0.025 | 12.38 | 11.09 | 89.58 | 3.46 |
| Fe _{0.50} Co _{0.50} | 8.38 | 57.39 | 0.0275 | 12.02 | 11.60 | 96.45 | 3.51 |
| Fe _{0.30} Co _{0.70} | 8.588 | 58.01 | 0.025 | 11.86 | 10.29 | 86.76 | 3.47 |
| Fe _{0.10} Co _{0.90} | 8.796 | 58.62 | 0.028 | 11.70 | 11.25 | 96.15 | 3.43 |
| Fe _{0.05} Co _{0.95} | 8.848 | 58.78 | 0.027 | 11.66 | 10.78 | 92.45 | 3.43 |
| Fe _{0.0} Co _{1.0} | 8.90 | 58.93 | 0.033 | 12.61 | 13.10 | xx.xx | x.xx |

4.3 - Difração de raios-X das ligas de Co-Fe

As medidas de R-X foram feitas em todas as amostras de Co-Fe depositadas à -1.2V, com varredura θ -2 θ , radiação de cobalto ($\lambda=1,790\text{\AA}$), pois com este comprimento de onda, maior do que o produzido pelos tubos de cobre, a amostra de CoFe floresce menos, melhorando a relação sinal/ruído. Foi utilizado monocromador de grafite, tempo de integração por ponto de 48s e resolução angular de 1/20 do grau, ver figura 4.4:

Utilizamos as reflexões do cobre (111) e (200) como referência para utilizar a máxima acurácia do goniômetro (1/100 do grau). É interessante observar que partindo do ferro puro até o cobalto puro temos amostras com a estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) com texturização (110) que evolui, para valores menores de d (espaçamento interplanar), até ocorrer uma transição de fase, entre 70% e 90% de Co. A partir dessas concentrações a estrutura passa a ser cúbica de face centrada (fcc) com texturização (111) e hexagonal compacta (hcp) com texturização (0002). A estrutura hcp ocorre naturalmente e através do aparecimento de falhas de empilhamento a estrutura fcc [3,4]. É relatado na literatura, a evolução bcc para hcp na liga “bulk”[5]. Em filmes finos as ligas Co-Fe depositadas assumem geralmente a estrutura fcc [6,7].

Figura 4.4 Difratoigramas de raios-x das ligas Co-Fe



4.4 - Análise por EDS das ligas Co-Fe

A análise por EDS mostra que podemos controlar razoavelmente bem a composição na liga depositada, a partir da proporção dos componentes na solução, como pode ser observado na tabela 4.2:

| Solução (%) | % Co (EDS) | % Fe (EDS) |
|-----------------------------------|------------|------------|
| Fe ₁₀₀ | 0 | 100 |
| Co ₅ Fe ₉₅ | 4.5 | 95.5 |
| Co ₁₀ Fe ₉₀ | 9.1 | 90.9 |
| Co ₃₀ Fe ₇₀ | 23.3 | 76.7 |
| Co ₅₀ Fe ₅₀ | 44.3 | 55.7 |
| Co ₇₀ Fe ₃₀ | 71.7 | 28.3 |
| Co ₉₀ Fe ₁₀ | 89.2 | 10.8 |
| Co ₉₅ Fe ₅ | 94.3 | 5.7 |
| Co ₁₀₀ | 99.3 | 0.7 |

Tabela 4.2 :Resultados de medidas de composição por EDS para as ligas de Co-Fe eletrodepositadas. A primeira coluna corresponde a composição na solução eletroquímica, em porcentagem. Na segunda e terceira colunas os resultados da composição relativa entre Cobalto e Ferro dado pela análise por EDS em porcentagem.

Os resultados apresentados na tabela acima, foram representados no gráfico da figura 4.5. Observa-se uma correlação muito boa entre a composição da liga e a composição da solução:

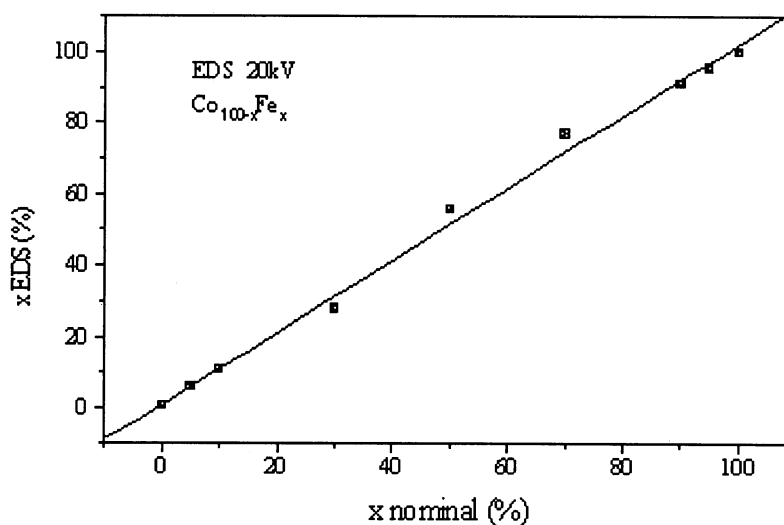


Figura 4.5 Concordância entre composição na solução com a composição nos depósitos medida por EDS.

4.5 - Morfologia das ligas de Co-Fe

A figura 4.6 mostra a morfologia dos depósitos para $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$, para $x=0,3, 0,5$ e $0,9$ a um potencial de $-1,4\text{V}$. A imagem foi feita através de elétrons secundários. Observamos que praticamente a morfologia dos depósitos, nesta magnificação, não se altera com a composição.

Do mesmo modo, vemos nas figuras 4.7 e 4.8, que a morfologia pouco se altera depositando as amostras, obtidas a partir da solução de $0,7\text{MCo}^{++}$ e $0,3\text{MFe}^{++}$, em diversos potenciais, $\varnothing = -1,0\text{V}; -1,1\text{V}; -1,2\text{V}$ e $-1,4\text{V}$. Nesta composição, em particular, observamos estruturas esféricas (com diâmetro em torno de 500nm) e tipo “grão de arroz”, que estão mais detalhadas na figura 4.8(a). A análise de EDS, por elétrons secundários, indica uma concentração maior de cobalto na estrutura mostrada na fig. 4.8(a) do que nas regiões livres dessas estruturas. É difícil uma quantificação exata devido ao efeito “garrafão”, sendo o volume analisado muito maior que o “spot” do feixe de elétrons. Na fig. 4.8(a) podemos ainda observar a formação de trincas no depósito, provavelmente devido as tensões no interior do filme. Trincas semelhantes são observadas nos depósitos em outros potenciais ($-1,0\text{V}$ a $-1,4\text{V}$) e nas diversas composições analisadas.

Na figura 4.9 é mostrado o depósito de $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$, ao potencial de $-1,1\text{V}$. Pela foto de menor ampliação (a) observamos que o depósito segue a topologia do substrato e um detalhe da borda (b) revela um crescimento fibroso, explicando a forma “esponjosa” da superfície (c). Também em (b) vemos que a amostra possui uma estrutura de “bolhas” nas bordas, e possivelmente, isto se deve ao fato de que nas bordas ocorre maior concentração de linhas de campo elétrico (efeito das pontas), fazendo com que o pH local aumente muito favorecendo a formação de hidróxidos [8].

Figura 4.6:

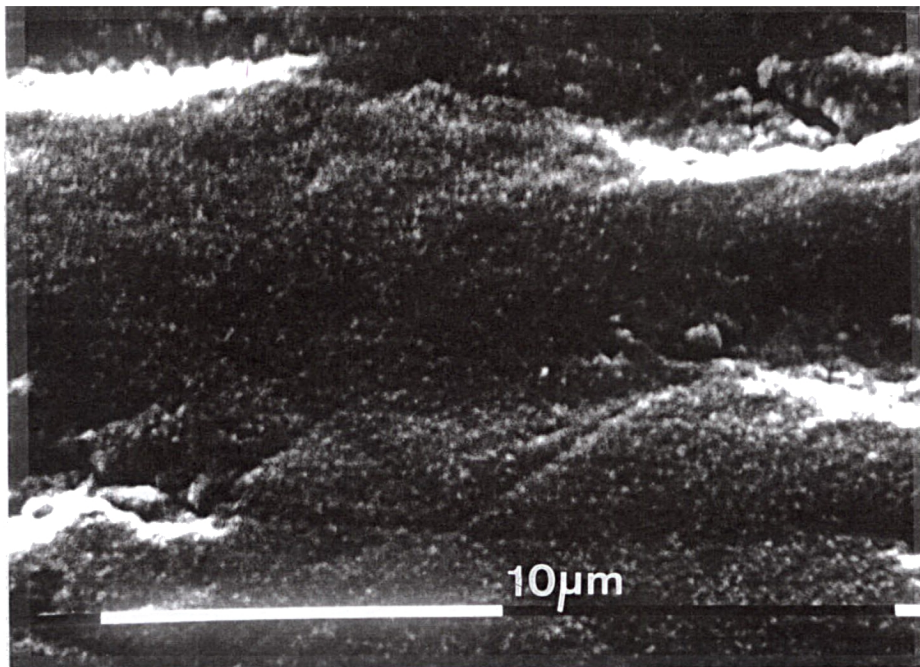
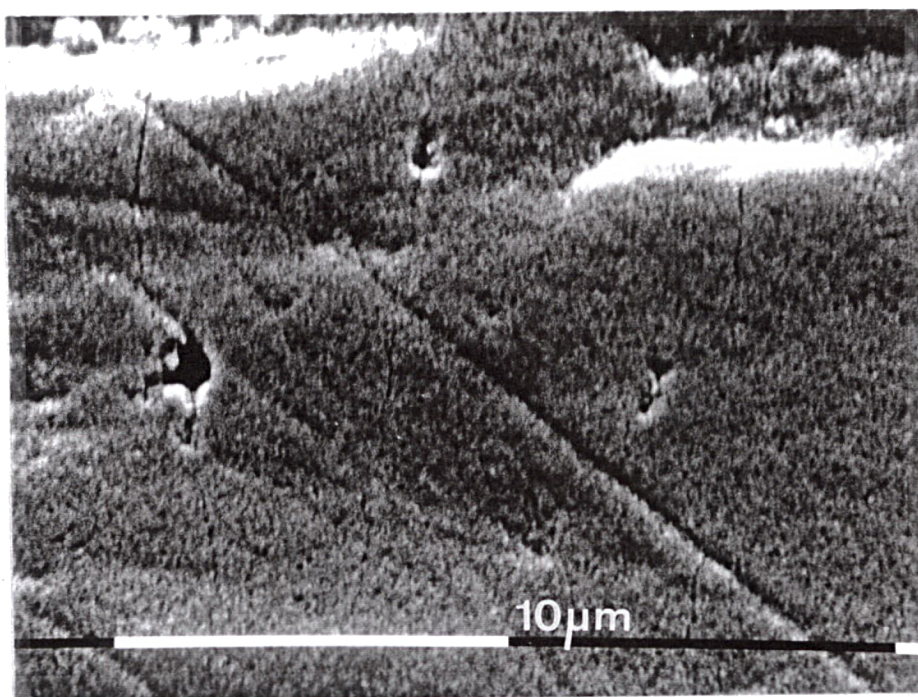
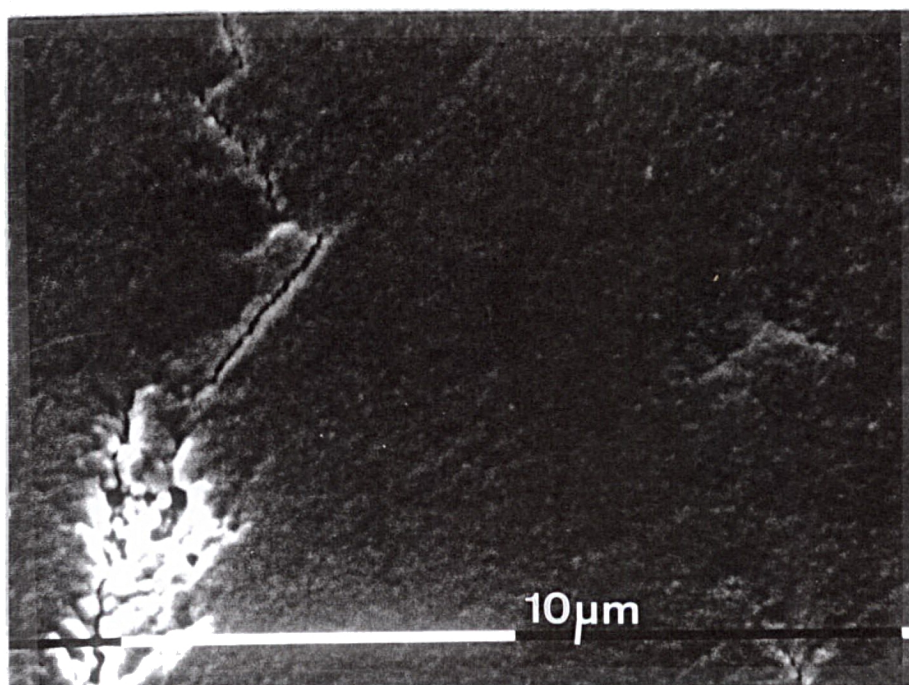
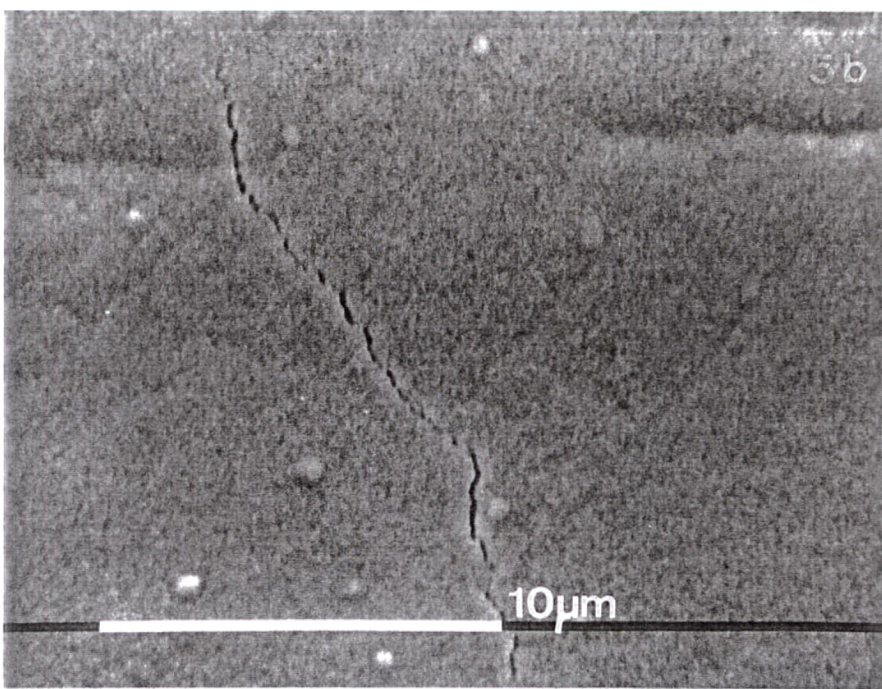
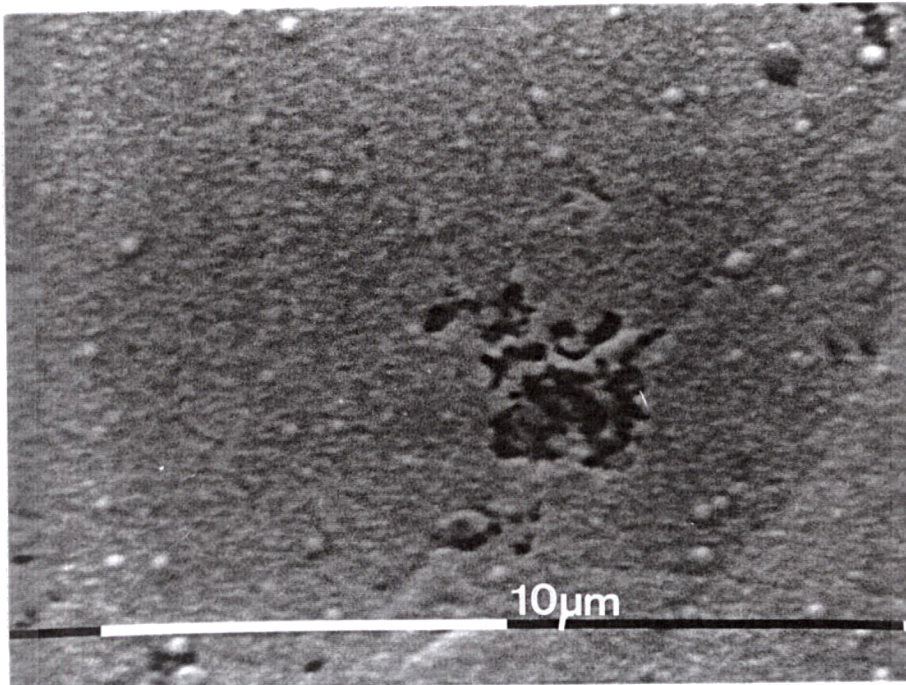
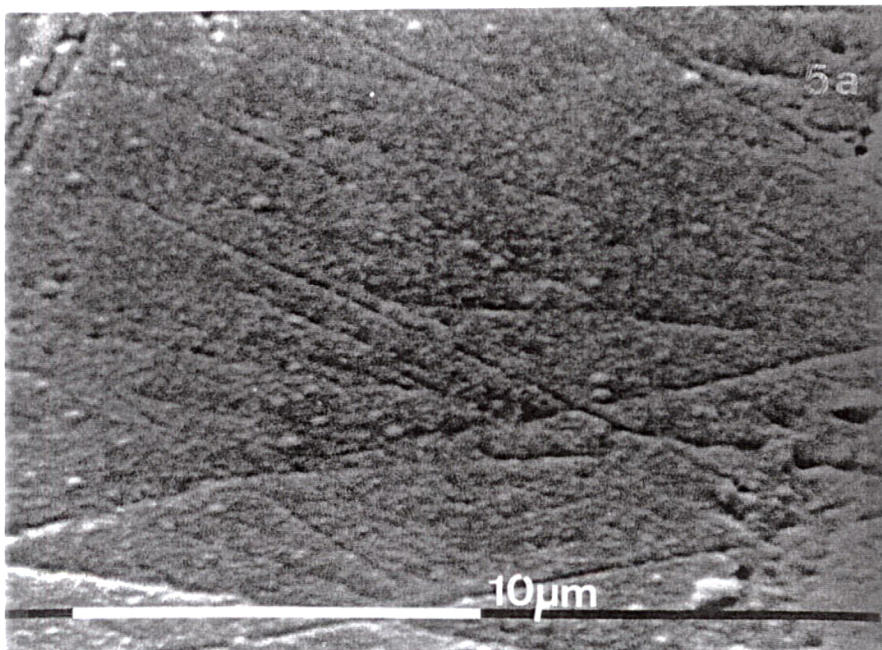
 $\emptyset = -1.4V$ (a)
 $Co_{0,3}Fe_{0,7}$ (b)
 $Co_{0,5}Fe_{0,5}$ (c)
 $Co_{0,9}Fe_{0,1}$ 

Figura 4.7: **$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$** **(a)** **$\varnothing = -1,0\text{V}$** **(b)** **$\varnothing = -1,1\text{V}$** **(c)** **$\varnothing = -1,4\text{V}$** 

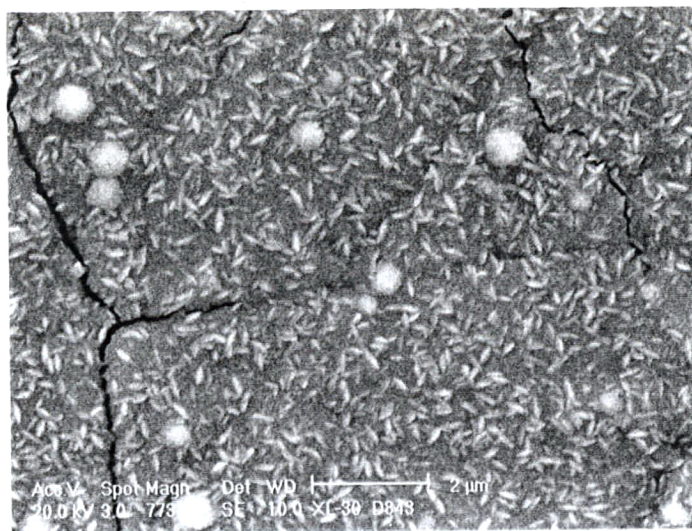
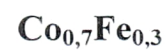
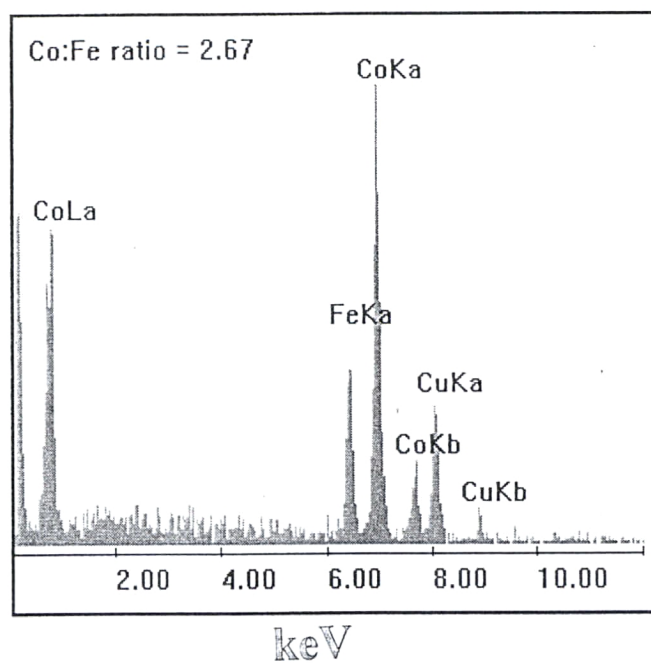


Figura 4.8:



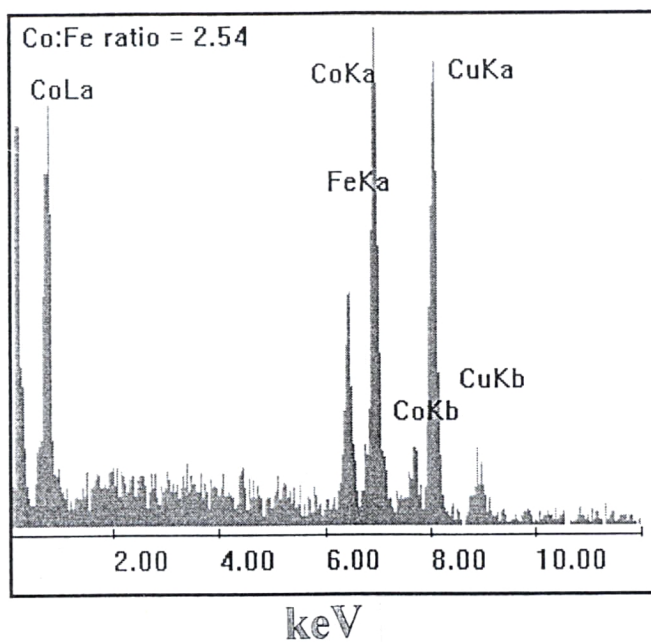
(a)

$\varnothing = -1,2\text{V}$



(b)

