

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDOS DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE
FILMES FINOS ELETRODEPOSITADOS QUE APRESENTAM
MAGNETIZAÇÃO PERPENDICULAR***

Janaína Galho Borges

Tese realizada sob orientação do prof. Dr. João Edgar Schmidt e do prof. Dr. Julian Penkov Geshev, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Janeiro de 2007.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa (CNPq), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Projeto CAPES/COFECUB, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Ao Artur, com amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Julian Geshev, pela orientação, amizade, respeito, disposição em sanar minhas dúvidas e por tudo que aprendi em sua companhia.

Ao Dr. João Schmidt, pela orientação e por ter me dado à oportunidade de fazer a tese no Laboratório de Magnetismo da UFRGS.

Ao Dr. Philippe Allongue, pela orientação no período do doutorado sanduíche, e a todos no Laboratoire de Physique et Matière Condensée (PMC) da École Polytechnique de Paris. Em especial, à Patrícia, pela ajuda com a eletrodeposição do ouro; ao Michael, pelas discussões de eletroquímica; ao Dr. Fouad, pela ajuda com as medidas de PMOKE; ao Dr. Robert, pelas medidas de Raios-X; à Anne e à Karine.

Ao Dr. Gustavo Pereira, pela ajuda na correção da tese.

Ao pessoal do LAM. À Carmem, por ter me ajudado com o sistema de eletrodeposição. Ao Maurício e ao André pela ajuda com os equipamentos do LAM. À Taíse e à Jana, pela amizade. À Deise, à Juliana e à Sabrina pelas medidas no AGFM, e a todos que ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

Aos técnicos. Em especial, ao Paulo Emmanuel pelo sistema de Evaporação Resistiva, ao Ângelo pelo AGFM e ao pessoal do Laboratório de Filmes Finos pelo Magnetron-Sputtering.

A todos meus amigos e amigas.

À minha família e ao Artur, que me deram tanto carinho.

A Deus, que me deu o dom da vida.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AFM: *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)
- AGFM: *Alternating Gradient Field Magnetometer* (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado)
- CE: *Counter Electrode* (Contra Eletrodo)
- CVD: *Chemical Vapor Deposition* (Deposição por Reação Química a partir de Vapor)
- DC: *Direct Current* (Corrente Contínua)
- EB: *Exchange Bias* (Acoplamento de Troca ou por Intercâmbio)
- EC-AGFM: *Electrochemical Alternating Gradient Field Magnetometer* (Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado Eletroquímico)
- ED: *Electrodeposition* (Eletrodeposição)
- EQCM: *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance* (Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica)
- MBE: *Molecular Beam Epitaxy* (Epitaxia por Feixe Molecular)
- ML: *Monolayer* (Monocamada)
- MSE: *Mercury Sulfate Electrode* (Eletrodo de Sulfato de Mercúrio Saturado)
- NHE: *Normal Hydrogen Electrode* (Eletrodo Normal de Hidrogênio)
- OCP: *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto)
- OPD: *Over Potential Deposition* (Deposição em Sobre-Potencial)
- PMA: *Perpendicular Magnetic Anisotropy* (Anisotropia Magnética Perpendicular)
- PMOKE: *Polar Magnetic Optical Kerr Effect Magnetometer* (Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr Polar)
- RE: *Reference Electrode* (Eletrodo de Referência)

SCE: *Mercury Chlorate Electrode* (Eletrodo de Cloreto de Mercúrio Saturado)

STM: *Scanning Tunneling Microscopy* (Microscopia de Tunelamento)

UPD: *Under Potential Deposition* (Deposição em Sub-Potencial)

XRD: *X-ray Diffraction* (Difração de Raios-X)

WE: *Working Electrode* (Eletrodo de Trabalho)

RESUMO

A eletrodeposição (ED), além de ser uma técnica de simples manuseio, ainda se mostrou eficiente na fabricação de filmes ultrafinos e multicamadas sobre diferentes substratos. O estudo de filmes finos magnéticos que apresentam anisotropia perpendicular (PMA) é um assunto de grande interesse tecnológico devido a sua possível aplicação em mídias magnéticas de alta densidade. Neste trabalho, foi estudado o crescimento de filmes finos de Co que apresentam PMA utilizando um processo simples de fabricação, a ED. Com a escolha de parâmetros adequados na ED, torna-se possível a preparação de filmes de alta qualidade magnética.

A anisotropia magnética é uma das mais importantes características magnéticas de um material. Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de Co produzidos por ED sobre Au(111) [depositados sobre mica(100) ou Si(111) hidrogenado (Si-H)] e caracterizados via Microscopia de Força Atômica, Microscopia Atômica por Varredura a Sonda, e por Difração de Raios-X. Os filmes de Co foram crescidos utilizando duas soluções distintas segundo a concentração de hidrogênio (pH). As curvas de histerese, obtidas por Magnetometria de Campo de Gradiente Alternado Eletroquímico *in-situ* e/ou *ex-situ*, e por Magnetometria Óptica a Efeito Kerr Polar a temperatura ambiente, revelaram que, para a solução ácida, os filmes de até 2 monocamadas (ML) apresentam PMA, enquanto que, para a solução básica, existe uma componente considerável de PMA em filmes de até 21 MLs.

Por fim, foi discutido o fenômeno de acoplamento de troca (*Exchange Bias*) entre uma camada com PMA de Co e uma camada antiferromagnética da liga de ferro-manganês em amostras do tipo mica/Au/Co/Au/FeMn. As medidas de histerese magnética revelaram deslocamentos em campo similares, de aproximadamente 90 Oe, independentemente da espessura do cobalto.

ABSTRACT

The electrodeposition (ED) is a fast and cost efficient way to grow ultrathin films and multilayers on large area substrates. There are increasing efforts in growing thin films that show magnetic anisotropy perpendicular to the substrate's plane by ED, which are of considerable interest for high density information storage. With an appropriate choice of the ED parameters, it is possible to control the quality of the film arrays with a remarkable degree of precision. However, there is still a considerable lack of understanding of the growth processes and their influence on the magnetic properties of low-dimensional systems, which may be very distinct from bulk materials.

The magnetic anisotropy is one of the most important characteristics of a magnetic material. In the present work, we have studied the structural and magnetic properties of Co ultrathin films produced by ED onto Au(111) [the latter deposited on Si(111)-H or mica(100)] via several characterization techniques, i.e., Atomic Force Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Diffractometry. The growth processes and their influence on the magnetic behavior of the Co films have been investigated for different deposition conditions and using solutions with different pH. The room temperature magnetization curves, obtained by using Electrochemical Alternating Gradient Field Magnetometer (*in-situ* and/or *ex-situ*), and Polar Magnetic Optical Kerr Effect Magnetometer, indicated that the magnetization is predominantly out-of-plane for coverage up to one full Co layer for pH = 3.5, and it remains in the plane of the films for the higher thicknesses. For pH = 8.5, the perpendicular anisotropy predominates up to ~ 21 monolayers of Co.

In the final part of the work, the magnetic behavior of the exchange-biased mica/Au/Co/Au/FeMn system (where the antiferromagnetic FeMn layer only has been deposited by magnetron sputtering) has been studied and discussed. These samples showed perpendicular exchange bias field of 90 Oe, which is practically independent on the Co thickness.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
CAPÍTULO I : REVISÃO TEÓRICA.....	13
1.1. MAGNETISMO DE FILMES FINOS	13
1.1.1. Anisotropia magnética	14
1.1.1.1 Anisotropia magnetocristalina	15
1.1.1.2 Anisotropia de forma	16
1.1.1.3 Anisotropia de superfície	16
1.1.1.4 Anisotropia unidirecional (<i>Exchange Bias</i>).....	17
1.2.ELETRODEPOSIÇÃO:	20
1.2.1. Crescimento de filmes finos.....	20
1.2.2. Potencial de Nernst e reação óxido-redução	21
1.2.3. Regimes de deposição	23
1.2.4. Região interfacial	24
1.2.5. Movimento dos íons na solução.....	26
1.2.6. Mecanismos de eletrodeposição.....	28
CAPÍTULO II : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	30
2.1. TÉCNICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES	30
2.1.1. Voltametria cíclica	31
2.1.2. Técnica potenciostática	33
2.1.3. <i>Magnetron-Sputtering</i>	35
2.1.4. Evaporação térmica ou resistiva.....	36
2.2. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MORFOLÓGICA	36
2.2.1. Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado (AGFM).....	36
2.2.2. AGFM eletroquímico <i>in-situ</i> (EC-AGFM).....	38

2.2.3. Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr (MOKE).....	39
2.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	41
2.2.5. Raios-X	42
CAPÍTULO III : ESULTADOS E DISCUSSÕES I: PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE COBALTO POR ELETRODEPOSIÇÃO	44
3.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE OURO	44
3.1.1 Sistema ouro (111)/silício (111)	45
3.1.1.1. Deposição do ouro sobre H-Si(111).....	45
3.1.1.2. Caracterização por difração de Raios-X	48
3.1.1.3. Caracterização por AFM.....	49
3.1.1.4. Caracterização eletroquímica.....	51
3.1.2 Sistema ouro (111)/mica (100).....	52
3.1.2.1. Preparação por evaporação resistiva.....	52
3.1.2.2. Caracterização por Raios-X	53
3.1.2.3. Caracterização por STM e AFM.....	54
3.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE COBALTO	57
3.2.1. Solução ácida pH 3,5	57
3.2.1.1. Determinação das constantes de anisotropia.....	67
3.2.2. Solução básica pH 8,5.....	74
3.2.2.1. Determinação das constantes de anisotropia.....	81
3.3. ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE OU OURO SOBRE O COBALTO	82
CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÕES II: APLICAÇÃO DO COBALTO COM ANISOTROPIA PERPENDICULAR EM SISTEMAS QUE APRESENTAM O FENÔMENO DE <i>EXCHANGE BIAS</i>	94
4.1. DEPOSIÇÃO DO MATERIAL FERROMAGNÉTICO:.....	94
4.2. RESULTADOS DAS MEDIDAS MAGNÉTICAS:.....	96
CONCLUSÕES	103
PERSPECTIVAS FUTURAS:	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
APÊNDICE.....	117

INTRODUÇÃO

O estudo de filmes magnéticos ultrafinos obtidos por eletrodeposição é um assunto emergente na atualidade. As técnicas eletroquímicas, ao contrário das técnicas de fabricação de filmes utilizando linhas de vácuo, são econômicas e de simples manuseio, possibilitando a preparação, de maneira reprodutível, de amostras com qualidade magnética comparável às produzidas por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [1]. Esta técnica já é aplicada na preparação de cabeçotes de leitura magnética indutiva devido ao baixo custo de fabricação e ao fácil monitoramento da composição das ligas.

Por outro lado, materiais magnéticos ultrafinos que apresentam anisotropia magnética perpendicular (PMA) são de grande interesse para a armazenagem de informações de alta densidade. Medidas obtidas por meio da rotação polar Kerr mostram que, em filmes com magnetização perpendicular, o sinal é uma ordem de grandeza superior ao obtido para filmes com magnetização paralela [2]. Tal aumento melhora a relação sinal-ruído e permite a redução do tamanho físico dos *bits* [3], possibilitando o aumento da densidade de armazenamento de dados [4-5]. Entretanto, estes filmes, em geral, são produzidos por técnicas de deposição física, o que torna o processo dispendioso.

Neste trabalho, combinamos o processo de eletrodeposição com estruturas PMA. Discutimos a fabricação, por eletrodeposição, de filmes ultrafinos de cobalto que apresentam PMA modificando características químicas das soluções, tais como o pH da solução e as concentrações de cobalto e dos outros íons (sais) presentes. A anisotropia perpendicular de filmes muito finos de cobalto crescidos por eletrodeposição foi constatada em 1997 [6] por Bubendorff *et al*, os quais observaram o efeito presente em filmes de até 1.8 ML de cobalto. Nosso interesse é estudar o comportamento magnético dos filmes depositados e sua

estabilidade. Para isto, utilizamos uma técnica, única no Brasil, de caracterização magnética *in-situ*: o Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado Eletroquímico.

Para tornar o sistema tecnologicamente mais interessante, preparamos estruturas com o filme PMA crescido por eletrodeposição e um material antiferromagnético. Quando um filme ferromagnético (FM) é colocado próximo (ordem de alguns ângstrons) ou em contato atômico com um material antiferromagnético (AF), estes materiais interagem. O resultado observado experimentalmente é um deslocamento em campo do ciclo de histerese [7]. Este fenômeno de acoplamento de troca (EB) possibilita uma série de aplicações em ímãs permanentes, memórias magnetoresistivas, sensores magnéticos, estabilizadores de domínios em cabeçotes de gravação baseados em magnetoresistência anisotrópica e sistemas de mídias magnéticas de alta densidade [8,9].

Trabalhos na literatura que discutem filmes PMA com *Exchange Bias*, em geral, utilizam uma camada metálica *cap-layer* [10,11,12] (camada tampão). Esta camada favorece a anisotropia fora do plano do filme; isto é, os filmes crescidos necessitam deste acoplamento magnético-metálico (por exemplo: cobalto-platina, cobalto-ouro entre outros) para terem PMA. Averiguamos se filmes preparados por eletrodeposição podem apresentar PMA sem que seja necessária uma camada tampão. A não utilização desta camada metálica poderá nos levar à fabricação de estruturas com contato atômico entre as camadas ferro e antiferromagnética.

Concluindo, temos como objetivo estudar a preparação de sistemas magnéticos de alta qualidade e com possível interesse tecnológico para a fabricação de mídias de alta densidade usando uma técnica de simples manuseio se comparada às outras utilizadas ultimamente (técnicas de ultra-alto vácuo).

No Capítulo 1 é feita uma discussão do magnetismo em filmes finos e uma revisão de alguns princípios de eletroquímica e técnicas de preparação de amostras. No Capítulo 2 descrevemos as técnicas experimentais, e nos Capítulos 3 e 4 apresentamos os resultados experimentais e as discussões. Por fim, há um capítulo de conclusões.

O presente trabalho teve seu início em 2001 no Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Durante o período de 2003–2004, foi realizado doutorado-sanduíche (CAPES/COFECUB) no Laboratoire de Physique et Matière Condensée (PMC) da École Polytechnique de Paris sob orientação do Dr. Philippe Allongue (CNRS). As medidas de Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr Polar (PMOKE), Difração de Raios-X (XRD) e o desenvolvimento das soluções para depositar

cobalto e ouro foram realizadas no PMC. As demais técnicas, com exceção da deposição do Fe/Mn realizada no Laboratório de Filmes Finos da UFRGS, foram feitas no LAM.

CAPÍTULO I : REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresentaremos algumas definições e conceitos teóricos de magnetismo e de eletroquímica que serão usados no decorrer deste trabalho.

1. Magnetismo de filmes finos

Filmes finos magnéticos são aqueles onde as contribuições de efeitos oriundos da sua superfície não podem ser desprezadas frente a contribuições de volume [13]. Nestes, quebras de simetria na rede [14] e rugosidades nas interfaces [15] não podem ser desconsideradas, e uma importante propriedade é usualmente observada: a anisotropia magnética [16,17] (referente à existência de direções privilegiadas para a magnetização espontânea de um material). Há apenas três metais magnéticos a condições de temperatura e pressão normais: o ferro, cobalto e níquel (número atômico de 26 a 28). Nestes, a banda 3d (3-5 eV) de elétrons de condução não está totalmente preenchida, mas polarizada, resultando em duas sub-bandas de spins opostos (spins *up* e *down*). Materiais de números atômicos entre 64 e 69 (gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio), por sua vez, necessitam estar em ligas para apresentarem esta propriedade. A temperatura de Curie ou temperatura crítica (temperatura limite onde o material deixa de apresentar propriedades ferromagnéticas, que no caso do Co massivo = 1075°C, do Fe massivo = 770°C e do Ni massivo = 365°C) é menor nos filmes

finos do que no material massivo. Essa temperatura depende da anisotropia magnética, do acoplamento de troca e da estrutura das bandas eletrônicas [18].

Um outro ponto importante é que para filmes magnéticos crescidos por eletrodeposição foi observado que as condições entre o filme e a solução influenciam na constante de anisotropia. Assim, poderemos ter diferentes valores de constantes de anisotropias magnéticas nas medidas *in-situ* ou nas *ex-situ*, pois as interfaces são diferentes.

1. Anisotropia magnética

A anisotropia magnética, uma das características mais importantes dos materiais magnéticos, é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea (M_s) ao longo de certas direções características de cada material. Esta orientação se deve à variação da energia interna quando a magnetização aponta em diferentes direções. A energia de anisotropia magnética é aquela associada à orientação da magnetização ao longo de um eixo cristalográfico (eixo de fácil magnetização) do material magnético. As formas de anisotropia magnéticas mais comuns são: anisotropia cristalina ou magnetocristalina; de forma; de *stress* ou de magnetostricção; de superfície e de troca (de intercâmbio, ou *exchange anisotropy*). A anisotropia ainda pode ser induzida por:

- a) Tratamento térmico na presença de campo magnético aplicado (*annealing*);
- b) Deformação plástica;
- c) Irradiação com partículas de alta energia em campo magnético aplicado.

Das anisotropias acima citadas, apenas a anisotropia magnetocristalina é propriedade intrínseca do material.

- **Anisotropia magnetocristalina**

A anisotropia uniaxial (E_u) é a forma mais simples de anisotropia magnetocristalina. Um exemplo é o cobalto hexagonal que, em temperatura ambiente e na ausência de campo magnético externo aplicado, apresenta orientação preferencial de sua magnetização espontânea ao longo do eixo cristalino hexagonal. Quando a magnetização se afasta deste eixo, a energia de anisotropia cresce com o aumento do ângulo ϕ entre \mathbf{M}_s e o eixo fácil. A energia atinge um valor máximo quando $\phi = 90^\circ$ e depois decresce assumindo seu valor inicial para $\phi = 180^\circ$. É comum expressar tal energia expandindo-a em série de potências de $\sin^2 \phi$,

$$E_u(\phi) = K_1^u \sin^2 \phi + K_2^u \sin^4 \phi + \dots, \quad (01)$$

onde K_1^u e K_2^u são, respectivamente, as constantes de primeira e segunda ordem da energia de anisotropia uniaxial. Normalmente o primeiro termo anisotrópico, $K_1^u \sin^2 \phi$ é suficiente para expressar a energia, pois este é muito maior que o segundo. Para Co hcp à temperatura ambiente, $K_1^u = 4,5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($K_1^u = 4,5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) e $K_2^u = 1,5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($K_2^u = 1,5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) [18].

Para materiais ferromagnéticos de estrutura cristalina cúbica, a energia de anisotropia pode ser escrita como uma expansão em série dos cossenos diretores α da \mathbf{M}_s com relação aos eixos de coordenadas no sistema cartesiano,

$$E_c = K_0 + K_1^c (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2^c \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots, \quad (02)$$

onde $\alpha_1 = \sin \vartheta \cos \varphi$, $\alpha_2 = \sin \vartheta \sin \varphi$, $\alpha_3 = \cos \vartheta$, K_1^c e K_2^c são as constantes da anisotropia cúbica.

Quando o termo de K_2^c for desprezível, existem três direções (seis sentidos) equivalentes de mínima energia ao longo dos principais eixos cúbicos [19], i.e., as direções $\langle 100 \rangle$, e oito sentidos de energia máxima ao longo dos diagonais do cubo $\langle 111 \rangle$. Se $K_1^c < 0$ as orientações de máxima e mínima energia obtidas para $K_1^c > 0$ são invertidas, i.e., são quatro direções (oito sentidos) fáceis do tipo $\langle 111 \rangle$ e três direções “duras” (seis sentidos) do tipo

$\langle 100 \rangle$. Quando ambos os termos K_1^c e K_2^c são importantes, E_c pode ser também mínima para $\langle 110 \rangle$.

- **Anisotropia de forma**

A anisotropia de forma ou de configuração está relacionada às condições geométricas dos filmes finos, onde uma dimensão pode ser desprezada quando comparada às outras duas [20]. A energia de anisotropia de forma pode ser escrita como:

$$E_d = \frac{1}{2} H_d M_S \cos^2 \vartheta \quad (03)$$

onde $H_d = N_d M_S$ é o campo desmagnetizante, e N_d o coeficiente de desmagnetização na direção de M_S . Para o caso de um filme fino $H_d = 4\pi M_S$, e a anisotropia de forma torna-se $E_d = 2\pi M_S^2 \cos^2 \vartheta$.

- **Anisotropia de superfície**

Filmes magnéticos ultrafinos ou partículas pequenas podem apresentar anisotropia magnética muito diferente daquela na sua forma massiva. A manifestação desta anisotropia é a mudança na orientação da magnetização para a direção normal ao plano do filme na medida em que a espessura é reduzida. O conceito de anisotropia de superfície, explicando esta diferença, foi introduzido por Néel [14] em 1954 como resultados de redução da simetria local em superfícies e interfaces. Este tipo de anisotropia é denominado de anisotropia de superfície magnetocristalina. Em trabalhos mais recentes, foram introduzidos mais dois tipos de anisotropia: anisotropia de superfície dipolar, que provém da rugosidade da superfície, e anisotropia de superfície magnetoelástica, que é consequência de descasamento de rede [21]. A origem desta última anisotropia é a interação spin-órbita. Usualmente separa-se a constante

de anisotropia efetiva medida, K_{eff} , em duas contribuições [15]: uma advinda da relação superfície/interface, K_S e outra de volume, K_V , i.e.,

$$K_{eff} = K_V + \frac{2K_S \cos^2 \vartheta}{d}, \quad (04)$$

onde o termo da anisotropia de superfície é multiplicado por dois quando são contabilizadas duas interfaces idênticas para um filme de espessura d . Os valores de K_V e K_S são normalmente calculados pela análise gráfica da dependência $K_{eff}(1/d)$.

- **Anisotropia unidirecional (*Exchange Bias*)**

Em 1956, Meiklejohn [22] e Bean [7] observaram o fenômeno de *Exchange Bias*, que consiste no deslocamento em campo do ciclo de histerese de um material ferromagnético (FM) quando este está em contato atômico com um material antiferromagnético (AF). Este deslocamento é provocado pela interação de troca (ou intercâmbio) entre FM e AF (este último deve apresentar anisotropia uniaxial muito mais forte que a do FM na sua interface). Fenomenologicamente, pode se atribuir a esta interação uma energia de anisotropia unidirecional com sentido fixo. A energia magnética de anisotropia unidirecional (*exchange anisotropy*) é expressa na seguinte forma, $E_{eb} = -J_E \cos \beta$ onde J_E é a constante de interação e β é o ângulo entre as magnetizações dos materiais FM e AF. Esta relação reflete o fato de que o único estado de equilíbrio é o de M_S paralela à direção da magnetização do material AF [23].

Meiklejohn e Bean [7] observaram o fenômeno num sistema de grãos de cobalto oxidados que apresentavam anisotropia unidirecional quando resfriados desde o estado paramagnético do óxido de cobalto até o antiferromagnético na presença de um campo magnético [24,25,26]. Há ainda outras manifestações do fenômeno [27,28,29], como temperatura de bloqueio igual ou menor que a temperatura de Néel, o efeito de treinamento que mostra que, em alguns casos, o campo de troca diminui com o número de medidas feitas [30], o efeito de memória que mostra que o sistema “lembra” a temperatura a partir do qual foi resfriado, uma variação da coercividade se comparado com o valor sem a interação de

troca, curvas de histerese assimétricas, e EB positivo, isto é a curva é deslocada no eixo do campo magnético externo no mesmo sentido do campo externo durante o tratamento térmico.

A figura 01 representa as possíveis configurações dos momentos magnéticos nas camadas FM e AF nas diferentes regiões da curva de histerese. Os momentos na interface destas camadas interagem, acarretando o deslocamento da curva de magnetização destes sistemas. O aumento da espessura da camada FM normalmente provoca uma diminuição neste deslocamento. Quanto à espessura da camada AF, sabe-se que existe um valor mínimo para a observação do fenômeno e que este valor depende da anisotropia da camada FM. No caso particular do FeMn, material que será utilizado no trabalho que segue, se a camada FM tiver anisotropia no plano, uma espessura de 60 Å [31] é suficiente; e se a camada FM tiver anisotropia perpendicular, esta espessura é de aproximadamente 100 Å [32].

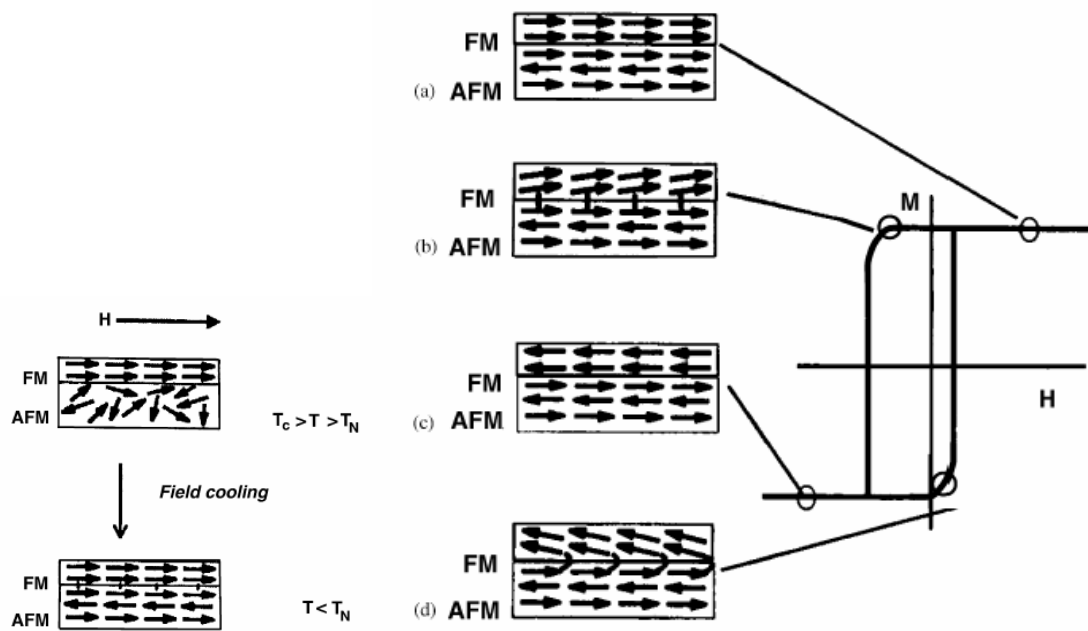


Fig. 01: Diagrama esquemático da configuração dos spins nas camadas ferromagnética e antiferromagnética ao longo da curva de histerese de um sistema com acoplamento de troca [9].

Inúmeras técnicas foram empregadas no estudo deste fenômeno: medidas de curvas de histerese, torque, susceptibilidade AC, medidas da magnetoresistência anisotrópica (AMR), dicroísmo magnético, observação de domínios magnéticos, efeito Mössbauer, ressonância ferromagnética (FMR), espalhamento de nêutrons e espalhamento de luz Brillouin (BLS), entre outras.

Os primeiros modelos teóricos para o EB obtinham campos de deslocamento de duas ordens de grandeza maiores que o valor obtido experimentalmente. Tais modelos consideravam que a interface AF era não compensada (Fig. 02), isto é, momento magnético total na interface diferente de zero. Para explicar essa diferença numérica nos valores de campo de troca, surgiram outros modelos com diferentes mecanismos de acoplamento, como interface compensada ou não compensada, e os momentos magnéticos da camada AF colineares ou não em relação a camada FM (Fig. 03).

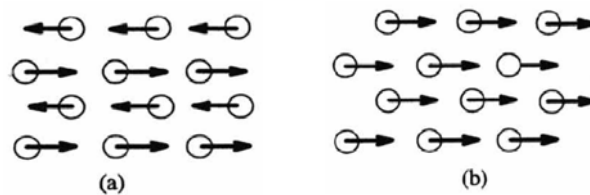


Fig. 02: Esquema do diagrama de spins para uma interface AF (a) compensada e (b) não compensada [9].

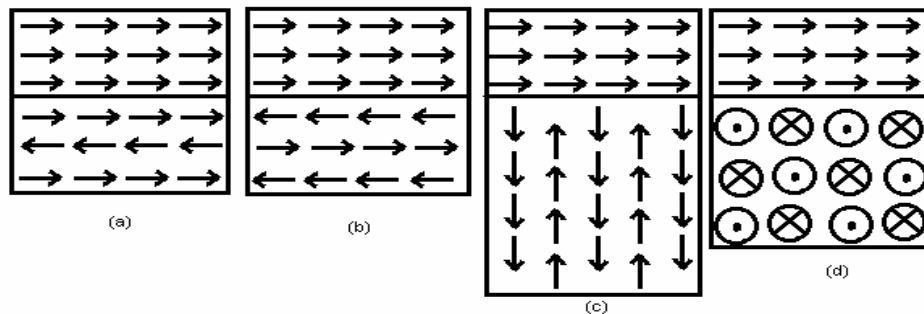


Fig. 03: Configurações magnéticas de interfaces: (a) colinear de acoplamento FM ($J_{F/AF} > 0$), (b) colinear de acoplamento AF ($J_{F/AF} < 0$), (c) e (d) interfaces não-colineares.

- **Anisotropia magnética em filmes finos de cobalto**

A anisotropia de superfície perpendicular (PMA) foi observada, em 1968, em filmes de Cu(111)/NiFe [33] com espessura de NiFe = 1,8 ML. Somente em 1985 este efeito foi

observado em multicamadas de Co/Pd [34]. Mais tarde, foi notado que sistemas de Co/Au, Co/Ru, Co/Pt e Co/Ir também podem apresentar este efeito.

Geralmente, o cobalto e o ferro, independente da técnica de deposição, têm valores da constante de anisotropia de superfície positivos, o que favorece a direção fácil perpendicular ao plano do filme. Alguns valores para o cobalto, crescido por diferentes técnicas de deposição, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Valores da constante anisotrópica de interface (K_S) e de volume (K_V) para cobalto [35].

Substrato	Sistema	K_S (erg/cm ²)	K_V (erg/cm ³)	Técnica de deposição
Vidro/Au [36]	Co/Au(111)	0.37	-----	MBE
Pt(111) [37]	Co/Pt	1,15	-0.77	MBE
Cu(111) [38]	Co(111)/Cu	0.21	-0.9	-----
Mica(100)/Au [39]	Co	0.72	-----	Eletrodeposição

2. Eletrodeposição:

A técnica de eletrodeposição é baseada em conceitos de físico-química tais como a dupla camada eletroquímica, a região de interface entre a superfície metálica e o eletrólito, o potencial de Nernst do par óxido-redutor, e os mecanismos de deposição [40,41,42] que serão discutidos a seguir.

➤ Crescimento de Filmes Finos

Filmes ultrafinos são normalmente preparados por técnicas de deposição em vácuo, como *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *magnetron-sputtering*, evaporação térmica, *Pulsed*

Laser Deposition (PLD), *Physical Vapour Deposition* (PVD) entre outras. Recentemente, vêm sendo empregadas técnicas eletroquímicas de deposição, como a eletrodeposição, que permite fabricar filmes em superfícies não planas e com custos reduzidos.

Independente da técnica utilizada na preparação das estruturas, os filmes poderão crescer basicamente de três modos: camadas consecutivas (Franck-van der Merwe), ilhas tridimensionais de diferentes formatos (Volmer-Weber) e em camadas no começo e depois ilhas (Stranski-Krastanov). A figura abaixo apresenta um esquema destes modos de crescimento.

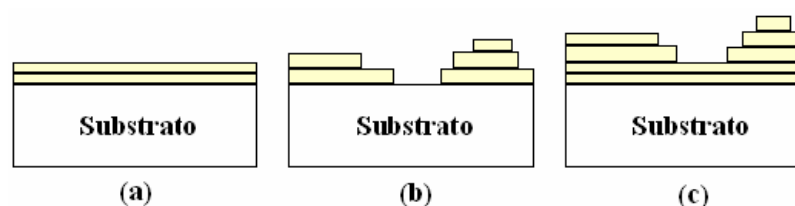


Fig. 04: Modos de crescimento de filmes finos. (a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov.

No modo Franck-van der Merwe, o filme cresce em camadas consecutivas. Suas estruturas podem ser diferentes, mas os átomos cobrem toda a superfície do substrato. Este modo também é conhecido como crescimento camada por camada (*layer-by-layer*).

No modo de Volmer-Weber, o filme cresce em formas de ilhas tridimensionais de diferentes formatos. Este tipo de crescimento acontece quando os átomos têm grande mobilidade sobre a superfície do substrato e suas energias de ligação são fortes. Condições externas, como temperatura, não afetam este tipo de crescimento.

O modo de Stranski-Krastanov é um modo intermediário, onde nas primeiras camadas temos um crescimento do tipo Franck-van der Merwe, e depois surgem ilhas como no modo Volmer-Weber.

✓ **Potencial de Nernst e reação óxido-redução**

Ao imergirmos um eletrodo metálico ou semiconductor em uma solução aquosa que contenha íons M^{Z+} , a transferência de elétrons para a interface eletrodo/eletrólito é a chamada reação de óxido-redução. A reação é dita de oxidação quando o íon é reduzido. O oxidante captura elétrons e, neste caso, a reação é dita redução. O depósito de um material metálico sobre um substrato metálico é uma reação de redução.

O potencial de Nernst é aquele em que se observa o equilíbrio do par óxido-redução que é dado por:

$$E\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) = E_0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right), \quad (05)$$

Onde o termo $E_0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right)$ é o potencial padrão de óxido-redução, R a constante dos gases perfeitos (8,3145J/K mol), T a temperatura (Kelvin), F é a constante de Faraday (96.485,309 Coulomb), n é o numero de elétrons trocados para reduzir o oxidante, M^{Z+} é a concentração de íons e $[M]$ a concentração em metal.

Por convenção, $[M]=1$ e, à temperatura ambiente (≈ 300 K), a equação acima se reduz a:

$$E\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) = E_0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) + \frac{0.06}{n} \log\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right). \quad (06)$$

A equação de Nernst pode ser usada para calcular o potencial de cada eletrodo, obtendo-se a diferença de potencial em uma célula eletroquímica. Estas células podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Nas galvânicas, a corrente ocorre espontaneamente devido às reações que ocorrem na interface, enquanto que nas eletrolíticas, é necessário aplicar um potencial externo entre os eletrodos, pois as reações consomem energia elétrica (não são espontâneas). Neste trabalho, todas as células usadas foram eletrolíticas.

Os valores dos potenciais de Nernst são bem conhecidos na literatura, e alguns estão representados na tabela 2. Na segunda coluna, temos as reações ocorridas na interface eletrodo/eletrólito e na terceira, o potencial de deposição de cada material, tendo como

referência um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) - constituído por um fio de platina em uma solução de hidrogênio aquosa na qual é borbulhado gás hidrogênio a 1 atmosfera de pressão (esta situação arbitrariamente define o potencial 0,000 V).

Tabela 2: Valores dos potenciais de Nernst para alguns materiais.

Pares óxido-redutores	Reações	Potencial (V/NHE)
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1,5
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + 1\text{e} = \text{Ag}$	0,799
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,337
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fé}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,440
$\text{H}^{2+} / \text{H}_2$	$\text{H}^{2+} + 2\text{e} = \text{H}_2$	0
K Cl saturado (SCE)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2412
Sulfato saturado (MSE)	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,6152

Um material com potencial mais positivo (ouro, prata, cobre, SCE e MSE) será um forte oxidante enquanto um material com potencial mais negativo (ferro, cobalto e níquel) será um forte redutor.

✓ Regimes de deposição

O potencial de Nernst determina o sentido da reação de óxido-redução. Quando aplicamos no eletrodo de trabalho um potencial E_a tal que:

$$E_a < E \left(\frac{M^{Z+}}{M} \right), \quad (07)$$

temos uma deposição no regime de OPD (*over potential deposition*). Neste caso, temos deposição, e esta sobre-tensão (n) é dada por:

$$n = E_a - E\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) \leq 0. \quad (08)$$

Para $E_a > E\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right)$, temos o regime UPD (*under potential deposition*). Neste regime,

poderemos ou não depositar material, pois, nesse tipo de deposição, se necessita de uma energia de ligação metal-substrato maior que a do metal-metal e uma diferença grande de eletro negatividades, ou a criação de uma transferência parcial de carga do átomo até substrato. Quando se observa, o depósito pode-se ter desde uma única camada até aproximadamente 20 camadas, dependendo dos parâmetros de rede entre os materiais.

✓ Região interfacial

O modelo de dupla camada eletroquímica (Fig. 05) sugere que, em relação ao eletrodo, os íons da solução podem ocupar três regiões distintas, as quais têm de 5 a 20 Å de espessura. Considerando que não se tenha absorção específica, podemos dividir as camadas eletroquímicas em dois planos distintos: o primeiro é o plano interno de Helmholtz (IHP), uma camada de moléculas neutras (plano imaginário cruzando o centro as moléculas) que estão em contato com o eletrodo; o segundo é o plano externo de Helmholtz (OHP), que surge ao aplicarmos um potencial ao eletrodo. Toda a região que se estende desse plano interno até o centro da solução é chamada camada difusa. Ela é caracterizada por um gradiente de concentração iônico determinado pelo campo elétrico gerado no eletrodo.

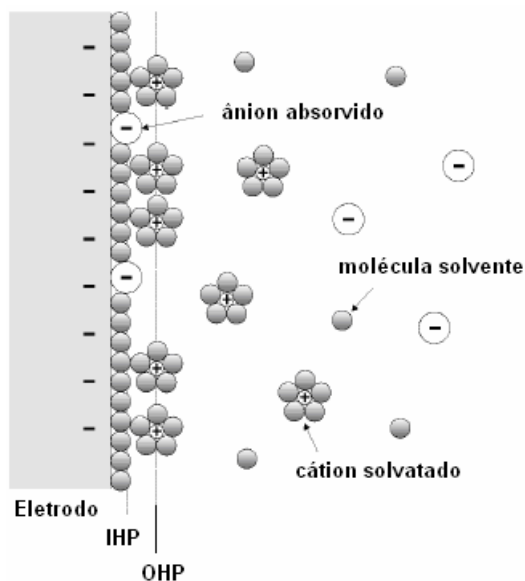


Fig. 05: Esquema simplificado do modelo da dupla camada eletroquímica.

Como a dupla camada é formada pelo ordenamento de cargas de sinais opostos de forma rígida na interface eletrodo/eletrólito, pode-se fazer uma analogia a um capacitor de placas paralelas, onde a capacitância é dada por

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad , \quad (09)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, ε é a constante dielétrica do meio, A a área superficial da placa metálica e d a distância entre as duas placas.

Fazendo uma analogia ao sistema eletroquímico, uma das placas seria o eletrodo, a outra o plano externo de Helmholtz, e o material dielétrico seria o plano interno de Helmholtz de espécies adsorvidas.

Quando se aplica um potencial, surge, além da corrente analítica do par RedOx (Potencial de Oxidação e Redução), uma corrente independente residual. Para métodos de varredura de potencial, onde a velocidade permanece constante, a magnitude de corrente de carga (i) é uma função do potencial do eletrodo (v)

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad (10)$$

Dessa forma, a contribuição da corrente de carga é proporcional à velocidade de variação do potencial. A corrente de cargas acaba gerando um atraso que dificulta as medidas eletroquímicas.

Num sistema eletroquímico, o resistor de carregamento é dado pela combinação de diversas resistências em série, incluindo a impedância da solução, a resistência dos fios, resistores limitantes no circuito elétrico e a impedância de saída do sistema de alimentação elétrica. Para fazer estas medidas é necessário esperar um tempo suficiente para carregar e descarregar completamente este capacitor. As equações de espera para carregar e descarregar o capacitor são dadas, respectivamente, por

$$i_c(t) = \frac{v_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}}, t \geq 0 \quad v_c(t) = v_0(1 - e^{-\frac{t}{RC}}), t \geq 0, \quad (11)$$

$$i_c(t) = -\frac{v_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}}, t \geq 0 \quad v_c(t) = v_0 e^{-\frac{t}{RC}}, t \geq 0, \quad (12)$$

onde v_0 é o potencial aplicado ao circuito, R a resistência de carga equivalente em série com o capacitor, RC (produto resistência e capacitância) é a constante de tempo de carga do circuito, e t o tempo gasto desde aplicação do potencial.

Tanto na carga como na descarga do capacitor, a corrente máxima é ocorre no potencial mínimo e vice-versa. A componente capacitiva desta corrente está defasada de 90° em relação ao potencial aplicado. Para minimizar efeitos da capacitância da dupla camada, deve-se reduzir a superfície em contato com a solução. Por isso, usamos eletrodos de trabalho com área máxima de 1 cm^2 .

✓ Movimento dos íons na solução

Os íons na solução se movimentam com diferentes velocidades, dependendo de seu tamanho e carga. Temos basicamente duas causas para esta movimentação de íons: a primeira é a difusão, que depende do gradiente da concentração (eq. 13), e a segunda é chamada migração e depende do campo elétrico. A difusão é descrita pela Lei de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (13)$$

onde J é o fluxo de espécies i com concentração C na direção x , $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ é o gradiente de concentração, D é o coeficiente de difusão (um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração) que, em soluções aquosas, varia entre 10^{-5} e 10^{-6} cm²/s. O sinal é negativo porque o fluxo das espécies tende a anular o gradiente de concentração. Em regiões com campo elétrico de intensidade $E = \frac{\partial \phi}{\partial x}$, o fluxo é dado por

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E, \quad (14)$$

onde o segundo termo descreve a migração. Temos três efeitos que se opõem a força elétrica: uma força friccional dependente do tamanho do íon sulfatado, um efeito eletroforético, pois o íon em movimento afeta o movimento das moléculas do solvente associadas com os íons de sinal oposto e um efeito de assimetria, pois é mais fácil a solvatação na frente do íon do que atrás.

Na migração, a condutividade é o resultado do movimento dos íons da solução na presença de um campo elétrico. Para um íon isolado, a força elétrica se opõe à força de viscosidade dada pela equação de Stokes. Quando estas se igualam teremos

$$zeE = 6\pi\eta r v, \quad (15)$$

onde η a viscosidade da solução, r é o raio do íon solvatado, e v , o vetor velocidade. Assim, podemos estimar a velocidade de deposição do material em solução como:

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} = uE, \quad (16)$$

onde u é o valor de mobilidade do íon.

✓ Mecanismos de eletrodeposição

Na eletrodeposição, os íons do material a ser depositado não vêm sozinhos, mas como no caso das técnicas de deposição a vácuo, eles vêm ligados quimicamente aos outros íons da solução. Quando eles estão envolvidos por moléculas de água, denominamos esta camada de “camada de solvatação”. Quando são outros íons, a denominamos “camada de complexação”. Devido às propriedades eletroquímicas, as camadas de solvatação são mais fracamente ligadas que as de complexação.

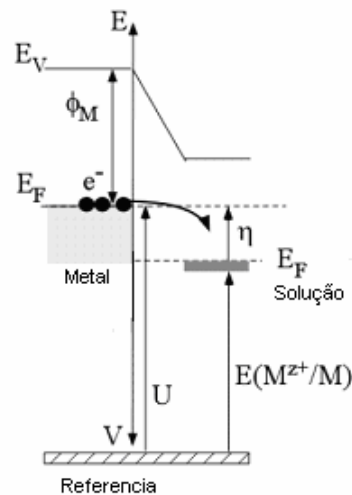


Fig. 06: Esquema das condições de deposição do metal [43].

Quando aplicamos um potencial menor que o potencial de Nernst, eleva-se o nível de Fermi (E_F) dos elétrons do substrato (Fig. 06). Com isso, os íons metálicos perdem a camada protetora e capturam um ou mais elétrons do substrato, depositando-se em defeitos da rede.

Para pequenas taxas de deposição, a nucleação é influenciada por defeitos da rede do substrato (deslocamentos da superfície, *steps*, etc.) como no MBE. Já para altas taxas, ela geralmente é homogênea (a densidade de núcleos estáveis aumenta). A eletrodeposição é um processo de co-adsorção [adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida] onde os ânions atuam como mediadores para promover a deposição do átomo adsorvido do metal. A nucleação é dada por [41]

$$N = N_0(1 - e^{-At}), \quad (17)$$

onde N_0 é o número de sítios em nucleação e A é uma constante de nucleação. Quando $N=N_0$ e $At \gg 1$, temos uma nucleação praticamente instantânea, caso contrário, ela será contínua.

A energia de nucleação não é a mesma para todos os núcleos, pois ela é menor onde temos interrupções na estrutura. Assim, é mais favorável a deposição nestes sítios. O núcleo poderá crescer paralelamente ou perpendicularmente à superfície com área superficial de $2\pi r^2$. Assim, a corrente por núcleo será

$$i = nFk(2\pi r^2), \quad (18)$$

$$i = \left[\frac{2\pi nFM^2k^3}{g^2} \right] t^2, \quad (19)$$

onde M é a massa molecular do depósito, g a densidade, t o tempo, r o raio da esfera e k é a taxa constante.

Para n núcleos, teremos [42]:

$$i = \left[\frac{2\pi nFM^2k^3 N_0}{g^2} \right] t^2. \quad (20)$$

Para uma nucleação progressiva:

$$i = \left[\frac{2\pi nFM^2k^3 AN_0}{g^2} \right] t^2. \quad (21)$$

Pela equação acima, concluímos que a curva corrente vs. tempo poderá nos dar informações sobre a morfologia do filme depositado. A integral desta curva nos fornece a carga total que chega à superfície do eletrodo. É com esta informação de carga total, que calculamos a espessura do filme depositado (maiores detalhes serão tratados no Capítulo de Técnicas experimentais, subtítulo Voltametria Cíclica).

CAPÍTULO II : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentaremos as técnicas experimentais utilizadas na preparação e análise das amostras. Divididas em dois grupos: técnicas (químicas e físicas) de preparação dos filmes e técnicas de caracterização (magnética e morfológica). Entre as diferentes técnicas de crescimento de filmes finos, neste trabalho trataremos as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Potenciostática e as de deposição usando vácuo: a Evaporação Térmica ou Resistiva e o Desbaste Iônico Magnético com Rádio Frequência (*RF Magnetron-Sputtering*). Por fim, falaremos do Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado Eletroquímico (EC-AGFM) *in-situ*, Magnetômetro de Campo de Gradiente Alternado AGFM *ex-situ* e Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr Polar (PMOKE), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difração de Raios-X (XRD). Outras técnicas menos utilizadas como Microscopia de Tunelamento (STM) e Difracometria de Retro-espalhamento Rutherford (RBS) não serão discutidas.

1.1. Técnicas químicas e físicas de preparação dos filmes

✓ Voltametria cíclica

A voltametria cíclica consiste em se medir a corrente eletroquímica enquanto o potencial entre os eletrodos é variado, sendo a velocidade de varredura controlada pelo operador [44,45]. O sinal aplicado é fornecido por um gerador de funções e pode ser triangular periódico de frequência f e amplitude ΔU como o descrito na Fig. 07.

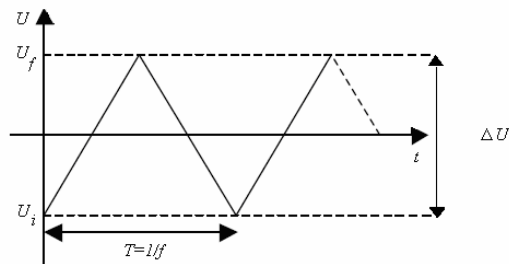


Fig. 07: Esquema do sinal aplicado por gerador de funções.

Nesta técnica, obtemos a voltametria que é a curva de corrente de deposição vs. o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo. A voltametria (Fig. 08) descreve o comportamento eletroquímico da interface eletrodo/eletrólito. Desta, podemos tirar o valor de potencial para depositar, dissolver ou ainda conhecer a região de equilíbrio (região em que não há deposição nem dissolução). É possível também determinar experimentalmente o potencial de Nernst e sua reversibilidade.

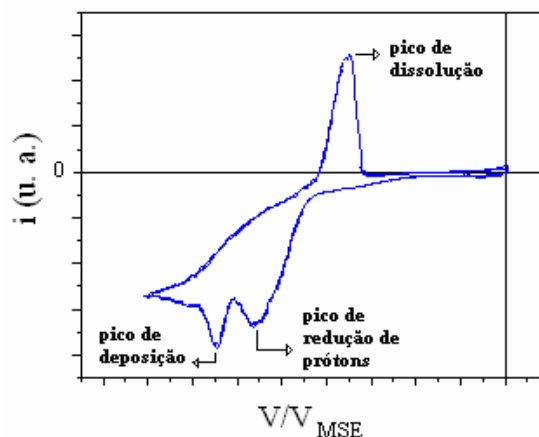


Fig. 08: Voltametria obtida pela técnica de voltametria cíclica. Estão indicados os picos de deposição, dissolução e redução de prótons.

Usando esta técnica, podemos obter também a curva de corrente de deposição vs. tempo (Fig. 09). Esta curva permite calcular a taxa de deposição do filme (espessura do filme em função do tempo). Tal procedimento é conhecido como *stripping* e consiste na integração do pico de dissolução nesta curva, fornecendo a carga total depositada sobre a superfície do eletrodo. Aplicando esse valor à equação abaixo temos a espessura (d) do filme em ML;

$$d = \frac{tMjR}{96500n\rho}, \quad (22)$$

onde t é o tempo de deposição (s), M a massa molar (g/mol), j a densidade de corrente (mA cm²), R a eficiência da corrente, n o número de elétrons de valência e ρ a massa volumétrica (g/cm³).

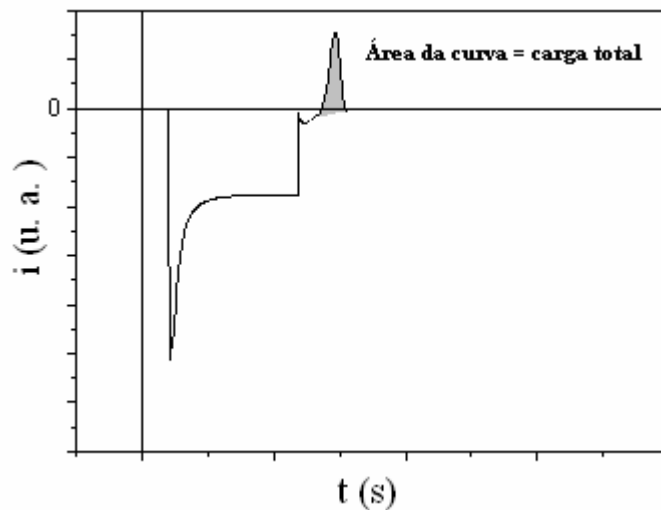


Fig. 09: Curva de corrente vs. tempo, obtida pela técnica de voltametria cíclica. Corrente negativa aparece quando se aplica um potencial de deposição e corrente positiva em potenciais de dissolução do íon que tem sido depositado.

Na tabela 3, temos alguns valores conhecidos na literatura de parâmetros que deverão ser usados para estimar a espessura do filme depositado. Vale lembrar que a densidade do material depende do plano cristalino considerado.

Tabela 3: Parâmetros usados na Eq. (22) para os materiais magnéticos e o cobre.

Metal	Estrutura	Parâmetro de rede (Å)	Densidade (átomos/cm ²)	Carga (μC/cm ²)
Cobalto	hcp	a=2,51, b=4,07	1,85 x 10 ¹⁵	590
Níquel	fcc	3,52	1,86 x 10 ¹⁵	590
Ferro	bcc	2,88	1,71 x 10 ¹⁵	560
Cobre	fcc	3,61	1,54 x 10 ¹⁵	495

Usando a tabela poderemos estimar em monocamadas a espessura dos filmes depositados, pois conhecemos a densidade (átomos por cm²) dos materiais usados (e. g., 1ML de cobalto = 1,8 x 10¹⁵ átomos por cm²).

✓ Técnica potenciostática

A técnica potenciostática consiste em uma eletrodeposição utilizando três eletrodos: um eletrodo de trabalho (WE), um contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER, como por exemplo: SCE, MSE, Au ou Pt), todos imersos em uma solução eletrolítica. Estes três eletrodos são ligados a um potenciostato que controla o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. A corrente e o potencial são lidos por multímetros que transmitem os dados ao computador conforme esquematizado na Fig. 10. Para obtermos filmes de boa qualidade é necessário tomar alguns cuidados: os três eletrodos devem ser dispostos em forma de triângulo, as áreas do eletrodo de trabalho e de contra-eletrodo devem ser semelhantes, a célula eletroquímica deve ser feita de um material não-reagente com a solução (normalmente teflon ou vidro), e o contra-eletrodo deve ser de um material inerte quimicamente (platina, por exemplo) ou do mesmo material do eletrodo de trabalho para evitar contaminação de um outro metal na solução.

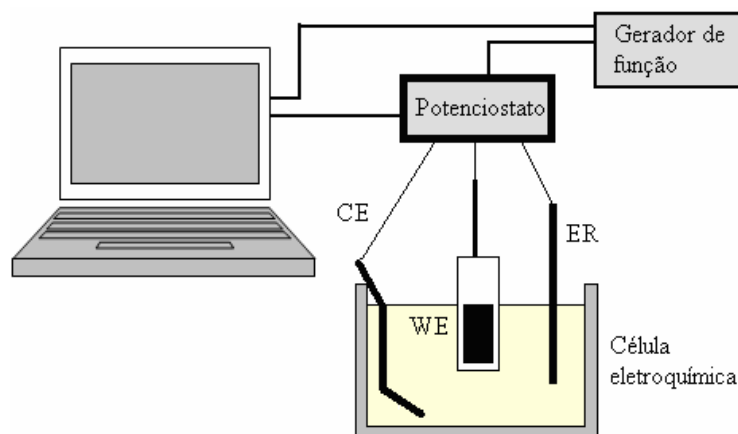


Fig. 10: Esquema de um sistema de eletrodeposição com três eletrodos. O eletrodo de trabalho (WE), o de referência (ER) e o contra-eleto-rodo (CE) estão representados na figura.

Os compostos usados nas soluções deste trabalho foram de alto grau de pureza (Merck), e as soluções químicas foram sempre preparadas com água destilada e deionizada, veja tabela 4. Todo o material de manipulação (pinças, pipetas, béqueres, etc.), a célula eletroquímica e os eletrodos usados foram sempre limpos com soluções a base de ácido sulfúrico, peróxidos de hidrogênio e ácido clorídrico para evitar contaminações orgânicas e metálicas, e mantidos em um forno a 100 °C quando não manipulados.

A primeira solução descrita na tabela 4 foi usada para preparar os substratos de ouro, as duas seguintes para depositar cobalto em diferentes concentrações de hidrogênio e as duas últimas para cobrir os filmes de cobalto evitando oxidação nas medidas *ex-situ*.

Tabela 4: Soluções usadas na eletrodeposição.

1. Sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-1} M + ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M + cloreto de potássio (KCl) 10^{-3} M + cloreto de ouro (AuCl_2) 10^{-4} M
2. Sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-2} M, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M, sulfato de cobalto (CoSO_4) 10^{-3} M e cloreto de potássio (KCl) 10^{-4} M.
3. Cloreto de amônia (NH_4Cl) 1 M, cloreto de cobalto (CoCl_2) 10^{-2} M e hidróxido de sódio (NaOH) 0.04 M.
4. Sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-2} M, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M, sulfato de cobalto (CoSO_4) 10^{-3} M e cloreto de potássio (KCl) 10^{-4} M, cloreto de ouro (AuCl_2) 10^{-3} M
5. Sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-2} M, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M, sulfato de cobalto (CoSO_4) 10^{-3} M e cloreto de potássio (KCl) 10^{-4} M, sulfato de cobre (CuSO_4) 10^{-3} M.

✓ “Magnetron-Sputtering”

Na deposição de filmes usando a câmara de vácuo por Desbaste Iônico Magnético com Rádio Frequência (*RF Magnetron-Sputtering*) [Fig. 11 (a)], o alvo é bombardeado por íons energéticos. Estes íons ao se chocarem com o alvo, arrancam seus átomos que se depositarão sobre o substrato. Foi usado um alvo da liga Fe (50%) – Mn (50%) pureza 99,99% da Pure Tech, pressão de base 3×10^{-7} Torr e pressão de argônio de 3×10^{-3} Torr. A liga de ferro-manganês, depositada nos filmes de Au/Co/Au e Au/Co/Cu, foi preparada usando a técnica acima descrita. A espessura dos filmes é calibrada previamente por Difractometria de Raios-X ou Espectroscopia de Retro espalhamento Rutherford (RBS).

O sistema é constituído de uma câmara de aço-inox V304 com anéis de vedação de neoprene (chloropene) e uma bomba difusora com éter polifenil Santovac 5. Sua pressão de vapor, a temperatura ambiente, é de 4×10^{-10} Torr. Na saída da difusora há um compartimento de nitrogênio para evitar contaminações na câmara vindas do óleo da bomba. A câmara é resfriada e aquecida por um sistema de água e uma resistência, respectivamente, dentro dela há um obturador, um conjunto de porta-amostras (para cinco amostras diferentes), um sistema de evaporação resistiva, dois canhões de *Magnetron-Sputtering RF* e dois de *Magnetron-Sputtering DC*. O canhão tem uma configuração de doze ímãs permanentes que criam um campo magnético tal que as linhas de força fazem os íons ionizados que estão próximos ao canhão colidirem direto com o alvo [Fig. 11 (b)]. A distância entre o alvo e o porta-amostra ditará o campo magnético que é de 7 Oe para a distância de 6.5 cm entre eles e de 10 Oe para a distância de 8,5 cm.

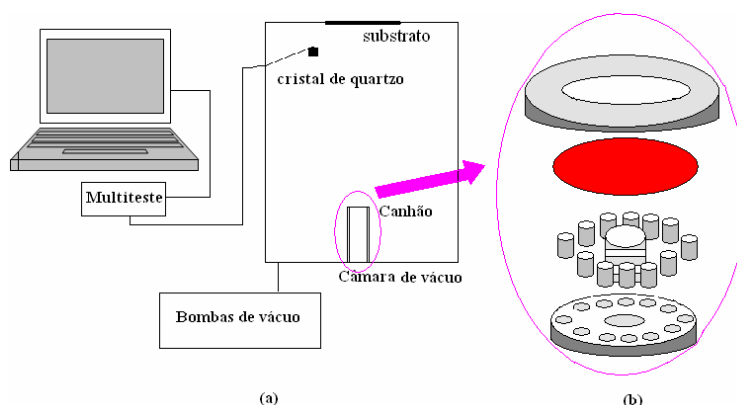


Fig. 11: (a) Esquema de um equipamento de Desbaste Iônico Magnético com Rádio Frequência e, (b) Esquema do canhão do equipamento, mostrando a configuração de ímãs permanentes.

✓ **Evaporação térmica ou resistiva**

O ouro (111) foi evaporado sobre mica (100) METAFIX mantida a 340 °C por 1 hora antes de começar a deposição. Essa técnica de crescimento em vácuo consiste em aquecer o material a ser depositado pela passagem de uma corrente elétrica. O material que será evaporado é colocado dentro de um cadinho, geralmente de tungstênio ou tântalo, e submetido a uma corrente suficiente para fundi-lo. A câmara de vácuo usada na Evaporação Resistiva no LAM foi discutida no item anterior *Magnetron-Sputtering*.

O ouro é fundido a 1064 °C e para aquecê-lo foi usada uma fonte de corrente de 8 A. A mica(100) METAFIX foi mantida a 340 °C por 1 hora antes de começar a deposição, utilizando uma lâmpada fixada no porta-amostra. Para controlar a espessura do filme depositado usa-se uma balança de cristal de quartzo.