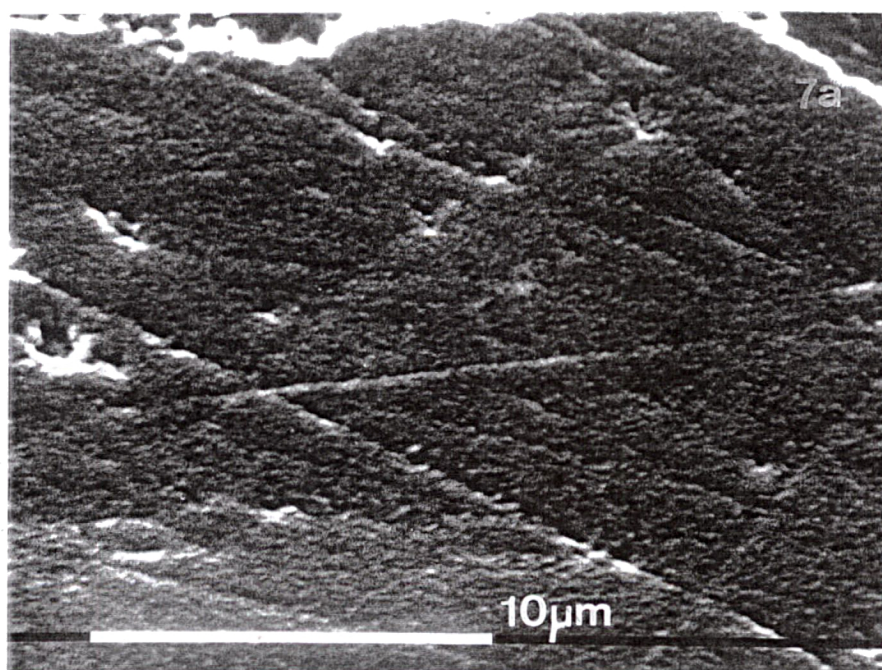
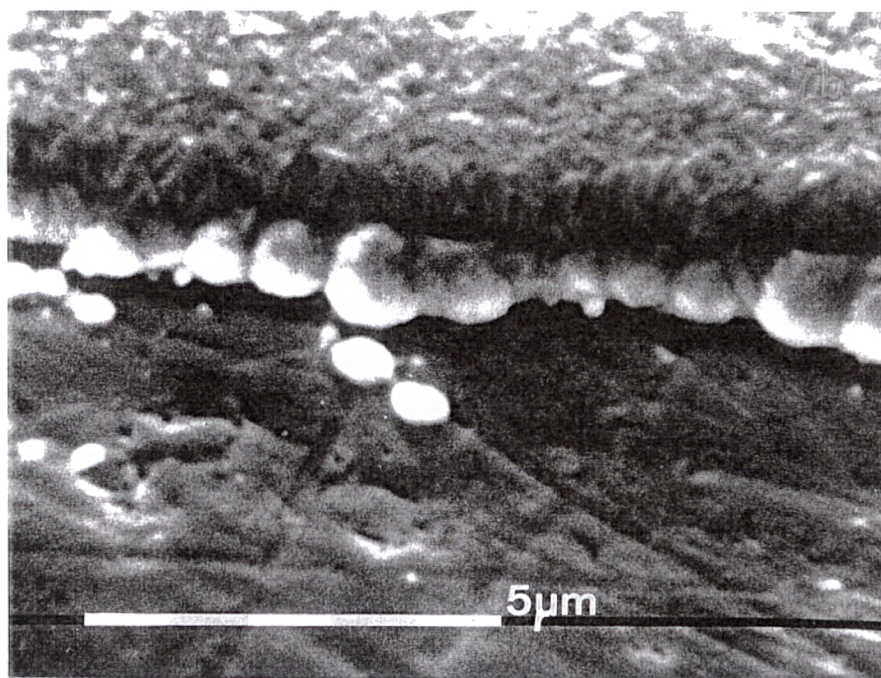
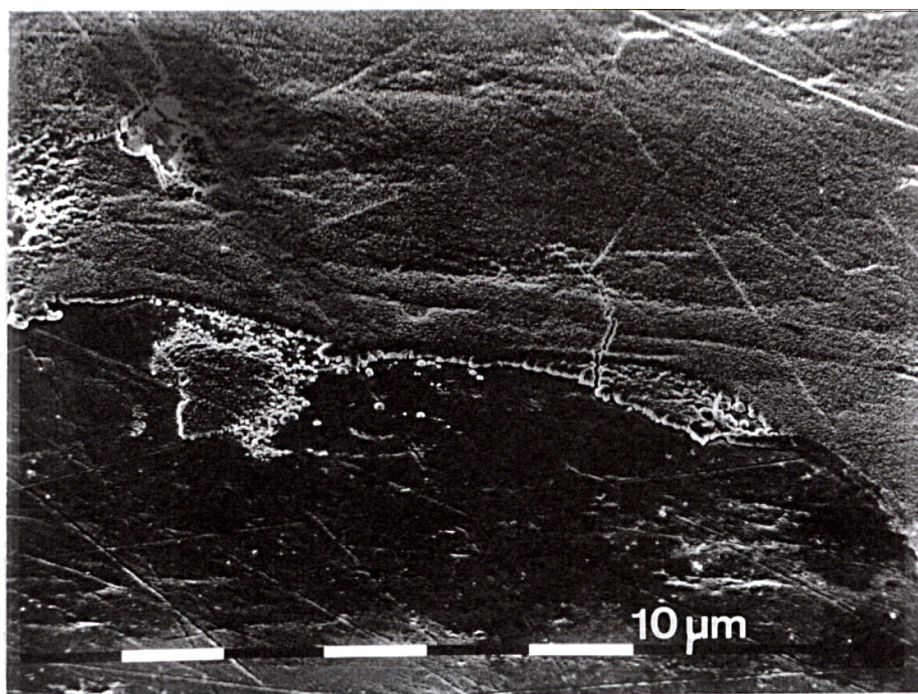
EDS sobre a esfera



(c)

EDS livre de esferas

Figura 4.9:
 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$
 $\varnothing = -1.1\text{V}$



4.6 - Medidas magnéticas das ligas Co-Fe

Na fig.4.10 temos uma seqüência de curvas de magnetização para as ligas de Co-Fe, partindo do cobalto puro (a) até o ferro puro (d). A composição indicada refere-se à proporção de Co e Fe na solução, e os depósitos foram todos realizados ao potencial de -1,2V. A parte central da curva para as ligas ricas em cobalto são um pouco mais “inclinadas” que as curvas das ligas ricas em ferro, indicando um campo magnético de saturação maior nas amostras ricas em cobalto. No geral, as curvas são bastante similares. As curvas mostram um pouco de ruído pois a massa das amostras é da ordem de μg , exigindo trabalhar-se no limite de sensibilidade do magnetômetro.

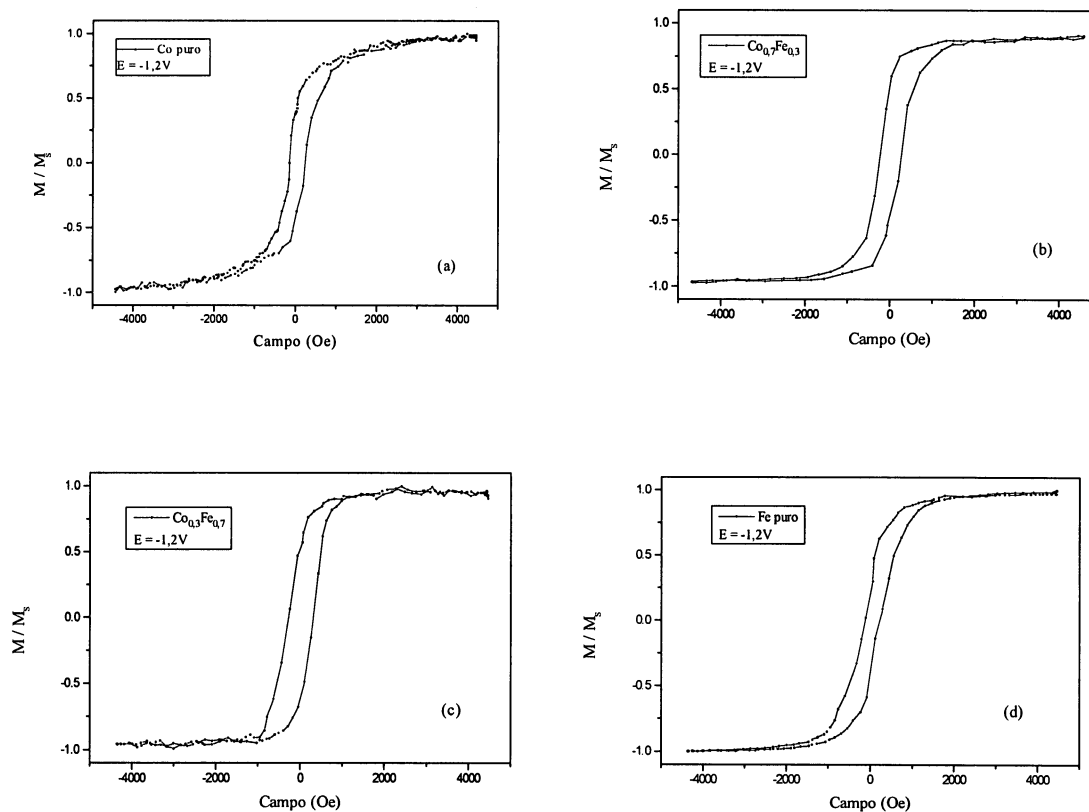


Figura 4.10 Curvas de magnetização para as ligas CoFe.

Na fig.4.11 temos uma curva da medida de MR para uma liga de $\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$, na solução, depositado ao potencial de -1,1V, sobre uma camada de cobre de 20nm (suportada em silício), com espessura em torno de 200nm:

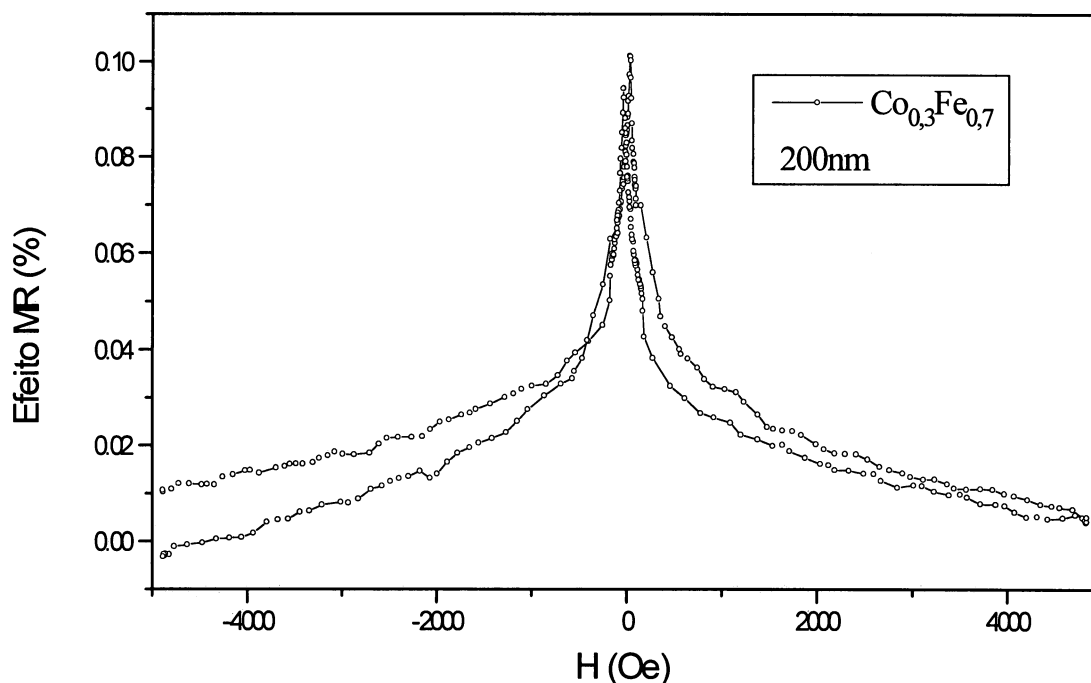


Figura 4.11 Curva típica de MR para liga CoFe.

A variação máxima da MR está em torno de 0.1%, sem deduzir a influência da camada de 20nm de cobre. Este valor foi medido com a corrente no plano da amostra e com o campo magnético perpendicular ao plano da amostra e da corrente. Existe um pequeno *drift* no valor inicial da curva em relação ao valor final que é devido ao sistema de medida trabalhar em uma sensibilidade muito alta, maior que 1/1000 do valor absoluto.

Esta é a magnitude e comportamento típicos do efeito MR nas ligas Co-Fe depositadas e de materiais ferromagnéticos.

Referências

- [1] Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Cap.7, Addison-Wesley Publis. Co., Inc., 1967.
- [2] Silva, R.C. da; Kakuno, E.M.; Mosca, D.H. **Caracterização magnética de multicamadas CoFe/Cu eletrodepositadas**, XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, 1996.
- [3] Folkins, I. and Walker, M.B. **Phys. Rev. Lett.**, **65**, 127 (1990).
- [4] Mény, C.; Panissod, P. and Loloee, R. **Phys. Rev. B**, **45**, 12269 (1992).
- [5] Chin-Wen Chen, **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials**, p.320, Dover Publications, N.Y., 1986.
- [6] Iwasaki, H. **IEEE Trans. J. Magn. Jpn.** 5(6): 515-521 (1990).
- [7] Gangopadhyay, S.; Yang, Y.; Hadjipanayis, G.C.; Papaefthymiou, V.; Sorensen, C.M.; Klabunde, K.J. **J. Appl. Phys.** 76(10): 6319-6321 (1994).
- [8] Yin, K.M.; Wei, J.H.; Fu, J.R.; Popov, B.N.; Popova, S.N.; White, R.E. **Mass transport effects on the electrodeposition of Fe-Ni alloys at the presence of additives**, J. of Applied electrochem. , 543-555, 25 (1995).

CAPÍTULO 5 - LIGAS DE COBALTO-FERRO-COBRE (Co-Fe-Cu)

Nesta parte do trabalho demos duas ênfases. A primeira, foi estudar a deposição de uma liga Co-Fe produzida a partir de uma solução fixa em 1M com pouca contaminação de cobre (Co-Fe(Cu)), no máximo 0,1M na solução, para sabermos como o cobre altera e contamina o depósito da liga $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$. Esta liga, em particular, foi escolhida por ser de interesse para a fabricação de multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu, conforme veremos adiante no capítulo 6. A segunda, foi saber o comportamento do sistema ternário Co-Fe-Cu para concentrações de cobre de 0,1M a 1M.

Utilizamos uma solução de 1M $[\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}]_{1-x}\text{Cu}_x$, para $x=0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 0,95$ e 1,0 M (ver capítulo 3.3). Sem nenhum tipo de aditivo e depositadas ao potencial de -1,2V, os depósitos se deram ao longo de 90s e a evolução da corrente em função do tempo na solução foi registrada por meio de um osciloscópio. Também foram feitas voltametrias das soluções, análise de EDS para a obtenção da composição, difrações de R-X e de elétrons (em área selecionada) para analisar a estrutura. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM) para análise da morfologia e medidas de curvas de magnetização.

Na figura 5.1 temos a análise da influência da concentração da solução nas curvas de voltametria. Foi utilizada a solução de $[\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}]_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$, cuja concentração total variou de 1M a 0.02M. As voltametrias foram feitas sobre eletrodos de cobre com área de $2,83\text{cm}^2$, a uma velocidade de 20mV/s e passo de 2mV. A densidade de corrente foi multiplicada por

-1 e cada uma das curvas foi ressaltada por um fator de multiplicação conveniente para melhor visualização (x1 para 1M; x3 para 0,2M; x4 para 0,1M e x10 para 0,02M). De imediato, percebemos que a corrente é fortemente dependente da concentração. Observamos também que o pico característico da composição de cobre desloca-se para valores mais negativos à medida que a concentração aumenta (-0.15V a -0.90V). Isto é de se esperar, pois à medida que aumentamos a concentração de íons de cobre à frente do eletrodo de trabalho, necessitamos uma maior corrente (maior taxa de recombinação de íons no eletrodo) para esgotar estes íons e criar uma camada de depleção. A este deslocamento denomina-se sobre potencial de concentração.

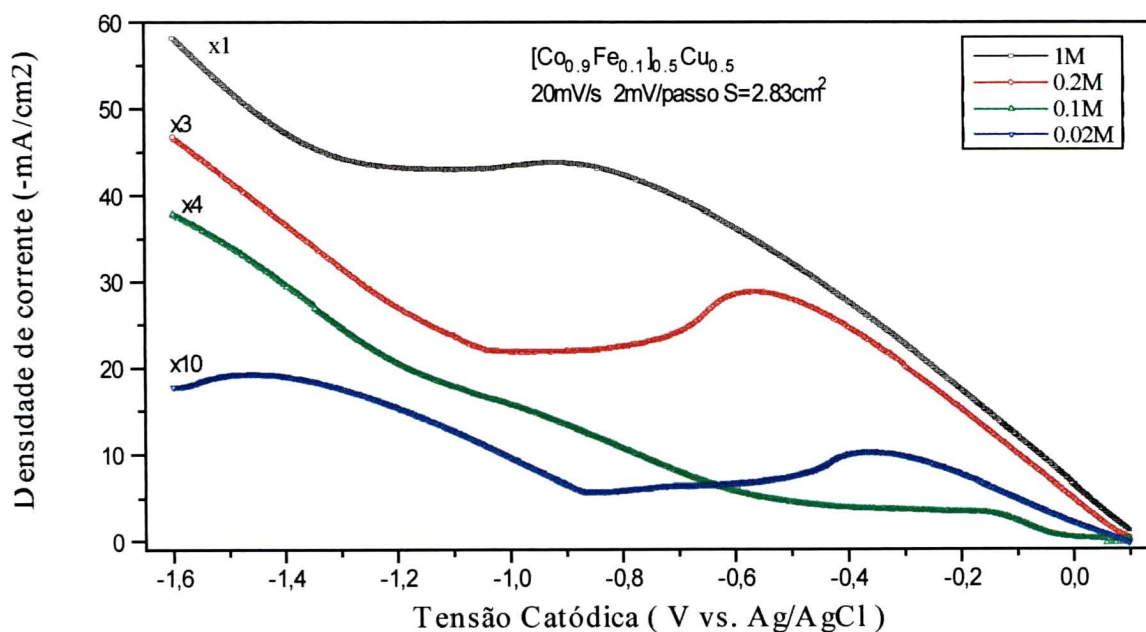


Figura 5.1 Voltametria para diversas concentrações.

Isto é observado pela diminuição da corrente na evolução da curva de voltametria em qualquer concentração. Observa-se ainda que o pico desloca-se para a esquerda (potencial mais negativo), pois para que haja um aumento de corrente, necessitamos aumentar a tensão negativa sobre a célula. Na curva correspondente a concentração 0,02M podemos ver que o Co-Fe começa a reduzir no eletrodo a partir de -0,87V, ponto onde a curva começa a subir. No entanto, como a concentração é baixa, começamos a observar o esgotamento dos íons Co^{+2} e Fe^{+2} a partir de -1,5V. Isto não é observado em outras curvas porque a concentração da solução é suficientemente elevada para que possamos perceber alguma diminuição na corrente até o potencial de -1,6V. Provavelmente, se tivéssemos continuado a aumentar a tensão, em algum ponto veríamos a depleção do Co-Fe nas demais curvas. Nas curvas de concentrações maiores que 0,1M, o início da redução de Co-Fe é encoberto pela curva de redução do cobre. A voltametria é a superposição da curva de redução do cobre com a curva de redução do Co-Fe e possível redução do H_2 . A posição dos picos é função da concentração dos íons na solução e da velocidade de varredura da voltametria.

5.1 - Resultados e análise para baixas concentrações de cobre (Co-Fe(Cu))

5.1.1 - Voltametria das soluções de Co-Fe(Cu)

Na figura 5.2 temos a voltametria para as soluções de Co-Fe com contaminação de cobre desde 0% até 10% molar. As voltametrias foram feitas sobre eletrodo de cobre, com área de $2,83\text{cm}^2$, a uma velocidade de varredura de 20mV/s e passo de 2mV .

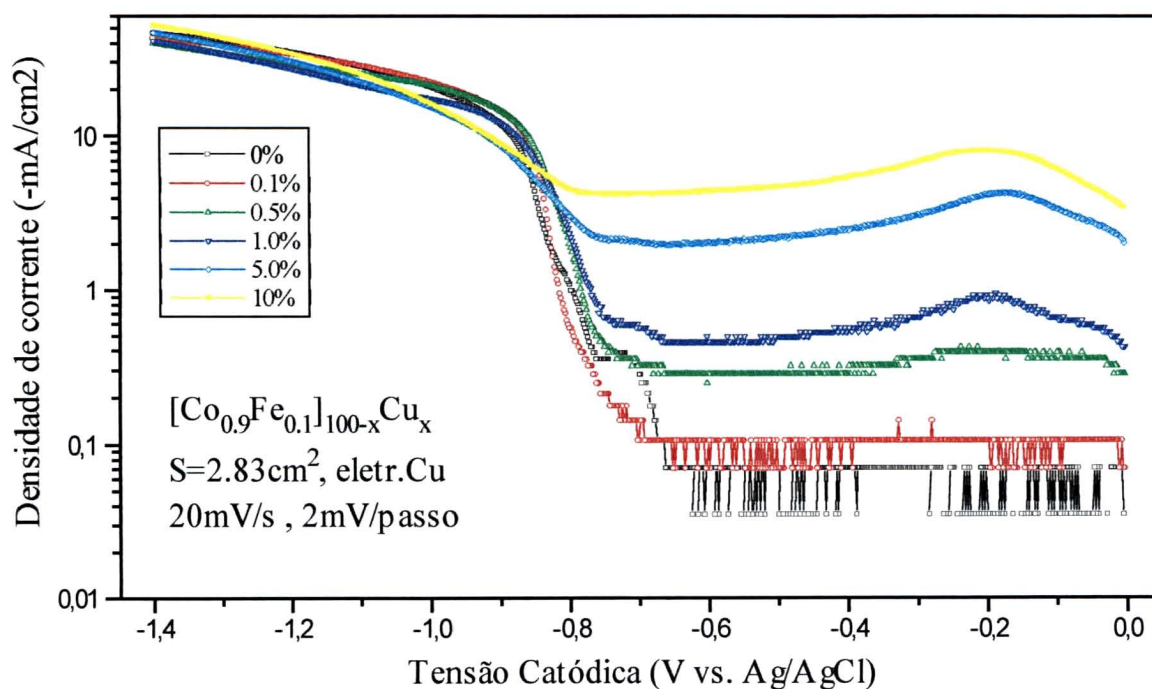


Figura 5.2 Influência na concentração de cobre na solução

Para melhor visualizar, a densidade de corrente foi multiplicada por -1 e usada escala logarítmica. Foram utilizadas soluções recém preparadas, pois à medida que a solução envelhece, a quantidade de Fe^{+3} aumenta e a redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} ocorre em potencial

próximo ao do cobre, dificultando a análise deste. Observamos claramente que, à medida que aumentamos a concentração de cobre, o patamar inicial de corrente entre 0V e -0,6V aumenta sistematicamente, acabando por encobrir o pico característico do CoFe localizado em torno de -0,85V. Para as concentrações de 0% e 0,1% de cobre não é possível observar a redução do cobre, pois o sinal é muito pequeno e encoberto pelo ruído (a escala do gráfico é logarítmica). Observamos que, à medida que aumentamos a concentração de cobre, o “joelho” em torno de -0,9V fica menos acentuado, indicando uma quantidade razoável de íons Cu^{+2} sendo reduzida. À medida que aumentamos ainda mais o potencial, as curvas vão se sobrepondo, uma vez que a concentração total de íons (Co^{+2} , Fe^{+2} e Cu^{+2}) é praticamente a mesma para as seis soluções (1M).

A dispersão dos pontos experimentais para baixas densidades de corrente observadas nas curvas de menor concentração é devida ao ruído causado pelo EGG273A nas escalas de maior sensibilidade (operando no modo **autorange**).

5.1.2 - Difração de R-X das ligas Co-Fe(Cu)

Na figura 5.3 temos o resultado das medidas de R-X, utilizando radiação $K\alpha$ do Co, tempo de integração de 48s por ponto e resolução angular em 2θ de 1/20 do grau.