1.2. Caracterização magnética e morfológica

A caracterização magnética dos filmes foi feita utilizando dois magnetômetros diferentes: o magnetômetro de campo de gradiente alternado e o óptico a Efeito Kerr.

✓ **Magnetômetro de campo de gradiente alternado (AGFM)**

A primeira descrição de um magnetômetro desse tipo foi feita por Zijlstra [46] e Flanders [47]. Uma amostra magnética é colocada na extremidade de uma haste e imersa em um campo magnético alternado, gerado por um conjunto de bobinas. A amostra está sujeita a uma

força magnética alternada (F_m) que é proporcional ao momento magnético m da amostra e ao gradiente de campo Δh :

$$F_m = m\Delta h \quad (23)$$

Quando a amostra está numa região de gradiente de campo constante, a força é basicamente uma função do momento magnético.

Um esquema do AGFM utilizado neste trabalho é mostrado na Fig. 12. O equipamento possui dois multímetros, um gerador de funções, um amplificador *lock-in*, uma placa HP-IB[®] IEEE-488, um microcomputador com programas em HpVee, uma fonte de corrente (campo magnético máximo de 10 kOe), dois eletroímãs, bobinas sensoras na configuração de par de Maxwell, um sensor Hall e uma haste com um piezo elétrico. A sensibilidade do sistema é da ordem de 1 ML de material magnético, e, para conseguir este valor, todo o sistema foi colocado dentro de uma caixa acústica, suspenso por cordas elásticas presas numa caixa de areia que está sobre amortecedores de automóvel.

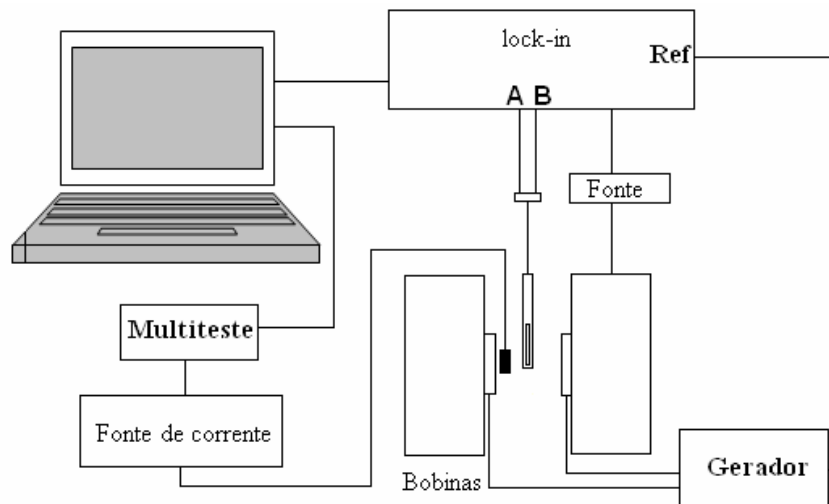


Fig. 12: Esquema do AGFM *ex-situ*.

Entre as bobinas de campo alternado é posicionada uma haste de vidro. Em uma de suas extremidades é fixada a amostra e, na outra, um piezo-elétrico. O piezo transforma a amplitude da oscilação mecânica (proporcional à força) em um sinal elétrico que é proporcional à magnetização. As medidas com campo magnético externo paralelo ou

perpendicular ao plano do filme são feitas usando hastes diferentes onde, a amostra e o piezo elétrico estão montados com diferentes configurações, como representado na Fig. 13.

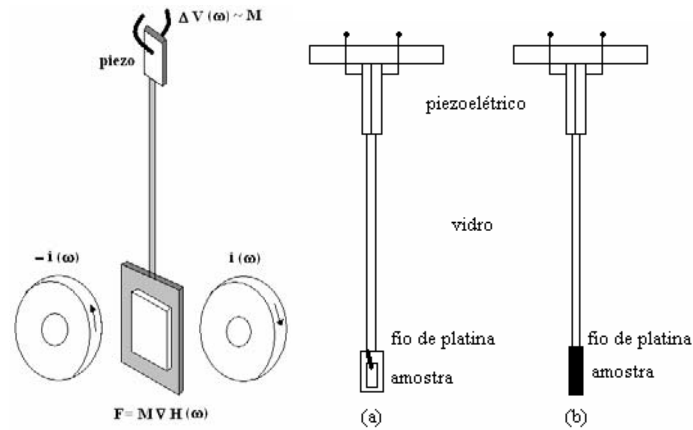


Fig. 13: Esquema da haste do AGM para as medidas com campo magnético externo: (a) paralelo e, (b) perpendicular ao plano do filme magnético.

Para melhorar a relação sinal/ruído, o gradiente de campo alternado nas bobinas é sempre aplicado com a mesma frequência da ressonância mecânica do sistema.

✓ AGFM eletroquímico *in-situ*

A grande vantagem do uso desta técnica, além da alta sensibilidade, é que podemos caracterizar magneticamente o filme em qualquer fase de crescimento. Podemos usar o mesmo substrato depositando e dissolvendo o filme inúmeras vezes, variando parâmetros da solução, e analisando a curva de histerese magnética, tanto para configurações de campo magnético paralelo quanto perpendicular ao plano da amostra. Assim, preparamos apenas os filmes que apresentam as características magnéticas desejadas.

No AGFM eletroquímico, a amostra é imersa em uma solução aquosa, isto é, insere-se uma célula eletroquímica (teflon) entre as bobinas de gradiente. O sistema é similar ao descrito no AGFM, e a haste é semelhante à da Fig. 13, mas possui um fio para a conexão

elétrica com a amostra (que faz o papel do eletrodo de trabalho). Com isso, temos um sistema de eletrodeposição acoplado a um magnetômetro. Curvas típicas obtidas estão mostradas na Fig. 14. Além da obtenção destas curvas (de histerese magnética, corrente eletroquímica, potencial aplicado), ainda há um programa para varrer em frequência e um outro para fazer voltametria cíclica.

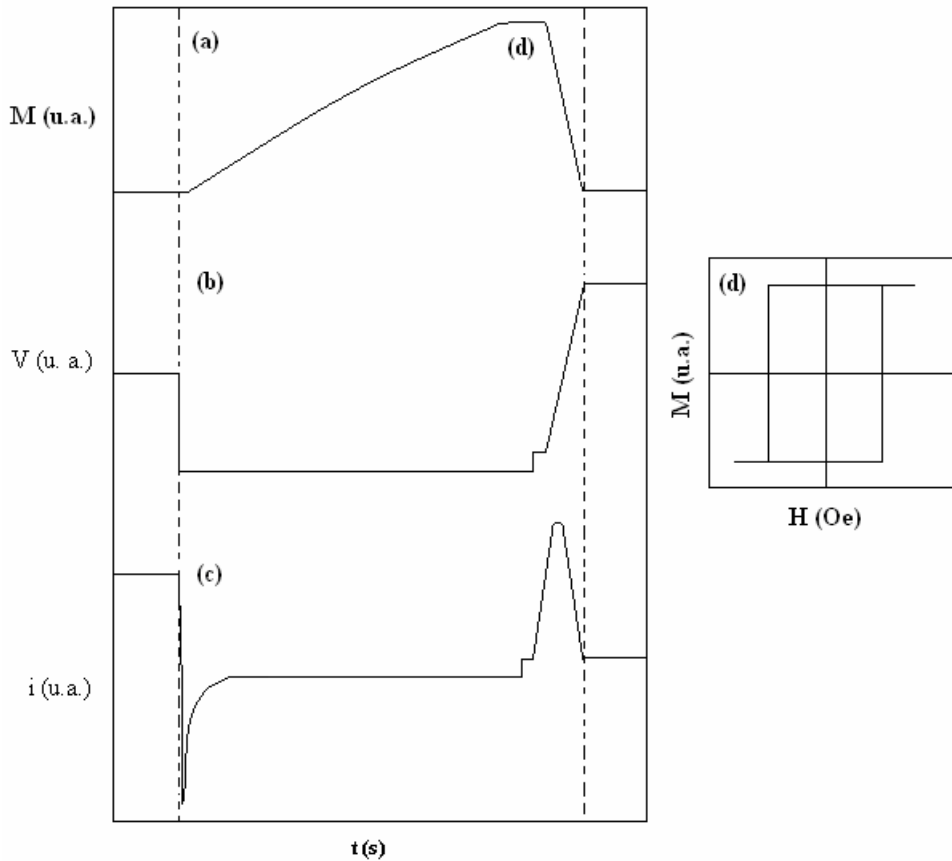


Fig. 14: Curvas obtidas no AGFM *in-situ*: (a) Magnetização, (b) Potencial aplicado e (c) Corrente eletroquímica vs. tempo. Estando o sistema no potencial de equilíbrio eletroquímico, na região (d), podemos adquirir uma curva de histerese magnética do filme (d).

Para descontar o sinal do porta-amostra e substrato, antes de cada medida, é feita uma curva de magnetização base a ser subtraída das medidas de histerese do filme.

✓ Magnetômetro Óptico a Efeito Kerr (MOKE)

Uma luz monocromática polarizada (laser vermelho de He-Ne, $\lambda = 632,6 \text{ nm}$) ao refletir sobre uma superfície magnética, interage com o material modificando sua polarização. Este efeito é conhecido como Efeito Kerr [48] Magneto-Óptico. Para observar essa interação, não é obrigatório que a amostra esteja em presença de campo magnético externo.

Podemos classificar o efeito de acordo com as componentes da magnetização em relação ao plano de incidência da luz. Segundo a disposição espacial, temos o efeito Kerr transversal, longitudinal e polar (PMOKE). As duas primeiras configurações, Fig. 15, são para medidas das componentes da magnetização no plano do filme e a última para as componentes perpendiculares.

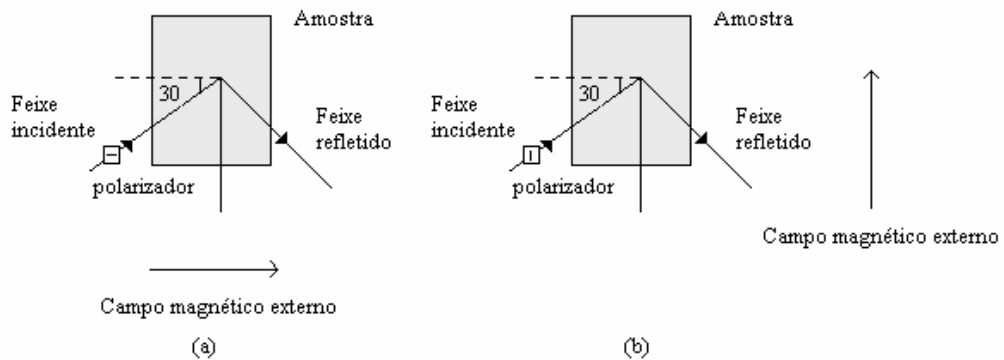


Fig. 15: Configuração do MOKE (a) longitudinal e (b) transversal.

As medidas realizadas neste trabalho foram feitas utilizando as configurações longitudinal e polar. No PMOKE usamos o feixe incidindo a 90° com o plano do filme, e o sinal resultante foi detectado por duas configurações diferentes dos polarizadores: uma para detectar o sinal a 90° , e a outra para 45° (Fig. 16).

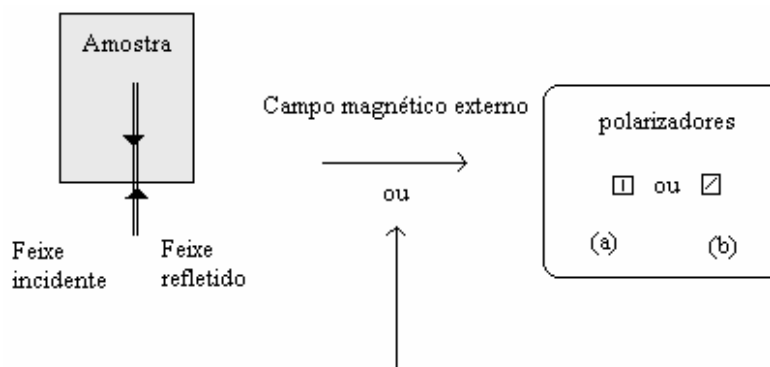


Fig. 16: Configuração do MOKE polar (a) 90° e (b) 45° .

Todas as medidas mostradas neste trabalho utilizando o Magnetômetro ótico a Efeito Kerr foram realizadas no PMC. O magnetômetro do PMC é constituído por um conjunto de bobinas para as medidas longitudinais e outro para as polares, uma fonte de corrente, um laser, um divisor, dois detectores, dois polarizadores, dois espelhos, dois fotodiodos, um gerador de funções, um amplificador *lock-in*, um multímetro, uma placa HP-IB[®] IEEE-488, um microcomputador com programas em linguagem C++. O feixe passa pelo polarizador onde é fixada a direção de oscilação do campo elétrico. Depois, a luz incide num divisor onde uma parte se torna a referência em um dos fotodiodos, e a outra incidir sobre a amostra (que está submetida a campo magnético externo) e sofre reflexão. O feixe refletido passa no polarizador/ analisador e, em seguida, é captado por um fotossensor, onde o sinal é analisado por um fotodiodo e pré-amplificado. No amplificador, é calculada a diferença entre os sinais detectados nos fotodiodos (proporcional à magnetização). Através da placa HP-IB[®] IEEE-488 o sinal é armazenado em um microcomputador.

✓ Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica se baseia na interação entre os átomos da superfície da amostra, que não é necessariamente condutora, e os átomos de uma sonda. Os dados sobre topografia são obtidos diretamente da deflexão da sonda ou usando este valor como entrada para um sistema de realimentação que move o porta-amostra verticalmente, mantendo a força

constante. Neste último caso, a topografia é obtida a partir da saída do sistema de realimentação.

Esta técnica é utilizada para a observação morfológica e estrutural de amostras. A ponta de prova é montada numa haste que pode girar livremente. Na parte superior da haste, é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe. Após a reflexão, a luz passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (d.d.p.) em suas extremidades. Esta d.d.p. depende da área iluminada pelo feixe de laser, que, por sua vez, depende da altura da ponta de prova. A posição desta ponta varia conforme o relevo da superfície em estudo. Com esse tipo de microscopia podem ser medidos deslocamentos menores que 1 nm (topografia) e propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência podem ser estudados.

As imagens neste trabalho foram adquiridas utilizando a técnica de AFM no modo de contato, onde a sonda passa “tocando” a superfície da amostra. O microscópio de Força Atômica utilizado é o modelo DI SPM IIIa, com pontas de silício NanoProbes da Digital Instruments, de diferentes constantes de força. Os valores de constante de mola das pontas estão entre 0.1-1 N/m, o que acarreta em uma força da ordem de alguns nN.

✓ Raios-X

Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, ele é refletido nos planos dos átomos como em um espelho. Para alguns ângulos de incidência bem determinados, a diferença entre os caminhos de dois raios refletidos em planos distintos corresponde a um número inteiro de comprimento de onda. Neste caso, os raios sairão em fase e teremos uma interferência construtiva. O caminho óptico será dado pela Lei de Bragg.

Podemos usar a Difractometria de Raios-X para estudar a estrutura cristalina e verificar a espessura dos planos cristalinos em multicamadas. Existem várias "famílias" de planos de átomos no cristal, e, para cada uma destas, há uma direção, ao menos, de feixe difratado resultando em um ponto de interferência construtiva no cristal. Usando essas medidas, podemos determinar quais são esses planos e obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

Todas as medidas de Raios-X foram realizadas no PMC (França) pelo Dr. Robert Cortès. Na Fig. 17 apresentamos as duas configurações para os detectores e para a posição do filme fino utilizados neste trabalho para estudar as propriedades estruturais das amostras. A configuração com a amostra girando foi utilizada para medidas em pequenos ângulos (ou ângulos rasantes).

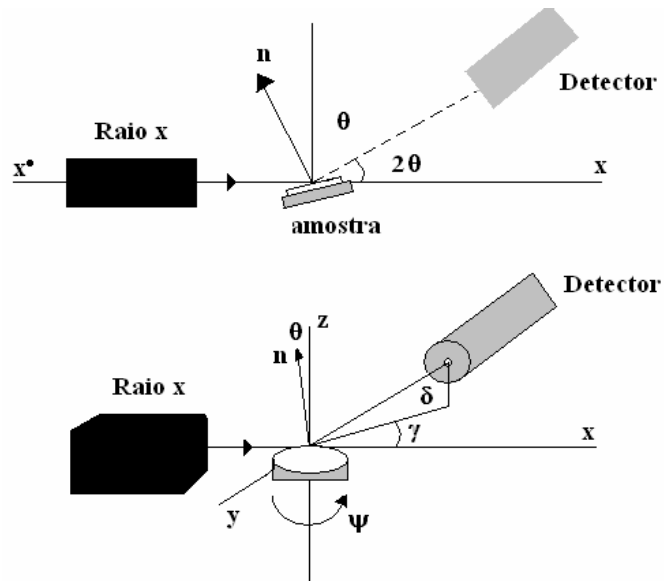


Fig. 17: Esquema da posição do porta-amostra, do detector e do tubo de Raios-X no Difractometro de Raios-X.

CAPÍTULO III : RESULTADOS E DISCUSSÕES I: PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE COBALTO POR ELETRODEPOSIÇÃO

Neste capítulo, descreveremos os principais passos para a preparação de filmes ultrafinos de cobalto por eletrodeposição. Inicialmente abordamos a fabricação dos substratos de ouro e após, são detalhados os processos de crescimento dos filmes finos de cobalto.

1. Preparação dos substratos de ouro

A alta qualidade do substrato é fundamental para o crescimento de filmes ultrafinos com PMA. Filmes de cobalto são preparados sobre Au(111), pois os átomos de cobalto nucleiam preferencialmente nos “cotovelos” da reconstrução dos substratos de Au(111), gerando um filme com estrutura bem definida [49,50]. Inúmeros são os artigos que tratam da deposição de materiais magnéticos sobre Au(111) [51,52,53,54] tais como cobalto [49,50] e níquel [55,56]. Neste trabalho, abordamos a utilização de dois diferentes materiais como base para a deposição dos filmes de Au(111): mica e silício hidrogenado (Si-H). O crescimento dos filmes de ouro sobre mica (100) foi realizado por Evaporação Resistiva, enquanto que as bases de Si-H nos permitiram depositar ouro eletroquimicamente, viabilizando a obtenção de

substratos sem a necessidade de técnicas de vácuo. Os detalhes experimentais para ambos os casos seguem abaixo.

- **Sistema Au(111) / Si(111)**

- ✓ **Deposição do Au sobre Si(111)-H**

O silício é um material de grande interesse tecnológico devido a sua aplicação em microeletrônica. Superfícies vicinais de Si são utilizadas como base para a formação de filmes com estruturas definidas [57,58,59]. Uma das formas de se criar tais superfícies é a hidrogenização, que pode ser realizada através de processos químicos, usando solução de ácido fluorídrico ou fluoreto de amônia [60,61], ou de processos físicos, como tratamentos térmicos [62,63], por exemplo. As lâminas de Si adquirem uma camada de óxido, em sua superfície o que as torna irregulares e oculta suas direções cristalográficas. Para retirar este óxido de silício e expor a estrutura atômica do cristal usaremos uma solução de fluoreto de amônia [64] que passiva a superfície com terminações de hidrogênio. Esse Si permanece passivado e livre de impurezas ou óxidos por horas em condições normais de temperatura e pressão [65].

Em um monocristal de Si cada átomo é ligado de forma covalente a outros quatro átomos. As ligações subseqüentes sofrem sucessivamente uma rotação de 180° , como na estrutura do diamante. No plano (111), os átomos estão distantes 0,38 nm entre si [Fig. 18 (a)], e quando o Si não é cortado exatamente no plano (111), ocorre à formação de *steps*, representados em vista lateral na Fig. 18 (b). A altura destes *steps* é da ordem da distância entre os planos atômicos (0,314 nm).

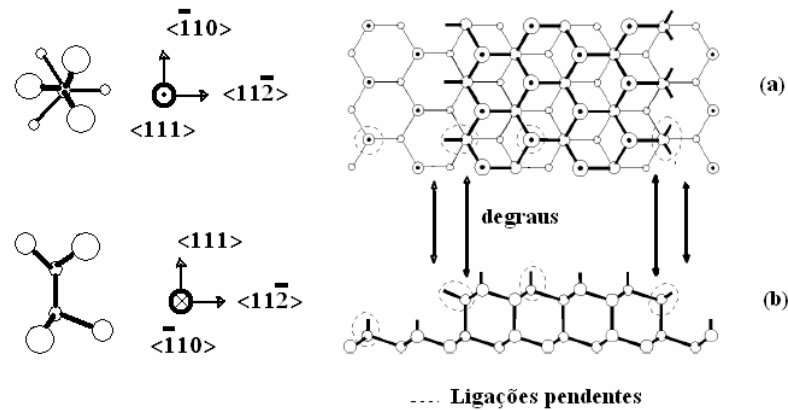


Fig. 18: Estrutura do silício (111) [66].

Usamos Si (111) tipo-n dopado com fósforo da empresa Siltronix (resistência 1/10 Ωcm , $0,2 \pm 0,05$ nm de distância e 500-550 μm de espessura), foram inicialmente imersas por 30 minutos em solução de 50% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 50% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 80 °C para a remoção das contaminações orgânicas. Após serem lavadas com água deionizada, passamos para a etapa de hidrogenização, utilizando uma solução de fluoreto de amônia 40% (NH_4F , pH 7) e sulfito. Esta solução é inicialmente colocada em um frasco fechado hermeticamente dentro de um aparelho de ultra-som para que o sulfito reaja com o oxigênio do ar. Após, colocamos o Si nesta solução, com a parte polida voltada para baixo, e o deixamos por 15 minutos. Depois do processo de preparação do Si-H retiramos totalmente a amônia para evitar a criação de defeitos e pontos de oxidação no Si. A qualidade do Si-H foi verificada por Microscopia de Força Atômica.

Além da hidrogenização para retirar o óxido, também é essencial, para termos uma superfície vicinal, uma escolha apropriada do ângulo de corte do *wafer* de Si (111). Trabalhos na literatura [66] discutem a influência do ângulo no resultado na hidrogenização. Nós utilizamos amostras cortadas conforme os planos [$\bar{1}10$] e [$11\bar{2}$] do Si (111).

Após termos um substrato de silício vicinal, começamos a eletrodeposição do ouro que pode ser controlada variando o pH da solução, a concentração dos íons e o potencial de deposição. Utilizamos a técnica de deposição com o eletrodo de trabalho (WE), isto é, o substrato de silício, em 1750 rotações por minuto, imerso em solução de sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-1} M + ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M + cloreto de potássio (KCl) 10^{-3} M + cloreto de ouro (AuCl_2) 10^{-4} M. O contra-eletrodo (CE) é um fio de ouro, e o eletrodo de referência (ER), um eletrodo industrial de sulfato de mercúrio saturado (MSE).

A curva de potencial aplicado entre os eletrodos vs. corrente eletroquímica nos dá informações dos potenciais de deposição e de dissolução do ouro. Na Fig. 19 apresentamos a curva de voltametria do sistema solução de ouro 1 mM / Si-H. Nas regiões de potenciais de $-0,2$ V e $-0,8$ V, a corrente se manteve estável por curto tempo. Já a $-2,0$ V, temos a corrente estável por mais tempo (Fig. 20). Assim, fixamos este valor de potencial para preparar os filmes.

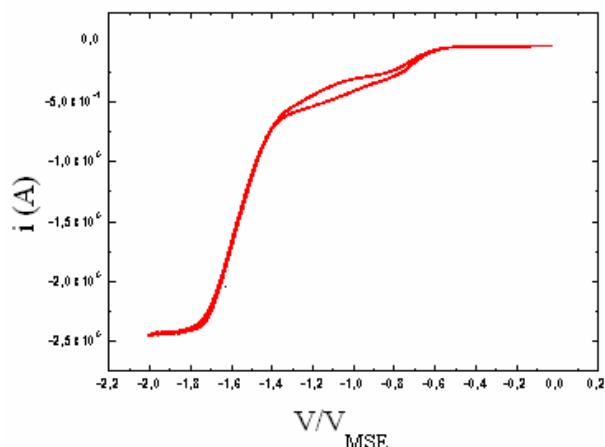


Fig.19: Voltametria para o substrato de silício em solução de ouro 10^{-4} M.

Para a deposição, começamos a rotação do silício com o potencial entre os eletrodos de trabalho e contra-eletródo fixado em $-2,0$ V em relação ao eletródo de referência MSE. Usando a curva corrente vs. tempo (Fig. 20) podemos estimar a taxa de deposição desses filmes baseado na técnica de *stripping*. Para a solução de AuCl_2 1 mM, a taxa de crescimento é de 0,2 ML por segundo.

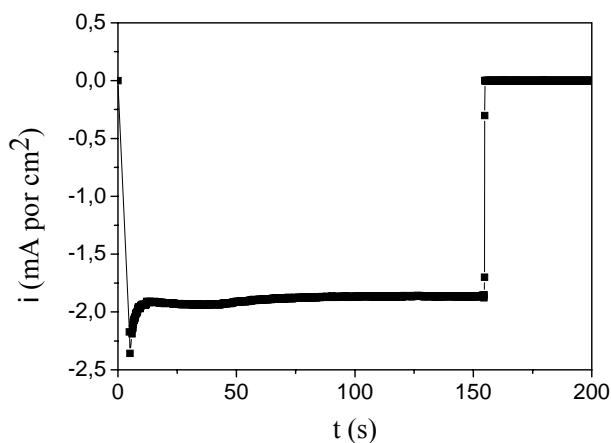


Fig.20: Curva de corrente vs. tempo para o silício (111) em solução de ouro 10^{-4} M nos primeiros 150 s a um potencial de deposição de $-2,0$ V/V_{MSE}.

Após a deposição, a qualidade do ouro crescido foi analisada por Difração de Raios-X, Microscopia de Força Atômica, pela absorção de sulfatos e pela eletrodeposição do cobre no regime de sub-potencial, técnicas discutidas a seguir.

✓ Caracterização por difração de Raios-X

Da literatura, sabemos que o ângulo de difração no plano (111) do Si para uma superfície Si(111) sem desvio na orientação é $14,216^\circ$, e que o arranjo espacial se repete a 120° em torno da direção [111]. Deste modo, basta inclinar a amostra (ângulos bem menores que 1°), posicionar o detector em $28,432^\circ$ e poderemos observar *steps* de hidrogenização do silício. Observamos ainda continuidade e efeitos de empilhamento usando estas medidas. As medidas de difração de Raios-X das amostras de Au/Si foram feitas com orientações conforme Fig. 21 para evitar a observação do substrato de Si(111) no lugar do espectro do ouro. Tomando estes cuidados, podemos usar difração de Raios-X para observar tanto o Si-H quanto o ouro crescido sobre este.

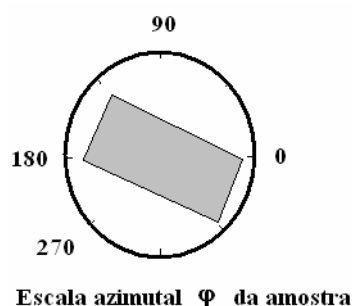


Fig. 21: Esquema da orientação da amostra no porta-amostra do Difrator de Raios-X.

Os espectros de difração do Si-H não serão discutidos. A figura 22 apresenta uma Difractometria do Au crescido por eletrodeposição sobre o silício hidrogenado

(Si(111)/Au(111) 30 ML). Observamos, para todas as amostras analisadas, seis picos para a rotação de 360° , como se espera para um cristal do tipo (111).

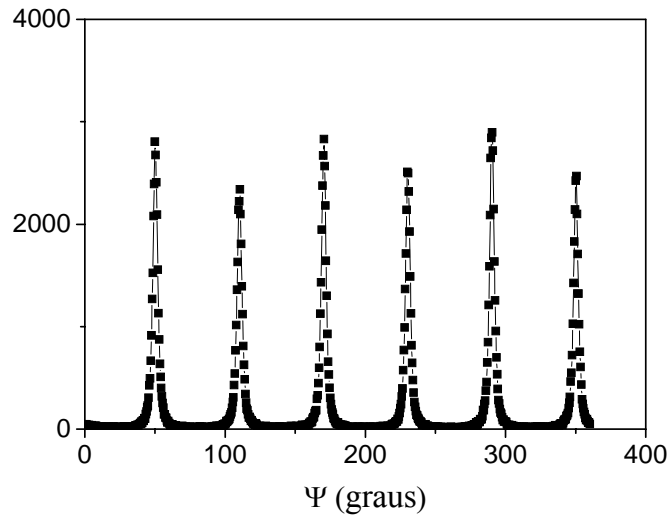


Fig.22: Difratoograma das amostras de Si(111)/Au(111) 30 ML.

As difrações confirmam que o ouro crescido sobre Si-H por eletrodeposição tem orientação cristalina (111), com picos estreitos o que sugere poucos defeitos na estrutura.

✓ Caracterização por Microscopia de Força Atômica

A técnica de AFM é muito utilizada para caracterizações morfológicas de filmes ou substratos. Utilizando-a, é possível conhecer o tamanho de grãos, a rugosidade, e, dependendo da sonda, podemos mapear os átomos da rede cristalina. As medidas de microscopia foram usadas tanto para confirmar a qualidade do Si-H (Fig. 23) quanto para analisar o tamanho dos grãos de ouro (Fig. 24).

Na figura 23, imagem de AFM do Si-H, as linhas de diferentes cores (escala 0-1 nm) mostram que o silício apresenta *steps* de hidrogenização, com escalas de altura na ordem de 1 nm e distância entre eles na ordem de 100 nm.

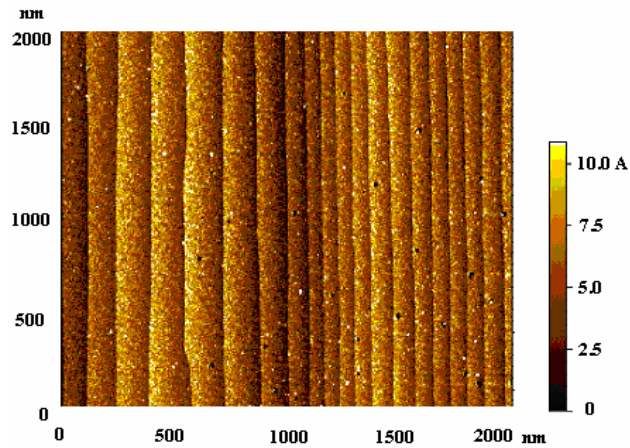


Fig.23: Imagem de AFM do silício (111).

Quando depositamos Au sobre Si vicinal, as imagens de AFM revelaram a existência de grãos. A partir de 30 ML de ouro (depositado em uma solução de 1 mM AuCl_2 a um potencial de $-2,0 \text{ V}/V_{\text{MSE}}$) vemos grãos com diâmetro de até 500 nm e 3 nm de rugosidade, Fig. 24.

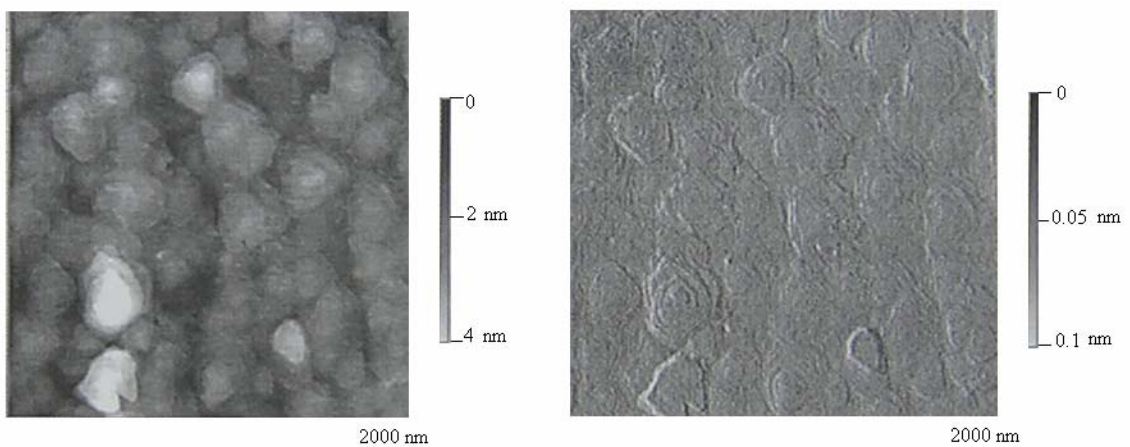


Fig.24: Imagem de AFM do ouro sobre Si(111).

A microscopia confirma a qualidade do Si-H e a morfologia dos grãos de ouro. Substratos com grandes grãos é o tipo de amostra desejada para a preparação de filmes com anisotropia perpendicular.

✓ Caracterização eletroquímica

Uma forma mais simples e rápida de testar a qualidade do substrato de ouro (111) é usando um método eletroquímico, o que pode ser feito de duas formas [67,68,69]: a primeira é pela absorção de sulfatos, e a segunda, pela eletrodeposição do cobre no regime de sub-potencial.

A voltametria do filme de ouro em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 M (Fig. 25) revela um pico em 0,25 V. Este pico é referente à transição de superfície $22 \times \sqrt{3}$ para 1×1 . Assim, para se obter a reconstrução desejada, $22 \times \sqrt{3}$, basta polarizar a superfície com um valor menor que 0,25 V. Após o pico de 0,75 V, observa-se uma forte interação eletrostática. A região entre esses picos está relacionada à absorção e desabsorção do sulfato na superfície.

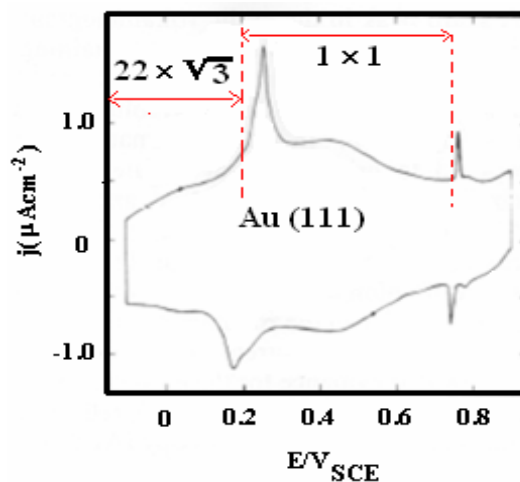


Fig. 25: Curva de voltametria do ouro (111) em solução de H_2SO_4 0,1 M [67].

A existência ou não dos picos de transição de ordem e desordem da superfície permite caracterizar a qualidade do filme depositado [se ele é (111) ou não].

Outra forma de se verificar a qualidade do filme de ouro foi discutida por M. H. Hölzle *et al* [70] e consiste em mergulhar o filme em uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4) 1 mM (pH = 1,0) e depositar no regime UPD. Os picos na região de corrente positiva correspondem à formação de uma monocamada de cobre a potencial $-0,4 \text{ V/V}_{\text{MSE}}$ (Fig. 26) e de corrente negativa a adsorção de $1/3$ e $2/3$ de uma monocamada de cobre. Picos UPD estreitos e altos indicam largos terraços de textura (111).

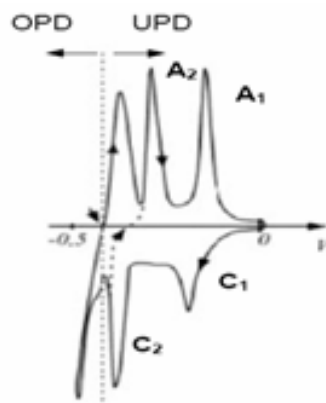


Fig.26: Voltamogramas do filme de Au(111) em solução de CuSO_4 1 mM [70].

A caracterização eletroquímica, devido a sua simplicidade, foi muito utilizada para verificar a qualidade dos substratos de ouro discutidos neste trabalho.

Em resumo, o ouro preparado por eletrodeposição sobre Si-H apresenta uma estrutura cristalina (111) e seus grãos têm diâmetro na ordem de 500 nm.

- **Sistema ouro (111)/mica (100)**

- ✓ **Preparação por evaporação resistiva**

O ouro (111) foi depositado sobre mica por evaporação resistiva. Utilizamos ouro de alta pureza, 99,999%, e o depositamos sobre um substrato de mica METAFIX. A clivagem da

mica foi feita minutos antes de sua introdução na câmara de vácuo para evitar qualquer tipo de contaminação em sua superfície.

O vácuo na câmara de evaporação foi mantido em 10^{-6} Torr e a mica foi pré-aquecida por 60 minutos a uma temperatura de $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes do depósito. A taxa de deposição foi fixada entre 3 e $4\text{ }\text{\AA}/\text{s}$, e a espessura do filme de ouro foi de aproximadamente $800\text{ }\text{\AA}$. Tanto a taxa de deposição quanto as temperaturas foram controladas para que o ouro apresentasse um crescimento bidimensional com grandes regiões planas [39].

✓ Caracterização por Raios-X

Foram feitas medidas de difração de Raios-X no substrato de mica e no sistema mica/ouro para a verificação de suas estruturas cristalinas. A mica apresentou um Difractograma de uma reconstrução (100). No sistema mica/ouro na rotação de 300° em torno de um eixo perpendicular ao plano do filme, o Difractograma apresenta 10 picos de difração separados de 30° e em uma rotação de 360° , 12 picos. Como se espera, para um cristal do tipo (111) (seis picos a 60°) pode-se concluir que o substrato apresenta duas famílias de planos cristalinos desorientados uma em relação à outra em 30° , típico de sistemas de uma rede hexagonal com uma rede cúbica. Os resultados confirmam a orientação (111) dos grãos com uma desorientação de 7° entre os cristais.

O ouro, como depositado, apresenta grandes grãos, mas, para aumentá-los (até $\sim 500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$), se faz um tratamento térmico à chama (*flame annealing*) antes da deposição do material magnético. O recozimento é feito durante 4 minutos, e neste processo, o ouro é umedecido diversas vezes com água bidestilada. Na, Fig. 27, é apresentado o gráfico de Difracometria de Raios-X de uma amostra de ouro/mica após o tratamento térmico à chama. As posições dos picos, distanciados de 60 graus, evidenciam a reconstrução de planos atômicos (111) no ouro.

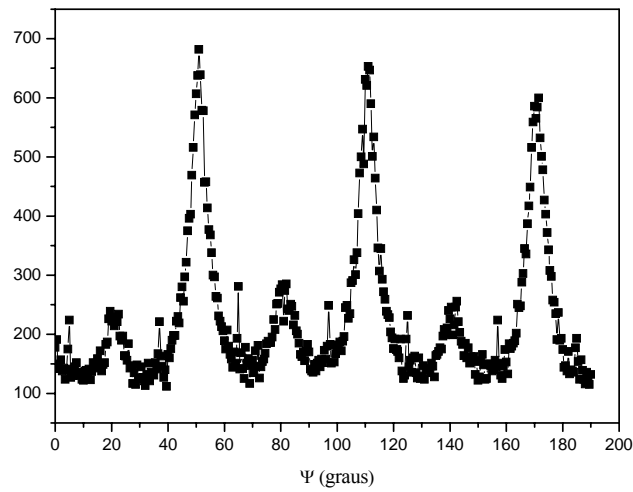


Fig. 27: Difractometria de Raios-X do substrato de mica/ouro após 4 minutos de *flame annealing*.

✓ Caracterização por STM e AFM

Figura 28 apresenta imagens de Microscopia de Força Atômica do Au(111) como depositado (a) e após o tratamento à chama (b). Na imagem após o recozimento, o ouro apresenta menor rugosidade e regiões com grãos maiores.

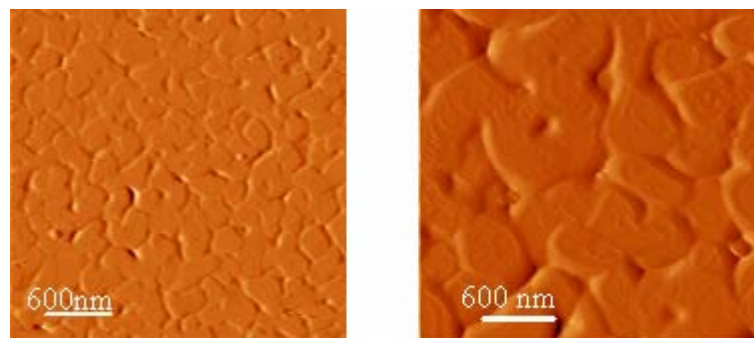


Fig. 28: Imagens de AFM do sistema ouro/mica (a) antes do recozimento, (b) após o recozimento, a escala de altura máxima (Δz) é de 3 nm.

Pelas imagens de STM *in-situ* (Fig. 29) observamos que a superfície do ouro apresenta uma reconstrução organizada em fileiras. O ouro apresenta estrutura cristalina diferente nestas duas regiões (cores claras e escuras): cúbica de face centrada (cfc) e hexagonal compacta (hc) [3]. Após o *flame annealing* há uma compressão uniaxial de 4,2% da primeira camada de átomos de ouro segundo a direção $\langle 1-10 \rangle$ e, com altura máxima de 0,2 Å.

Observamos, fazendo um “zoom” na figura de STM, a presença de 22 átomos em 21 sites disponíveis, típico de uma reconstrução do tipo $22 \times \sqrt{3}$ e com passos (*steps*) monoatômicos de 2,35 Å.

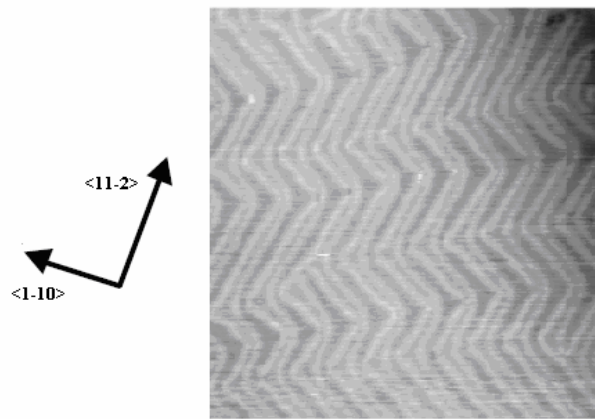


Fig. 29: Imagem de microscopia de tunelamento *in-situ* do ouro/mica tratado termicamente por *flame annealing*. Escala: 1000 x 950 Å² [43].

Os dois modelos discutidos na literatura para descrever este sistema são: o modelo de esferas rígidas [71] que mostra que as regiões cfc são energeticamente favoráveis e, assim, ocupam a maior parte do ouro (Fig. 30); e o modelo do Vetor de Burger [72] que diz que as paredes de domínio causam um deslocamento na superfície, determinando um vetor (Fig. 31).

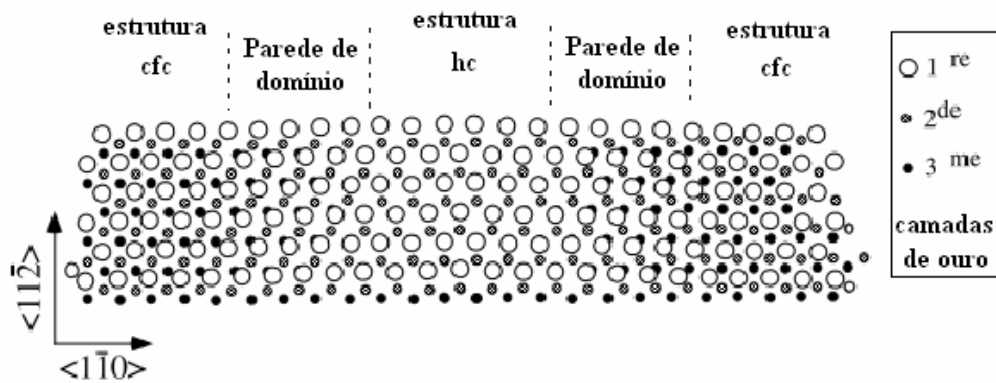


Fig. 30: Modelo das esferas rígidas associada à reconstrução $22 \times \sqrt{3}$ da superfície de ouro (111) [71].

No modelo das esferas rígidas, podemos observar que a compressão uniaxial propicia a criação de regiões de falta de empilhamento. As linhas claras na verdade são paredes de domínio que separam as regiões de estrutura cúbica de face centrada e hexagonal compacta. Na Fig. 30, observamos que, segundo este modelo, as regiões de diferentes estruturas cristalinas são separadas por paredes que podem ser observadas na imagem de STM (Fig. 29). As regiões mais escuras na imagem são as de ouro com estrutura cristalina cfc, e as mais claras, as com cristalinidade hc.

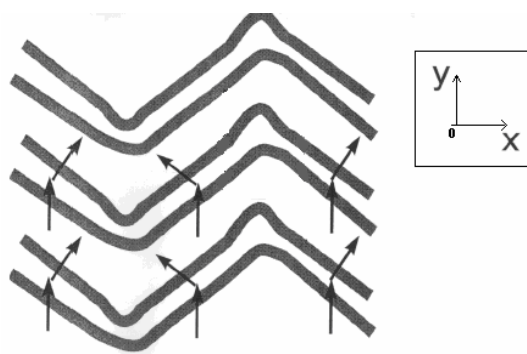


Fig. 31: Paredes de domínio no ouro (111) associadas ao Vetor de Burger [72].

Figura 31 mostra os vetores de Burger X e Y que correspondem a estruturas cristalinas diferentes (cfc e hc respectivamente). O vetor Y é constante e está relacionado à orientação das paredes. Já o vetor X está relacionado aos deslocamentos parciais. O Vetor de Burger do

ouro é dado pelo vetor resultante da soma destes dois últimos vetores e explica o formato destas paredes.

Concluindo, ambas as técnicas de preparação do substrato de ouro são apropriadas para a deposição de cobalto. Entretanto, o ouro crescido por eletrodeposição sobre o Si apresentou maior qualidade cristalina se comparado ao evaporado sobre Mica (100).

2. Preparação dos filmes de cobalto

Depositando cobalto pela técnica de eletrodeposição, podemos obter filmes com qualidade magnética comparável aos produzidos por MBE [1] e com o custo muitas vezes inferior. Um dos substratos mais utilizados para depositar cobalto de alta qualidade é o de ouro [73] devido às suas propriedades estruturais (casamento de rede). Neste trabalho, o cobalto foi depositado sobre um substrato de Au(111) reconstruído $22 \times \sqrt{3}$ usando duas soluções de diferentes pHs: uma de pH básico e outra de pH ácido [74]. Detalhes destes filmes são dados a seguir.

✓ Solução ácida pH 3,5

A solução usada na preparação das amostras foi sulfato de potássio (K_2SO_4) 10^{-2} M, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10^{-3} M, sulfato de cobalto (CoSO_4) 10^{-3} M e cloreto de potássio (KCl) 10^{-4} M. O primeiro passo para se depositar um material apropriadamente é conhecer as condições da interface eletrodo-eletrólito, isto é, saber o comportamento da corrente e do potencial entre a solução e o filme de ouro. Para tanto, varremos o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (geralmente de platina) e observamos o comportamento dos íons da solução. Como já discutido, a voltametria nos fornece o pico de prótons, o pico de deposição, o pico de dissolução do íon metálico e até mesmo o potencial de equilíbrio (potencial no qual o cobalto não é depositado e nem dissolvido). A figura 32 apresenta os voltamogramas da solução sem o íon metálico (a) e com sulfato de cobalto 10^{-3} M (b).

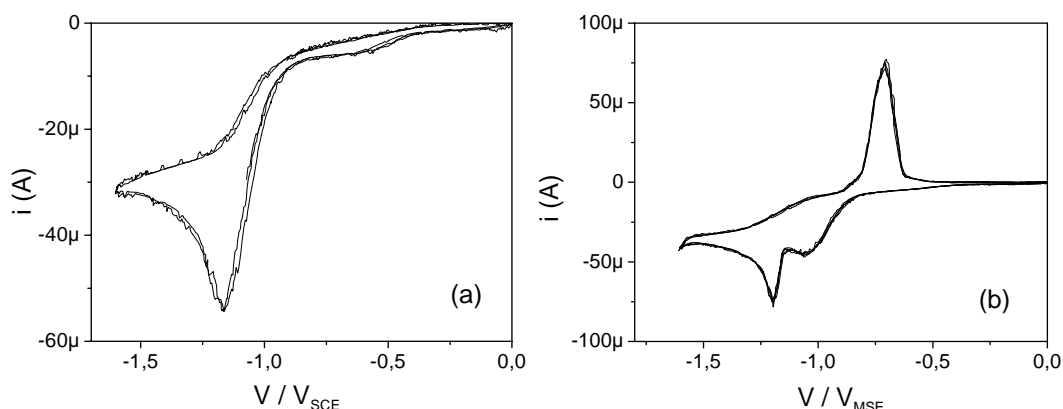


Fig. 32: Voltamogramas do substrato de ouro em solução de pH 3,5 sem o íon metálico (a) e com cobalto (b).

Podemos concluir, pelos voltamogramas, que sem o cobalto temos apenas um pico, o de redução de prótons ou pico de hidrogênio. Na presença do íon metálico, aparecem dois: um anódico e um catódico. Eles são picos de deposição ($-1,2$ V) e de dissolução ($-0,7$ V) do cobalto. Com isso, sabemos que a potenciais iguais ou mais negativos que $-1,2$ V podemos depositar cobalto usando essa solução. Evidenciamos que, em potenciais mais positivos que o do pico de deposição do cobalto, havia a formação de uma única bicamada de cobalto sobre o ouro. Em potenciais de deposição mais negativos (menores que $-1,5$ V/V_{MSE}), a corrente aumenta o que sugere que o cobalto se deposite mais rápido.

Para calcular a taxa de deposição dos filmes, usamos duas técnicas diferentes: uma eletroquímica, *stripping*, e outra usando uma micro-balança de quartzo. Abaixo apresentamos os gráficos de comparação entre elas para diferentes potenciais de deposição.

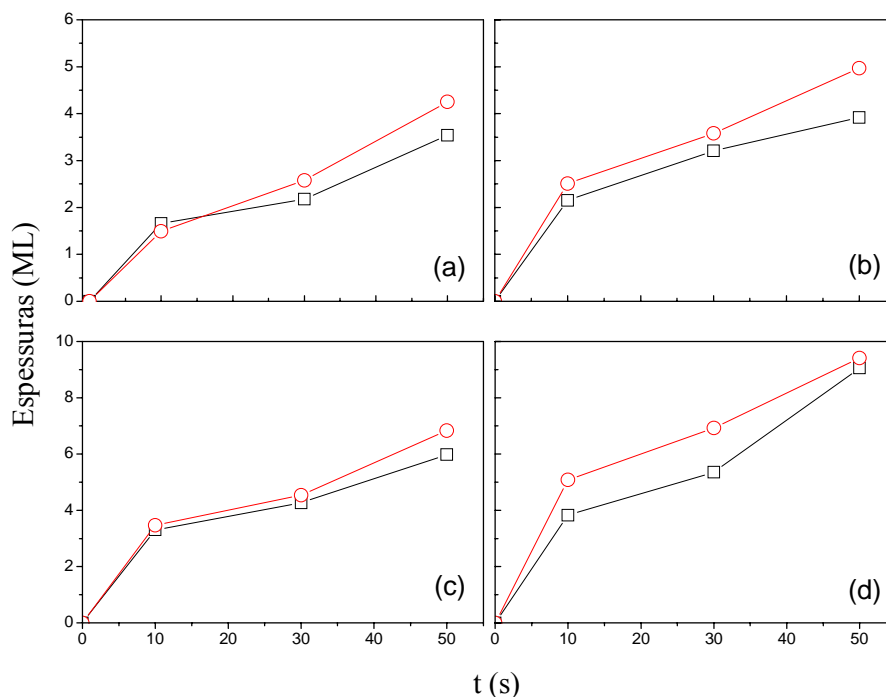


Fig. 33: Deposição do cobalto com a técnica de *stripping* (círculo) e micro-balança (quadrado) para diferentes potenciais. (a)-1,03 V, (b)-1,05 V, (c)-1,1 V e (d)-1,2 V. Os potenciais foram tomados em relação ao eletrodo de cloreto de mercúrio saturado.

Os gráficos de comparação mostram que podemos confiar na taxa de deposição obtida aplicando a técnica de *stripping*. Assim, não precisamos calibrar a cada medida. Podemos simplesmente observar o valor da corrente de deposição.

Foram feitas deposições de cobalto para potenciais em diferentes regiões do pico de deposição e observamos que, com esta variação, podemos criar amostras mais ou menos rugosas e modificar a taxa de deposição. Quanto mais negativo o potencial (menor que o potencial de Nernst), mais rápido o filme de cobalto cresce. Na curva de magnetização com o campo magnético externo aplicado perpendicular ao substrato vs. tempo (Fig. 34) podemos observar este comportamento. Mais tarde discutiremos os dois primeiros picos observados.

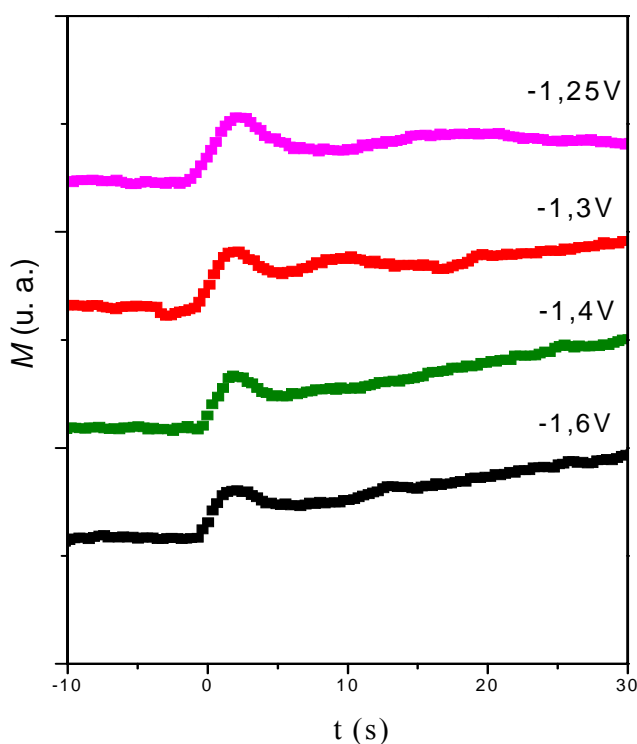


Fig. 34: Magnetização vs. tempo com o campo magnético externo aplicado na perpendicular ao substrato para diferentes potenciais de deposição do cobalto: -1,25 V, -1,3 V, -1,4 V e -1,6 V.

Um fator importante na estrutura de crescimento do metal é o pH. Assim, foram feitas análises da influência do pH na magnetização do cobalto.

A Fig. 35 mostra o voltamograma para diferentes valores de pH ácidos. Basicamente, o que varia na eletroquímica da interface eletrodo/eletrólito com a redução do pH na solução é o valor da corrente de deposição. Reduzindo o pH, com o aumento de concentração de ácido sulfúrico, a corrente de deposição aumenta.

Entretanto, apenas pelo voltamograma não temos informação do comportamento magnético. O que podemos confirmar é que a taxa de deposição de material magnético diminui, mesmo com a corrente maior. Para $\text{pH} < 2$ não conseguimos depositar utilizando a solução de 1 mM de CoSO_4 , pois temos mais hidrogênio na solução, o que dificulta a chegada dos íons no substrato.

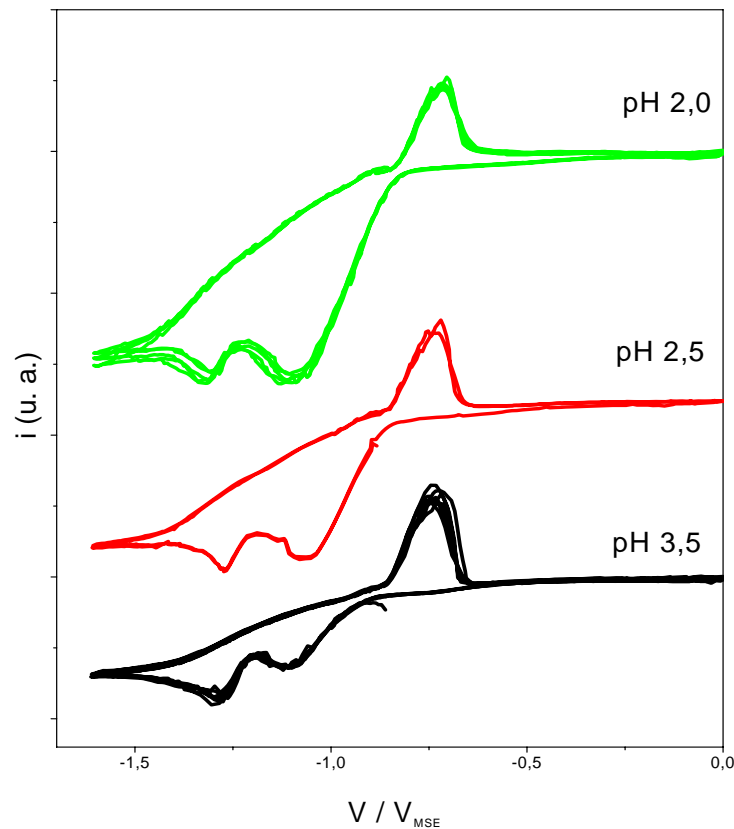


Fig. 35: Voltamograma da solução de cobalto com diferentes valores de pHs sobre substrato de ouro.

A magnetização desses filmes pode não ser necessariamente a mesma, pois as condições de deposição são diferentes [75,76,77]. Para analisarmos o comportamento magnético do cobalto depositado em diferentes pHs, utilizamos o AGFM *in-situ*, variando também os potenciais de deposição. As curvas normalizadas da relação (R), isto é, magnetização de saturação dividida pela espessura do filme magnético em monocamadas (M_s/ML), em função do tempo, para diferentes potenciais, são apresentadas na Fig. 36.