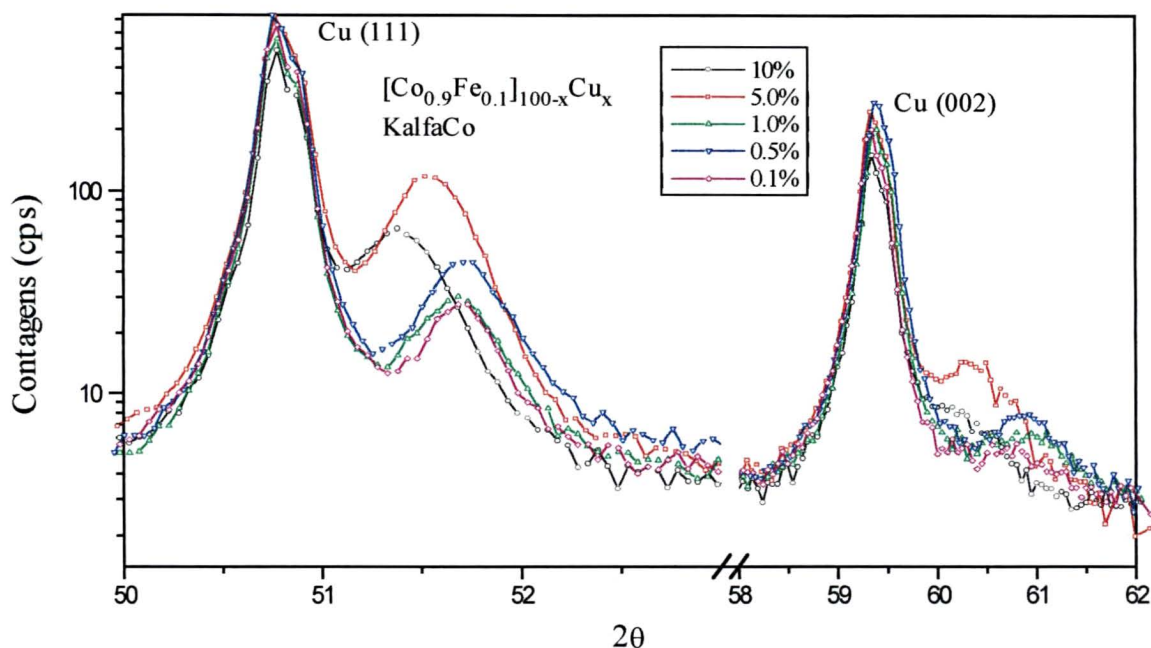


Figura 5.3 Difração de R-X de ligas Co-Fe(Cu) depositadas a partir de diversas concentrações de cobre.

As reflexões do cobre do substrato, Cu (111) e Cu (002) mostram a texturização preferencial do mesmo. Podemos observar que o pico característico da liga Co-Fe(Cu), em $51,5^\circ$ e em $60,5^\circ$, desloca-se para valores de 2θ menores (em direção ao pico do cobre) à medida que a concentração de cobre aumenta. Provavelmente, o cobre contaminando a liga Co-Fe(Cu) faz com que o depósito cresça tensionado. A intensidade desses picos da liga Co-Fe(Cu) variam, pois dependem da orientação da amostra no suporte do goniômetro. A mudança de composição também altera a absorção da radiação na amostra. Os picos da liga Co-Fe(Cu) em $60,5^\circ$ sugerem um plano (002) de uma estrutura fcc. Uma estrutura fcc com orientação (111) coexistindo com uma hcp com orientação (0002). A estrutura fcc pode ser originada por falhas de empilhamento da estrutura hcp. É o que podemos inferir do pico observado em torno de $51,5^\circ$.

5.1.3 - Análise por EDS das ligas Co-Fe(Cu)

A partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$ mol/l, fizemos a análise da contaminação de cobre no depósito feitos à -1,2V, que após ter sido “descolado” do substrato, deu origem a duas amostras para EDS.

A primeira, sem tratamento, revelou possuir 3% de contaminação de cobre. Na segunda, em que a superfície foi atacada por imersão rápida em uma solução de 20% H_2SO_4 , foi medido 0,9% de contaminação de cobre. Provavelmente, no processo de “descolamento” do filme, parte do cobre do substrato tenha se aderido à superfície do verso da amostra e também é provável que algum cobre tenha sido adsorvido à superfície do depósito no intervalo de remoção da mesma da solução e posterior enxágue com água destilada.

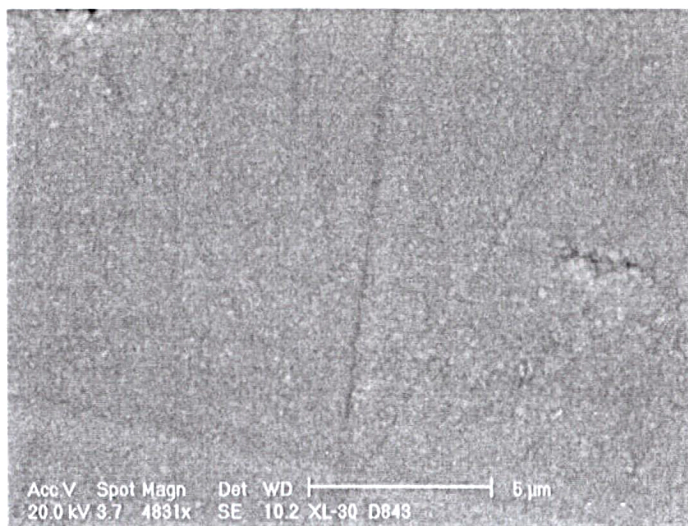
Também utilizando a mesma solução, fizemos um depósito de cobre à -0,55V para saber se há contaminação de Fe ou Co. Dentro da sensibilidade do EDS, não foi encontrado nenhum traço de um ou outro metal, o que já era de se esperar, pois o potencial para a redução do Co-Fe é -0.8V.

Para a composição, de 0,1M Cu, não foi possível medir a contaminação de cobre na liga Co-Fe, pois não conseguimos retirar o depósito do substrato e o cobre do substrato interfere na quantificação da proporção de cobre na amostra. Porém, foi possível quantificar a razão Co:Fe nas amostras, que ficou em torno de 85%Co e 15%Fe. Isto é, para pequenas concentrações de cobre a liga Co-Fe não se altera significativamente em composição (ver capítulo 5.2.7).

5.1.4 - Morfologia das ligas Co-Fe(Cu)

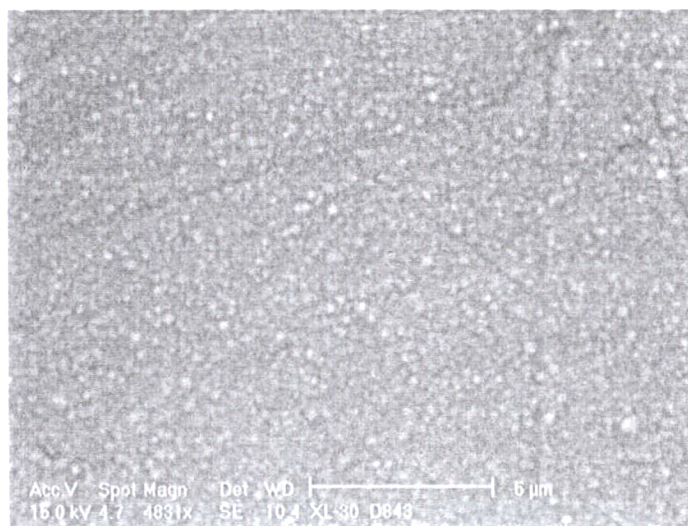
Na figura 5.4 temos a imagem por microscopia eletrônica de varredura (SEM), formada por elétrons secundários, para 3 depósitos realizados a partir da solução de $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{1-x}\text{Cu}_x$, onde $x=0,001$; 0,01 e 0,05 M, ao potencial de -1.2V.

Observamos que, a medida que a concentração de cobre aumenta, o depósito vai se tornando granular. A granulação aumenta em função da concentração de cobre (ver também figura 5.9). Os riscos que aparecem em (a) e (b) são do substrato.

**Figura 5.4:**

$\varnothing = -1.2V$
 $[Co_{0.9}Fe_{0.1}]Cu_x$

(a)
 $x = 0,001 M$



(b)
 $x = 0,01 M$



(c)
 $x = 0,05 M$

5.2 - Resultados e análise para altas concentrações de cobre (Co-Fe-Cu)

5.2.1 - Análise da corrente para os depósitos de Co-Fe-Cu

Na figura 5.5 temos as formas de onda para a corrente de todos os depósitos para soluções com concentração de cobre entre 10% e 100% molar e com tempo de depósito de 90s.

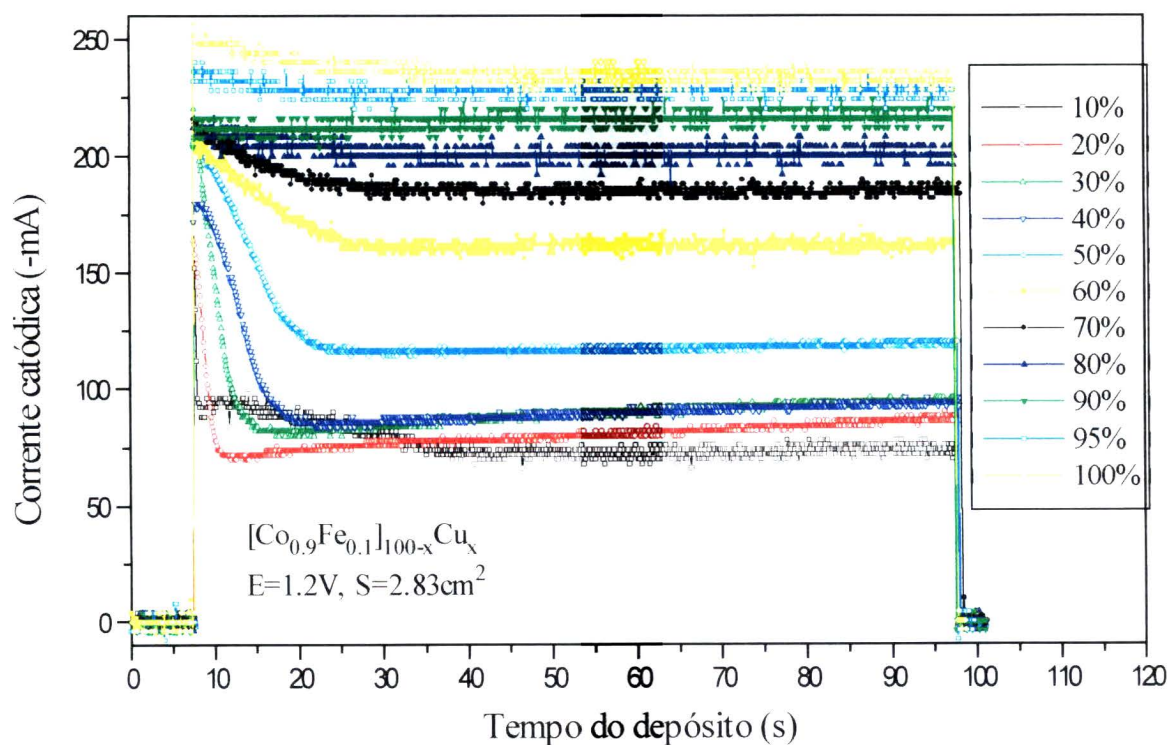


Figura 5.5 Evolução temporal da corrente para depósitos a tensão constante de -1,2V vs Ag/AgCl.

De imediato, observamos que a corrente após as primeiras dezenas de segundos vai aumentando de acordo com o aumento da concentração de cobre na solução de forma não

linear. O aspecto do início das curvas é entendido do seguinte modo. Inicialmente temos um pico de corrente que associamos ao cobre sendo depositado sobre cobre. À medida que o depósito evolui, íons de Co-Fe reduzem-se no eletrodo, incorporando no eletrodo a liga Co-Fe-Cu. Uma vez que o cobre reduz em potencial mais negativo sobre o Co-Fe (o potencial de redução do cobre sobre cobre é +0,20V, enquanto que o potencial do cobre sobre CoFe é -0,40V), observamos uma diminuição da corrente para atingir o regime de equilíbrio. Também observamos que este equilíbrio demora mais à medida que a concentração de cobre aumenta. Isto talvez porque, tendo mais íons cobre, os de Co e Fe têm mais dificuldade (menor livre caminho médio) para chegar ao eletrodo estabelecendo o equilíbrio. Assim, aumentando a concentração de cobre na solução ocorre uma demora para se estabelecer um regime estacionário entre a redução de íons (Cu, Co e Fe) e a reposição de íons pela solução na região próxima ao eletrodo de trabalho. Inicialmente, a concentração é 1M (há muitos íons para reduzir) e à medida que os íons são reduzidos, a concentração local diminui (a quantidade de íons é limitada pelos mecanismos de difusão e transporte). Nestas curvas não é possível fazer a análise do processo de nucleação, pois esta ocorre muito rápido (ver capítulo 2.3), menor que o tempo de aquisição dos dados (100ms). Isto é, para nós, a nucleação é instantânea, nesta concentração (1M).

5.2.2 - Voltametrias das soluções para Co-Fe-Cu

Na figura 5.6 temos as voltametrias das soluções com concentração de cobre de 10% a 100% molar. Elas foram feitas a 20mV/s e passo de 2mV e de +0,1V até -1,6V. A escala da corrente está multiplicada por -1, para seguir o padrão anterior. De início, na curva de 10% Cu temos um pico suave em torno de -0,12V, provavelmente do cobre e em seguida o seu esgotamento (diminuição da corrente) e, em torno de -0,8V, temos o início da redução do Co e do Fe. À medida que a concentração de cobre aumenta, o valor da corrente do pico associado ao cobre aumenta e se desloca de forma quase linear para potenciais mais negativos. O valor dessa corrente de pico aumenta exponencialmente com a concentração de cobre na solução.

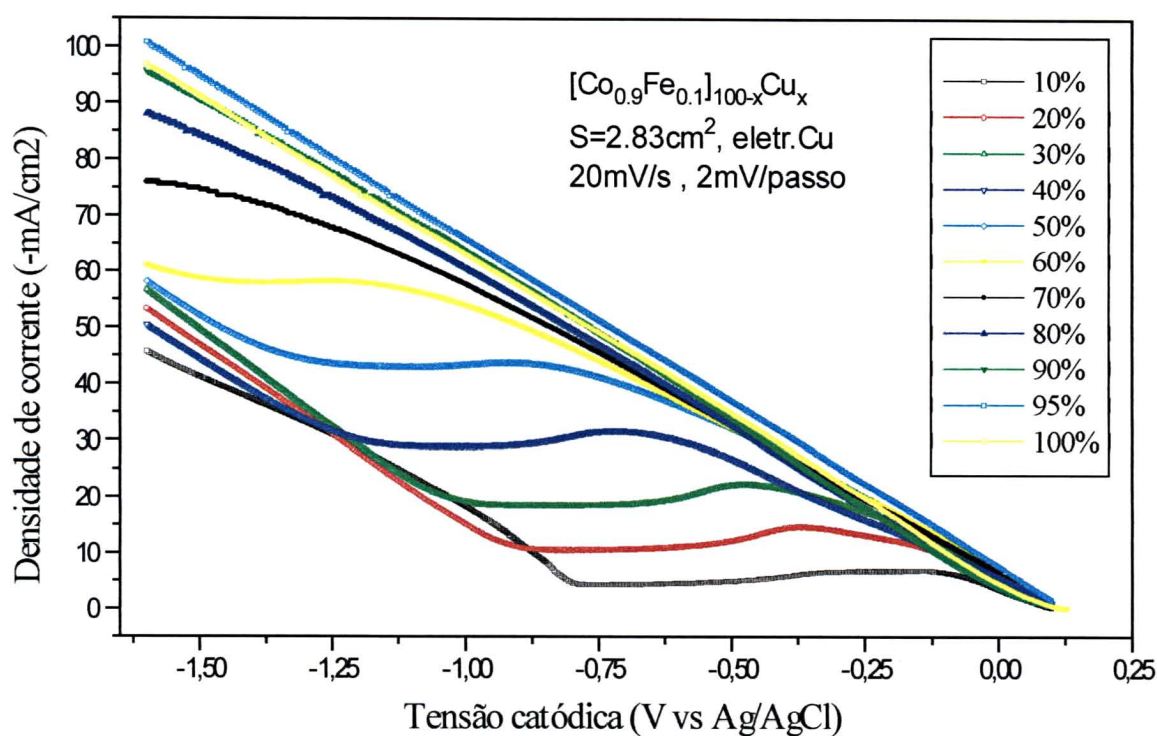


Figura 5.6 Voltametria das soluções com várias concentrações de cobre.

Aumentando-se a concentração de cobre, fica mais difícil esgotar todo o cobre em frente ao eletrodo de trabalho, necessitando um potencial mais negativo para uma corrente de redução maior. Isto desloca o pico para cima e para a esquerda. Para altas concentrações, maiores que 90%, já quase não conseguimos diminuir a quantidade de íons Cu^{+2} em frente ao eletrodo, a solução apresenta praticamente caráter resistivo linear, até o potencial de -1,6V.

5.2.3 - Análise de R-X das ligas Co-Fe-Cu

Na análise de R-X (figura 5.7), os difratogramas foram feitos com radiação $K\alpha$ de Co, com o tubo operando em 40kV a 20mA, tempo de integração de 48s por ponto e resolução angular 2θ de 1/20 do grau.

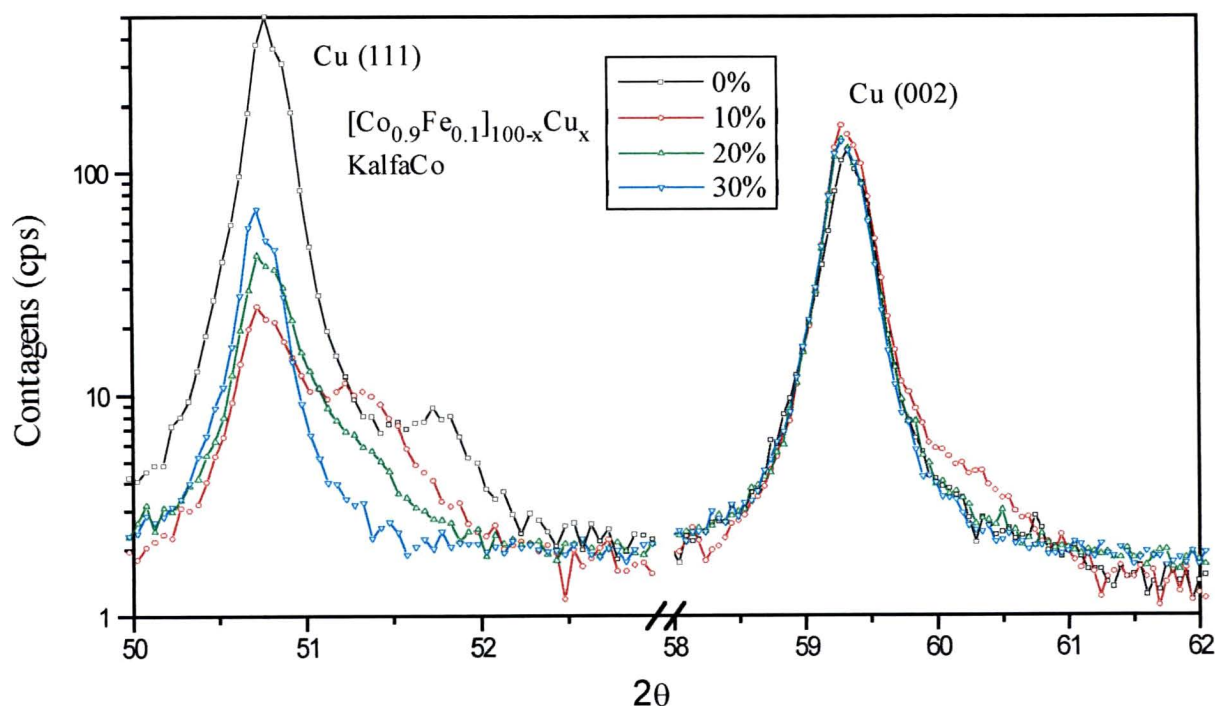


Figura 5.7 Difração de R-X da liga Co-Fe-Cu com diversas concentrações de cobre, depositadas ao potencial de -1,2V vs Ag/AgCl.

Percebemos que os picos associados a liga Co-Fe-Cu praticamente somem para concentrações de cobre maiores que 30% molar na solução. Isto é confirmado pela análise EDS, que revela uma concentração de cobre em torno de 49% na liga quando 20% de íons cobre estão presentes na solução. Também um valor de 96% de cobre por EDS foi detectado quando a porcentagem de íons cobre em solução é 30%, comportamento similar foi observado no sistema heterogêneo Co-Cu [1]. Ainda na figura 5.7, podemos perceber

que o pico característico do Co-Fe-Cu, em torno de $51,5^\circ$, levemente se desloca à esquerda, em direção do pico do cobre, provavelmente a presença do cobre passa a tencionar o Co-Fe na liga. A análise estrutural mais detalhada da liga Co-Fe-Cu é vista mais à frente na análise TEM, capítulo 5.2.5.

Tanto o R-X como o EDS revelam a inexistência de Co e de Fe nos depósitos com soluções em que a concentração de cobre é maior que 40%. As curvas de corrente catódicas (figura 5.5), sugerem que o Co ou o Fe ou a liga Co-Fe está sendo depositado, uma vez que a corrente catódica cresce sistematicamente. Porém as curvas da figura 5.6 revelam que, para o potencial de $-1,2V$, nos depósitos com soluções em que a concentração de íons cobre é maior que 40%, a corrente total está vinculada principalmente ao processo de redução do cobre e só será possível a redução dos íons Co^{++} e Fe^{++} quando houver uma depleção dos íons cobre, como é observado nas concentrações menores que 40%, fazendo com que os íons Co^{++} e Fe^{++} contribuam na corrente total. Isto pode ser confirmado aumentando-se o potencial de redução, indo além de $-1,2V$. Os resultados da fig. 5.5 e 5.6 nos induz a imaginar que algum Co e/ou Fe estariam depositando no eletrodo e posteriormente removidos do depósito por alguma reação que não seja eletroquímica. Também podemos imaginar que enquanto o cobre não depleciona em frente ao eletrodo (soluções de cobre maior que $0,4M$ ao potencial de $-1,2V$) o potencial real no eletrodo de trabalho é mantido abaixo do potencial de redução do Co-Fe ($-0,8V$), apesar do eletrodo de referencia indicar o potencial de $-1,2V$.

Foi tentado determinar a eficiência dos depósitos nas amostras produzidas, porém não foi possível porque a quantidade de massa depositada foi muito pequena originando uma flutuação muito grande na diferença de massa do eletrodo de trabalho antes e depois do depósito.

Na figura 5.8 temos a varredura de R-X para duas amostras que foram removidas do substrato, uma de $[Co_{0,9}Fe_{0,1}]Cu_{0,005}$ e outra de $Co_{0,95}Fe_{0,05}$, depositadas a $-1,2V$ e com espessura aproximada de $10\mu m$. A radiação utilizada foi a de $CoK\alpha$, com resolução angular em 2θ de $1/20$ do grau, monocromador de grafite pirolítico. Apesar das medidas dessas ligas terem sido feitas com fendas diferentes, de um modo geral há uma boa semelhança

entre as duas curvas. Em torno de $51,5^\circ$ ($d=2,05\text{\AA}$) identificamos uma estrutura fcc (111) e hcp (0002). Em torno de $60,5^\circ$ ($d=1,78\text{\AA}$) uma estrutura fcc (002) é identificada. Em torno de $90,5^\circ$ ($d=1,26\text{\AA}$) há uma provável coexistência de fases fcc (022) com hcp (11-20).

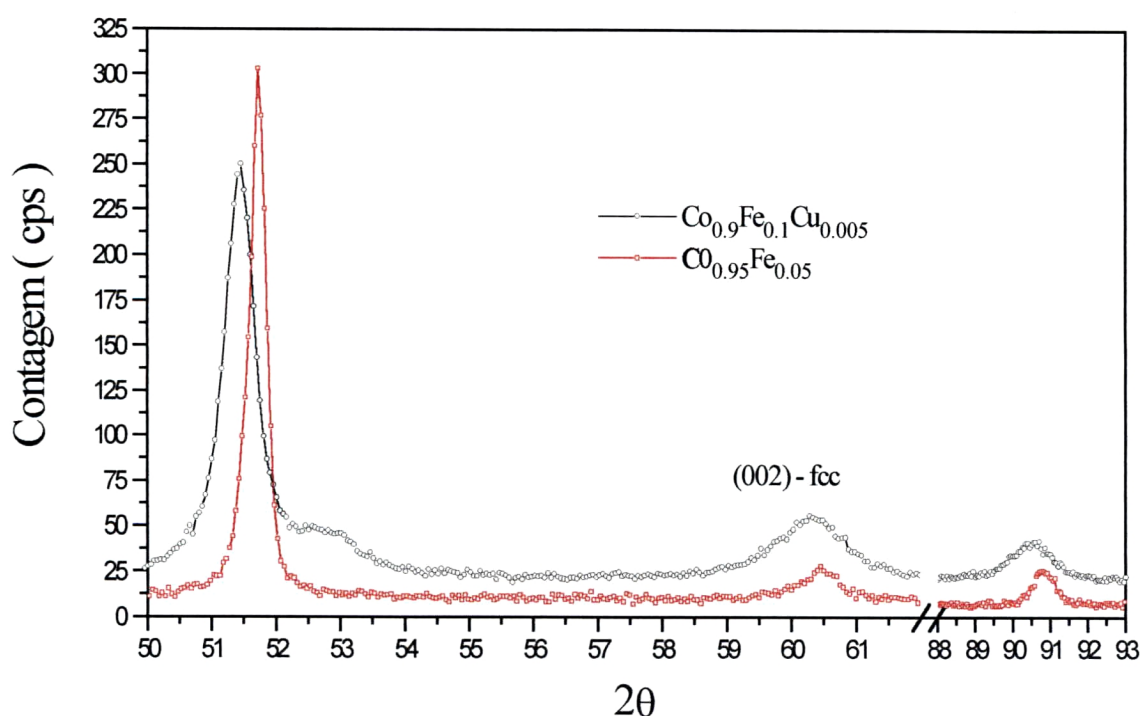
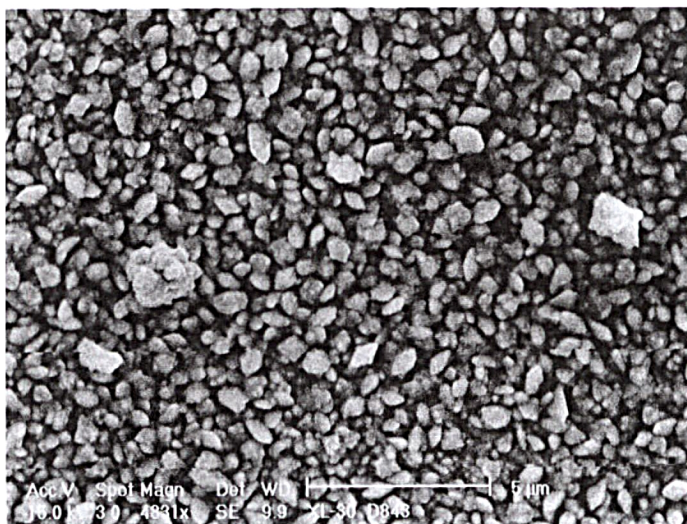


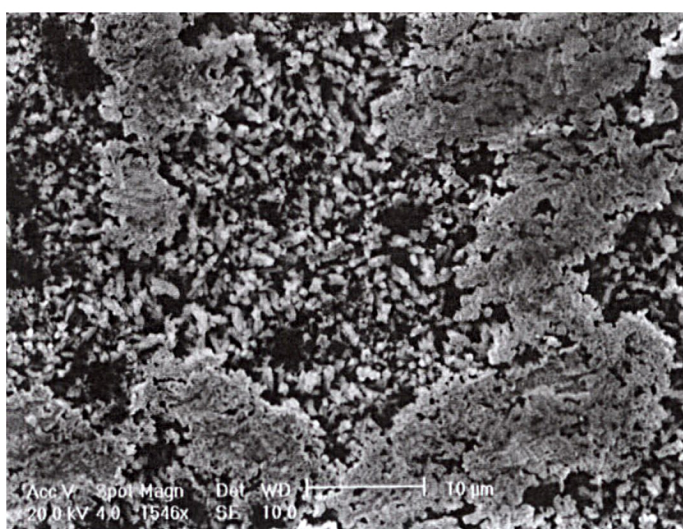
Figura 5.8 Difractogramas das ligas Co-Fe e Co-Fe(Cu) sem o substrato de cobre.

5.2.4 - Morfologia das ligas Co-Fe-Cu

Na figura 5.9 temos a imagem por SEM formada por elétrons secundários, para as amostras depositadas a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{1-x}\text{Cu}_x$ com (a) $x=0,1\text{M}$ e (b) $x=0,4\text{M}$. Os depósitos foram realizados no potencial de $-1,2\text{V}$ e a figura 5.9 é basicamente uma sequência da figura 5.4. A medida que a concentração de cobre aumenta, o depósito vai se tornando mais granular (fig.5.9a) até formar “placas” ricas em cobre (fig.5.9b).



(a)
 $x = 0,1 M$



(b)
 $x = 0,4 M$

Figura 5.9 Imagem de SEM, por elétrons secundários, para os depósitos de Co-Fe-Cu, utilizando a solução $[Co_{0,9}Fe_{0,1}]_{1-x}Cu_x$.

5.2.5 - TEM e Difração de elétrons das ligas Co-Fe-Cu

Na figura 5.10 (a) temos a imagem por TEM para a amostra produzida com a solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{0,9} \text{Cu}_{0,1}$, e na fig. 5.10 (b) com $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{0,7} \text{Cu}_{0,3}$. Ambas foram depositadas no potencial de -1,2V e preparadas por meio de ataque químico (ver apêndice C.3). A energia do feixe foi de 120 keV. Percebemos que ambas possuem regiões com franjas de tensão mecânica mais evidentes nos contornos de grão (região escura). Também percebemos que o tamanho de grão aparentemente diminui com o aumento da concentração de cobre, provavelmente devido ao aumento da taxa de deposição. Na fig.5.10 (a) percebemos que os grãos chegam a percolar. A imagem foi feita em campo claro sendo as regiões claras as ricas em cobre e as escuras em cobalto-ferro, devido ao efeito das densidades eletrônicas serem diferentes.

Nas figuras 5.10 (c) e (d) temos a difração de elétrons em área selecionada correspondentes às amostras das figuras 5.10 (a) e (b), respectivamente. Em ambas, observamos uma estrutura policristalina com uma discreta texturização perpendicular à amostra. Os padrões de difração em ambas as amostras são predominado por anéis intensos correspondentes a difração dos planos de estrutura fcc. Além disso é possível identificar em ambos padrões de difração em associado a uma estrutura hcp. Os índices que aparecem nas figuras 5.10 (c) e (d) correspondem ao espaçamento interplanar de material *bulk* fcc-cu, fcc-Co e hcp-Co, foram correlacionados os índices mais próximos, pois pelas imagens de transmissão é evidente que a amostra cresce tensionada. Os anéis mais internos observados em ambas (e mais evidente na (d)), provavelmente correspondem ao sulfato de cobre ($d=3,17\text{\AA}$) e óxido de cobalto, CoO ($d=2,46\text{\AA}$). Também percebemos que a medida que aumentamos a concentração de cobre várias linhas diminuem expressivamente de intensidade, provavelmente pela diminuição da contribuição do cobalto e do ferro que estão presentes em quantidades bem menor, também revelado pelo EDS e difração de R-X.

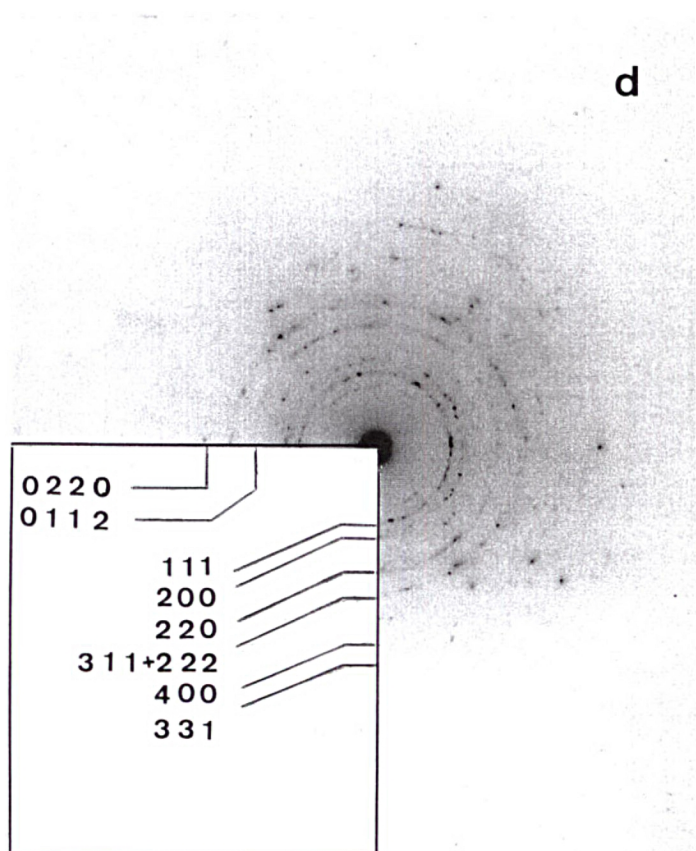
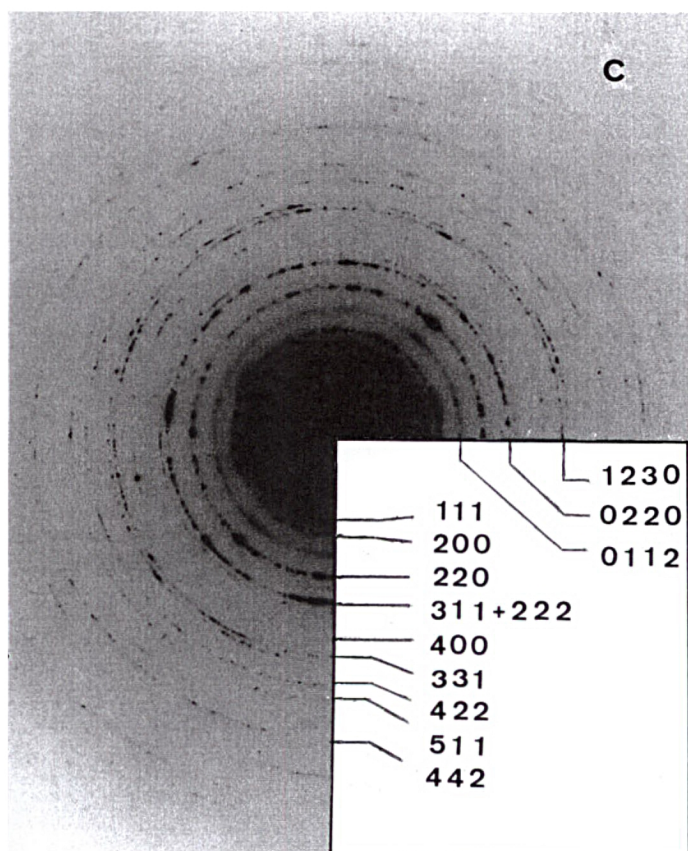
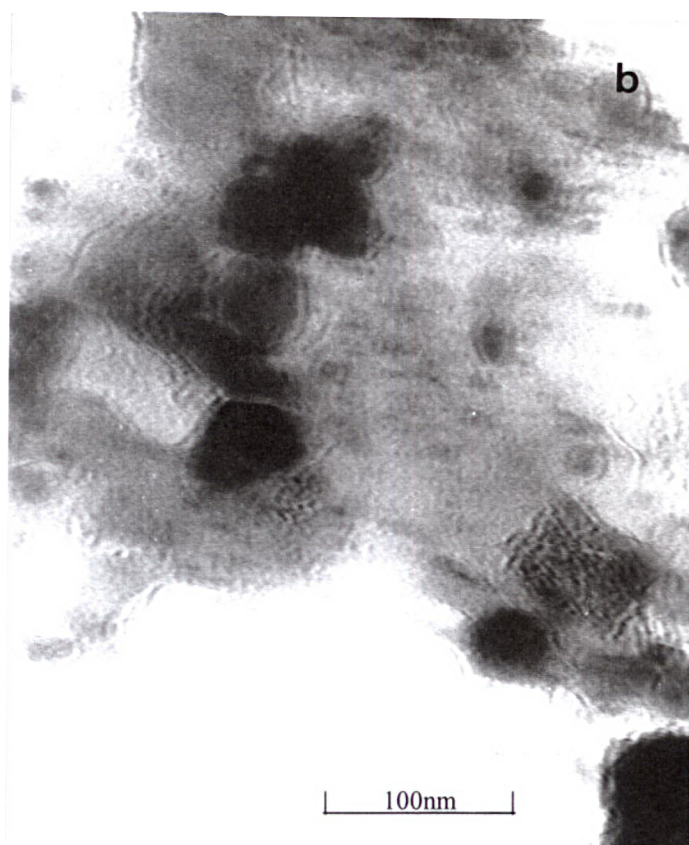
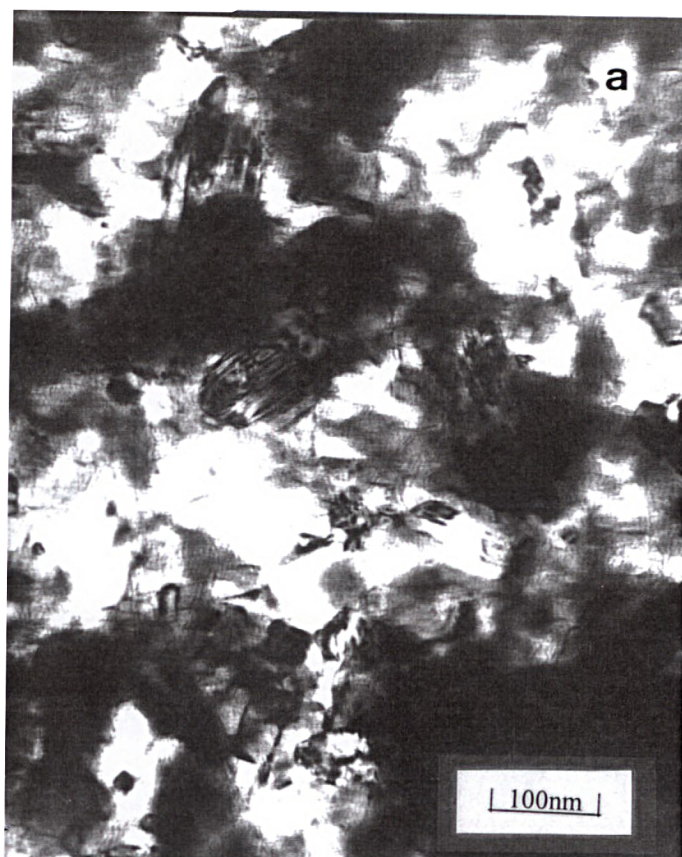
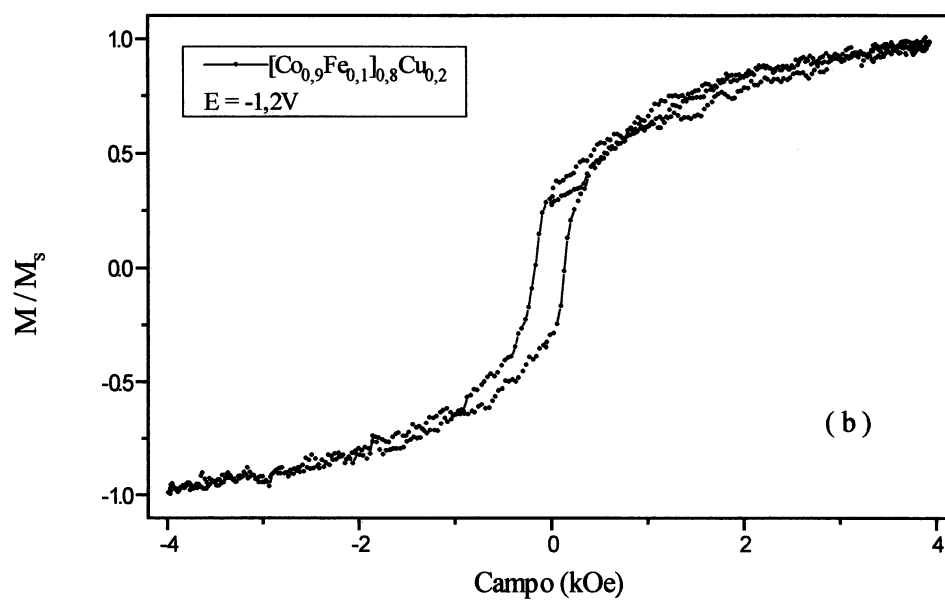
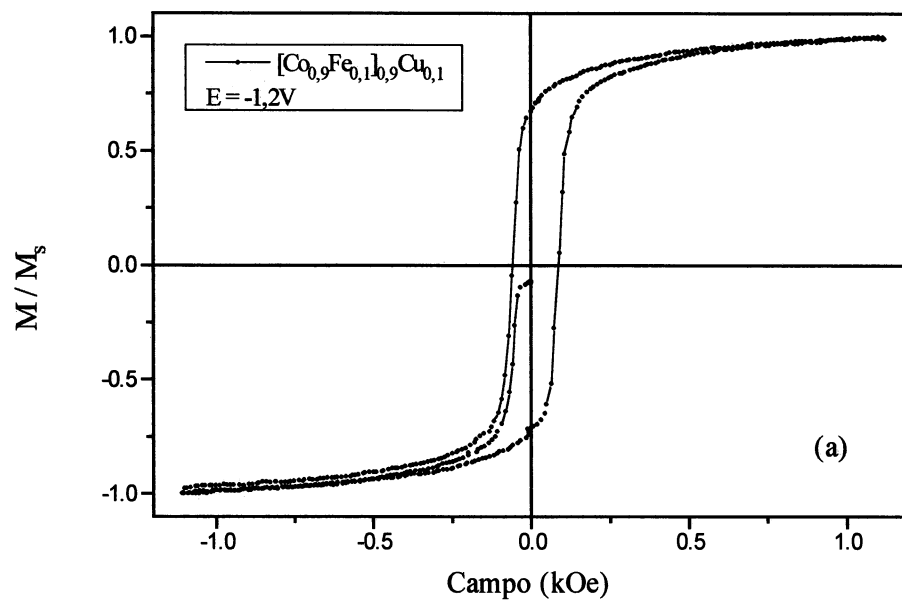


Figura 5.10 TEM e Difração de elétrons de área selecionada para depósitos de Co-Fe-Cu, utilizando a solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{1-x}\text{Cu}_x$.
(a) e (c), $x=0,1\text{M}$; (b) e (d), $x=0,3\text{M}$

5.2.6 - Medidas de magnetização das ligas Co-Fe-Cu

Na figura 5.11 temos as curvas de magnetização para as amostras de Co-Fe-Cu:



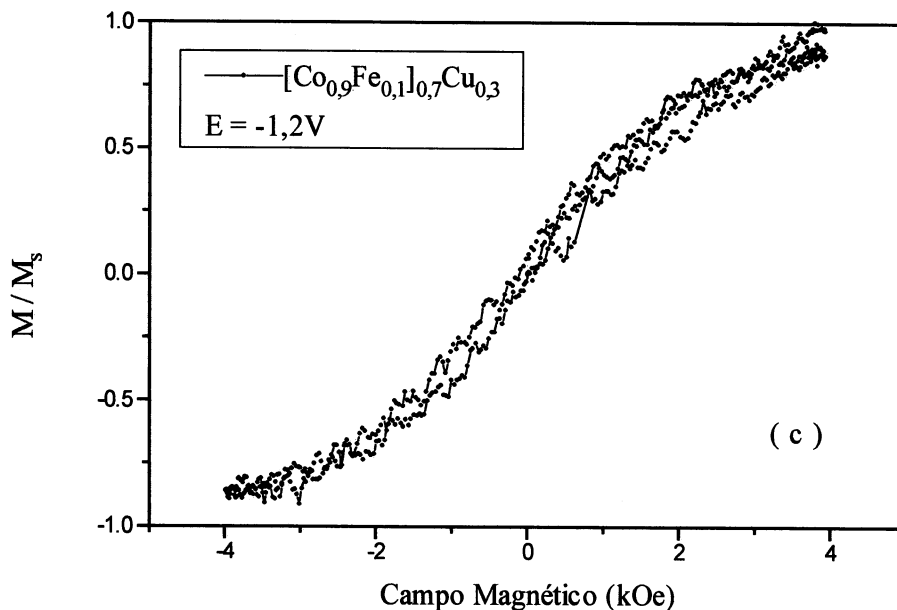


Figura 5.11 Curvas de magnetização para o sistema Co-Fe-Cu.

Nestas figuras, vemos que à medida que a concentração de cobre na solução aumenta, as curvas passam a ter o comportamento cada vez menos ferromagnético. Isto é indicativo do comportamento das amostras tornar-se gradativamente paramagnético. Conforme mostrado pela análise de EDS, o conteúdo de cobre aumenta de modo bem mais acentuado no depósito, a ponto de chegar a 96% na solução com concentração 0,3M de cobre (ver discussão da fig. 5.7). Isto seria responsável pelas curvas de magnetização semelhante à evolução de um material ferromagnético para paramagnético, provavelmente pela resultante da interação do carácter ferromagnético do Co-Fe com o carácter diamagnético do cobre, ou pela interação antiferromagnético entre as “ilhas” de Co-Fe (fig. 5.10b).

5.2.7 - Proporção Co:Fe em Função da Concentração de Cobre.

Na figura 5.12 temos o resultado para a medida da razão entre a concentração de cobalto e a concentração de ferro (Co:Fe) determinada por EDS na liga depositada em função da concentração de íons cobre na solução:

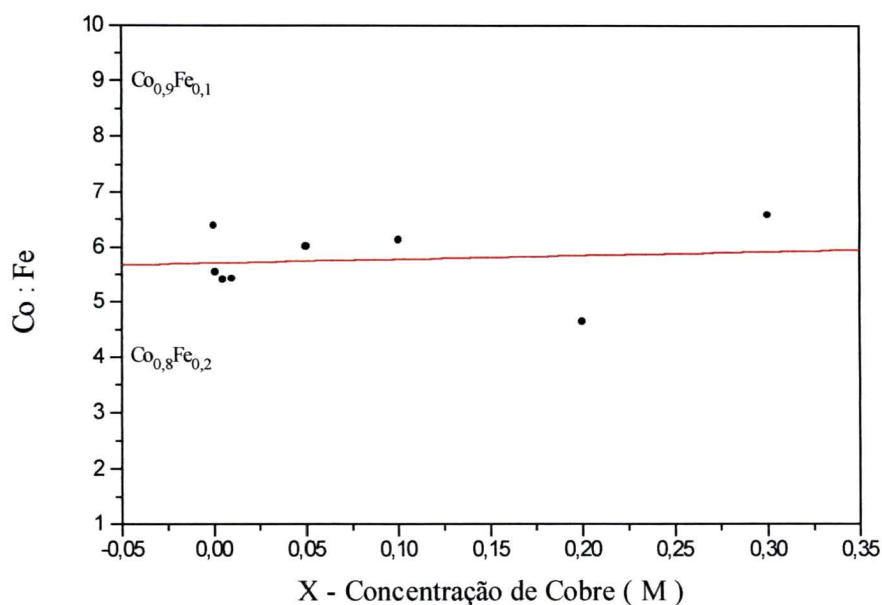


Figura 5.12 Proporção Co:Fe no depósito em função da concentração de íons cobre na solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{1-x}\text{Cu}_x$, analisadas por EDS.