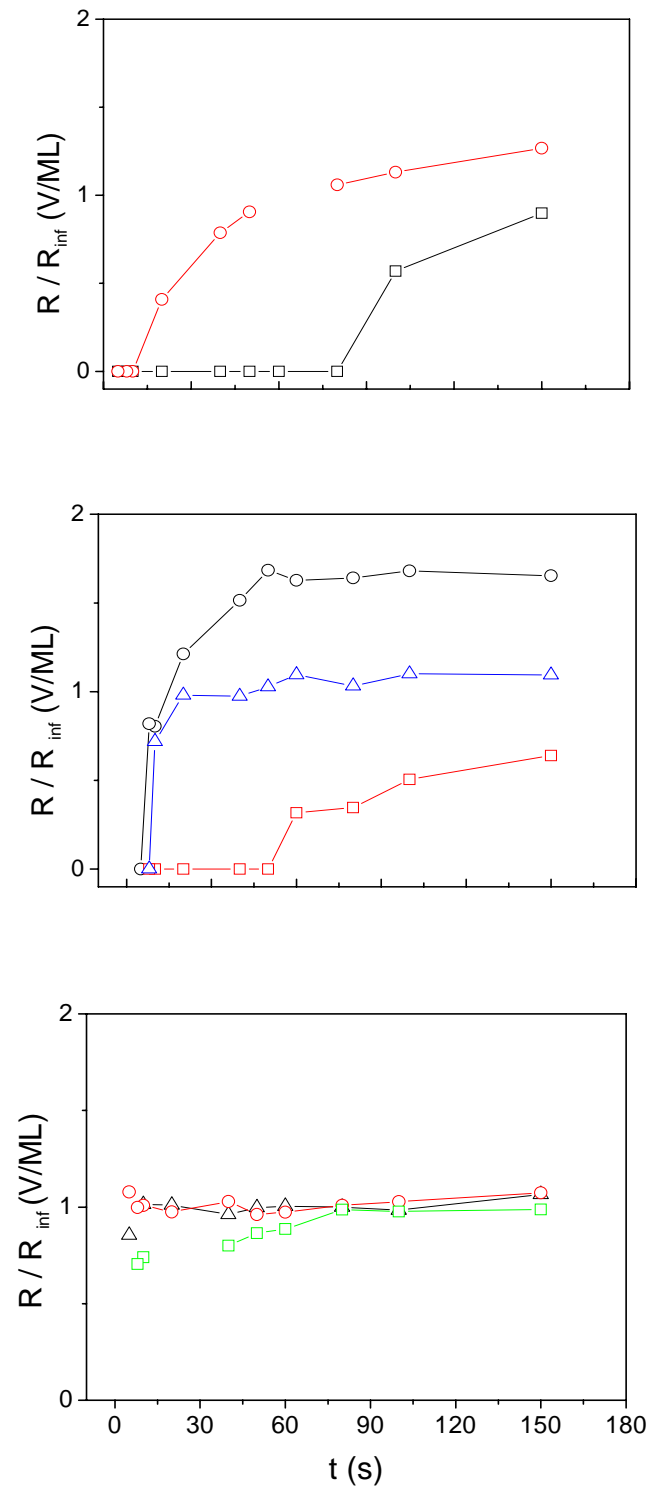


Fig. 36: Curva de M_S/ML por tempo de deposição do cobalto na solução de: (a) pH 2,5. Potenciais de deposição de: -1,3 V (quadrado) e -1,4 V (círculo); (b) pH 3,5. Potenciais de deposição de: -1,2 V (quadrado), -1,3 V (triângulo) e -1,4 V (círculo) e (c) pH 4,0. Potenciais de deposição de: -1,2 V (quadrado), -1,3 V (triângulo) e -1,4 V (círculo).

Nestas medidas, o campo magnético externo é aplicado paralelo ao plano do substrato. Podemos concluir que a variação de pH adotada não produz efeito aparente no comportamento magnético do cobalto. Por isso, usaremos uma outra solução que será discutida adiante.

O AGFM *in-situ* permite que possamos parar a deposição á qualquer momento e fazer medidas magnéticas, facilitando muito a caracterização dos filmes magnéticos. Abaixo apresentamos curvas de histerese obtidas com configuração perpendicular e paralela entre \mathbf{H} e o plano do filme (Figs. 37 e 38). As amostras demonstraram anisotropia perpendicular nas primeiras monocamadas e anisotropia no plano para filmes mais espessos, como esperado. Geralmente a anisotropia magnetocristalina prevalece sobre as demais anisotropias presentes quando os filmes magnéticos são finos o suficiente para que se tenham ilhas do material, i.e., a formação da primeira monocamada não está finalizada ainda. Para o caso do cobalto, com estrutura cristalina hcp a partir da terceira ML, a magnetização resultante seria paralela ao plano da amostra. Para filmes com espessuras maiores, a anisotropia de forma (ou desmagnetizante) prevalece; por conseqüência, a magnetização estará no plano do filme.

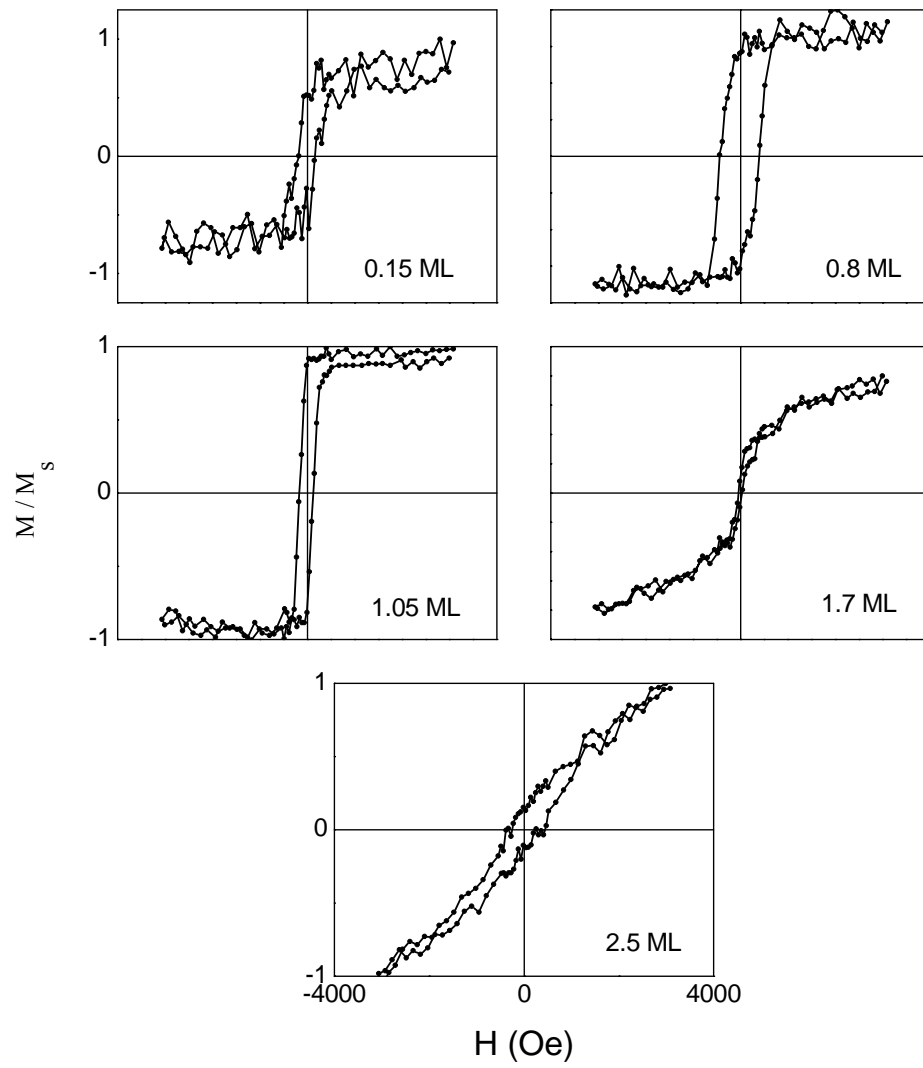


Fig. 37: Curvas de histerese para amostras de 0,15 a 2,5 ML para campo magnético aplicado perpendicular ao plano do filme.

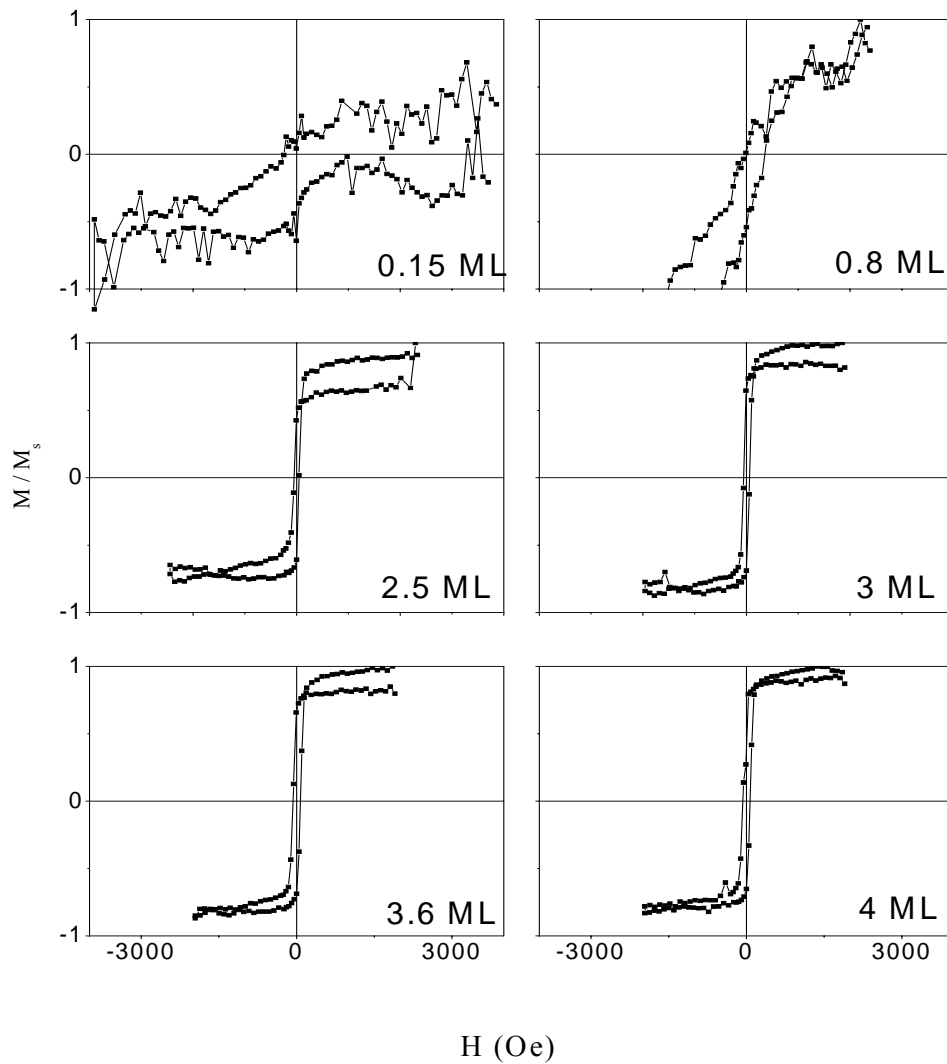


Fig. 38: Curvas de histerese para amostras de 0,15 a 4,0 ML para campo magnético aplicado paralelo ao plano do filme.

As curvas de histerese mostram que a anisotropia perpendicular persiste até quase 2 ML, o que corresponde ao primeiro pico na curva de M vs. tempo, como mostrada na Fig. 39. Vale lembrar que todas as curvas M vs. t do AGFM foram feitas com um campo externo de 600 Oe aplicado durante o crescimento do filme de cobalto. Entre 2 ML e 3 ML observamos um segundo pico na curva de M vs. t , tal região será discutida adiante. A partir de 3 ML a magnetização está no plano do filme, sem nenhuma componente perpendicular da magnetização.

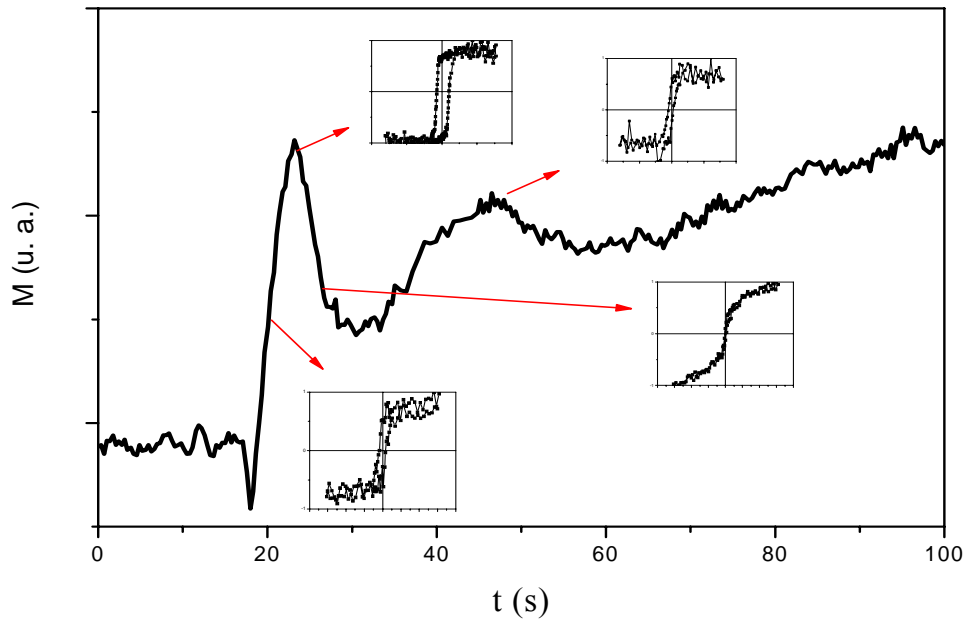


Fig. 39: Curvas de magnetização vs. tempo, mostrando as curvas de histerese para as diferentes regiões do pico de maior sinal magnético, com campo de 600 Oe aplicado perpendicular ao plano do substrato. O potencial de deposição de $-1,3 \text{ V/V}_{\text{MSE}}$ é aplicado após 20 s.

As curvas de histerese mostradas na Fig. 39 são todas feitas com configuração de 90° entre o plano do substrato e o campo magnético aplicado. Para estas espessuras, foi detectado sinal muito baixo nas medidas feitas com campo aplicado no plano. Os picos na curva acima, em conjunto com as duas curvas de histerese para $t < 45$ s, mostram que a magnetização, nestas duas regiões, com a aplicação de $H = 600 \text{ Oe}$, satura quando este é aplicado na perpendicular ao plano do filme. Pode se afirmar então que na região dos picos a anisotropia magnética predominante, destes filmes, é perpendicular.

A curva de magnetização vs. tempo obtida na configuração paralela entre o campo magnético aplicado e o plano do filme é apresentada na Fig. 40. Nos primeiros 20 s de deposição (região do primeiro pico Fig. 39) não observamos nenhuma componente paralela da magnetização. Nos próximos 20 s temos sinal uma região onde aparece uma componente, mas, mesmo em campo de 2000 Oe a curva não satura.

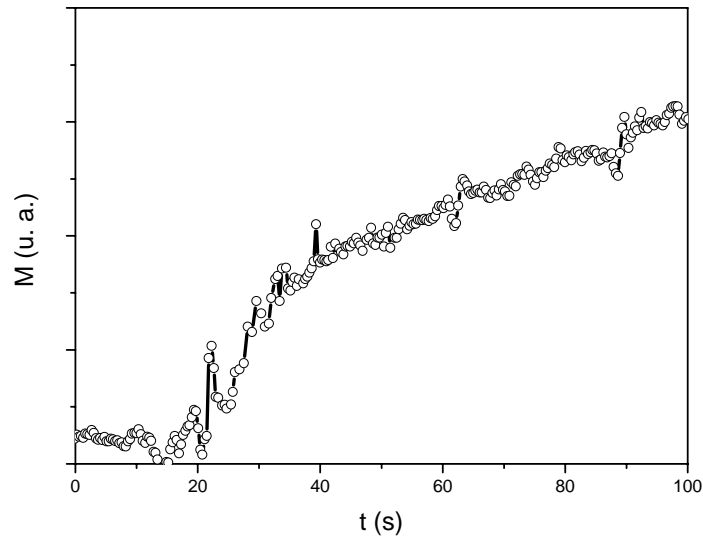


Fig.40: Curvas de magnetização vs. tempo, com campo de 600 Oe aplicado paralelamente ao plano do substrato. O potencial de deposição é aplicado desde o início.

✓ Determinação das constantes de anisotropia

Existem poucos modelos que determinam as constantes de anisotropia usando a curva de magnetização vs. tempo. Em geral, é considerada uma anisotropia magnética uniaxial constante, um fator desmagnetizante não constante para as primeiras camadas e, a partir da terceira camada, é adotado a formação de cobalto com estrutura cristalina hcp e forte anisotropia de forma [78]. Para materiais como o ferro, que crescem em ilhas 3D antes da formação completa das camadas, estes modelos são úteis (veja Fig. 41), uma vez que a energia de superfície é proporcional à razão entre a constante de anisotropia de superfície e a espessura do filme. Entretanto, no caso de crescimento de cobalto sobre ouro, é bem aceito [79,80,81] que o crescimento acontece camada por camada sem a formação de ilhas 3D. Isto significa que a espessura (d) do filme é praticamente a mesma nas regiões dos picos na curva de magnetização perpendicular vs. tempo, o que o torna modelo utilizado no caso de Fe não aplicável ao sistema de Co. Publicações recentes demonstram que são os átomos da periferia dos grãos que contribuem para a anisotropia perpendicular [82,83,84].

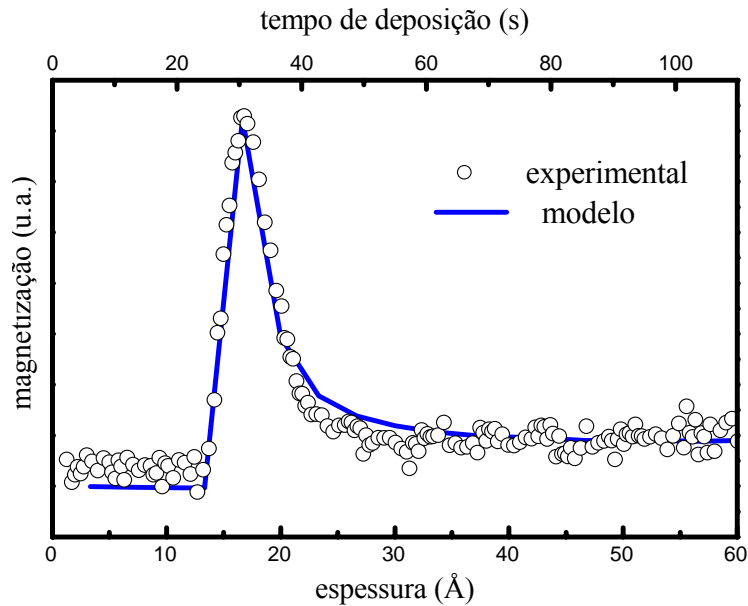


Fig. 41: Magnetização vs. tempo para o filme de Fe/Au. A curva é simulada usando um modelo baseado na eq. $E_s \sim K_s/d_{\text{Fe}}$. Extraído da tese de doutoramento de André Gündel, IF-UFRGS, 2002.

As imagens de STM confirmam o crescimento de Co sobre Au do tipo camada por camada (*layer-by-layer*), surgindo inicialmente uma bicamada para depois crescer a terceira monocamada [43]. Com base nas considerações acima expostas, a magnetização em função do tempo foi calculada usando um modelo baseado nas diferentes contribuições dos átomos da periferia (AP) e dos de superfície ou internos (AS). A magnetização total será dada por:

$$M(t) = M_{AP}(t) + M_{AS}(t), \quad (24)$$

onde $M_{AP}(t) = N_{AP}m_{AP}$ e $M_{AS}(t) = N_{AS}m_{AS}$ são as contribuições dos AP e AS, onde N_{AP} e N_{AS} representam os números (a quantidade) destes átomos, respectivamente. E m_{AP} e m_{AS} são as suas magnetizações, normalizadas em relação aos seus valores de saturação.

A energia magnética total é dada pela soma das energias de Zeeman $E_H = -HM_s \cos(\phi_H - \theta)$, a magnetocrystalina uniaxial $E_u = K_1 \cos^2 \theta$, a dipolar $E_d = K_d \cos^2 \theta$, e de superfície (ou de interface) $E_s = \frac{K_s}{d} \cos^2 \theta$, onde $K_d \leq 2\pi M_s^2$. Os termos com constantes de anisotropia negativas favorecem a PMA; caso contrário -

anisotropia é do tipo plano fácil. As $m_{AP(AS)}$ podem ser obtidas da minimização da energia livre $E_{AP(AS)}$,

$$E_{AP(AS)} = K_{AP(AS)}^{eff} \cos^2 \theta_{AP(AS)} - M_S H \cos(\phi_H - \theta_{AP(AS)}), \quad (25)$$

onde $\theta_{AP(AS)}$ é o ângulo entre $M_{AP(AS)}$ e o eixo fácil, ϕ_H é o ângulo entre este eixo e o campo magnético, e $K_{AP(AS)}^{eff} = K_1^{AP(AS)} + K_D^{AP(AS)} + \frac{K_S^{AP(AS)}}{d}$ é a constante efetiva da anisotropia.

Quando $K_{AP(AS)}^{eff} < 0$ (o caso de eixo fácil), a minimização de energia resulta em:

$$m_{AP} = \frac{H}{\frac{2}{M_S} K_{AP}^{eff}} \quad \text{para } \phi_H = \frac{\pi}{2} \text{ (i.e., campo aplicado no plano do filme), ou}$$

$$m_{AP} = 1 \quad \text{quando } \phi_H = 0 \text{ (H aplicado ao longo da normal ao plano).}$$

Se $K_{AP(AS)}^{eff} > 0$, as expressões para m_{AP} escritas acima devem ser invertidas.

Uma vez conhecidos os valores das duas distintas contribuições, m_{AP} e m_{AS} , para calcular a magnetização total ainda devemos obter N_{AP} e N_{AS} . Para isto, foi desenvolvido um algoritmo que simula o modo de crescimento das ilhas bidimensionais de Co sobre Au (o programa IsleMag). Define-se uma área de $L \times L$ pixels para a nucleação e crescimento de grãos elípticos que têm suas posições iniciais e orientações geradas randomicamente. Como parâmetros iniciais a simulação recebe a excentricidade dos grãos, o número inicial de núcleos, a taxa de surgimento de novos núcleos e o perímetro do anel formado pelos AP. A cada passo, os eixos das elipses são recalculados (todos crescem com a mesma taxa), e o número total de pixels correspondentes aos AP e AS são estimados.

A Fig. 42 mostra N_{AP} e N_{AS} (a área normalizada de ocupação dos grãos da superfície) como função do passo da simulação, t . A cinética do crescimento (ver também Eq. 17), de modo geral, respeita a equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) [85] dada por:

$$N_{AS} = 1 - e^{-kt^n}. \quad (26)$$

Aqui, k e n são parâmetros, onde k depende da temperatura, das formas de nucleação e crescimento dos grãos; n é o chamado expoente de KJMA. Quando $n = 2$, não é permitido o surgimento de novos núcleos; para $n = 3$, os novos núcleos surgem a taxas constantes para crescimento 2D. A linha contínua na figura representa um ajuste dos dados da simulação usando a equação de KJMA.

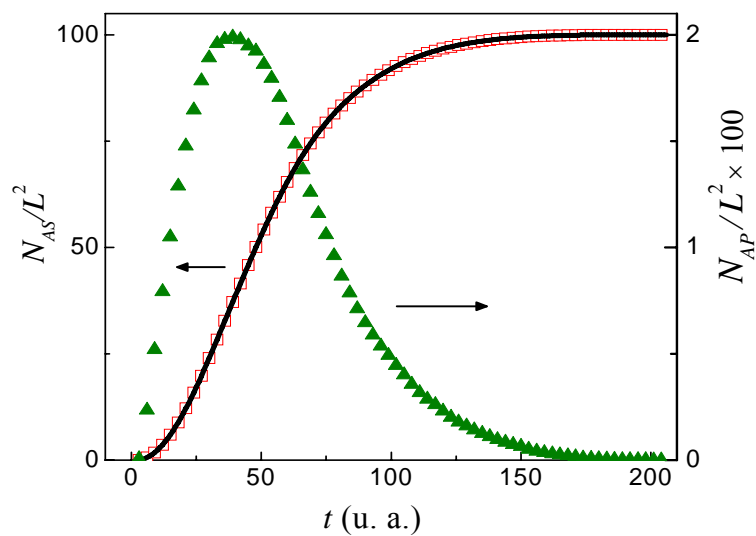


Fig. 42: N_{AP} e N_{AS} estimados usando o IsleMag. A linha contínua é calculada usando a equação de KJMA com $k = 0,00043$ e $n = 1,92$ para ajustar os pontos (quadrados) obtidos via IsleMag.

A similaridade entre o formato do pico observado na curva experimental de M vs. t (Fig. 39) e o da curva $N_{AP}(t)$ (Fig. 42) nos motivou a usar os cálculos de número de átomos e a minimização da energia para estimar as constantes de anisotropia e explicar o comportamento magnético dos filmes. Aqui, foi considerado que os AP contribuem para a anisotropia perpendicular, e AS para a anisotropia efetiva do tipo plano fácil. Nos primeiros instantes da nucleação, a anisotropia resultante é perpendicular, pois são os AP que têm maior contribuição. Após alguns instantes, os AS começam a ter um peso maior para a magnetização, a qual passa a estar predominantemente no plano do filme. Variando $L \times L$, o

número inicial de núcleos e o número de repetições, não foram observadas modificações qualitativas consideráveis. Alterando o formato dos núcleos e espessura da periferia, as formas das curvas não se alteram qualitativamente, apenas a nucleação é facilitada ou dificultada.

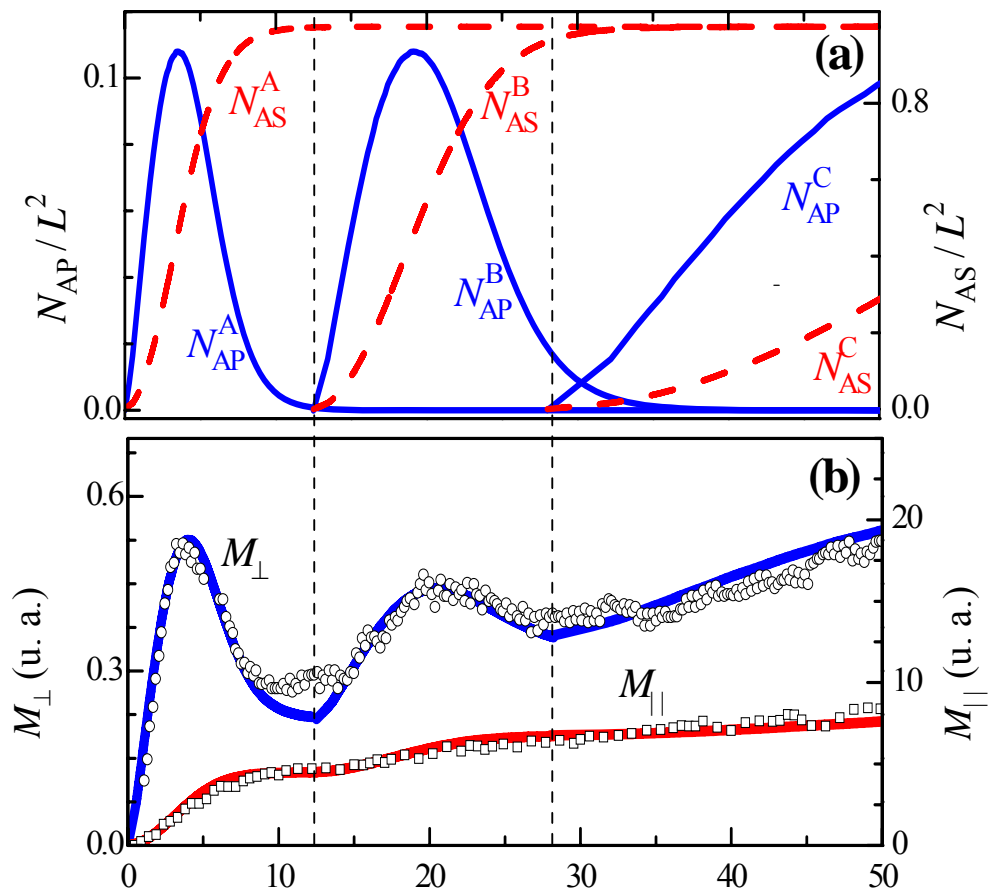


Fig. 43: pH 3,5: (a) N_{AP} e N_{AS} vs. t para os crescimentos da primeira bicamada (A), seguida pela 3ª (B) e a 4ª (C) monocamadas, extraídos do programa IsleMag. (b) M vs. t experimentais (símbolos) e de ajuste (linhas). $H = 600$ Oe.

Figura 43(a) apresenta N_{AP} e N_{AS} , calculados via o IsleMag para o crescimento da primeira bicamada (A), terceira (B) e a quarta (C) monocamada, respectivamente. Em (b), os dados experimentais são os pontos (os círculos representam a curva de magnetização perpendicular e os quadrados a paralela) e as linhas contínuas são ajustes. No cálculo de N_{AP} e N_{AS} vs. t , foram considerados 16 núcleos, excentricidade 0,6, $L = 300$, e foram feitas 1000

simulações. Assumimos que M_S do cobalto é 1407 emu/cm^3 (valor usado em $H_D^{\text{max}} = 4\pi M_S$); a espessura dos filmes (d) foi estimada usando a técnica de *stripping* e o campo desmagnetizante foi considerado variável somente na região do primeiro pico da curva de M vs. t . No final da primeira bicamada, o Co tem $4,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ de espessura, após a terceira ML $6,05 \times 10^{-8} \text{ cm}$ e após a quarta ML a espessura é da ordem de $8,1 \times 10^{-7} \text{ cm}$. O Co tem estrutura cristalina hexagonal ($K_u^{\text{Co}} = -2,9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) após a formação da terceira camada. Assim, para simular a curva na configuração perpendicular na região do primeiro pico, consideraremos Co com estrutura cristalina cúbica cfc ($K_c^{\text{Co}} = -1,5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$). Para espessuras maiores que 2 ML, a anisotropia desmagnetizante aumenta, pois o campo desmagnetizante, proveniente do Co já depositado embaixo da camada que está sendo crescida, tem um valor não nulo.

A figura 44 apresenta um esquema do crescimento das camadas de Co nas regiões A, B e C nas curvas M vs. t . As áreas em preto representam os átomos da periferia e em cinza os de superfície.