Foi utilizada a solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]_{1-x}\text{Cu}_x$ com $x = 0,001; 0,005; 0,01, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$ M, e a relação entre a concentração de cobalto e a concentração de ferro foi mantida constante e igual a 9 na solução. A concentração média do cobalto foi de 85% e do ferro 15%, nos depósitos Co-Fe. No eixo das ordenadas está relacionada a concentração de íons cobre na solução, pela dificuldade de medi-la em todas as ligas depositadas. Para o caso da solução com 0,3M de cobre, temos em torno de 96% de cobre no depósito (ver capítulo 5.2.3). Podemos dizer que a intercalação do cobre não altera drasticamente a relação de concentração entre Co e Fe no depósito.

Referências

- [1] Ueda, Y. and Ito, M. **Jpn. J. Appl. Phys.** , L1403-L1405, Pt.2, No.10A Vol.33 (1994).

CAPÍTULO 6 - MULTICAMADAS Co-Fe(Cu)/Cu

Foram feitas medidas de magnetoresistência (MR) com a corrente paralela ao plano da amostra e campo magnético externo (**B**) paralelo ao plano da amostra e perpendicular ao plano da amostra, pelo método de 4 pontas em linha, ver apêndice B. Também foi determinado o valor aproximado da resistividade das amostras. Destes resultados não foi deduzido o efeito da camada de 300Å de cobre crescido sobre Si (111), utilizado como eletrodo de trabalho, o que certamente iria aumentar o efeito MR. Ainda foram feitas medidas de magnetometria. O estudo estrutural foi feito por meio de difração de raios-X e de elétrons e análise da morfologia dos grãos e da superfície dos depósitos por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, respectivamente.

6.1 - Eletroquímica

Foram produzidas amostras utilizando soluções com concentração total de 1 molar com a composição de $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$, sem nenhum aditivo. Foram também produzidas amostras acrescentando 0,5M de ácido bórico, resultando em uma concentração total de 1,5M (ver seções 3.3 e 1.3).

Na figura 6.1 temos a voltametria para a solução de $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$ na concentração de 1 molar, com ácido bórico e sem ácido bórico:

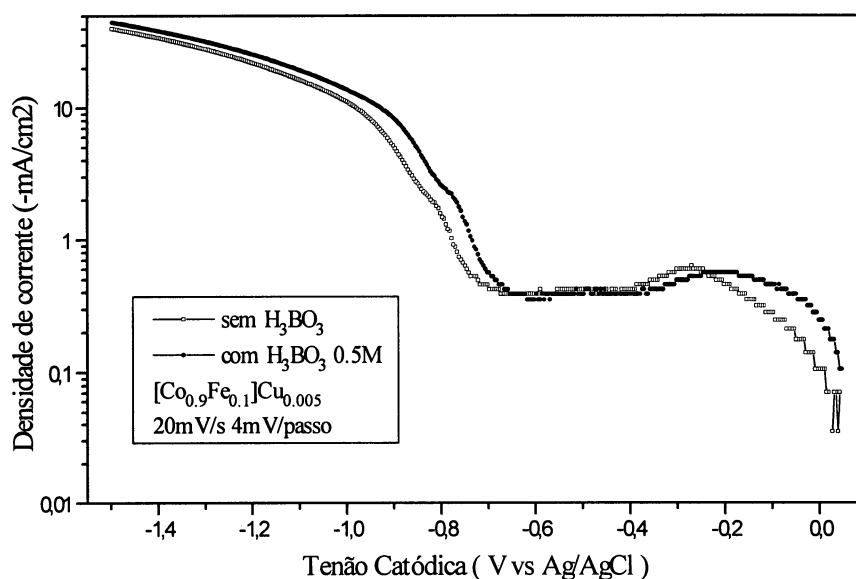


Figura 6.1 Influência da adição de H_3BO_3 na solução.

As voltametrias foram realizadas a uma velocidade de varredura de 20mV/s a um passo de 4mV. O estudo da adição de ácido bórico foi motivada por ainda não termos obtido resultado mostrando a evidência de modulação das camadas pelo R-X ou efeito MR significativo (maior que 2%) para os depósitos de multicamadas. Alguns grupos alcançaram bons resultados utilizando o ácido bórico [1]. Com a adição do ácido, observamos um aumento geral na corrente de redução, o pico do cobre (-0,3V) desloca-se levemente para potenciais menos negativos e fica um pouco mais largo. O “ombro” associado a liga Co-Fe (-0,85V) também desloca-se para potenciais menos negativos. De fato, o ácido bórico parece funcionar como um tampão, abaixando o pH, diminuindo a formação de hidróxidos e melhorando a mobilidade dos íons na solução [2,3].

6.2 - Análise magnética

Na figura 6.2 temos as curvas de MR e magnetização para duas amostras depositadas sob as mesmas condições mas usando soluções com (a) e sem (b) ácido bórico:

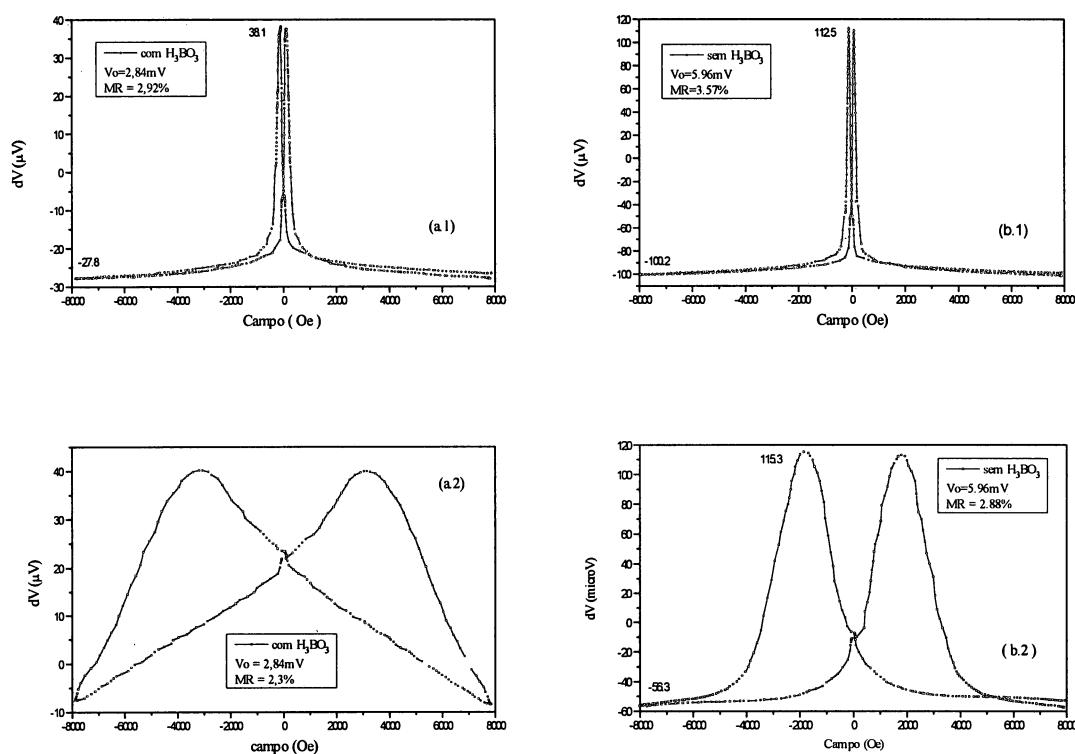


Figura 6.2 Medidas de MR para multicamadas depositadas (a) com e (b) sem ácido bórico.

A amostra (a), que iremos chamar de **multi1**, foi produzida a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$ com 0,5M H_3BO_3 e composta de 18 bicamadas, de 10nm Co-Fe(Cu) e 10nm Cu, e crescida sobre uma camada de 30nm de cobre epitaxial (111) suportada sobre Si (111) monocristalino. A contaminação de cobre na camada de Co-Fe(Cu), foi quantificada em torno de 1%, por EDS, para uma camada espessa (13 μm) de Co-Fe depositada sob as mesmas condições (cap. 5.1.3). A amostra (b), que iremos chamar de **multi2**, foi obtida a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$ sem ácido bórico composta de 19 bicamadas, com a mesma composição da amostra (a) e substrato idêntico.

As curvas (a) e (b) são medidas de MR com corrente paralela à superfície da amostra e o campo magnético paralelo ao plano da amostra (a.1) e perpendicular à corrente (b.1). O efeito MR da amostra sem o H_3BO_3 é de 3,57%, enquanto que a amostra com H_3BO_3 é de 2,96%. Destes valores não deduzimos a contribuição do cobre do substrato (30nm), que atua como uma impedância em paralelo com a amostra, diminuindo o efeito MR. O valor das resistividades das amostras são: multi1 (ρ) = 10,7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e multi2 (ρ) = 8,97 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Incluindo, repetimos, o efeito do cobre do substrato. A espessura utilizada para o cálculo foi a programada no depósito (10nm / 10nm), porém estimamos que ela possa ser menor que 5nm / 5nm, devido ao efeito da variação da espessura mostrado na figura 3.2. A variação da resistividade ($\Delta\rho$) em função do campo magnético máximo aplicado (8kOe), é: multi1 ($\Delta\rho$) = 0,311 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e multi2 ($\Delta\rho$) = 0,318 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Sendo a variação da resistividade em função do campo é praticamente a mesma, isto indica um comportamento magnético semelhante nessas amostras. Nas amostras com ácido bórico na solução há um aumento na taxa de depósito, conseqüentemente, isto propicia um crescimento mais desordenado do depósito, pois estas amostras apresentam uma resistividade mais elevada.

Notamos também que na curva (a.1) a largura a meia altura dos picos de MR é maior que na curva (b.1). Isto é mais evidente nas medidas com o campo magnético externo perpendicular à amostra. Na curva (a.2) o pico possui máximos em $\pm 3,5\text{kOe}$ e na curva (b.2) os máximos encontram-se em $\pm 2,4\text{kOe}$. A largura dos picos de MR em (a1) e (a2) é um indicativo do grau de distribuição da direção dos momentos magnéticos nas camadas magnéticas. Quanto mais estreita é a curva, mais facilmente o campo externo

atinge o valor suficiente para mudar a orientação dos momentos magnéticos. Também é possível afirmar que os momentos magnéticos estejam orientados, de modo preferencial, paralelamente à superfície das amostras, pois é mais “fácil” saturar a magnetização da amostra com o campo paralelo à superfície (fig. 6.2 (a.1) e (b.1)), do que com o campo perpendicular à amostra (fig. 6.2 (a.2) e (b.2)).

Na figura 6.3 temos o resultado da medida de magnetização para a multi1 (a.3) e para a multi2 (b.3).

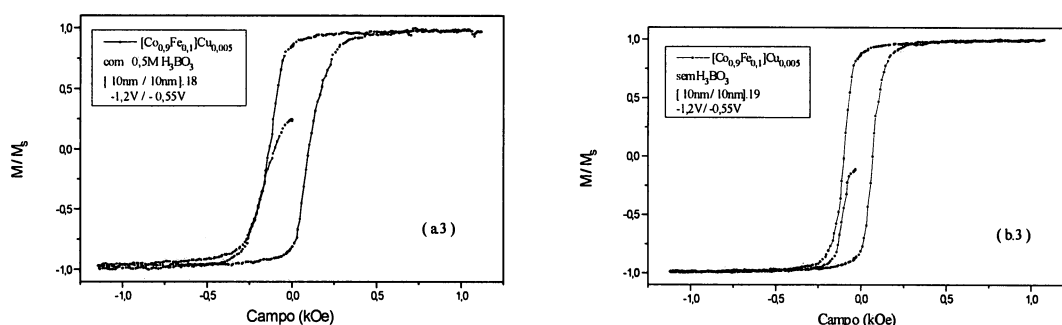


Figura 6.3 Medidas de magnetização para multicamadas depositadas (a) com e (b) sem ácido bórico.

Novamente, percebemos que o campo magnético de saturação da amostra é maior na multi1 (a.3) do que na multi2 (b.3) e nesta, o campo coercivo é menor indicando um melhor ordenamento dos momentos magnéticos.

A existência do acoplamento antiferromagnético não é evidente a partir destas curvas, sendo as magnetizações remanentes próximas às magnetizações de saturação.

6.3 - Análise por difração de R-X das multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu

A análise por R-X não evidenciou a modulação das multicamadas [1]. As prováveis causas para isto são: rugosidade excessivamente alta entre as interfaces das camadas, ou camadas individuais irregulares (*pin-holes*), ou flutuação de espessura nas camadas diferentes, e mesmo a combinação destes fatores.

Na figura 6.4 temos um difratograma de uma multicamada depositada a partir da solução $[\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}]\text{Cu}_{0,001}$ nos potenciais de -0,7V para o cobre e -1,4V para a liga Co-Fe(Cu), com a espessura das camadas programadas em 3nm para Co-Fe(Cu) e 9 nm para a camada de cobre, repetidas 48 vezes:

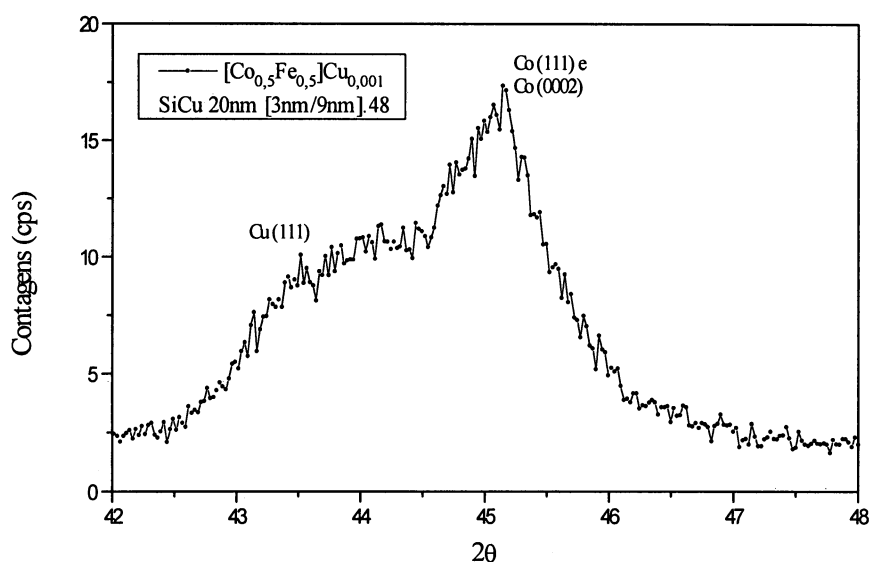


Figura 6.4 Difração de R-X de uma multicamada Co-Fe(Cu)/Cu.

O difratograma foi feito com radiação de cobre. Percebemos que a contagem é pequena e a curva ruidosa, provavelmente por efeitos de absorção e fluorescência da amostra. Na figura está identificada a posição dos picos do cobre e cobalto. O fato destes picos apresentarem-se bastante largos pode evidenciar alguma modulação das camadas depositadas ou estruturas variando o parâmetro de rede desde o cobalto até o cobre ou ainda um tamanho de grão muito pequeno.

6.4 TEM e Difração de Elétrons das multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu

A figura 6.5 (a) e (b) mostra uma ilustração do modo de preparação das amostras para análise por TEM. A figura 6.5 (c) mostra uma imagem por TEM, em campo claro, para uma multicamada produzida a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$, sem aditivos, com os potenciais de $\varnothing_1 = -1,2\text{V}$ (Co-Fe-Cu) e $\varnothing_2 = -0,55\text{V}$ (Cu). A espessura das camadas foi programada para 5nm / 5nm repetidas 50 vezes. Vemos uma evidência de modulação que pode ser quantificada se considerarmos que no processo de preparação (ver apêndice C.3) é formada uma cunha, com inclinação aproximada de 5° , de tal forma que a imagem formada é uma projeção da espessura da camada, bastando multiplicar este valor pelo seno do ângulo (5°) da cunha para obtermos a espessura real da região observada. Na figura é possível identificar uma estrutura de linhas retas verticais cuja separação aproximada é 100nm, se associada a modulação corresponderia a um comprimento de modulação de 8,7 nm, isto é, cada camada teria aproximadamente 4,35nm. em princípio as regiões escuras corresponderiam a áreas ricas em cobalto-ferro e as claras em cobre, pois o cobalto-ferro possui uma densidade eletrônica maior que o cobre. No entanto, dado a morfologia e a efeitos de variação de espessura sobre a intensidade do feixe de elétron transmitidos

TEM

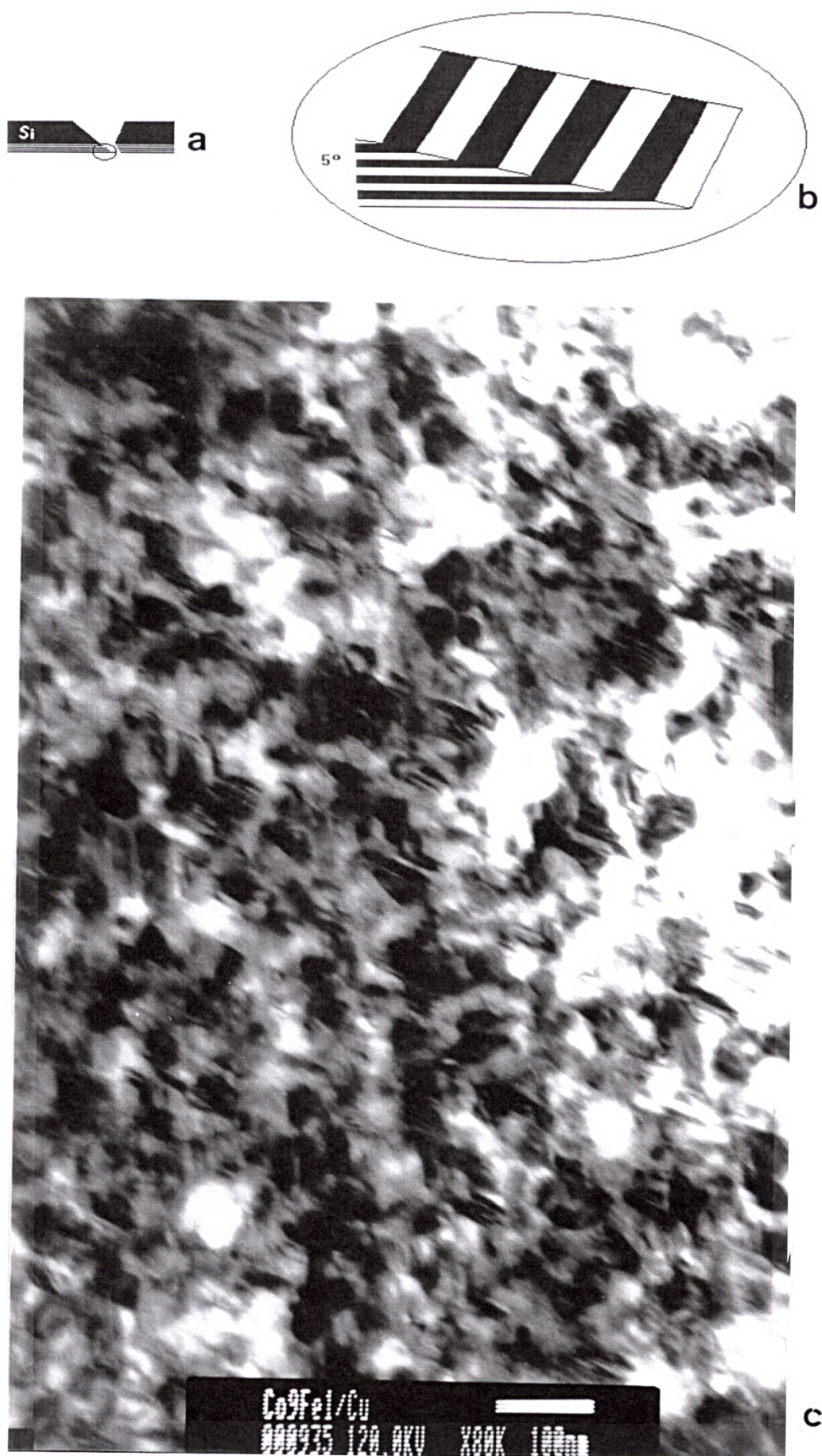


Figura 6.5 TEM da multicamada [Co_{0.9}Fe_{0.1} - Cu / Cu] ; [5nm / 5nm].50.

A figura 6.6 mostra uma imagem por TEM , em campo claro, e padrão de difração de elétrons para duas amostras. A primeira amostra (a) foi obtida a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$, com 0,5M de H_3BO_3 , depositada nos potenciais de $\varnothing_1 = -1,2\text{V}$ (Co-Fe-Cu) e $\varnothing_2 = -0,55\text{V}$ (Cu), com espessuras programadas de 10nm /10nm repetidas 18vezes, que iremos chamar de multi1. A segunda amostra (b), foi obtida a partir da solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$, sem H_3BO_3 , depositada nos mesmos potenciais da multi1 com a mesma espessura, porém repetidas 19 vezes, que chamaremos de multi2 conforme adotado em 6.2.

Em ambas as amostras podemos observar regiões com franjas de tensão mecânica. O tamanho de grão na multi2 se mostra maior do que na multi1, provavelmente à variação da taxa de depósito. É possível ver uma pequena evidência de modulação nas duas imagens. Aparentemente na multi1 há uma definição melhor de interfaces, porém isto não é confirmado pelos resultados de magnetização e MR.

As duas amostras apresentam padrões de difração semelhantes. Na multi1 é também evidente um padrão de pontos, com parâmetro de rede $d=3,15\text{\AA}$ que associamos a presença do siliceto Cu_4Si (200), $d=3,16\text{\AA}$. Ambas as amostras apresentam também um anel de difração correspondendo provavelmente ao óxido de cobalto $d=2,46\text{\AA}$. Ambas apresentam evidencia da estrutura hcp do Co e fcc do cobre, ver seção 5.2.5.

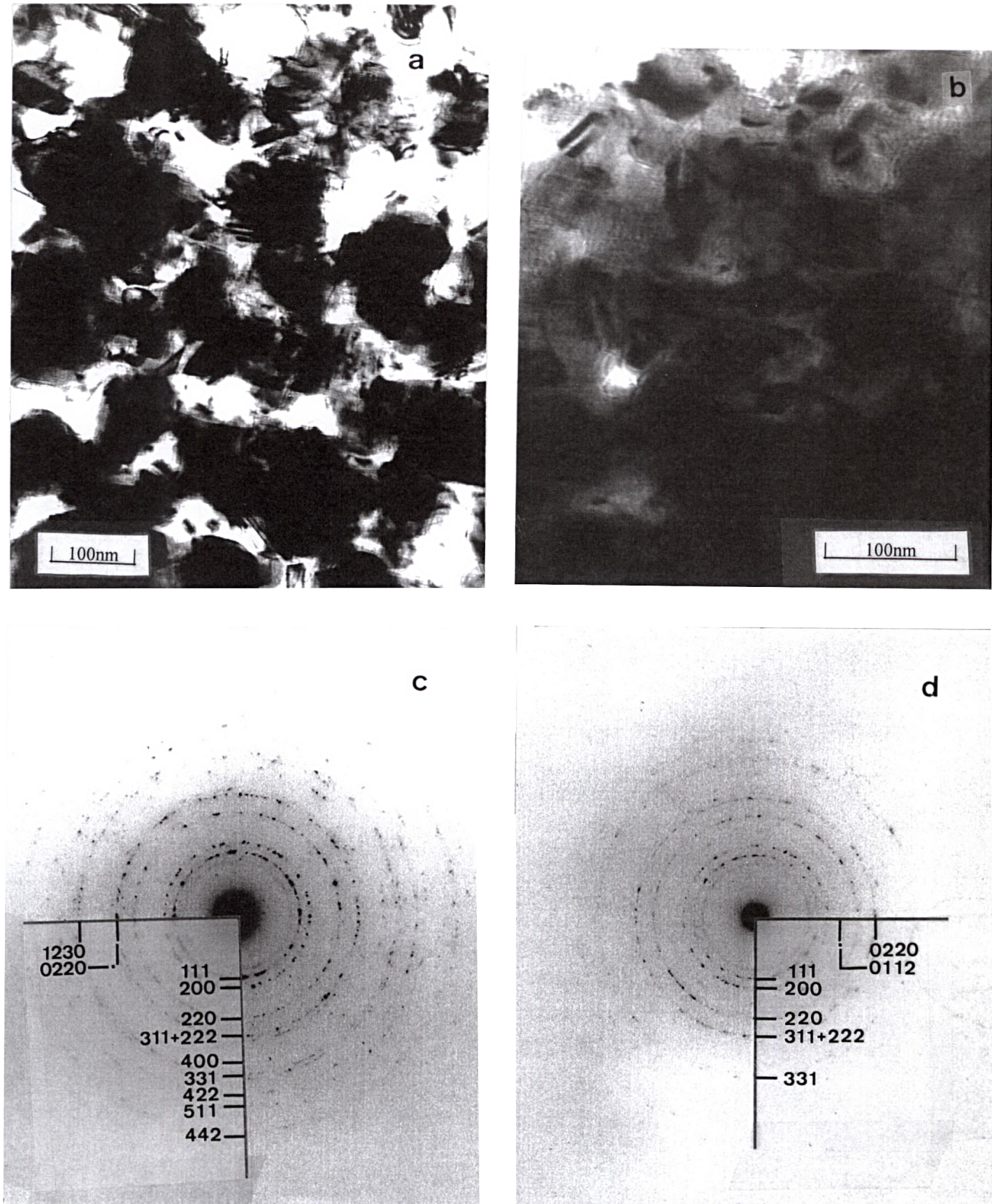


Figura 6.6 TEM e Difração de elétrons de área selecionada para depósitos de multicamadas, utilizando a solução $[\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}]\text{Cu}_{0,005}$, (a,c) com H_3BO_3 e (b,d) sem H_3BO_3 .

Referências

- [1] Simunovich, D.; Schlesinger, M. and Snyder, D.D. **J. Electrochem. Soc.**, vol. 141, No.1,L10-L11, (1994).
- [2] Yin, K.M. and Lin, B.T. **Effects of boric acid on electrodeposition of iron, nickel and Fe-Ni**, Surface and Coatings Technology, 205-210, 78 (1995).
- [3] Arai, K.I.; Kang, H.W.; Ishiyama, K. **Magnetic Properties of Co-Fe Electrodeposited Alumite Films**, IEEE Transactions on Magnetics, 4906-4908, V.27, 6 (1991).

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

Iremos apresentar as conclusões deste trabalho na forma de itens e divididas em três grupos que são as ligas Co-Fe, o sistema Co-Fe(Cu) / Co-Fe-Cu e as multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu, para melhor visualização.

7.1 - Ligas Cobalto-Ferro (Co-Fe)

- a. Mostramos que é possível controlar a proporção Co:Fe nos eletrodepósitos, desde cobalto puro até ferro puro, a partir da concentração dos respectivos íons na solução.
- b. Confirmamos a eletrodeposição anômala do ferro com o cobalto.
- c. Observamos uma transição estrutural de bcc para fcc + hcp, ocorrendo entre a concentração de cobalto de 70% a 90%.
- d. As ligas ricas em ferro apresentam uma estrutura bcc com orientação preferencial (110) disposta ao longo da direção de crescimento e as ligas ricas em cobalto apresentam uma estrutura desordenada fcc + hcp com texturização (111) e (0002) ao longo da direção de crescimento.
- e. As curvas de magnetização são similares, indicando uma estrutura magnética semelhante para as diversas proporções de Co:Fe.
- f. A morfologia dos depósitos para as diversas proporções de Co:Fe são também semelhantes. Apenas na concentração $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ uma formação esférica peculiar é observada, indicando uma aparente segregação do cobalto.
- g. Os depósitos apresentam uma espessura uniforme somente na região central (30% da superfície), sendo as bordas muito mais espessas.

7.2 - Sistema Cobalto-Ferro-Cobre: Co-Fe(Cu) e Co-Fe-Cu

- a. É observado a eletrodeposição preferencial do cobre em relação a liga Co-Fe, no potencial de -1,2V vs. Ag/AgCl .
- b. A análise de R-X e EDS indicam ausência tanto do Co como do Fe para depósitos (ao potencial de -1,2V) com a concentração de íons de cobre acima de 40% na solução. Como discutido na seção 5.2.3.
- c. A análise TEM revela a formação de sistema de morfologia granular e composição heterogênea com a provável segregação de Co-Fe para as concentrações abaixo de 96% de cobre no depósito.
- d. A proporção Co:Fe pouco altera-se com a incorporação de cobre nos depósitos, conforme análise EDS.
- e. A medida que a quantidade de cobre aumenta no depósito, a morfologia da superfície adquire um aspecto granular até a concentração de cobre 0,4M na solução.
- f. Tanto a difração de R-X como a difração de elétrons revelam uma coexistência de fases fcc e hcp , como é mostrado para as ligas Co-Fe ricas em cobalto.
- g. As curvas de magnetização mostram uma aparente evolução de um material ferromagnético para um material paramagnético, partindo de ligas Co-Fe com baixa concentração de cobre até ligas com altas concentrações de cobre, respectivamente.

7.3 - Multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu

- a. É possível a eletrodeposição seletiva do Co-Fe com baixa contaminação de cobre e cobre puro pelo método potencioestático pulsado.
- b. O ácido bórico aparentemente atua como um tampão, melhorando o transporte dos íons na solução. Aumentando a corrente (portanto a taxa de depósito), também é observado um aumento no tamanho de grão e um aumento na resistividade da amostra.
- c. O efeito MR medido nas multicamadas Co-Fe(Cu)/Cu eletrodepositadas apresenta valores muito superiores (30vezes) do que o medido em ligas Co-Fe.
- d. A variação do valor da resistividade da amostra em função do campo magnético externo aplicado não se altera com a adição do ácido bórico na solução para depósito.
- e. O efeito MR elevado, a temperatura ambiente, nestas amostras é a mais forte evidência da modulação da composição nos nossos depósitos.

7.4 - Conclusão geral

O sistema Co-Fe-Cu é adequado para a eletrodeposição de nanoestruturas magnéticas de composição heterogênea e morfologia granular e nanoestruturas de composição modulada periodicamente. Demonstramos também que é viável a fabricação de materiais para dispositivos MR, a partir de sistemas Co-Fe(Cu)/Cu por processo eletroquímico potencioestático.

7.5 - Trabalhos futuros e Questões em aberto

- a. Estudo mais detalhado da transição estrutural observada na liga Co-Fe, em particular investigar em qual composição exatamente ocorre e como ocorre.
- b. O estudo da influência dos aditivos em todas as soluções utilizadas, inclusive pesquisar aditivos para tentar melhorar a qualidade da modulação das multicamadas
- c. Análise *in-situ* da região imediatamente em frente ao eletrodo de trabalho, por técnicas de absorção por luz síncroton, para compreender melhor os mecanismos de redução e nucleação.
- d. Medir a eficiência dos depósitos em soluções contendo cobre.
- e. Para as ligas Co-Fe-Cu, uma análise mais detalhada das soluções com concentrações de cobre até 30%.
- f. Medir o efeito MR dos sistemas Co-Fe-Cu.
- g. Recozimento das amostras Co-Fe-Cu para favorecer o processo de segregação do Co-Fe nas ligas ricas em cobre.
- h. Uma análise mais sistemática da influência das espessuras individuais de cobre e da liga Co-Fe(Cu) nas multicamadas.
- i. Produção de nanofios magnéticos de composição modulada utilizando matrizes poliméricas, cerâmicas porosas ou processos litográficos.

Apêndice A

A.1 - POTENCIOSTATO

No início desse trabalho tivemos a necessidade de desenvolver um potenciostato [1,2] dedicado pois não tínhamos um que pudesse ser controlado externamente por um microcomputador (μp), o qual tem a função de gerar os potenciais adequados e controlar o limite de carga entregue à célula eletroquímica, por meio de uma interface A/D e D/A. O nosso potenciostato é basicamente um *driver* de potência com um circuito de realimentação para manter a saída estável e um circuito de amostragem de corrente (conversor I/V) para posterior integração e obtenção da carga entregue à célula (processamento da corrente é feita pelo microcomputador PC-AT).

Descrição do circuito, figura A1 :

O potencial proveniente do microcomputador (V_i) é aplicado à entrada inversora de IC1a o qual vai aplicar um potencial ao contraeletrodo (CTR) da célula eletroquímica, de tal forma que o potencial do eletrodo de referência (REF) chegue ao valor do potencial aplicado pelo μp , com sinal trocado ($-V_i$), este potencial do eletrodo de referência é aplicado a um amplificador operacional (IC2), não inversor, de alta impedância de entrada ($1,5\text{ T}\Omega$) [5], e ganho unitário. Um buffer de entrada, que aplica o potencial $-V_i$ do REF ao somador formado por R2 e R3 anulando o potencial na entrada inversora de IC1a (pino1) : $V_1 = V_i + (-V_i) = 0$. Como a entrada não inversora (pino2) está no potencial nulo: $V_2 = 0$, então o circuito entra em equilíbrio, sendo que qualquer variação de potencial na célula é compensada por esta malha de realimentação.

O eletrodo de trabalho (WK) da célula está virtualmente em potencial de terra (nulo), pois está conectado à entrada inversora (pino13) de IC1b o qual vai gerar um potencial na saída (pino9), inverso ao do pino 13, de tal forma a fazer com que o potencial de entrada inversora seja nulo, por meio de R5, pois a entrada não inversora (pino12) está no potencial de terra, nulo; entrando em equilíbrio esta parte do circuito. Desta forma é possível obter um potencial que é proporcional à corrente entregue à célula eletroquímica,

conversor I/V, dado por: $V = -i.R5 = I_{out}$. Podemos considerar que toda corrente passa por R5, uma vez que a impedância de entrada de IC1b é alta e a corrente de entrada desprezível. O circuito RC formado por R6 e C3 tem a função de eliminar ruídos de alta frequência.

É possível que seja necessário um ajuste de off-set no circuito de corrente, o qual pode ser feito pelo circuito opc.100 (R101, R102, R103, D101, D102), desconectando-se o pino 12 do terra.

Também é possível implementar um controle interno de V_i por meio do circuito opc.200 (R201, R202, R203, D201, D202, C201, C202), desconectando-se V_i da saída da placa D/A (do PC-AT).

Os diodos D1, D2, D3, D4 são de proteção, sendo que quando se necessita impedância de entrada muito alta para o eletrodo de referência, pode-se omitir D3 e D4, devido a correntes de fuga, então deve-se tomar cuidado para não sobrecarregar a entrada de IC2 pois não há mais proteção. O potencial de referência ($V_{ref} = -V_i$) é igual ao potencial do eletrodo de trabalho, com sinal trocado: $V_{ref} = -V_i = -V_{wk}$.

O circuito possui uma limitação quanto ao potencial máximo entregue à célula. Devido as características de IC1a,b : IC1a,b é um C.I. desenvolvido para ser amplificador de áudio de toca-fitas, sendo a alimentação máxima de 18V (+/- 9V), valor perfeitamente aceitável para a nossa aplicação. Optamos por este componente (TDA1515), pois no mercado nacional não há amplificadores operacionais de potência, e o C.I. que utilizamos oferece várias vantagens [3,4] : fácil de encontrar, barato, possui proteção térmica, proteção contra curto circuitos e altas correntes de saída (pico 4A).

Após o diagrama eletrônico, está listado o programa para controle da placa AD/DA que gera os potenciais para o depósito seletivo e também lê a amostragem de corrente do potenciostato e converte em carga para poder comutar os potenciais quando a carga limite for atingida. Os valores devem ser programados em hexadecimal, seguindo a seguinte seqüência: potencial 1; carga 1; potencial 2; carga 2; potencial 3; número de bicamadas. O potencial 3 corresponde ao potencial de repouso após o término do depósito. A linguagem utilizada é visual C.

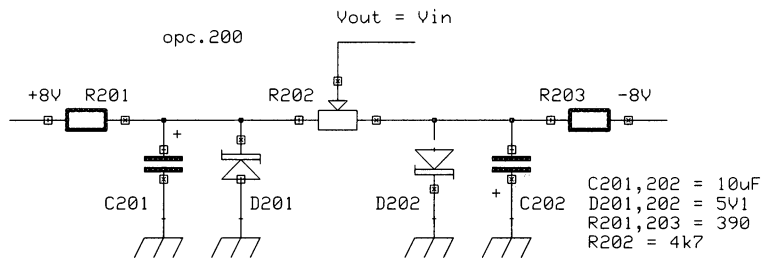
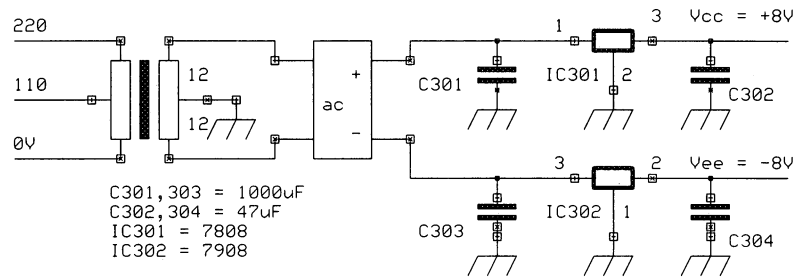
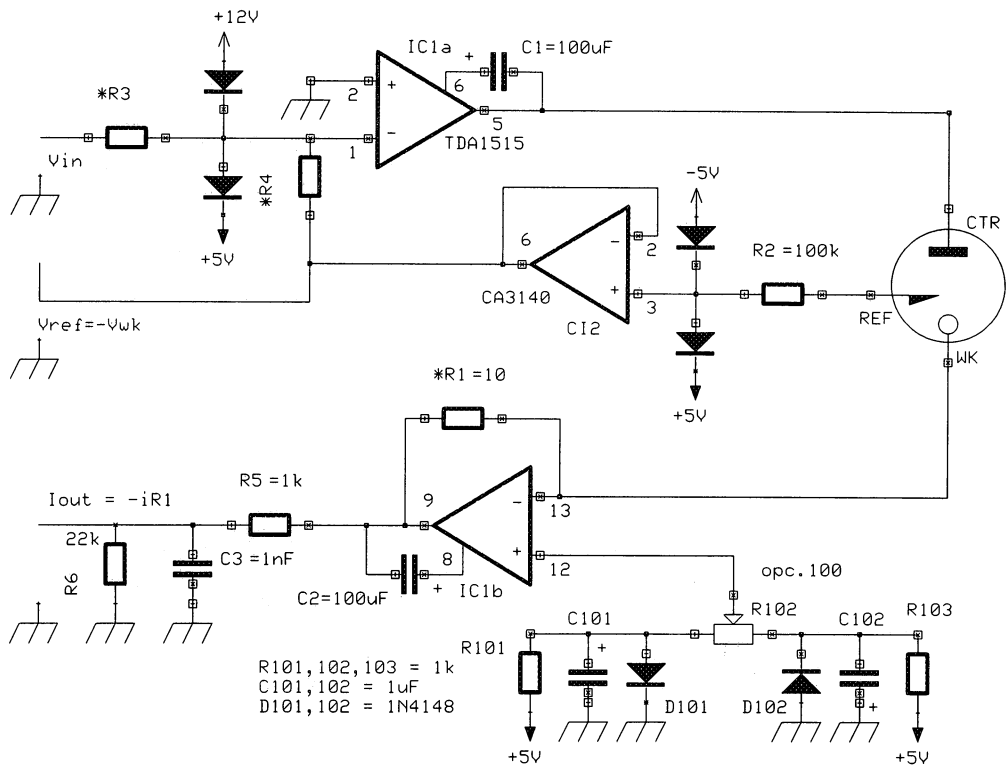


Figura A1 Diagrama eletronic

A.2 - Programa para controle da placa DT31-EZ

Função : gerar potenciais para controle do EGG-273A;
controlar a carga nos depósitos.

```
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <time.h>

/* misc. */
typedef unsigned int WORD;
typedef unsigned long DWORD;
typedef unsigned char BYTE;

#define LOBYTE(w) ((BYTE)(w))
#define HIBYTE(w) (((BYTE)((WORD)(w) >> 8) & 0xFF))

/* board ID's */
#define ID_DT31 0x30
#define ID_DT34 0x31

/* i/o Port Offsets */
#define IOBASE 0x260 // factory default
#define CRPort 0
#define SRPort 2
#define TDPPort 4
#define TCPPort 6
#define CGLCSRPort 8
#define DMACSRPort 0xa
#define INTCSRPort 0xc
#define ADDATPort 0xe
#define DADATPort 0x10 // not on 34EZ
#define DIODATPort 0x12
#define CALCSRPort 0x14 // not on 31EZ/34EZ
#define CNFGRPort 0x16
#define IDRPort 0x18

/* board errors */
#define noErr 0
#define rwrTimeoutError 1
#define Tc1Err 2
#define Tc2Err 3
#define HalfFullErr 4
#define DaDmaDoneErr 5
#define DARdyTimeoutErr 6
#define muxBsyTimeoutErr 7
#define ADScnDnTimeoutErr 8
#define AdDmaDoneErr 9
#define AdDoneErr 10
```

```

#define DAUndrRnErr  11
#define DATriggerErr 12
#define ADOvrRnErr   13
#define ADTriggerErr 14

/* 82c54 counter/timer values */
#define NUMCTRS      0x06
#define CT_CW        0x03 // internal command word pointer
#define CT_CH2       0x02 // which counter/timer 2
#define CT_CT0A      0x00 // used to specify counter 0A
#define CT_CT2A      0x02 // used to specify counter 2A
#define CT_IRWMODE3  0x03 // internal r/w mode 3 = r/w lsb, then r/w msb
#define CT_IMODE2    0x02 // internal mode 2 = rate generator
#define CT_IBIN      0x00 // internal mode binary counting
#define CT_XMODE4    0x04 // external mode 4 (oscillator)
#define CT_XMODE7    0x07 // inhibits counter's clock input
#define CT_NULL      0x00
#define CT_K20       20 // preload constant in example program
#define CT_K50       50 // preload D/A conv.
#define K            0xab // tempo de integracao microseg.

```

```

/* control register */
typedef union cr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD CLRTC1 :1;
        WORD CLRTC2 :1;
        WORD DAINIT :1;
        WORD DACLKSRC :1;
        WORD DAEXTRIG :1;
        WORD DASOFTRIG :1;
        WORD CLRDAERR :1;
        WORD reserved :1;
        WORD ADINIT :1;
        WORD ADCLKSRC :1;
        WORD ADEXTRIG :1;
        WORD ADSOFTRIG :1;
        WORD SCNEN :1;
        WORD RSTRP :1;
        WORD CLRSCNDN :1;
        WORD CLRADERR :1;
    } fld;
} CR;

```

```

/* status register */
typedef union sr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {

```

```

    WORD RWR      :1 ;
    WORD INCDN    :1 ;
    WORD TC1      :1 ;
    WORD TC2      :1 ;
    WORD reserved :2 ;
    WORD DADMADN  :1 ;
    WORD DARDY    :1 ;
    WORD MUXBSY   :1 ;
    WORD SCNDN    :1 ;
    WORD ADDMADN  :1 ;
    WORD ADDN     :1 ;
    WORD DAUNDRRN :1 ;
    WORD DATRIGERR :1 ;
    WORD ADOVRRN  :1 ;
    WORD ADTRIGERR :1 ;
} fld;
} SR;

/* channel-gain list control/status register */
typedef union cglshr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD CS      :4 ;
        WORD reserved1 :4 ;
        WORD GS      :2 ;
        WORD reserved2 :6 ;
    } fld;
} CGLCSR;

/* DMA CSR register */
typedef union dmacsr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD ADDMA    :1 ;
        WORD DADMA    :1 ;
        WORD CHAIN    :1 ;
        WORD DADMAWRP :1 ;
        WORD DMAINIT  :1 ;
        WORD CLRDADMADN :1 ;
        WORD CLRADDMADN :1 ;
        WORD ADDMAWRP :1 ;
    } fld;
} DMACSR;

/* configuration register */
typedef union cnfgr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct

```

```

    {
        WORD DASEL    :2 ;
        WORD DIOSEL   :2 ;
        WORD DMA2     :2 ;
        WORD DMA1     :2 ;
        WORD ILS      :2 ;
        WORD SYSOE    :1 ;
        WORD SEDI     :1 ;
        WORD ADRS     :1 ;
        WORD ADCS     :1 ;
        WORD DARS     :1 ;
        WORD DACS     :1 ;
    } fld;
} CNFGR;

/* 82c54 counter/timer registers */
typedef union ct_tcptr_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD b_id     :4 ;
        WORD dont_care2 :4 ;
        WORD a_id     :4 ;
        WORD dont_care1 :4 ;
    } fld;
} CT_TCPPTR;

// "register" for TCP pointer address
// used in functions write_8254_int() and
write_8254_ext()

typedef union ct_intcw_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD b_bcd    :1 ;
        WORD b_mode   :3 ;
        WORD b_rw     :2 ;
        WORD b_sc     :2 ;
        WORD a_bcd    :1 ;
        WORD a_mode   :3 ;
        WORD a_rw     :2 ;
        WORD a_sc     :2 ;
    } fld;
} CT_INTCW;

// "register" for "a" and "b" counter internal command
// used in function write_8254_int()

typedef union ct_extcw_tag
{
    unsigned short reg;
    struct
    {
        WORD b_xmode  :3 ;
        WORD b_igt_enbl :1 ;
        WORD b_go_sense :2 ;
    } fld;
} CT_EXTCW;

// "register" for "a" and "b" counter external
// used in function write_8254_ext()

```

```

        WORD b_gsel  :2 ;
        WORD a_xmode :3 ;
        WORD reserved :5 ;
    } fld;
} CT_EXTCW;

typedef union ct_tdpdata_tag
{
    unsigned short reg;          // "register" for "a" and "b" counter data
    struct                      // used in function write_8254_int()
    {
        WORD b_data  :8 ;
        WORD a_data  :8 ;
    } fld;
} CT_TDPDATA;

/* function prototypes: */
int write_8254_int ( WORD, WORD, WORD, WORD, WORD);
int write_8254_ext ( WORD, WORD, WORD, WORD, WORD);
int disable_8254_n ( WORD );
double get_elapsed_time ( clock_t );
int poll_rwr(void);
int DAConversion (WORD );
int ADConversion (DWORD );

main()
{

    unsigned    V1, V2, V3, N, n, jj;
    unsigned long  Q1, Q2;

    printf ("\nEntre V1: ");
    fflush (stdin);
    scanf ("%x", &V1);
    printf ("V1=%x\n", V1);

    printf ("\nEntre Q1: ");
    fflush (stdin);
    scanf ("%lx", &Q1);
    printf ("Q1=%lx\n", Q1);

    printf ("\nEntre V2: ");
    fflush (stdin);
    scanf ("%x", &V2);
    printf ("V2=%x\n", V2);

    printf ("\nEntre Q2: ");

```

```

fflush (stdin);
scanf ("%lx", &Q2);
printf ("Q2=%lx\n", Q2);

printf ("\nEntre V3: ");
fflush (stdin);
scanf ("%x", &V3);
printf ("V3=%x\n", V3);

printf ("\nEntre N: ");
fflush (stdin);
scanf ("%x", &N);
printf ("N=%x\n", N);

n=0x00;

do
{
// set V1
    DAConversion (V1);

// le Q ate Q1
    ADConversion (Q1);

// set V2
    DAConversion (V2);

// le Q ate Q2
    ADConversion (Q2);

// incrementa n
    n++;

    printf ("\nn=%x",n);

} while(n<N);
//printf ("\nN=%x",n);

// pre-ajusta saida
    DAConversion (V3);

printf ("\nN=%x", n);

printf ("\nPressione qualq. tecla e de Enter: ");
scanf ("%s", &jj);

}

//*****functions called in main()*****