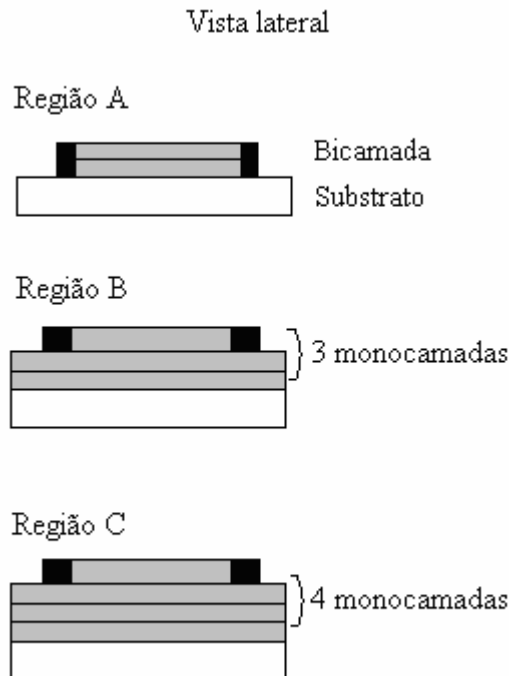


Fig. 44: Esquema do crescimento de camadas de Co sobre Au.

As equações usadas nos ajustes da curva de magnetização perpendicular vs. t de deposição foram:

$$m_{\perp,A} = 2 \left(N_{AP} + N_{AS} \frac{H}{H_{AS}^{eff}} \right) = 2 \left(N_{AP} + N_{AS} \frac{H}{2 \left(K_1^{AS} + K_D^{AS} + \frac{K_S^{AS}}{d} \right) / M_S} \right)$$

$$m_{\perp,B} = 1 N_{AP} \frac{H}{H_{AP}^{eff}} + 3 N_{AS} \frac{H}{H_{AS,hcp}^{eff}} + 2 (L^2 - N_{AS}) \frac{H}{H_{AS,cfv}^{eff}}$$

$$m_{\perp,C} = 1 N_{AP} \frac{H}{H_{AP}^{eff}} + 4 N_{AS} \frac{H}{H_{AS,hcp}^{eff}} + 3 (L^2 - N_{AS}) \frac{H}{H_{AS,hcp}^{eff}} \quad (27)$$

Nos ajustes da curva de magnetização paralela vs. tempo de deposição as equações usadas foram:

$$m_{\parallel,A} = 2N_{AS} + 2N_{AP} \frac{H}{H_{AP}^{eff}}$$

$$m_{\parallel,B} = 3 N_{AS} + 1 N_{AP} + 2 (L^2 - N_{AS})$$

$$m_{\parallel,C} = 4 N_{AS} + 1 N_{AP} + 3 (L^2 - N_{AS}) \quad , \quad (28)$$

onde $H^{eff} = 2K^{eff} / M_S$.

Considerando que o sinal do EC-AGFM é dado em unidades de tensão, foi necessário multiplicar as curvas de ajuste por certas constantes para coincidir com os dados experimentais.

Utilizando as equações acima, foi possível ajustar bem a curva de magnetização na região dos dois picos que aparecem na configuração perpendicular. As constantes encontradas

foram $K_{1,A} \geq -4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_{1,B} = -1,19 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, e $K_S = -0,14 \text{ erg/cm}^2$, onde K_S é dada pela soma das contribuições de interfaces Co/Au e Co/solução. Observamos que qualquer valor de $K_{1,A}$ maior que $-4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (o qual só pôde ser estimado ajustando a curva na configuração paralela já que os spins dos AP já estão perpendiculares ao plano do filme na configuração perpendicular, o que não permite obter o valor de $K_{1,A}$) não afeta este ajuste. Assim, o que podemos obter deste cálculo é o valor mínimo da constante.

O valor de $K_{1,B}$ acima citado é quase **três vezes maior** que o valor encontrado na literatura para o Co massivo. Este resultado comprova as suposições iniciais (os AP são os responsáveis pelos picos nas curvas de M vs. t , e têm PMA) e está de acordo com os dois trabalhos importante em sistemas similares [82,83] e é muito promissor. Esta propriedade dos AP poderá permitir estender ainda mais o limite superparamagnético e possibilitará o desenvolvimento de novas mídias magnéticas de alta densidade baseadas em sistemas deste tipo.

O ajuste da curva de magnetização na configuração paralela foi feito usando os parâmetros subtraídos do ajuste da curva na configuração perpendicular. É importante salientar que a amostra não é a mesma, desde que a técnica de eletrodeposição não permite a dissolução completa do Co o que nos obriga usar amostras diferentes - mesmo conseguindo cortar substratos de forma e tamanho iguais, o procedimento de *flame-annealing* nunca é o mesmo. Entretanto, o ajuste se mostrou muito bom, confirmando mais uma vez a viabilidade do modelo aqui utilizado.

✓ Solução básica pH 8,5

Para estudar melhor o efeito do pH nas propriedades magnéticas, utilizamos uma outra solução, agora na região de pH básico. A solução consiste em (NH_4Cl) 1 M, cloreto de cobalto (CoCl_2) 10^{-2} M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,04 M.

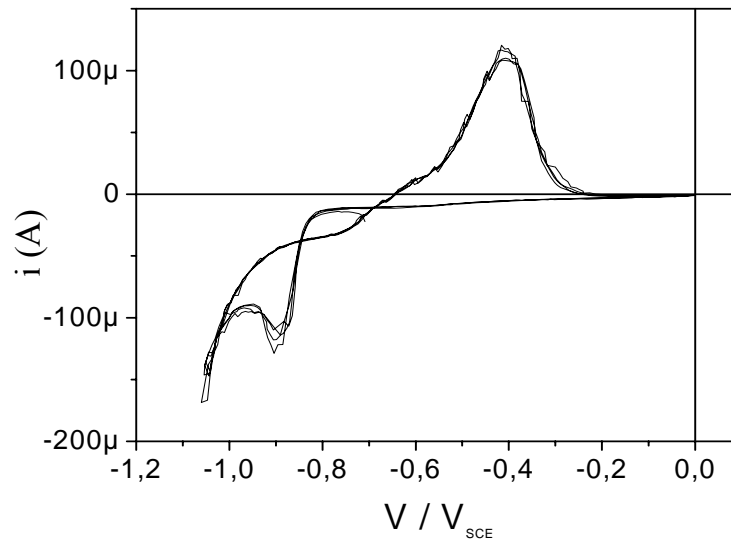


Fig. 45: Voltametria à $V = 30 \text{ mV/s}$ de um substrato de ouro em solução de cloreto de cobalto 10^{-2} M .

Na voltametria (Fig. 45) observamos um pico anódico e um pico catódico, como o esperado. A curva difere-se um pouco na região entre $-0,7 \text{ V}$ e $-0,8 \text{ V}$ da voltametria em solução de pH 3,5, o que talvez sugira um crescimento diferente das primeiras monocamadas.

A alta taxa de deposição faz com que seja muito difícil controlar a criação das primeiras monocamadas de Co. O pico de magnetização perpendicular não pôde ser medido pelo AGFM. Por isso, reduzimos a concentração de Co na solução de 10^{-2} M para 10^{-3} M . A nova taxa de deposição foi de $0,7 \text{ ML/s}$.

Na Fig. 46, apresentamos um gráfico da variação da espessura pelo tempo de deposição usando três diferentes valores de potenciais. Para regiões mais negativas, a taxa de deposição é constante. Para potenciais mais positivos que o do pico (Fig. 45) não se observa nenhuma corrente (entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo), o que implica em não podermos crescer Co no regime de baixos potenciais.

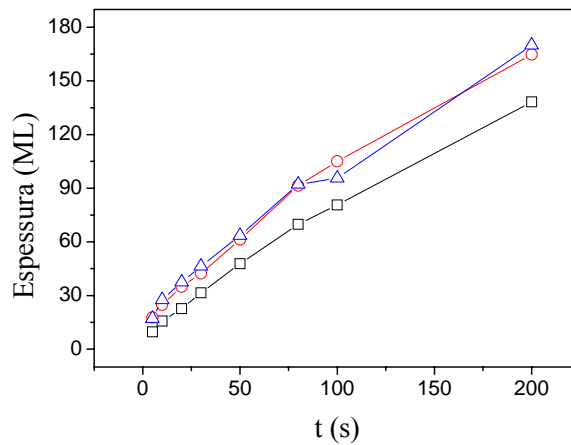


Fig. 46: Espessura vs. tempo para a solução de cobalto 1m M para diferentes potenciais de deposição: (quadrado) -0,9 V, (círculo) -1,03 V e (triângulo) -1,1 V. A taxa de deposição é 0,7 ML/s.

As medidas de taxa de deposição por *stripping* foram comparadas com as medidas numa balança de cristal de quartzo (Fig. 47). Na região de deposição próxima ao pico a técnica de *stripping* se mostrou confiável.

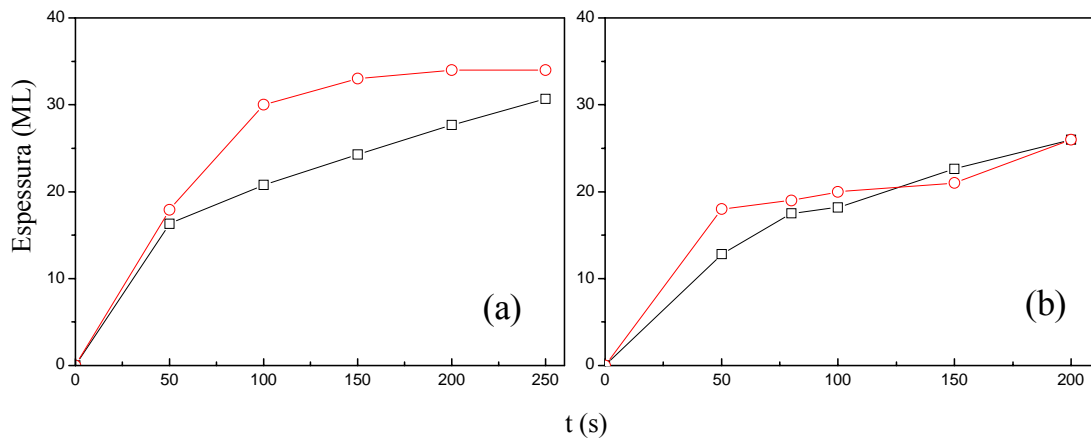


Fig. 47: Curvas de taxa de deposição para diferentes potenciais, com a técnica de *stripping* (círculo) e micro-balança (quadrado). Potenciais em relação ao eletrodo de cloreto de mercúrio saturado. (a) -1,1 V e (b) -0,9 V. Solução de CoCl_2 0,5 mM.

Medidas de magnetização vs. tempo via AGFM in-situ revelam (Fig. 48) que, para esse pH, a amostra apresenta sinal magnético na configuração perpendicular até 15 ML, valor no

mínimo três vezes superior ao obtido usando a solução ácida. Este resultado não era esperado, uma vez que, após algumas monocamadas crescidas, a anisotropia de forma do filme fino normalmente prevalece sobre a anisotropia magnetocristalina uniaxial do cobalto.

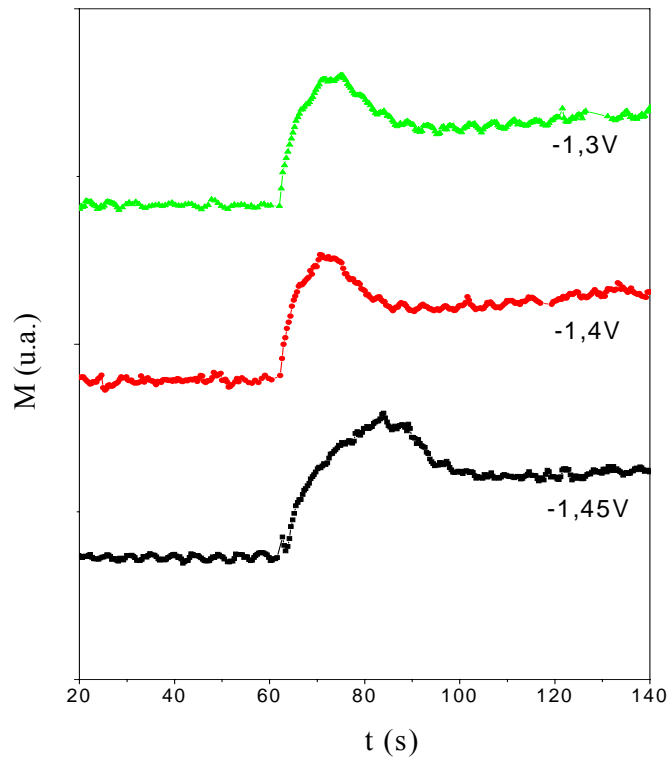


Fig. 48: Medida de magnetização perpendicular no AGFM para diferentes potenciais de deposição: -1,3 V, -1,4 V e -1,45 V, aplicados após 60 s.

Inúmeras curvas de histerese foram feitas para se verificar este comportamento magnético, algumas delas são apresentadas nas Figs. 49 e 50.

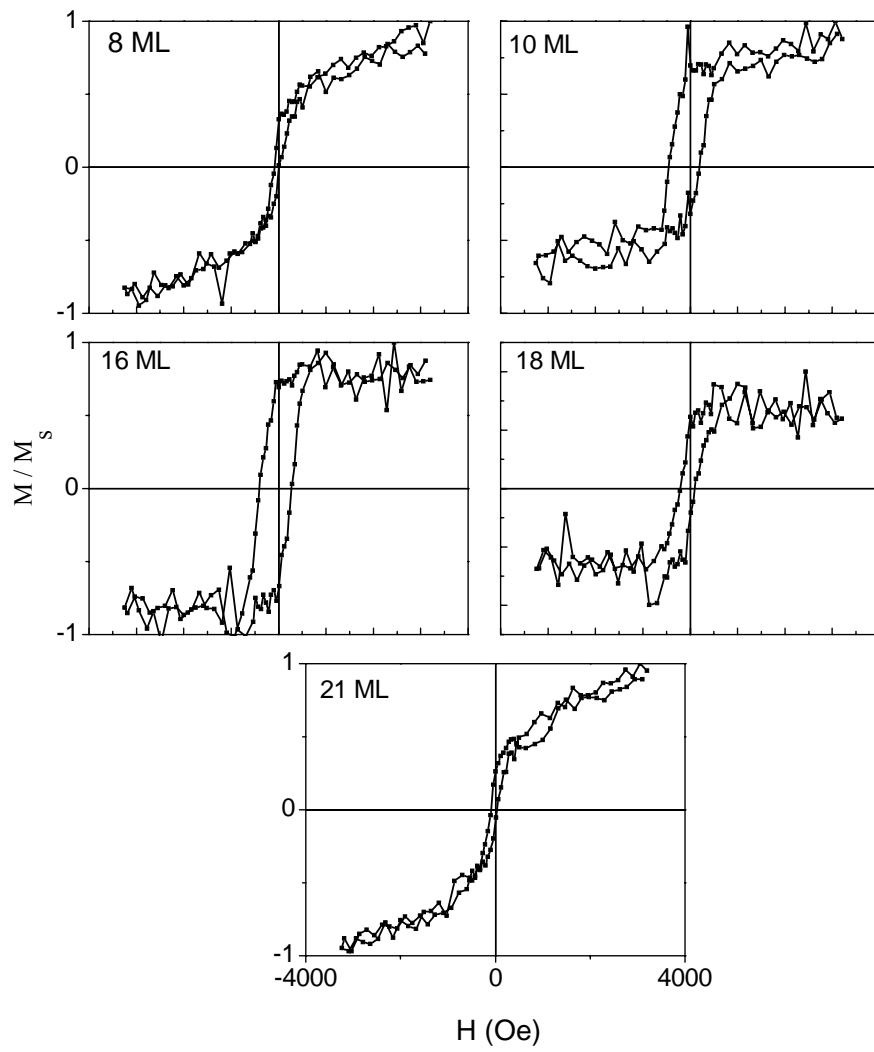


Fig. 49: Curvas de magnetização na configuração perpendicular no AGFM *in-situ*.

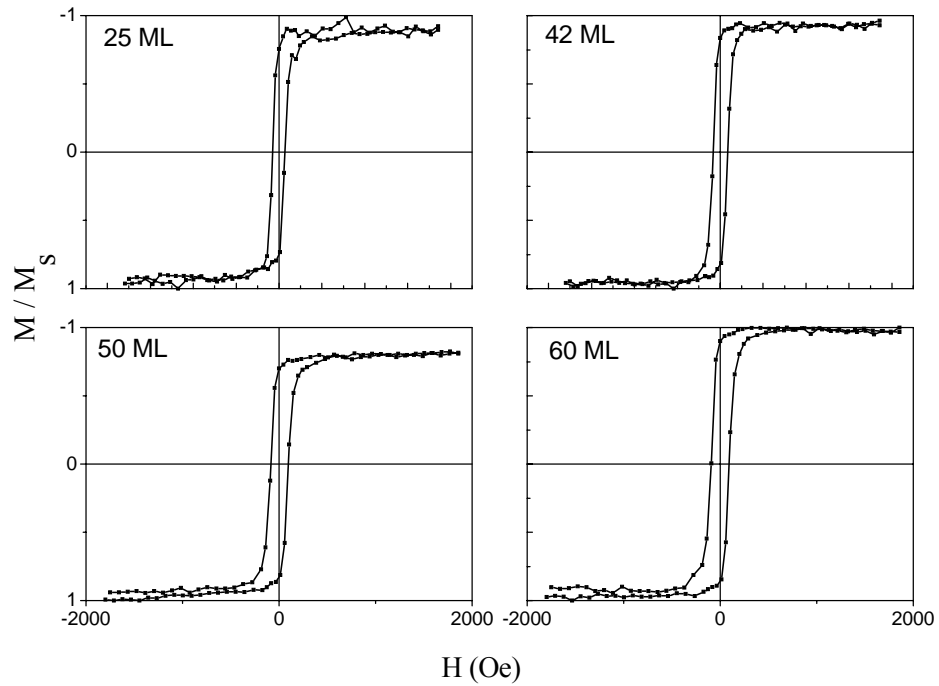


Fig. 50: Curvas de magnetização na configuração paralela no AGFM *in-situ*.

Pelas curvas, podemos observar que as amostras apresentam magnetização perpendicular até serem depositadas as primeiras 15 ML e, depois, paralela ao plano do filme. Ao compararmos estes dados aos obtidos usando Co em solução ácida, observamos diferenças de comportamento magnético tais como: as magnetizações nestas amostras, mesmo sendo preferencialmente perpendiculares nas primeiras monocamadas, apresentam também uma magnetização remanescente nas medidas paralelas, o que não acontece no caso do pH ácido. Na Fig. 51 apresentamos uma curva de magnetização vs. tempo, assim como curvas de histerese em diferentes regiões do pico de maior sinal.

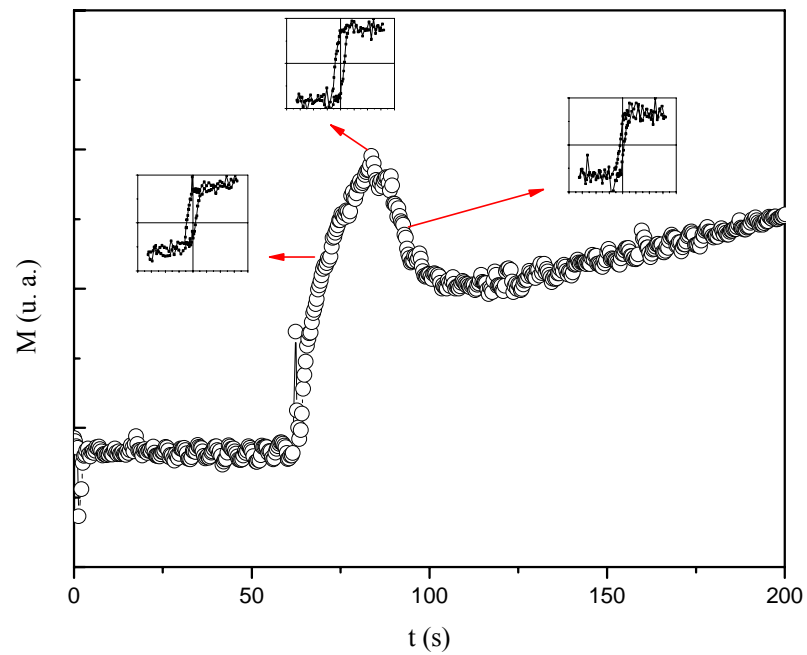


Fig. 51: Curvas de magnetização vs. tempo na configuração perpendicular no AGFM *in-situ*.
O potencial de deposição é aplicado após 60 s.

Estas medidas foram feitas com \mathbf{H} aplicado na direção perpendicular ao plano do filme e indicam que, nesta configuração, os momentos magnéticos do cobalto se alinham com o campo aplicado.

✓ Determinação das constantes de anisotropia

Figura 52(a) apresenta a espessura da camada de Co vs. t e no item (b) estão as curvas experimentais com campo externo aplicado paralelo (quadrados) e perpendicularmente (círculos) ao plano do filme; os ajustes são dados pelas linhas contínuas. Como no caso de $\text{pH} = 3,5$, os ajustes de ambas as curvas foram muito bons.

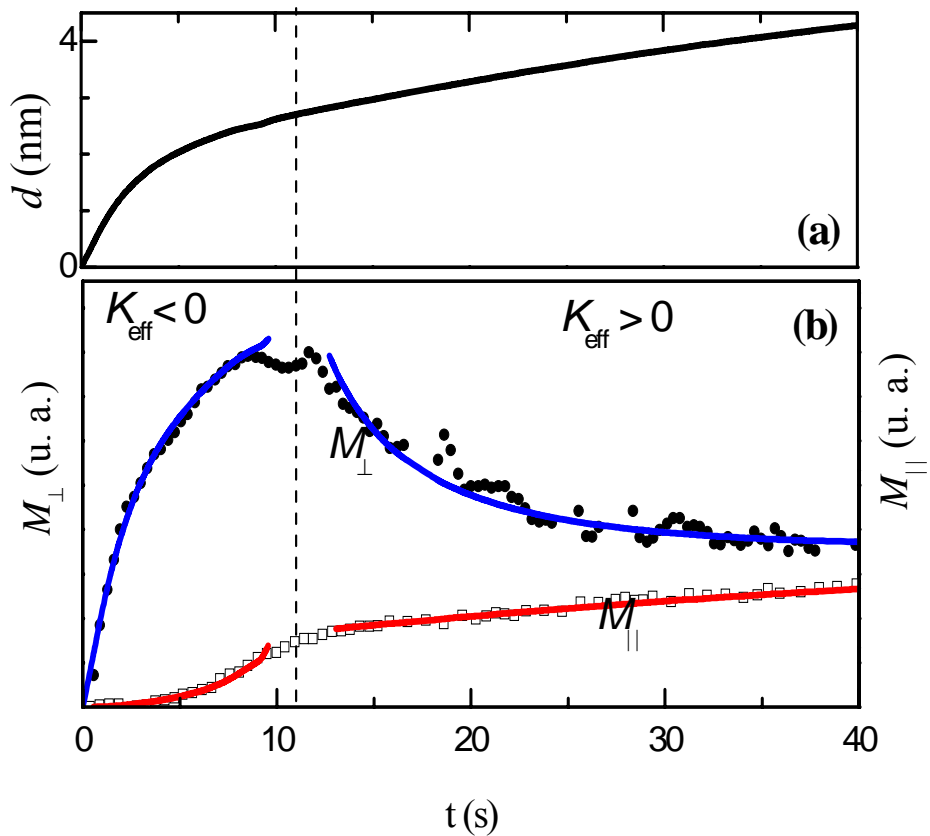


Fig. 52: $\text{pH} 8,5$: (a) Espessura da camada de Co vs. t e (b) M vs. t experimentais (símbolos) e de ajuste (linhas).

Para determinar as constantes de anisotropia, a energia magnética livre foi considerada idêntica desta adotada no caso de pH 3,5, sendo a única diferença que no termo de energia de superfície, i.e., $E_s \approx K_s/d$, a espessura do filme de Co varia continuamente durante a deposição, inclusive durante a formação do pico na configuração perpendicular, sendo que no final dos 25 s de deposição, o Co tem $4,0 \times 10^{-7}$ cm de espessura.

Assumimos que, na parte de ascensão do pico, todos os momentos dos átomos de Co têm anisotropia preferencialmente perpendicular ao plano do filme. Dos ajustes de ambas as curvas M_{\perp} vs. t (ajustando apenas a parte após o máximo) e M_{\parallel} vs. t (antes deste), obtivemos $K_s = -0,17 \text{ erg/cm}^2$, $4\pi M_s - 2K_1^{hcp} / M_s = 990 \text{ Oe}$ para a configuração perpendicular, e $4\pi M_s - 2K_1^{hcp} / M_s = 870 \text{ Oe}$ para a configuração paralela. Considerando $M_s = 1407 \text{ emu/cm}^3$, a constante K_1 encontrada tanto para a medida perpendicular como para a paralela foi $K_1 \leq -1,2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$. Podemos notar que este valor é igual ao encontrado no ajuste a pH = 3,5, o que já era esperado, já que a constante magnetocristalina é uma propriedade intrínseca do material. O valor de K_s encontrado não foi o mesmo nos dois ajustes a diferentes pHs, fato que também era esperado. A razão é que a interface Co/solução é diferente para os dois pHs.

3. Eletrodeposição de cobre ou ouro sobre o cobalto para as medidas *ex-situ*

Para as medidas *ex-situ*, foram depositados dois materiais metálicos (Cu e Au) para proteger a camada magnética de Co da oxidação quando em contato com o ar. Estes metais foram escolhidos devido às suas propriedades eletroquímicas - tanto o cobre quanto o ouro têm potenciais de Nernst bem mais positivos que o cobalto, isto é, eles se depositam na região de equilíbrio do cobalto (corrente onde não temos nem deposição e nem dissolução do íon). Com isso, podemos parar de depositar cobalto, adicionar uma solução de ouro ou cobre e depositá-lo sem precisar retirar a solução anterior. Os dois materiais foram depositados entre -0,94 V e -1,0 V (eletrodo de referência MSE).

As taxas de deposição para o cobre foram 0,3 ML/s (1 mM CoSO_4) para a solução de pH 3,5 e 0,11 ML/s (2,5 mM CoSO_4) para a de pH 8,5. E, para o ouro foi de 0,2 ML/s (igual para qualquer pH) em solução de 1 mM.

Uma vez protegidas da oxidação, as amostras de Co depositadas a pH 3,5 foram submetidas às medidas magnéticas *ex-situ* em um PMOKE como apresentado na Fig. 53.

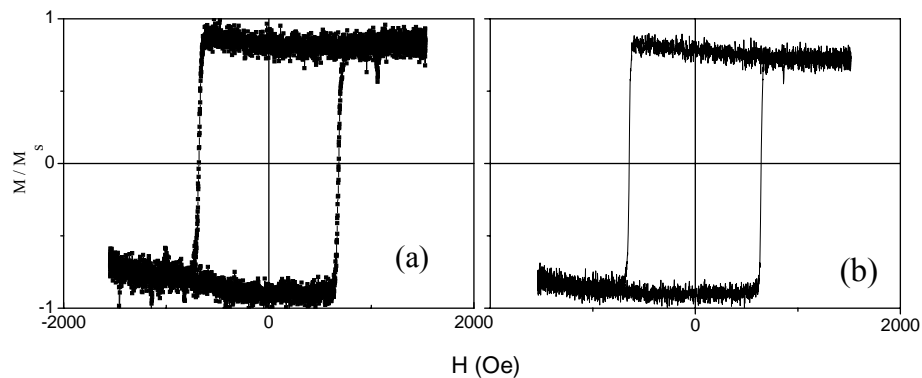


Fig. 53: Medidas de PMOKE configuração perpendicular das amostras Mica / Au (800Å) / Co / Cu (20Å), variando a espessura de cobalto (a) 4 ML e (b) 6 ML.

Podemos observar que, nas camadas iniciais de crescimento, o Co apresenta magnetização perpendicular ao plano do filme. Ao aumentarmos o número de monocamadas a magnetização se orienta ao longo do plano do filme, as curvas se tornam mais inclinadas e com campo coercivo menor, como mostrado na Fig. 54.

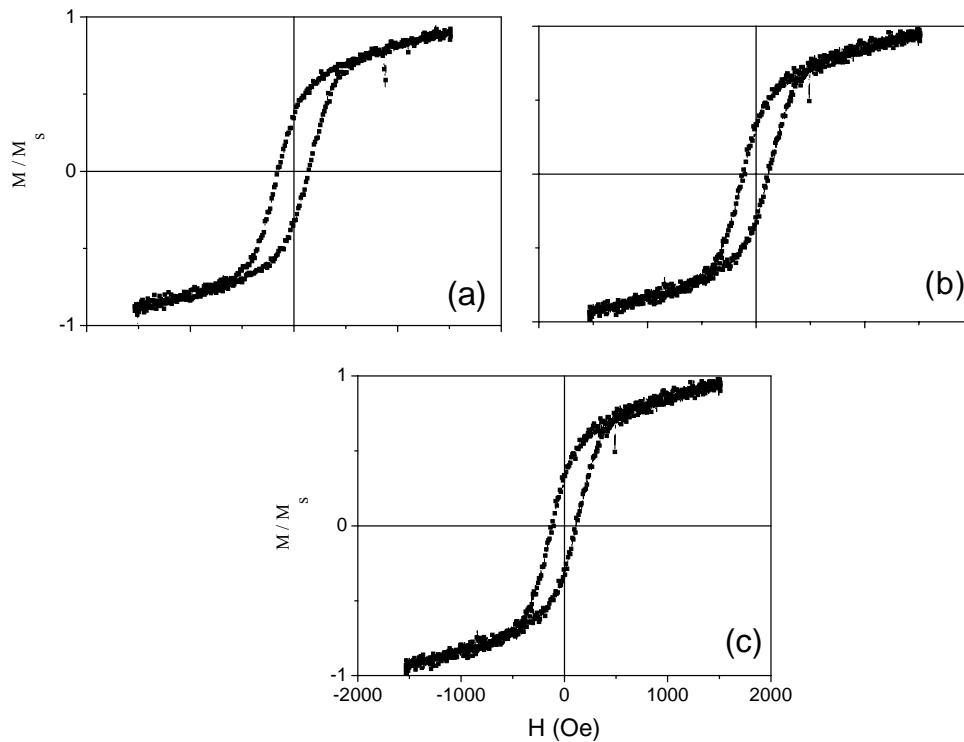


Fig. 54: Medidas de PMOKE configuração perpendicular das amostras Mica / Au (800Å)/ Co / Cu (20Å), variando a espessura de cobalto (a) 8 ML, (b) 10 ML e (c) 12 ML.