```

```

int ADConversion ( DWORD Q) // recebe Q1 ou Q2 em Q
{

    CR    cr;
    DMACSR dmacsr;
    CGLCSR cglsr;
    SR    sr;

    int    result;
    unsigned long  ct, buffer, at;
    clock_t    start;
    double    time;

// reset board:
    cr.reg = 0;
    cr.fld.ADINIT = cr.fld.DAINIT = cr.fld.CLRTC1 = cr.fld.CLRTC2 = 1;
    outpw (IOBASE + CRPort, cr.reg);
    dmacsr.reg = 0;
    dmacsr.fld.DMAINIT = dmacsr.fld.CLRADDMADN = dmacsr.fld.CLRDADMADN = 1;
    outpw(IOBASE+DMACSRPort, dmacsr.reg);
    outpw(IOBASE+INTCSRPort, 0);
    outpw(IOBASE+CRPort, 0);

// set up counter 0a for rate generator, f =250KHz = clock input (oscillator) / preload
(CT_K500):
    write_8254_int (CT_CT0A, CT_IRWMODE3, CT_IMODE2, CT_K20, CT_IBIN);
    write_8254_ext (CT_CT0A, CT_XMODE4, CT_NULL, CT_NULL, CT_NULL);

    at=0;
    ct=0;

// write values to chan/gain list

        cglsr.fld.GS = 0x03; // gainho=8
        cglsr.fld.CS = 0x00; // canal 0
        outpw(IOBASE+CGLCSRPort, cglsr.reg);

// load first channel-gain list item into MUX:
    cglsr.reg = inpw(IOBASE+CGLCSRPort);

// check for MUXBSY clear:
    start = clock();
    do
    {
        time = get_elapsed_time (start);
        sr.reg = inpw (IOBASE + SRPort);
    } while ( sr.fld.MUXBSY && time < 6.0 );

    if (time > 5.0)
    {

```

```

    printf ("Error: timed out waiting for MUXBSY to clear\n");
    return (muxBsyTimeoutErr);
}

// start the conversions:
    cr.reg = inpw(IOBASE + CRPort);    // Start A/D clock (use internal trigger and set scan
enable)
    cr.fld.ADSOFTRIG = cr.fld.SCENEN = 1;
    do
    {
        outpw (IOBASE + CRPort, cr.reg);

// fill buffer with conversion values

// check for ADOVRRN and ADTRIGERR errors:
        do
        {
            sr.reg = inpw(IOBASE+SRPort);
            if (sr.fld.ADOVRRN)
            {
                printf ("Error: AD Overrun Error occurred\n");
                return(ADOvrRnErr);
            }
            if (sr.fld.ADTRIGERR)
            {
                printf ("Error: AD Trigger Error occurred\n");
                return(ADTriggerErr);
            }
        } while( !(sr.fld.ADDN) ); // ADDN = 1 when an A/D conversion has
completed and data is available

        buffer = inpw(IOBASE+ADDATPort);    // read the data from data port and
write into [next] buffer

            if (buffer > 0xf000)

                at+=((((~buffer)&0x0000ffff)*K)/0x10);
            else

                // ct+=((buffer*K)/0x10);

                ct+=buffer;
        } while (ct < Q);

    if (result = disable_8254_n(CT_CT0A) ) // set counter 0a to "no count" [disable it]
        return(result);

return (noErr);
}

```

```

/*****/

int DAConversion (WORD data) // Recebe V1 ou V2 en data
{

    CR    cr;
    SR    sr;
    CNFGR cnfgr;

    int    result;

    cr.reg = inpw (IOBASE + CRPort);
    cr.fld.DAINIT = 1;
    outpw(IOBASE+CRPort, cr.reg);

    // set up counter 2A for rate generator, f=100KHz = clock input (oscillator) / preload (CT_K50):
    if ( result = write_8254_int (CT_CT2A, CT_IRWMODE3, CT_IMODE2,
CT_K50, CT_IBIN) )
        return (result);
    if ( result = write_8254_ext (CT_CT2A, CT_XMODE4, CT_NULL, CT_NULL,
CT_NULL) )
        return (result);

    // write D/A mode select bits to Config Register
    cnfgr.reg = inpw(IOBASE+CNFGRPort);
    cnfgr.fld.DASEL = 0x01;        // chan 0 = 0x01, chan 1 = 0x02 in
Config Registe
        outpw(IOBASE+CNFGRPort, cnfgr.reg);

    // write data to D/A Data Register:
        outpw(IOBASE+DADATPort,data);    // this clears DARDY

    // start D/A conversion and D/A clock (CT_2A set up above):
    cr.reg = inpw (IOBASE + CRPort);
    cr.fld.DASOFTRIG = 1;
    outpw(IOBASE+CRPort, cr.reg);

    // check for DAUNDRRN and DATRIGERR errors:
    do
    {
        sr.reg = inpw(IOBASE+SRPort);        // AD overrun and AD trigger errors
        if (sr.fld.DAUNDRRN)
        {
            printf ("Error: DA Underrun Error occurred\n");
            return(DAUndrRnErr);        // return error code
        }
        if (sr.fld.DATRIGERR)
        {
            printf ("Error: DA Trigger Error occurred\n");

```

```

        return(DATriggerErr);          // return error code
    }

        } while( !(sr.fld.DARDY) );    // DARDY = 1 when
an D/A conversion has completed
        // printf ("\nV=%x",data);

    if (result = disable_8254_n(CT_CT2A) ) // set counter 2a to "no count" [disable it]
        return (result);
    return (noErr);
}

```

```

/*****
* write_8254_int()
*
* purpose:  set up counter 0a, 1a, or 2a if c54_b=0, 0b, 1b, or 2b if c54_b=1
* inputs :  values required by counter
* output :  noErr or specified error
*
* sequence : write TCP; data = command register address
*            write TDP with command data - which ctr, which int r/w mode, which count
mode *
*            write TCP; data = counter's data register address
*            write TDP with lsb of counter's load data
*            write TDP with msb of load data.
*
*****/

```

```

int write_8254_int ( WORD counter_id, // #defined as 0 thru 5; converted to "A" and "B"
counters below

```

```

        WORD c54_irw, // internal read/write mode (in this example, always
CT_IRWMODE3)
        WORD c54_imode, // internal mode, usually mode 2 (rate generator)
        WORD c54_iloal, // internal preload count
        WORD c54_binary // internal binary (0) or bcd (1) counting
    )

```

```

{
int result;
WORD c54_b, c54_sc;

```

```

CT_INTCW icw;
CT_TCPPTR tcpptr;
CT_TDPDATA tdpdata;

```

```

icw.reg = 0xffff; // initialize all internal control word bits to 1
tcpptr.reg = 0xffff; // initialize all internal counter address bits to 1
tdpdata.reg = 0xffff; // initialize preload data bits to 1

```

```

// "A" or "B" counter specified ...

```

```

if (counter_id < 3)
{
    c54_b = 0;                // id<3: select an "A" counter
    c54_sc = counter_id;     //   select specific "A" counter
}
else
{
    c54_b = 1;                // id>=3: select a "B" counter
    c54_sc = counter_id - 3; //   select a specific "B" counter
}

if (!c54_b)
{ // NOTE: input to "A" = upper byte of data bus
    // will be writing to "A" counters' internal control word
    tcpptr.fld.a_id = CT_CW;

    outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg); // write icw ptr to TCPPort
    if (result = poll_rwr()) // "settling time"
        return(result);

    icw.fld.a_sc = c54_sc; // "assemble" the command word
    icw.fld.a_rw = c54_irw;
    icw.fld.a_mode = c54_imode;
    icw.fld.a_bcd = c54_binary;

    outpw (IOBASE + TDPPort, icw.reg); // write the entire command word
    if (result = poll_rwr())
        return(result);

    tcpptr.fld.a_id = c54_sc; // will be writing to a specific "A" counter

    outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg); // write counter ptr to TCPPort
    if (result = poll_rwr())
        return(result);

    tdpdata.fld.a_data = LOBYTE(c54_iloading); // write LOB to counter internal preload

    outpw (IOBASE + TDPPort, tdpdata.reg); // (without any if ... else logic, this
    if (result = poll_rwr()) // assumes that c54_irwmode will always = 3)
        return(result);

    tdpdata.fld.a_data = HIBYTE(c54_iloading); // write HOB to counter internal preload

    outpw (IOBASE + TDPPort, tdpdata.reg); // (without any if ... else logic, this
    if (result = poll_rwr()) // assumes that c54_irwmode will always = 3)
        return(result);
}

else
{ // NOTE: input to "B" = lower byte of data bus

    tcpptr.fld.b_id = CT_CW;
    // will be writing to "B" counters' internal control word

```

```

outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg);          // write icw ptr to TCPPort
if (result = poll_rwr())
    return(result);

// format and write data to specific "B" c/t:
icw.fld.b_sc = c54_sc;                        // "assemble" the command word
icw.fld.b_rw = c54_irw;
icw.fld.b_mode = c54_imode;
icw.fld.b_bcd = c54_binary;

outpw (IOBASE + TDPPort, icw.reg);            // write the entire command word
if (result = poll_rwr())
    return(result);

tcpptr.fld.b_id = c54_sc;                      // will be writing to a specific "B" counter

outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg);        // write icw ptr to TCPPort
if (result = poll_rwr())
    return(result);

tdpdata.fld.b_data = LOBYTE(c54_iloading);    // write LOB to counter internal preload

outpw (IOBASE + TDPPort, tdpdata.reg);       // (without any if ... else logic, this
if (result = poll_rwr())                      // assumes that c54_irwmode will always = 3)
    return(result);

tdpdata.fld.b_data = HIBYTE(c54_iloading);    // write HOB to counter internal preload

outpw (IOBASE + TDPPort, tdpdata.reg);       // (without any if ... else logic, this
if (result = poll_rwr())                      // assumes that c54_irwmode will always = 3)
    return(result);
}

return (noErr);

}

/*****
* write_8254_ext()
*
* purpose:  set up external gating for counter 0a, 1a, or 2a if c54_b=0, 0b, 1b, or 2b if
c54_b=1 *
* inputs :  values required by counter
* note :   if c54_b = 0 (you're programming an "a" counter), c54_xgsel and
c54_xsense_go should *
*          be passed the value CT_NULL.
* output :  noErr or specified error
*
*****/

int write_8254_ext ( WORD counter_id, // #defined as 0 thru 5; converted to "A" and "B"
counters below
WORD c54_xmode, // external mode

```

```

        WORD c54_xgsel, // external gating (applicable to "b" counters only; GSEL0 =
msb, GSEL1 = lsb)
        WORD c54_xsense_go, // external level sensing (applicable to "b" counters only;
gate = msb, out = lsb)
        WORD c54_igate_e // internal gate disable (1) or enable (0) applicable to "b"
counters only
    )
    {
    int result;
    WORD c54_b, c54_sc;

    CT_EXTCW ecw;
    CT_TCPPTR tcpptr;

    ecw.reg = 0xffff; // initialize all external control word bits to 1
    tcpptr.reg = 0xffff; // initialize all external counter address bits to 1

    if (counter_id < 3)
    { // id<3: select an "A" counter
        c54_b = 0;
        c54_sc = counter_id; // select specific "A" counter
    }
    else
    {
        c54_b = 1; // id>=3: select a "B" counter
        c54_sc = counter_id - 3; // select a specific "B" counter
    }

    if (!c54_b)
    { // NOTE: input to "A" = upper byte of data bus

        tcpptr.fld.a_id = c54_sc + 0x08; // will be writing to a specific "A" counter
        (external ptr = int ptr + 8)

        outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg);
        if (result = poll_rwr())
            return(result);

        ecw.fld.a_xmode = c54_xmode; // format and write external data to "A"
        counter gating cktry

        outpw (IOBASE + TDPPort, ecw.reg);
        if (result = poll_rwr())
            return(result);
    }

    else
    { // NOTE: input to "B" = lower byte of data bus

        tcpptr.fld.b_id = c54_sc + 0x08; // will be writing to a specific "B" counter
        (external ptr = int ptr + 8)

        outpw (IOBASE + TCPPort, tcpptr.reg);

```

```

if (result = poll_rwr())
    return(result);

ecw.fld.b_gsel    = c54_xgsel;           // "assemble" the command word
ecw.fld.b_xmode   = c54_xmode;
ecw.fld.b_igt_enbl = c54_igate_e;

if (c54_sc != CT_CH2)                    // ctr 2b is different from 0b and 1b in that ...
    ecw.fld.b_go_sense = c54_xsense_go;

outpw (IOBASE + TDPPort, ecw.reg);       // write ecw to TCPPort

if (result = poll_rwr())
    return(result);
}

return (noErr);
}

/*****
 * disable_8254_n()
 *
 *      purpose:  disable specified 8254 counter by setting internal clock to "no clock"
 *      inputs :  none
 *      output  :  noErr or specified error
 *
 *****/

int disable_8254_n(WORD counter_id)

{

int result;

// CT_XMODE7 sets the counter xmode to "no count":
result = write_8254_ext (counter_id, CT_XMODE7, CT_NULL, CT_NULL, CT_NULL);
if (result) // if error during write_8254, return error code
    return (result);

return (noErr);
}

/*****
 * get_elapsed_time()
 *
 *      purpose:  calculate elapsed time for a timeout loop
 *      inputs :  none
 *      output  :  elapsed time
 *
 *****/

```

```
double get_elapsed_time (clock_t start)
```

```
{
double time;

time = (clock()-start)/CLOCKS_PER_SEC;
return (time);
}
```

```

/*****
* poll_rwr()
*
* purpose: poll the RWR bit of the SR.
* inputs : none
* output : success (0) or rwrTimeoutError
*
*****/

```

```
int poll_rwr()
```

```
{
double time;
clock_t start;
SR sr;

start = clock();
do
{
time = get_elapsed_time (start);
sr.reg = inpw (IOBASE + SRPort);
} while ( sr.fld.RWR && time < 6.0 );

if (time > 5.0)
{
printf ("Error: timed out waiting for RWR bit to clear\n");
return (rwrTimeoutError);
}
}
```

Referências

- [1] Ohlweiler, Otto Alcides **Fundamentos de Análise Instrumental**, Livros Técnicos e Científicos, p.366 (1981).
- [2] Bard, Allen J. and Faulkner, Larry R. **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons, p.563 (1980).
- [3] Informativo “**IBRAPE informa**”, 1983, nº28.
- [4] Informativo “**IBRAPE informa**”, 1984, nº32.
- [5] Data book RCA (CA3140).

Apêndice B

TRANSPORTE ELÉTRICO E MAGNÉTICO

B.1 - Efeito Magnetoresistivo Gigante Negativo (GMR)

Praticamente todos os materiais na presença de um campo magnético alteram sua resistência elétrica em algum grau de magnitude. Para a maior parte dos materiais magnéticos essa variação é da ordem de 0,1% a temperatura ambiente. Mas existem estruturas artificiais em que este efeito é da ordem de 4% a 7%, dispositivos GMR comerciais e dispositivos de laboratório chegam entre 50% a 70%.

Um dos sistemas estudados que exibem GMR, são as nanoestruturas tipo multicamadas, que é um tipo de “sanduíche” formado por materiais ferromagnéticos e não magnéticos, por exemplo ferro e cobre, figura B.1(a):

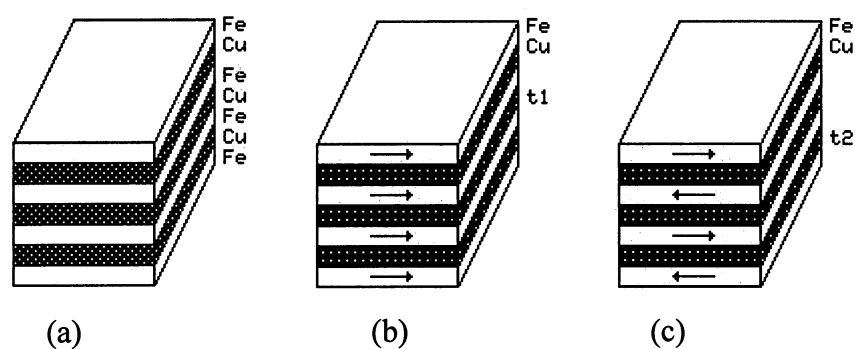


Figura B.1

A espessura das camadas são da ordem de alguns nanômetros. Dependendo das espessuras das camadas, e principalmente da não-magnética, podemos ter situações em que a magnetização das camadas ferromagnéticas estão acopladas e permanecem paralelas, figura B.1(b), ou anti-paralelas, figura B.1(c), ao longo das camadas sucessivas magnéticas. Teremos a mudança da resistividade do material por efeito de um campo magnético externo (**B**).

No primeiro caso, em que a magnetização tem o mesmo sentido nas camadas, se aplicarmos um campo \mathbf{B} em sentido oposto, podemos mudar a magnetização de algumas camadas, chegando à situação da figura B.1(c), dependendo do valor de \mathbf{B} . Então a resistividade irá aumentar, pois quando os vetores magnetização estão acoplados no mesmo sentido, o transporte elétrico é mais “fácil” do que quando os vetores magnetização estão antiparalelos. Uma situação inversa é obtida quando aplicamos um campo externo \mathbf{B} no caso da figura B.1(c) em que podemos orientar todas as magnetizações no mesmo sentido pela aplicação de um campo externo suficientemente forte, chegando à situação da figura B.1(b).

Existem algumas configurações de transporte elétrico tidas como padrão pela comunidade científica:

1. Magnetoresistência (MR) com corrente no plano, isto é os contatos são feitos de tal modo em que a corrente elétrica flui paralelamente às camadas, figura B.2(a):

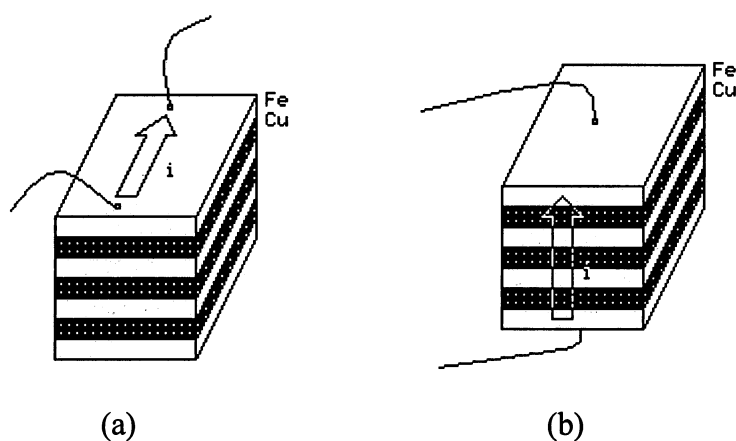


Figura B.2

2. MR com corrente perpendicular ao plano das camadas a corrente flui atravessando os planos, figura B.2(b).

Normalmente quando fazemos uma medida de MR, utilizamos corrente no plano das camadas, pois como as multicamadas são nanoestruturas extremamente finas geralmente montadas sobre um substrato, é difícil termos acesso à face superior e inferior

da estrutura. Além disso, mesmo que tivéssemos acesso a ambas as faces da estrutura, a resistência entre elas seria extremamente baixa (tipicamente $p\Omega$). Em geral, são apresentadas três curvas de MR, uma com campo \mathbf{B} aplicado no plano das camadas com a corrente paralelo ao campo \mathbf{B} , figura B.4(a); uma com a corrente perpendicular ao campo \mathbf{B} , figura B.4(b) e outra com \mathbf{B} perpendicularmente ao plano da amostra, figura B.4 (c):

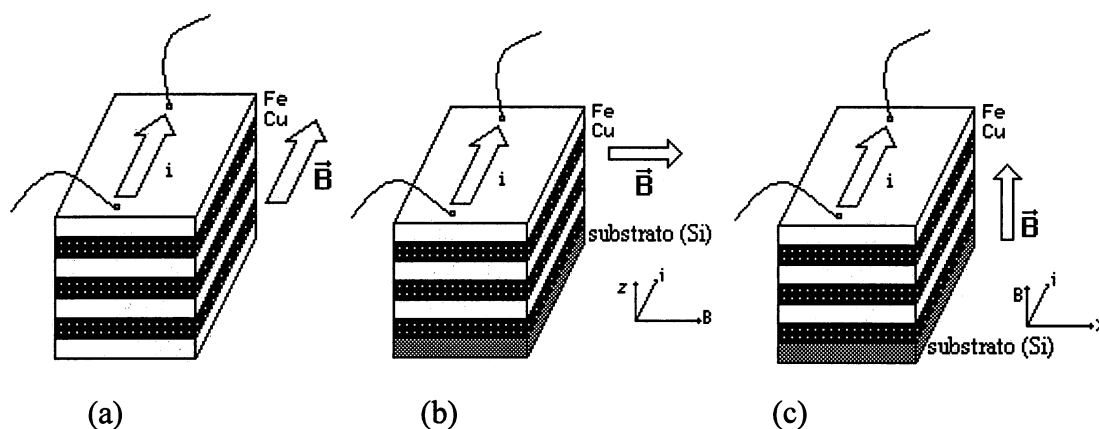


Figura B.4

Existem outras nanoestruturas conhecidas como sistemas granulares, em que materiais ferromagnéticos estão incrustados em uma matriz não-magnética, semelhante ao modelo atômico de Thomson de “pudim de ameixas”. O acoplamento magnético entre as encrostações ferromagnéticas em matrizes condutoras ou semi-condutoras pode ser ferromagnético ou antiferromagnético, de modo análogo às multicamadas.

Recentemente foi relatada a obtenção de nanofios, em que multicamadas são crescidas dentro de poros de pastilhas cerâmicas, com diâmetro de décimos de micron por técnica eletroquímica. Depois de removida a matriz, por meio de solventes, o que resta são os nanofios. Estes sistemas tem interesse particular para estudos de física fundamental pois trata-se de um sistema unidimensional, assim como as multicamadas formam sistemas em duas dimensões.

B.2 - Transporte Elétrico

Neste trabalho, estamos interessados em poder observar e medir o efeito magnetoresistivo de materiais ferromagnéticos [1]. Os requisitos mínimos para operar são: medir resistividade na ordem de $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e detectar variações de 0.1% em torno daquele valor.

Como as nossas amostras são metálicas e apresentam baixa resistividade elétrica e baixa resistência devido à sua geometria (a dimensão é da ordem de mm e espessuras na ordem de frações de micron), optamos pelo método a quatro pontas a.c. que permite minimizar o efeito das resistências de contato[2].

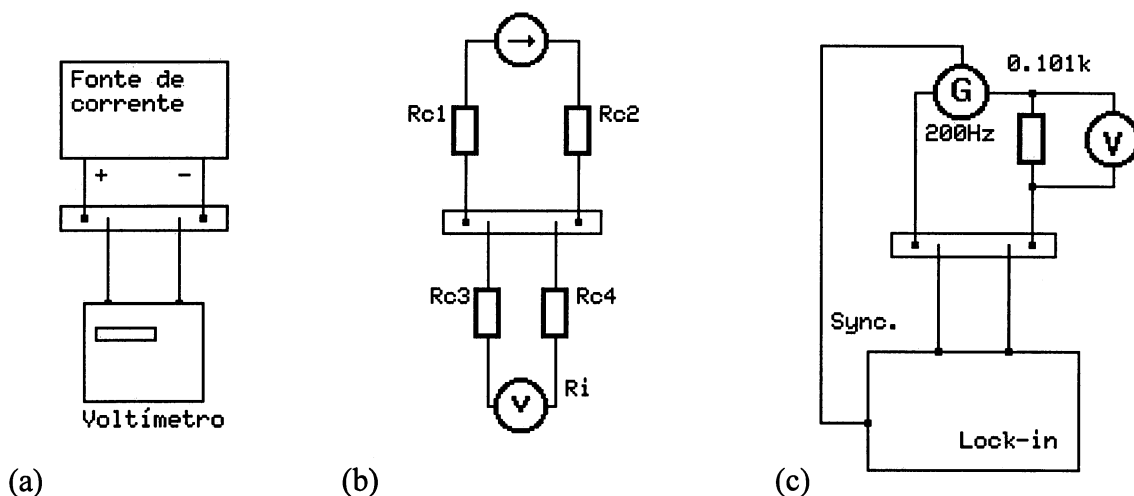


Figura B.5

O método consiste do seguinte: por meio de uma fonte de corrente, forçamos a passagem de uma corrente conhecida pela amostra e com um voltímetro medimos a queda de tensão entre pontos distintos dos utilizados para a passagem da corrente elétrica na amostra. Utilizando a lei de Ohm determinamos a resistência da amostra: $R=V/I$ (fig. B5.a). Ainda temos as resistências de contato R_{c1} e R_{c2} , porém estas não influenciam mais na medida, pois independente dos valores de R_{c1} e R_{c2} , o valor da corrente imposta pela fonte, passa pela amostra (fig. B5.b). R_{c3} e R_{c4} podem ser desprezados pois R_i é muito alto ($R_i \gg R_{c3}, R_{c4}$), na ordem $M\Omega$, sendo o erro intrínseco do voltímetro bem maior que os erros ocasionados por R_{c3} e R_{c4} .

A resistividade é determinada por : $R=\rho.l/s \Rightarrow \rho=R.s/l$ (b1)

R : resistência medida (Ω);

ρ : resistividade ($\Omega.cm$);

s : área da seção transversal (cm^2);

l : comprimento da amostra (cm).

Como ρ é linear com R , e R é linear com V, então: $\Delta V/V = \Delta R/R = \Delta \rho/\rho$.

Uma vez que as nossas amostras possuem baixa resistividade e pequenas dimensões, o sinal medido pelo voltímetro é muito pequeno (na ordem de mV) e geralmente bastante ruidoso, então utilizamos o método a.c. (fig. B5.c). No lugar da fonte de corrente, conectamos um gerador a.c., senoidal, com um resistor de precisão em série (valor bem maior que o da amostra, x100, de modo que quase toda queda de tensão fique sobre ele, simulando uma fonte de corrente) sobre este resistor obtemos a amostra da corrente. No lugar do voltímetro, usamos um amplificador síncrono Lock-In (um voltímetro a.c. ativo, sincronizado e sintonizado na frequência do gerador). O Lock-In têm duas funções básicas: medir um sinal pequeno a.c. (para isto têm amplificadores) e eliminar ruídos (p. ex. 60Hz da rede) para isto ele utiliza filtros e é sintonizado para amplificar somente os sinais com a mesma frequência do gerador, o qual está sincronizado com o Lock-In. Nós trabalhamos com a frequência de 200Hz, que não é múltiplo da rede (60Hz) e também que é baixa, pois as correntes de altas frequências são transportadas mais pela superfície dos metais.

A figura B.6 mostra nosso aparato experimental:

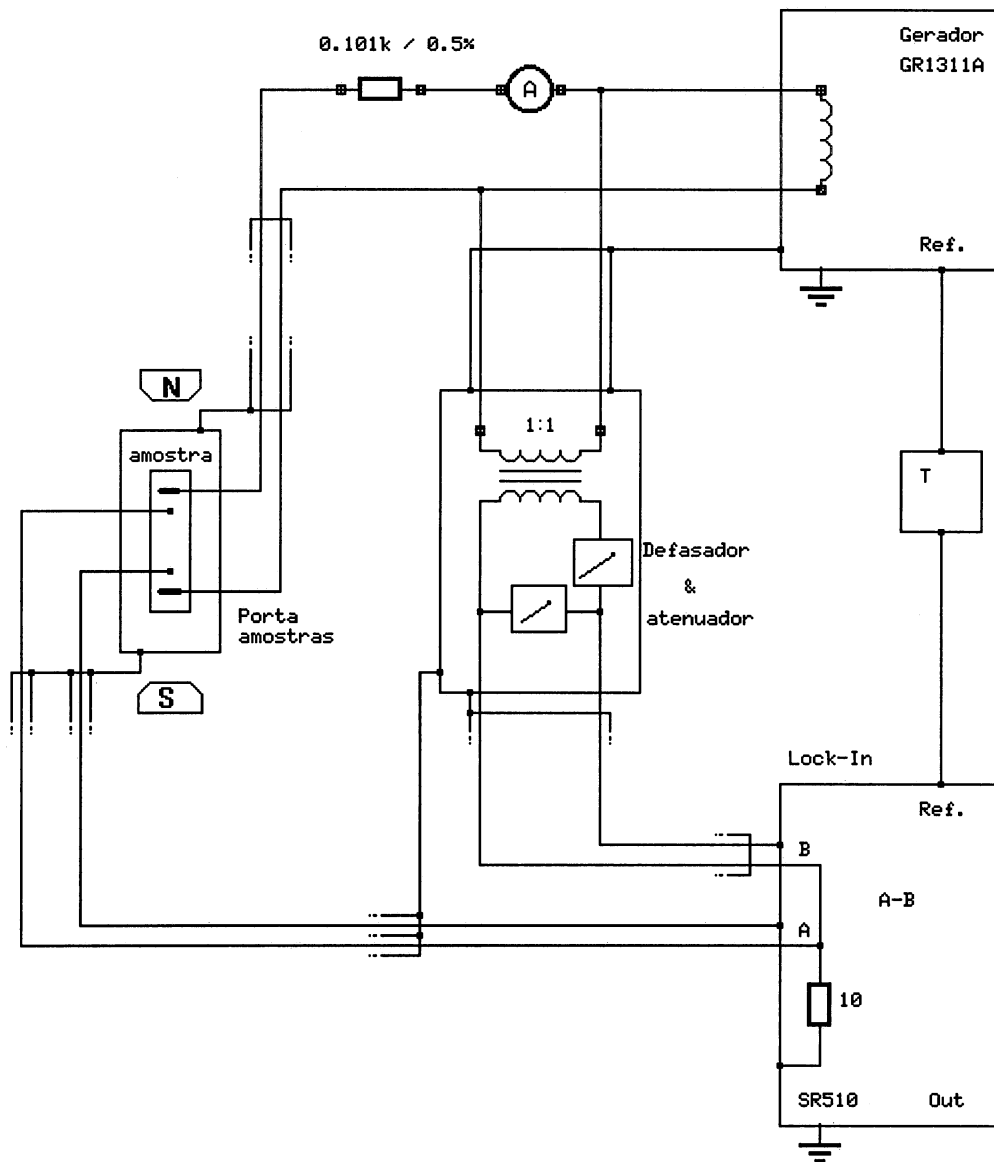


Figura B6

Utilizamos um gerador da General Radio GR1311A, que possui as saídas isoladas, não referenciadas ao terra; um defasador [3], montado por nós; e um Lock-In da P.A.R. EGG5210; os cabos de conexão são coaxiais, blindado e par trançado [4] (onde não foi possível utilizar cabo coaxial ou blindado), a malha de terra pode ser vista na figura B6. O nosso objetivo com esta montagem é de observar variações na resistividade elétrica na ordem de 0.1% ou melhor. Os materiais magnéticos convencionais apresentam esta ordem de variação para o efeito magnetoresistivo. Não temos o interesse de medir o valor

absoluto da resistividade elétrica com grande precisão. Para a medida precisa do valor absoluto, teríamos que produzir amostras com geometrias bem definidas (por meio de máscaras), o que dificultaria as outras análises (p. ex. R-X). Há correções que devem ser introduzidas em função da geometria da amostra e dos contatos, da espessura da amostra, da anisotropia (se existir) [5-8]. No entanto medidas de quatro pontas em linha feitas em tiras estreitas de filmes finos necessitam geralmente de correção desprezível.

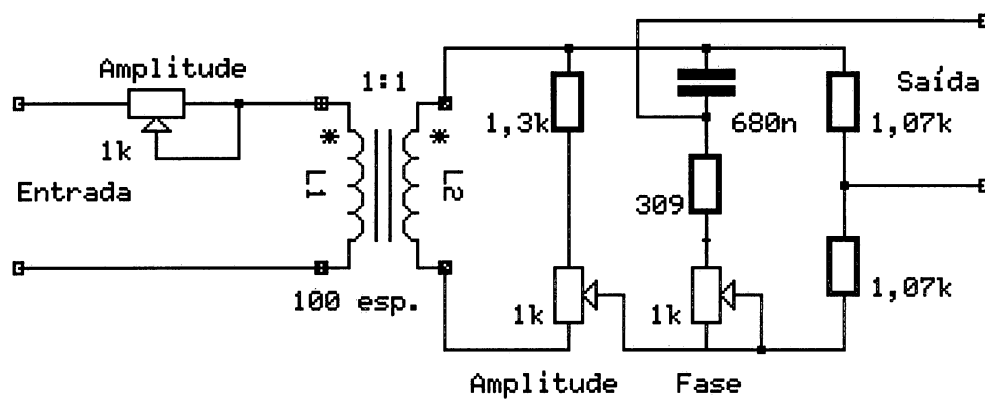
Descrição do circuito:

O gerador “alimenta” a amostra com um sinal senoidal, que é limitado pelo resistor de 101Ω . O sinal da amostra é lido em um dos canais (A) do Lock-In. No outro canal (B) é lido um sinal de mesma amplitude e fase da amostra e é obtido e sincronizado conectando-se um atenuador/defasador à saída do gerador, em paralelo à amostra (fig. b6). O Lock-In está sincronizado com o gerador por meio do sinal de referência (Ref.) e opera no modo diferencial, isto é, canal A - canal B : $V_{medido} = V_a - V_b$. Com isto conseguimos medir variações muito pequenas, por exemplo: para um sinal no canal A de 10mV, podemos ajustar o Lock-In na escala de 10 ou 30 μV (0.1 ou 0.3% fundo de escala). Uma vez que ajustamos $V_a = 10mV$ e $V_b = 10mV$, efetivamente, sem campo magnético aplicado à amostra, o Lock-In deve indicar zero. Não podemos utilizar escalas mais sensíveis devido à instabilidade, causada por ruídos, que ocasiona sobrecarga (*overload*) nas primeiras etapas amplificadoras do Lock-In.

A varredura do campo magnético é manual, sendo o nosso limite de campo magnético de 1,3 Tesla. A obtenção das curvas de MR são iniciadas com o campo magnético máximo positivo (que pode variar em função das peças polares utilizadas) reduzindo-se gradativamente até zero e evoluindo para o campo máximo negativo, e fazendo o caminho inverso até o campo máximo positivo novamente, fechando o ciclo.

Para a obtenção da resistividade, as dimensões da amostra e a distância entre contatos (que são colados com solução coloidal de prata) foram medidas com paquímetro; o valor da corrente foi medido pela queda de tensão sobre o resistor de 101Ω (0,05%); o valor da tensão é lido com o Lock-in e a espessura da amostra foi assumida como sendo o valor nominal programado para o depósito.

Atenuador / Defasador



T1 : toróide de ferrite - $\varnothing = 1,5$ cm ; 100 esp. bifilar awg 35.

Ajuste de amplitude (fino) e fase : pot. multivoltas de precisão (10 voltas).

Resistores : 1%.

Condições de operação : $V_o = 20$ mV.

Referências

- [1] Campbell, I.A. and Fert, A. **Cap.9-Transport properties of ferromagnets, Ferromagnetic Materials**, vol.3, Ed. E.P. Wohlfarth, North-Holland, (1992).
- [2] Schroder, D.K. **Semiconductor material and device characterization**, cap. 1.2, John Wiley & Sons, Inc.
- [3] Mosca, D.H. **Susceptibilidade magnética dos materiais e seu estudo através de um suceptômetro a.c.**, Mestrado em Física, IF-UFRGS, Porto Alegre - RS, 1988.
- [4] Texas Instrumentes, **Linear and Interface Circuits Applications**, vol.2 p. 9.2.
- [5] Montgomery, H.C. **Method for Measuring Electrical Resistivity of Anisotropic Materials**, Journal of Applied Physics, 47, (n.7) 2971-2975.
- [6] Van der Pauw, L.J. **A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape**, Philips Research Reports, 13, (n.1), fev.1958.
- [7] Smits, F.M. **Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe**, The Bell System Technical Journal, 711-718,may 1958.
- [8] Schumacher, D. **Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons**, Spring-Verlang, cap.2.

Apêndice C

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

(SEM - *Scanning electron microscopy*)

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

(TEM - *Transmission electron microscopy*)

ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

(EDS - *Energy Disperse X-Ray Spectroscopy*)

DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Quando desejamos observar detalhes menores que 1 micron de um desenho, ou superfície, não podemos mais utilizar os microscópios óticos, pois estes baseiam-se na interação da luz com superfície em observação. A luz visível tem comprimento de onda entre 400nm a 700nm, assim detalhes menores que 500nm, 0.5 micron, não podem ser resolvidos. Então precisamos utilizar uma ferramenta que trabalhe com radiações de comprimento de onda menor que os detalhes que temos interesse de observar, como é o caso dos R-X ou um feixe de elétrons de alta energia. Para estes o comprimento de onda equivalente é dado por: $\lambda = h/[2m_0.E.(1+E/2m_0c^2)]^{1/2}$, onde λ é o comprimento de onda, c a velocidade da luz, E a energia, m_0 a massa de repouso do elétron e h a constante de Planck.

C.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)[1] & Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

De um modo geral podemos fazer uma analogia entre o microscópio eletrônico e o ótico. Podemos compreender o princípio básico a partir da figura C1:

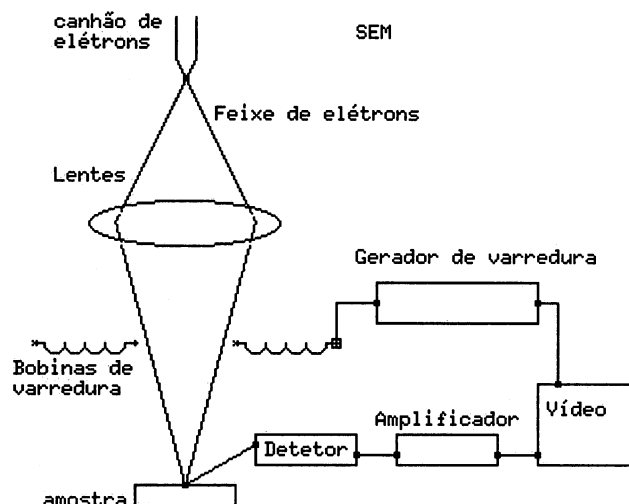


Figura C1 Diagrama simplificado do SEM.

Um canhão de elétrons produz um feixe de elétrons que é focalizado sobre a amostra por uma lente, que nada mais é que uma bobina devidamente polarizada. Os elétrons refletidos pela amostra, espalhamento elástico, são coletados por um detetor e o sinal correspondente apresentado em uma tela, esta é a imagem por elétrons retroespalhados (backscattering). Mudando a polarização, "bias", do detetor, podemos selecionar elétrons de menor energia e também formar uma imagem (imagem de elétrons secundários), isto é possível devido às várias interações que elétrons energéticos podem ter com a matéria, entre outros, ceder energia a elétrons ligados da amostra a ponto de ejetá-los para fora, estes são os elétrons secundários. Estes elétrons provêm de regiões superficiais da amostra, tipicamente a região de escape tem profundidade inferior a um micron. Uma vez que cada elétron ligado de um determinado átomo tem uma energia bem definida, através da interação dos elétrons incidentes com a amostra, há a produção de R-X característico, e por meio deste podemos comprovar ou não a existência de uma espécie

química, que é a análise por EDS. A análise por EDS permite determinar os elementos da amostra. No entanto, o feixe de elétrons sonda a região com a forma de um “garrafão”, por isto temos apenas uma idéia da composição da amostra. A partir daí, quantificar a concentração é possível apenas com a precisão em torno de alguns porcentos.

Para obtermos uma imagem da superfície precisamos fazer com que o feixe de elétrons se desloque sobre a superfície da amostra de um modo ordenado, fazer uma varredura e sincronizar esta varredura com a imagem na tela. No caso, isto é conseguido por meio de um gerador de varredura que ao mesmo tempo alimenta algumas bobinas, responsáveis pela deflexão do feixe de elétrons, e sincroniza a varredura na tela de imagem.

C.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) & Difração de Elétrons

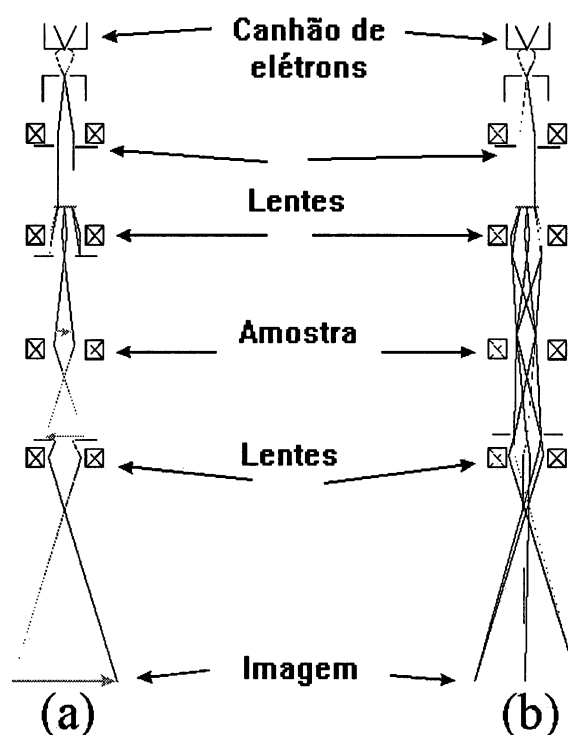


Figura C2 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM)

(a) - Imagem de elétrons; (b) - Difração de elétrons

A figura C2 mostra um diagrama reduzido do microscópio de transmissão (TEM) [1,2]. Também temos um canhão de elétrons, ao invés de termos um pequeno *spot* que é varrido sobre a amostra como no SEM, toda região de interesse da amostra é iluminada pelo feixe de elétrons simultaneamente (não há uma varredura). O feixe que atravessa a amostra é devidamente projetado e focalizado sobre uma tela fluorescente, por meio de lentes magnéticas (fig. C2 (a)). A informação que chega à tela é a atenuação que a amostra provoca no feixe de elétrons. Esta atenuação é proporcional à espessura da amostra e a densidade eletrônica do material examinado. É possível ajustar o feixe de tal forma a obtermos figuras de difração na tela fig.C2 (b), como sabemos a distância entre a amostra e a tela, pela medida das distâncias dos pontos de difração ao centro do feixe podemos determinar os parâmetros da estrutura cristalina de interesse.

C.3 - Preparação de amostras para TEM

Para a TEM necessitamos de amostras em forma de disco de diâmetro de 3mm e finas o suficiente para que o feixe de elétrons a atravesse. As amostras depositadas em filmes finos de cobre sobre silício foram cortadas com um cortador ultra-sônico, Model 601 da Gatan, em seguida montadas sobre uma lamínula de vidro, com a face depositada voltada para o vidro, e fixo por meio de parafina. A face do silício foi atacada com uma solução de 10% HF e 90% HNO₃ em forma de jato. Formando uma “cratera” na amostra, figura C3, onde a parte útil para análise é a borda em que temos o filme exposto sem o substrato. Esta técnica foi aprimorada pelo prof. Dr. Ney P. Mattoso, D.F.-UFPR [3]. O ângulo formado pela cunha é de aproximadamente 5 graus, observado pela microscopia de varredura, figura C4. As imagens de TEM foram feitas junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR em um microscópio JEOL 1200EX-II, com energia do feixe ajustado para 120 keV.

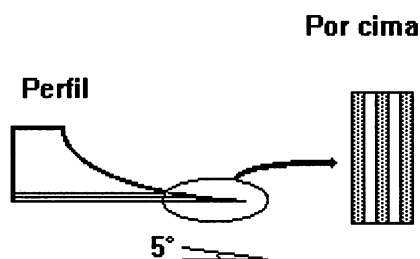
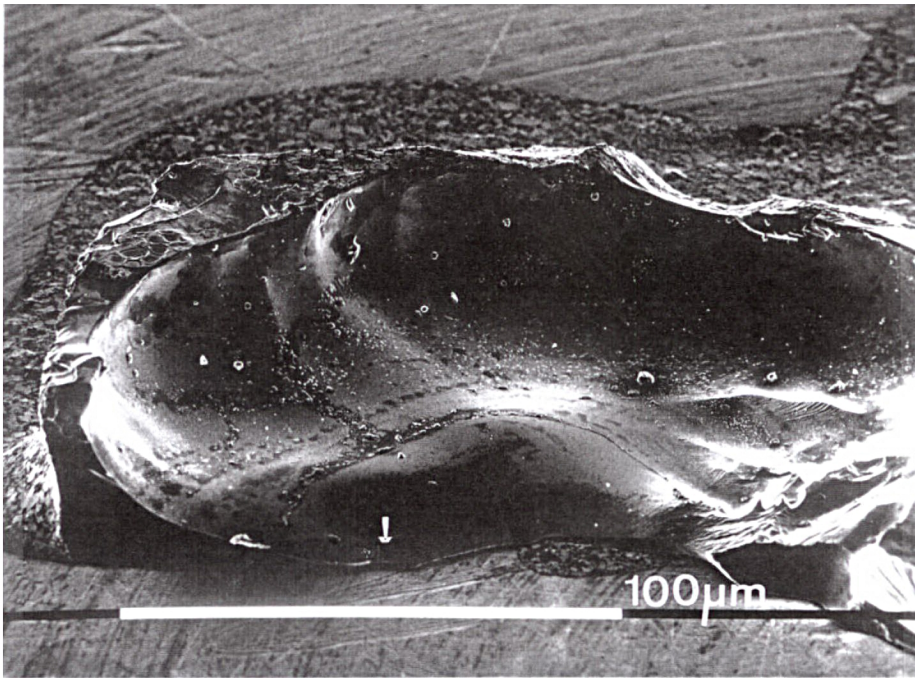
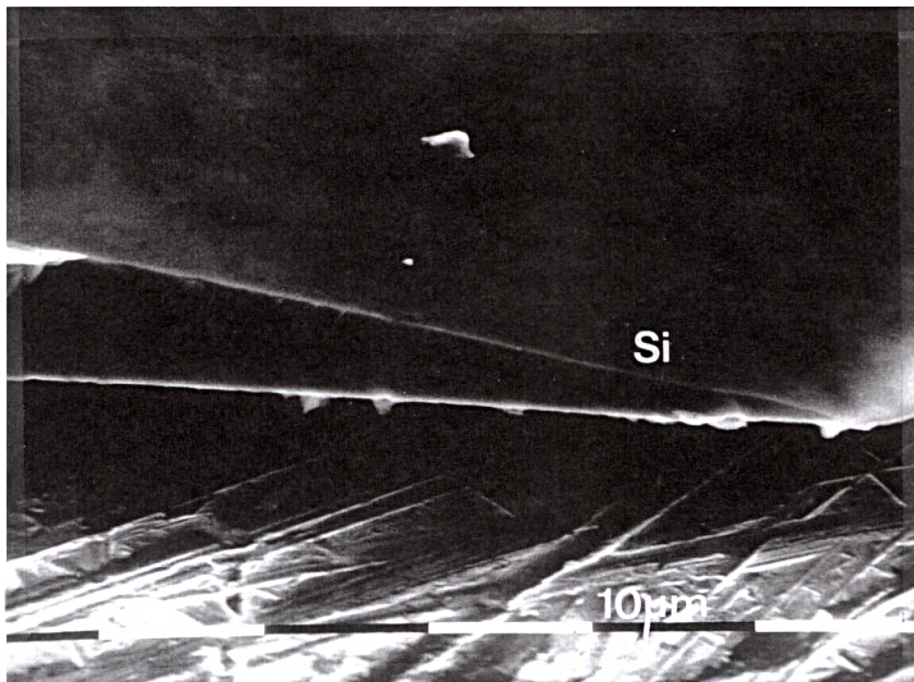


Figura C3 Perfil da amostra preparada por ataque químico para TEM



(a)
Cratera



(b)
Cunha

FiguraC.4 Perfil da preparação da amostra para TEM

Referências

- [1] Chescoe, D. & Goodhew, P.J. **Microscopy Handbooks - The operation of transmission and scanning electron microscopes**, Oxford university Press - Royal Microscopical Society - (1990).
- [2] Edington, J.W. **Monograph two - Electron Diffraction in the electron microscope**, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, (1975).
- [3] Mattoso, N. **Propriedades estruturais de multicamadas magnéticas de ferro e cobre depositadas sobre filmes epitaxiais de fluorita integrados a substratos de silício monocristalino**, tese doutorado, PGCIMAT-UFRGS, Porto Alegre - RS, (1996).