Observamos que a magnetização começa a orientar-se no plano a partir de 12 ML de Co. Para espessuras maiores não temos componente perpendicular apreciável, só paralela.

Depositando uma camada metálica depositada sobre o Co, isto é, ouro ou cobre, continuamos observando anisotropia magnética perpendicular nas primeiras monocamadas de cobalto, e o que varia é o campo coercivo o qual para o cobalto coberto com cobre, é de 600 Oe e para o protegido por ouro é de 1.5 kOe. Uma curva de histerese de uma amostra de Mica / Au (111) / Co (3,2 ML) / Au (8 ML) é mostrada abaixo (Fig. 55).

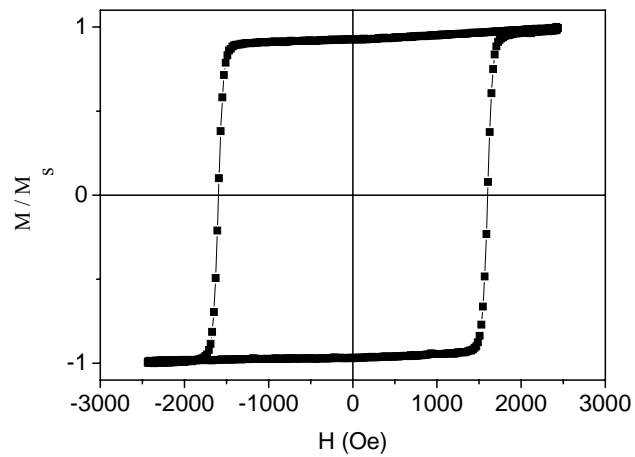


Fig. 55: Medida de PMOKE configuração perpendicular de uma amostra Mica / Au (111) / Co (3,2ML) / Au (8ML).

Para as medidas no MOKE *ex-situ* das amostras de cobalto depositadas em solução de pH 8,5 foram depositados 30 ML de ouro para proteger o filme magnético da oxidação. Na Fig. 56 apresentamos as curvas de histerese de um conjunto de amostras com 10, 21 e 35 ML de cobalto. Verificamos, pelas curvas, que as amostras têm magnetização perpendicular ao plano do filme até quase 25 ML, o que confirma as medidas *in-situ* do AGFM apresentadas anteriormente. Entretanto, as amostras apresentam uma pequena (mas não desprezível) componente paralela.

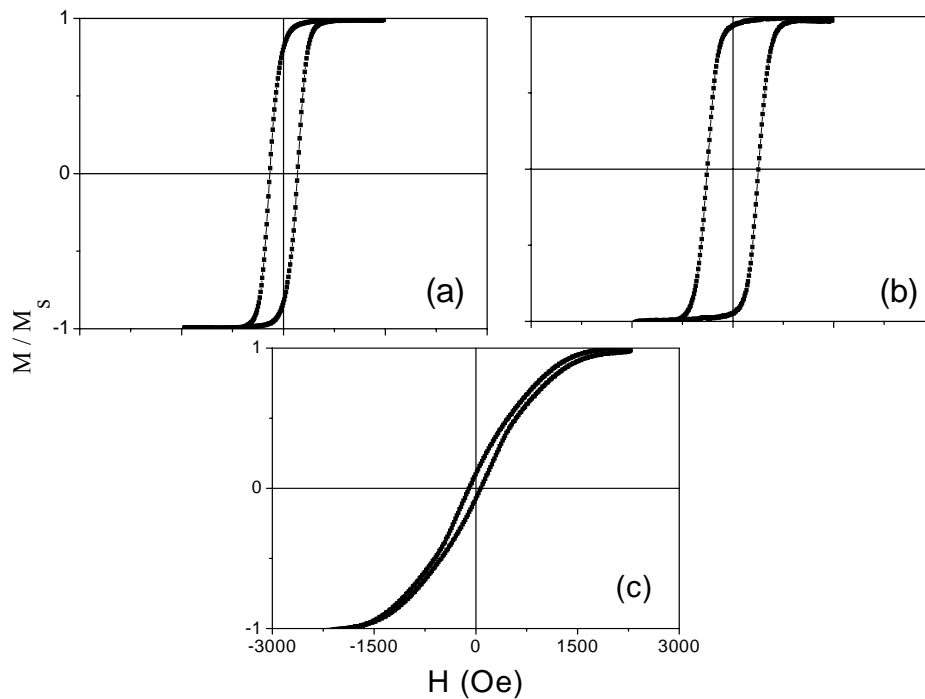


Fig. 56: Medidas de MOKE com o campo externo aplicado perpendicularmente ao plano do substrato. Amostras de mica (100)/Au(111) 800Å/Co (a, b ou c) /Au (30 ML). (a) 10 ML, (b) 21 ML e (c) 35 ML.

Podemos observar, pelas medidas de MOKE na configuração perpendicular, que as amostras de pH básico apresentam anisotropia perpendicular para valores de espessuras bem mais elevadas que o observado no caso do pH ácido. Assim, foi viável fazer um filme de cobalto sem proteção para se verificar, na curva de histerese, a presença de sinal magnético e confirmar a anisotropia perpendicular para grandes espessuras de cobalto. O material magnético foi depositado sobre Au(111) sem nenhuma cobertura (Fig. 57), e observamos que a curva de histerese é típica de uma amostra com magnetização perpendicular ao plano do filme o que não aconteceria no caso das amostras feitas na solução de pH ácido, que oxidam imediatamente.

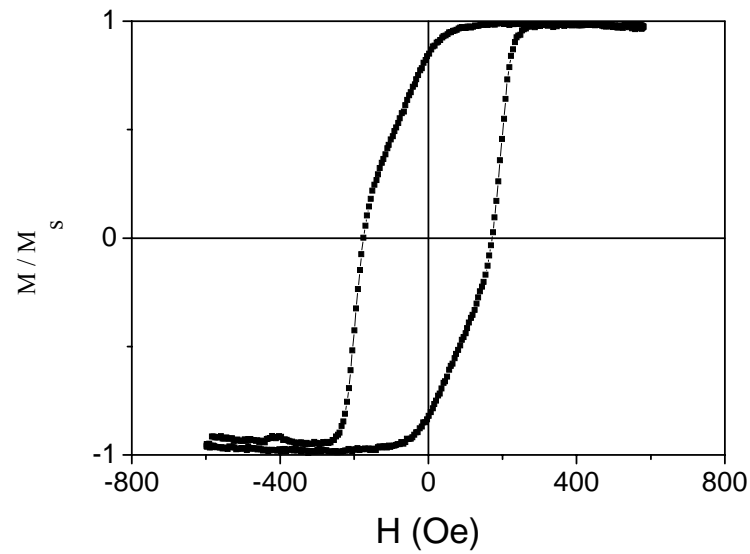


Fig. 57: Curva de magnetização de 21 ML de Co sobre Au sem camada protegendo a amostra da oxidação.

Para observar melhor o comportamento magnético em função da espessura do filme, para o pH básico, foram feitas amostras variando somente a espessura do cobalto. As curvas de magnetização obtidas por medidas de MOKE, 45° e 90° com \mathbf{H} aplicado perpendicular e paralelo ao plano da amostra para diferentes espessuras de cobalto são apresentadas nas Figs. 58-61.

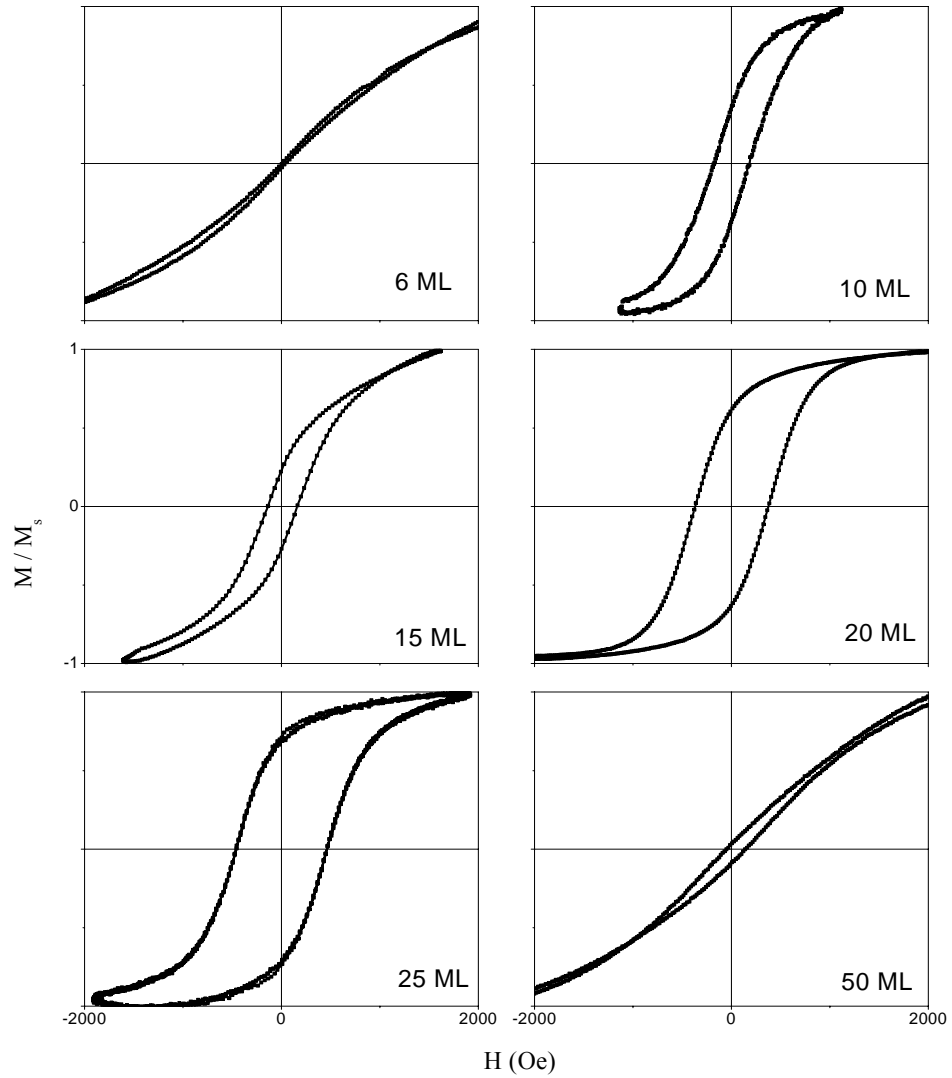


Fig. 58: Medidas de PMOKE configuração 45 graus com campo externo aplicado **perpendicular** ao plano da amostra para diferentes espessuras de cobalto.

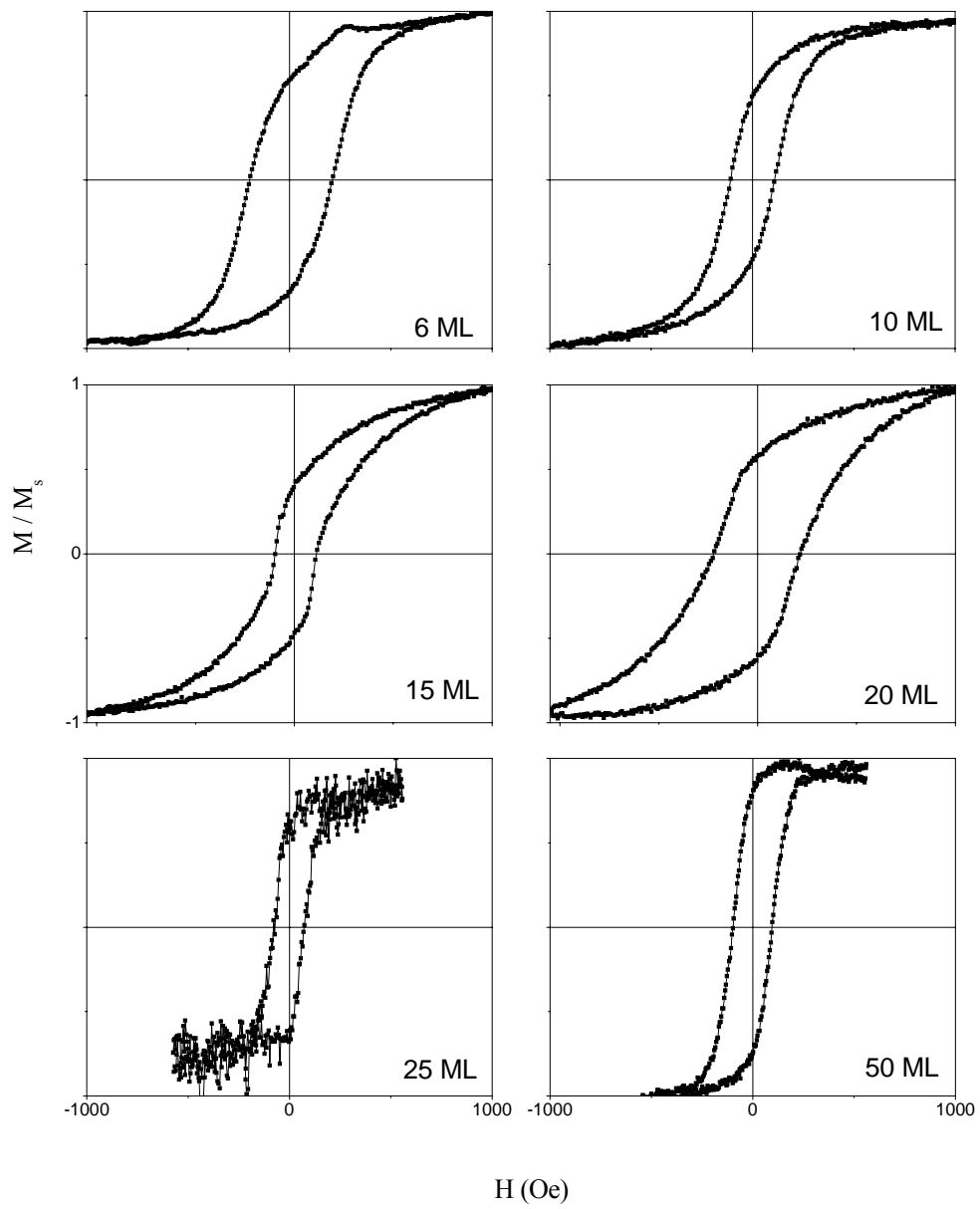


Fig. 59: Medidas de PMOKE configuração 45 graus com campo externo aplicado **paralelo** ao plano da amostra para diferentes espessuras de cobalto.

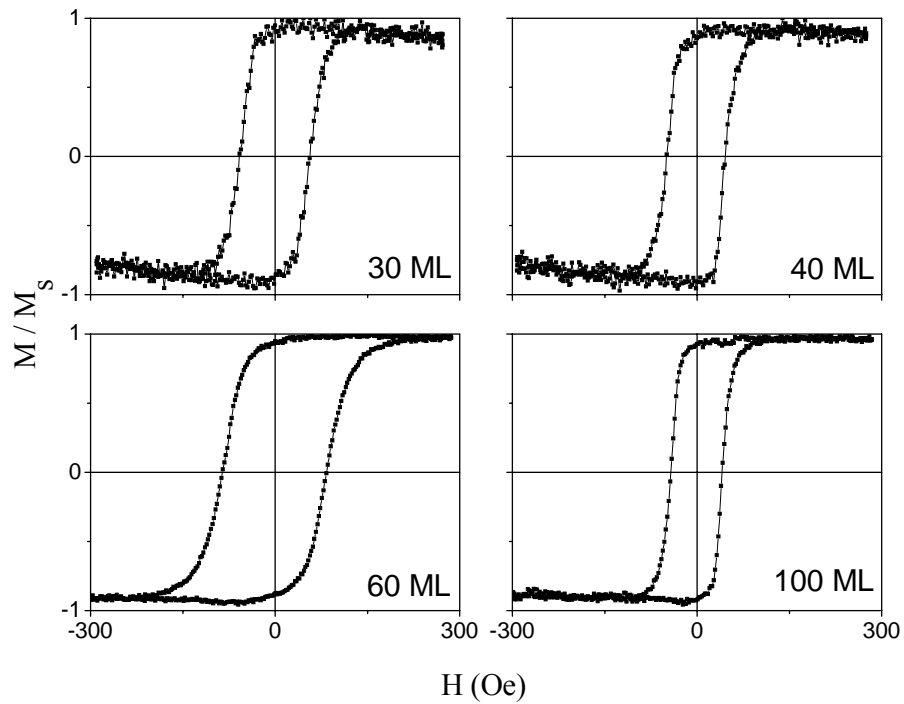


Fig. 60: Medidas de PMOKE configuração 90 graus com campo externo aplicado **paralelo** ao plano da amostra para diferentes espessuras de cobalto.

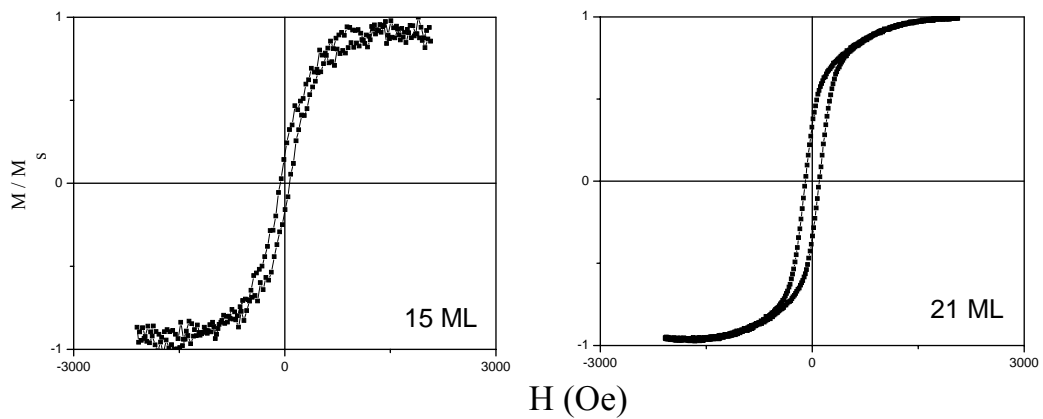


Fig. 61: Medidas de PMOKE configuração 90° com campo externo aplicado **perpendicular** ao plano da amostra para diferentes espessuras de cobalto.

O que podemos concluir, comparando os resultados das medidas de MOKE perpendicular a 45° e 90°, é que o momento magnético do Co não é exatamente perpendicular

(90° fora do plano do filme) nas primeiras monocamadas como na solução pH 3,5. Este tem componente perpendicular predominante com um ângulo que favorece a saturação em campo aplicado perpendicular e não a campo paralelo ao plano dos filmes.

Para investigar este comportamento magnético do Co depositado em solução de pH 8,5 preparamos filmes também de pH neutro a pH 5. Observamos que todas as amostras saturaram na configuração perpendicular, não apresentando componente da magnetização paralela (Fig. 62), com isso, os filmes preparados em solução com pH 5 têm comportamento magnético diferente dos crescidos em solução com pH 8,5.

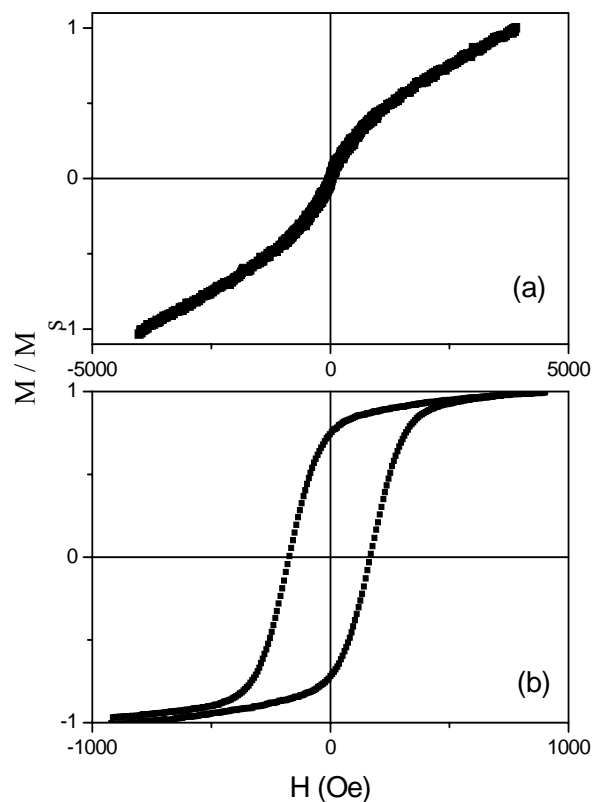


Fig. 62: Medidas de PMOKE na configuração 90° com campo externo aplicado paralelamente (a) e perpendicularmente (b) ao plano da amostra. Au(111)/ Co 10ML/Au 10ML, solução de pH 5.

Uma outra possibilidade seria a de que o cobalto não seja hexagonal como na solução ácida, mas essa hipótese pôde ser descartada com as medidas de Diffractometria de Raios-X. O gráfico de Diffractometria de Raios-X comprovando o crescimento hexagonal do cobalto é apresentado na Fig. 63.

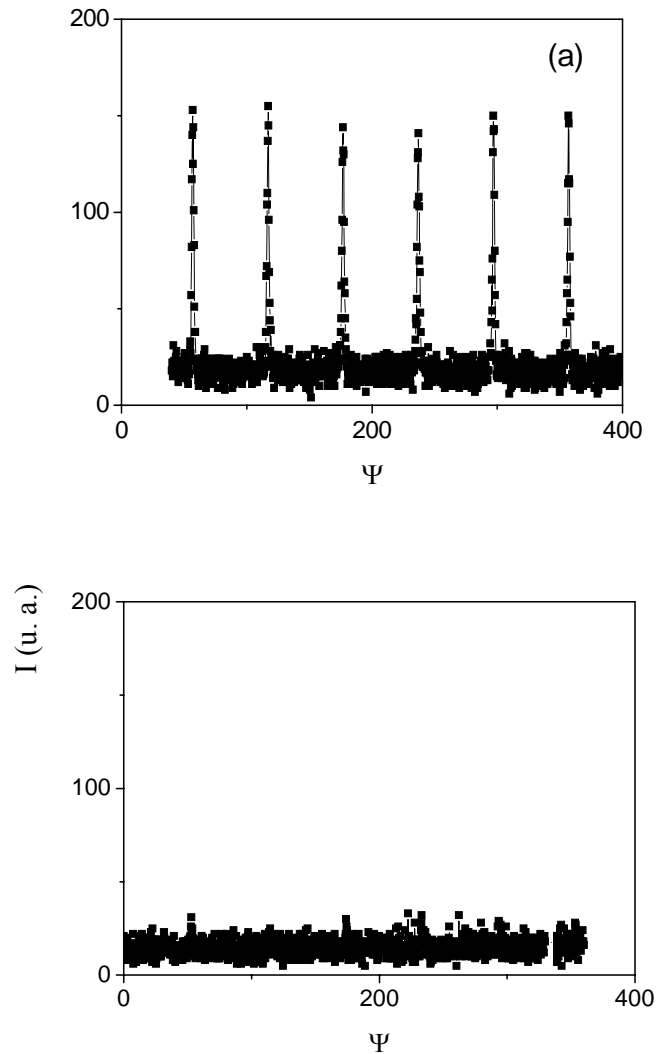


Fig. 63: Amostra de Si(111) / Au(111) 30 ML / Co 30 ML. Difractometria de Raios-X: (a) cobalto hexagonal e (b) cobalto cúbico.

Pelos Difractogramas de Raios-X (Fig. 63) podemos observar no item (a) picos separados por 60 graus o que evidencia um cobalto hexagonal [não silício (220)]. Não foi observado nenhum sinal de cobalto cúbico em nenhuma das amostras [Fig. 63 (b)].

Verificamos que as amostras depositadas em pH básico são bem mais rugosas e, conseqüentemente, necessitam de uma espessura maior de material espaçador, o que dificulta a observação do fenômeno de interação de troca na interface, discutido no próximo capítulo.

Concluindo, tanto os filmes de cobalto preparados com a solução de pH básico quanto os em pH ácido têm PMA. Eles apresentaram comportamento magnético diferente nas primeiras camadas, mas estruturalmente ambos os filmes de cobalto são de estrutura hcp.

**CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÕES II:
UTILIZAÇÃO DE UM FILME DE COBALTO COM
ANISOTROPIA PERPENDICULAR EM SISTEMAS QUE
APRESENTAM O FENÔMENO DE *EXCHANGE BIAS***

Neste capítulo, trataremos de uma possível aplicação para filmes de Co com PMA. A deposição de um material antiferromagnético, liga ferro-manganês, sobre os sistemas de Si/Au(111)/Co/Cu, Mica/Au(111)/Co/Cu, Si/Au(111)/Co/Au e Mica/Au(111)/Co/Au e os efeitos magnéticos destas estruturas são apresentados e discutidos a seguir.

1. Deposição do material ferromagnético:

Filmes de cobalto com PMA podem ser utilizados em sistemas de armazenamento de memórias de alta densidade. Estes podem estar em estruturas que apresentam o fenômeno de *Exchange Bias*, ou magnetoresistência gigante, entre outras. Como um dos objetivos deste trabalho é estudar o comportamento de filmes fabricados por eletrodeposição, optamos por crescer um filme fino de material AF sobre um FM e observar o acoplamento entre as camadas. Usamos a liga de ferro-manganês, como material AF, porque sua temperatura de Néel (210 °C) está acima da temperatura ambiente (RT), o que possibilita que o efeito seja observado em curvas de histerese obtidas em RT.

A espessura da camada metálica que separa os filmes FM e AF é crítica na observação do campo de Exchange Bias. Por isso, cobrimos o filme de Co com PMA com o mínimo possível de material metálico, isto é, espessuras fixas de 8 Å para os filmes com ouro e de 13 Å para os com cobre. A Figura 64 mostra resultados de um estudo que relaciona estas espessuras com o valor do campo de deslocamento. Foi observado que, para o cobre, ouro e prata, o deslocamento na curva de histerese magnética deixa de ser observado para valores iguais ou maiores que 20 Å, 40 Å e 60 Å, respectivamente [29]. Com base neste artigo, os filmes finos de Co cobertos com ouro devem ter campo de acoplamento maior que os protegidos por uma camada de cobre, considerando que os materiais metálicos tenham as mesmas espessuras.

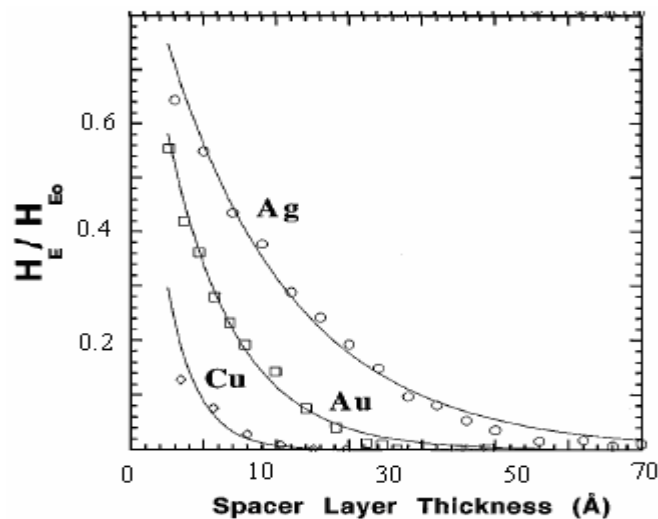


Fig. 64: Relação da espessura do espaçador vs. campo de interação entre as camadas de $Ni_{81}F_{19}/CoO$ [29].

A liga (ferro 50% e manganês 50%) foi depositada sobre o Co com PMA protegido por ouro ou cobre utilizando a técnica de *magnetron-sputtering*. O vácuo de base foi de 10^{-7} Torr e o controle da taxa de deposição foi feito usando uma calibração prévia. Usamos uma taxa de crescimento de 2 Å/s e a espessura em todas as amostras foi fixada em 300 Å.

➤ **Sistemas Au/Co/material metálico/FeMn – Resultados das medidas magnéticas:**

Nas amostras para as quais usamos espaçador de cobre (Si-H(111)/Au(111)/Co/Cu e Mica(100)/Au(111)/Co/Cu), não observamos o fenômeno de acoplamento, o que pode sugerir que o filme de Cu está muito espesso e não observamos interação entre os materiais ferro e antiferromagnéticos, Fig. 65. Testes para reduzir esta espessura foram feitos e não obtiveram êxito, pois reduzindo-a, acabamos não cobrindo todo o cobalto e criando óxido nativo nestas regiões. Entretanto, nas amostras de Au (Si-H(111)/Au(111)/Co/Au e Mica(100)/Au(111)/Co/Au), conseguimos observar o acoplamento de troca entre o Co e o FeMn. Algumas curvas de histerese destas amostras são apresentadas neste capítulo.

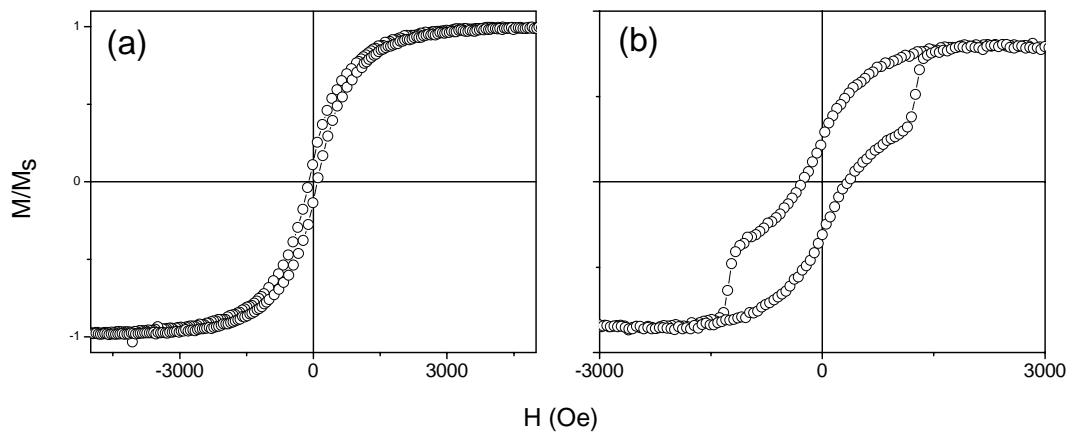


Fig. 65: Curvas a temperatura ambiente de magnetização vs. campo magnético aplicado na perpendicular ao plano das amostras. A espessura do cobalto é de 2 ML e a do cobre em: (a) 15 Å e, (b) 13 Å.

As amostras foram feitas nas regiões dos picos de magnetização perpendicular, isto é, nas primeiras ML de deposição, com o propósito de se investigar o fenômeno de *Exchange Bias* em amostras com anisotropia magnética perpendicular ao plano do filme. Isto corresponde, na curva M vs. t , aos primeiros 60 segundos de deposição a um potencial de $-1,3 V/V_{MSE}$ entre a referência e o eletrodo de trabalho.

Nas amostras deste trabalho, o material antiferromagnético (FeMn) e o espaçador, Au, tiveram espessuras fixas: 300 Å e 4 ML, respectivamente. O material ferromagnético

(cobalto) teve suas espessuras variadas de 1 até 9 ML. As curvas na configuração perpendicular, medidas no AGFM a temperatura ambiente, estão apresentadas na Fig. 66. Trata-se de uma série de amostras onde a espessura do cobalto aumenta de 1 a 5 ML.

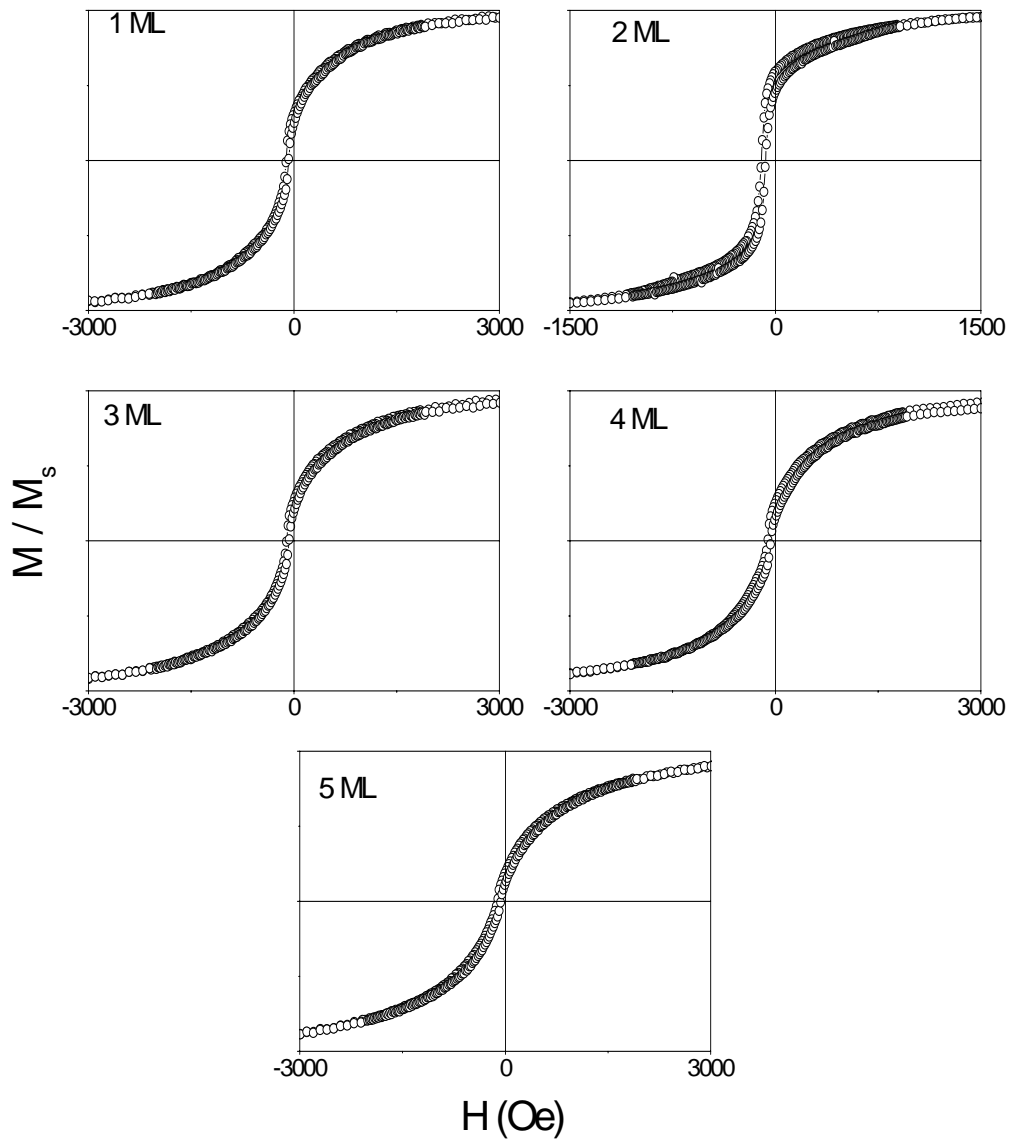


Fig. 66: Curvas a temperatura ambiente de magnetização vs. campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano das amostras. A espessura do cobalto varia de 1 ML até 5 ML.

Observamos que estas amostras saturam nesta configuração (campo magnético aplicado perpendicular ao plano do filme). A curva de histerese medida para a amostra de 2 ML de Co

(equivalente à espessura no pico da curva de M vs. t) satura a campo magnético inferior se comparado às demais amostras da série. O deslocamento em campo da curva de histerese magnética é devido ao acoplamento entre as camadas ferro- e antiferromagnética. Todas as amostras apresentaram deslocamento, i.e., campo de *Exchange Bias*, de cerca de 90 Oe. Medidas foram feitas também depois de girar as amostras em 180° para verificar se o efeito é oriundo da amostra, veja Fig. 67.

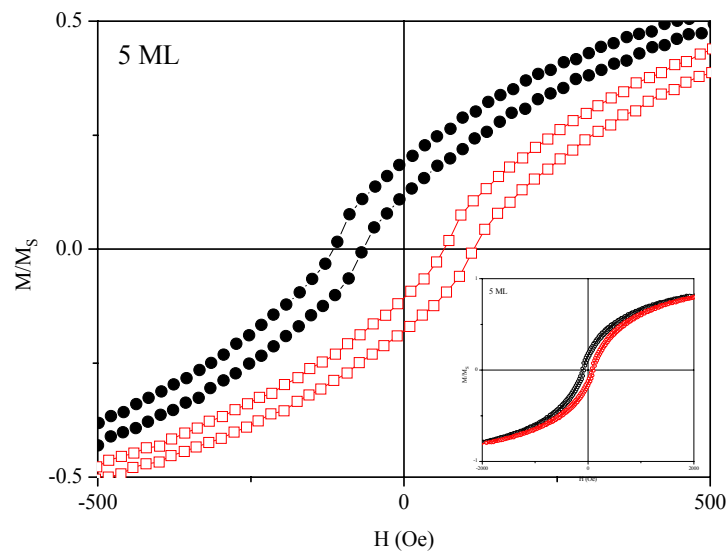


Fig. 67: Curvas M vs. H na configuração perpendicular ao plano da amostra de 5 ML de cobalto, a temperatura ambiente. Após obter a primeira curva (símbolos sólidos), a amostra é girada 180° e a medida é refeita (símbolos vazados).

As curvas de magnetização para as espessuras de Co de 1 até 5 ML, medidas com campo no plano do filme, não mostram valor de magnetização remanente significativo, sugerindo uma anisotropia preferencialmente fora do plano do filme (PMA), Fig. 68. Mesmo a campos magnéticos de 10 kOe não foi possível saturar as amostras com espessuras de 1-5 ML.

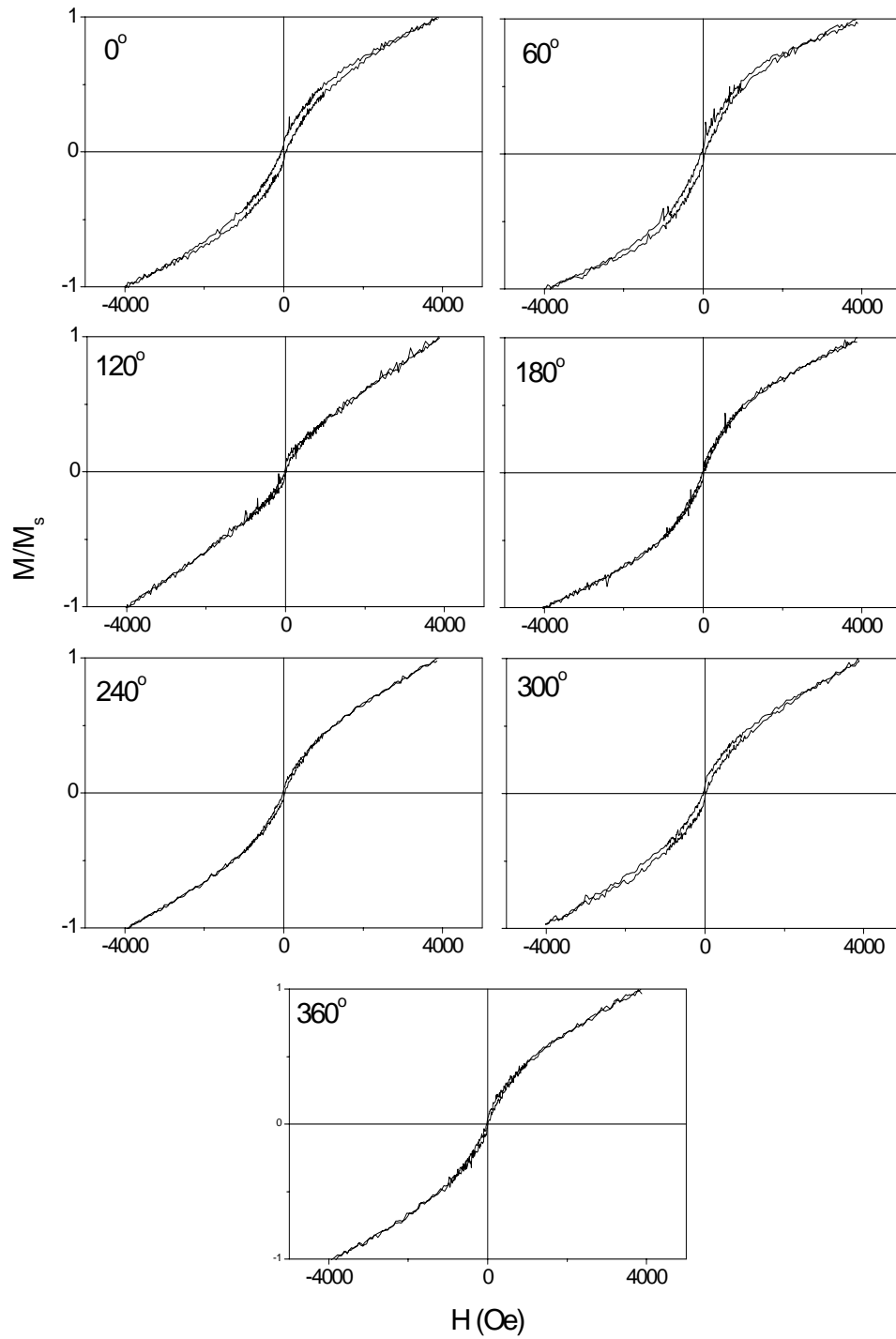


Fig. 68: Curvas de magnetização no plano das amostras com espessura de cobalto de 2 ML na configuração paralela. Foi variado o ângulo entre o campo externo aplicado e o plano da amostra.

Nas amostras com espessuras de 6-8 ML de cobalto apresentadas na Fig. 69, o campo de troca é também da ordem de 90 Oe. Entretanto, os campos de saturação são maiores que os observados para espessuras de $\text{Co} \leq 5$ ML. Nas medidas com campo aplicado paralelamente ao plano do filme, observamos que as curvas saturam a campos magnéticos na ordem de 3 kOe (Fig. 70); porém, a EB não foi observada. Para estas amostras a anisotropia não está nem no plano do filme e nem fora deste. Dependendo do valor do campo externo aplicado, poderemos saturá-las com os campos magnéticos disponíveis da técnica da medida, independente da configuração.

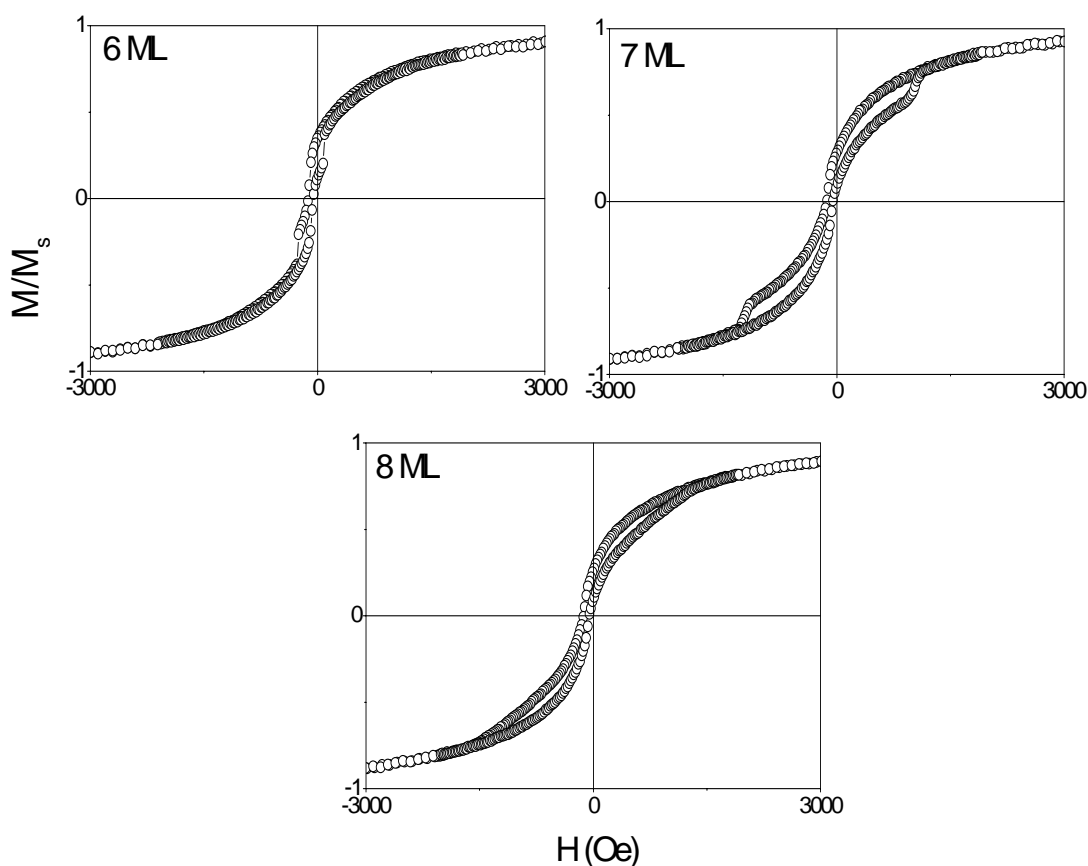


Fig. 69: Curvas a temperatura ambiente de magnetização vs. campo magnético aplicado perpendicular ao plano das amostras. A espessura do cobalto varia de 6 ML até 8 ML.

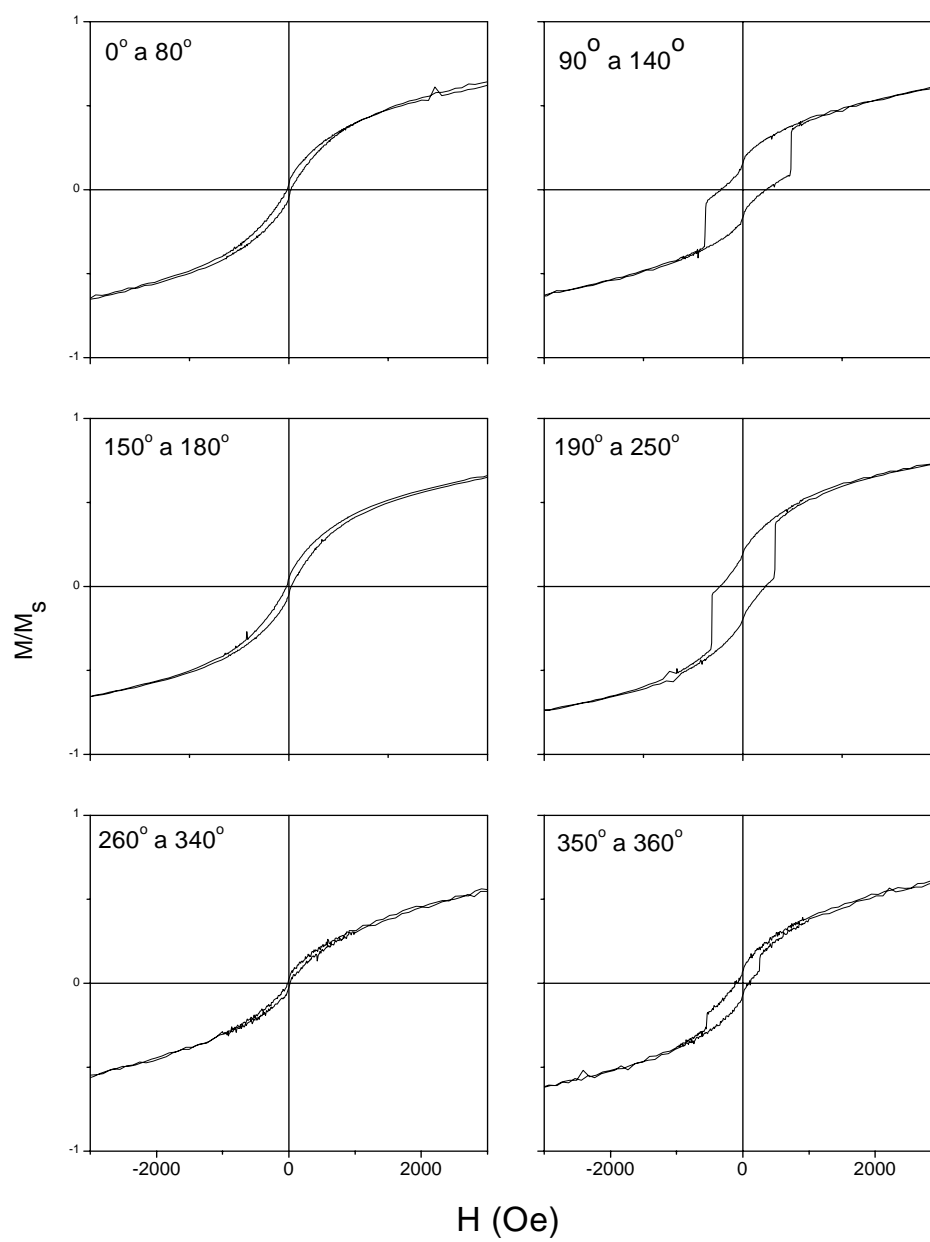


Fig. 70: Curvas de magnetização das amostras com espessura de cobalto de 6 ML na configuração paralela. Foi variado o ângulo entre o campo externo aplicado e o plano da amostra.

Nas amostras com espessura de 9 ML de Co, campos magnéticos de 8 kOe não são suficientes para saturar estas amostras na configuração perpendicular, pois sua anisotropia já está no plano do filme. Uma destas curvas é apresentada abaixo.

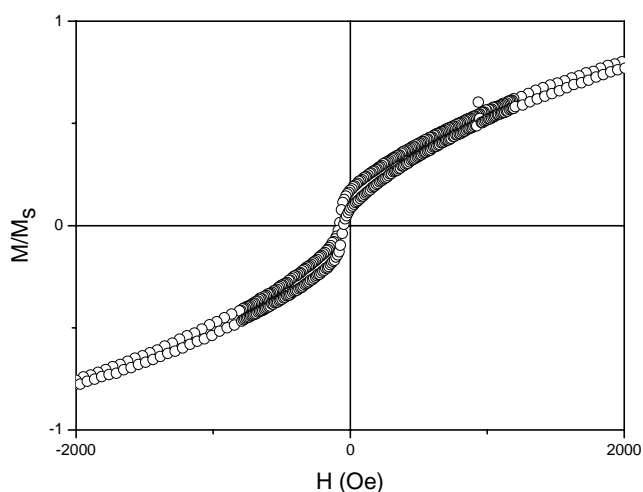


Fig. 71: Curva a temperatura ambiente de magnetização vs. campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. A espessura do cobalto é de 9 ML.

Podemos concluir que a anisotropia do cobalto tem componente perpendicular ao plano do filme nas amostras com até 5 ML de cobalto. Para Co entre 5 e 8 ML, dependendo do valor de H , poderemos observar o campo de saturação nas curvas de histerese independente da configuração entre o campo externo aplicado e o plano do filme. Tal comportamento sugere que nestas espessuras o Co apresentam uma anisotropia do tipo cone fácil. Já, a partir de 9 ML, prevalece a anisotropia de forma dos filmes finos, e a magnetização está no plano do filme em $H = 0$.

Em resumo, o fenômeno de *Exchange Bias* é observado em amostras de Co que apresentam PMA, crescidas por eletrodeposição, com valor do campo de *Exchange Bias* na ordem de 90 Oe. Observamos que para espessura de 4 ML de ouro, mínima para cobrir o cobalto, o efeito é possível de ser medido.

CONCLUSÕES

Mostramos que é possível criar filmes ultrafinos de cobalto com anisotropias bem definidas e de alta qualidade por uma técnica simples e econômica como a eletrodeposição. Quando acrescentamos nestas multicamadas um material antiferromagnético, no caso FeMn, se manifesta nestes sistemas o fenômeno de acoplamento entre o cobalto e o FeMn conhecido como *Exchange Bias*.

Os substratos de Au(111) crescidos tanto sobre mica quanto sobre o silício, apresentaram alta qualidade cristalina o que proporcionou a eletrodeposição de filmes de Co com anisotropia perpendicular nas primeiras monocamadas tanto com a solução ácida quanto com a solução básica. As diferentes soluções de cobalto utilizadas criaram condições para preparar amostras magnéticas que apresentam anisotropia no plano ou fora dele e caracterizar ainda durante a deposição as suas propriedades magnéticas. Na solução de pH 8,5, foi possível observar que o Co tem anisotropia perpendicular mesmo sem *cap layer*.

Os espaçadores também foram fabricados na mesma solução eletrolítica que o material magnético, o que protegeu o Co de qualquer oxidação indesejada. Isso acarretou em um problema para a observação da *Exchange Bias*, pois este fenômeno exige que a camada entre o material FM e o AF seja muito fina ou não existente (na literatura já é conhecido que dependendo do material usado como espaçador a camada pode ser mais ou menos espessa). No nosso caso, são necessárias 4 ML de ouro para cobrir o Co. Não analisamos a máxima espessura de ouro em que ainda aparece o efeito.

As amostras com anisotropia perpendicular, após a deposição do FeMn, apresentaram, nas curvas de histerese a temperatura ambiente, um campo de *Exchange Bias* de

aproximadamente 90 Oe, mesmo sem tratamento térmico. Nas medidas paralelas, não foi possível saturá-las mesmo a campos altos, da ordem de 10 kOe.

Em conclusão os filmes de Co PMA criados por eletrodeposição são estáveis e podem ser considerados em aplicações tecnológicas futuras que necessitem de estruturas deste tipo.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como sugestões para continuidades deste trabalho, sugerimos:

- Realizar tratamento térmico nestas amostras e verificar o que isto acarreta no seu comportamento magnético.
- Criar outros sistemas usando ferro ou alguma liga envolvendo materiais magnéticos no lugar de cobalto e/ou mudar o material antiferromagnético como, por exemplo, para irídio-manganês (ou quaisquer outros materiais antiferromagnéticos que possamos verificar o efeito de acoplamento de troca à temperatura ambiente).
- Discutir o efeito de espessura: da camada ferromagnética, antiferromagnética e do espaçador, no campo de *Exchange Bias*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ SCHINDLER, W.; KIRSCHNER, J. Ultrathin magnetic films: electrochemistry versus molecular-beam-epitaxy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 55, n. 4, p. R1989-1992, Jan. 1997.
- ² BADER, S. D..Smoke. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 100, n. 1/3, p. 440-454, Nov. 1991.
- ³ CAMARERO, J.; MIGUEL, J. J. de; MIRANDA, R.; RAPOSO, V.; HERNANDO, A. Influence of film morphology on perpendicular magnetic anisotropy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 64, n. 12, 125406-125412, Sept. 2001.
- ⁴ CHEN, C. W. Fabrication and characterization of thin films with perpendicular magnetic anisotropy for high-density magnetic recording. **Journal of Materials Science**, London, v. 26, n. 7, p. 1705-1728, Apr. 1991.
- ⁵ IWASAKI, S.; TAKEMURA, K. An analysis for the circular mode of magnetization in short wavelength recording. **IEEE Transactions on Magnetics**, New York, v. 11, n. 5, p. 1173-1175, Sept. 1975.

⁶ BUBENDORFF, J. L.; BEAUREPAIRE, E.; MÉNY, C.; PANISSOD, P.; BUCHER, J. P. Perpendicular magnetization in ultrathin electrodeposited cobalt films. **Physical Review B**, Woodbury, v. 56, n. 12, p. R7120-R7123, Sept. 1997.

⁷ MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Phys. Rev.**, 102, 1413-1414, 1956.

⁸ J. SORT, J. NOGUÉS, S. SURIÑACH, J.S. MUÑOZ, M.D. BARÓ, E. CHAPPEL, F. DUPONT, G. CHOUTEAU, Improving the energy product of hard magnetic materials. **Appl. Phys. Lett.** 79, 1142-1146, 2001.

⁹ NOGUÉS, J.; SCHULLER, Ivan K. **J. Magn. Magn. Mater.** 192, 203, 1999; BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. **J. Magn. Magn. Mater.** 200, 552, 1999; STAMPS, R. L. **J. Phys. D.: Appl. Phys.** 33, R247, 2000. NOGUÉS, J.; SORT, J.; LANGLAIS, V.; SKUMRYEV, V.; SURIÑACH, S.; MUÑOZ, J. S.; BARÓ, M. D.. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports** 422, 65 – 117, 2005.

¹⁰ O. HELLWIG, S. MAAT, J. B. KORTRIGHT AND E. E. FULLERTON, Magnetic reversal of perpendicularly-biased Co/Pt multilayers. **Phys. Rev. B** 65, 144418, 2002.

¹¹ F. GARCIA, F. FETTAR, S. AUFFRET, B. RODMACQ, AND B. DIENY, Exchange-biased spin valves with perpendicular magnetic anisotropy based on (Co/Pt) multilayers. **J. Appl. Phys.** 93, 8397, 2003.

¹² F. GARCIA, J. SORT, B. RODMACQ, S. AUFFRET, AND B. DIENY, Large anomalous enhancement of perpendicular exchange bias by introduction of a nonmagnetic spacer between the ferromagnetic and antiferromagnetic layers, **Applied Physics Letters**, Volume 83, Issue 17, pp. 3537-3539, Oct. 2003.

¹³ KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley, 1976.

¹⁴ NÉEL, L. L'approche a la saturation de la magnétostriction. **Journal de Physique et le Radium**, Paris, v. 15, n. 5, p. 376-378, May. 1954.

¹⁵ BRUNO, P. Dipolar magnetic surface anisotropy in ferromagnetic thin films with interfacial roughness. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 64, n. 6, p. 3153-3156, Sept. 1988.

¹⁶ CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism**. New York: Robert E. Krieger, 1978.

¹⁷ CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Reading: Addison- Wesley, 1972.

¹⁸ HUANG, F.; KIEF, M. T.; MANKEY, G. J.; WILLIS, R. F. Magnetism in the few-monolayers limit: a surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111). **Physical Review B**, Woodbury, v. 49, n. 6, p. 3962-3971, Feb. 1994.

¹⁹ BOZORTH, R. M.; Determination of Ferromagnetic Anisotropy in Single Crystals and in Polycrystalline Sheets. **Phys. Rev.** **50**, 1076-1081, 1936.

²⁰ GESHEV, J.; PEREIRA L. G.; AND SCHMIDT, J. E. ; Dependence of the magnetization and remanence of single-domain particles on the second cubic anisotropy constant. **J. Appl. Phys.** **90**, 6243-6250, Dez.2001.

²¹ CHAPPERT, C. AND BRUNO, P.. Magnetic-anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films. **J. Appl. Phys.** **64**, 5736-5741 Part 2, Nov. 1988.

²² MEIKLEJOHN, W. H.; Exchange anisotropy - a review. **Journal of Applied Physics**, v. 33, p. 1328, 1962.

-
- ²³ NOGUES, J. ; SORTA, J.;LANGLAIS, V.;SKUMRYEV, V.;SURINACH, S.; MUNOZ, J.S. ;BARÓ, M.D. **Physics Reports** Exchange bias in nanostructures, 422, 65 – 117, 2005..
- ²⁴ KIWI, M.. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 234, 584-595, Sep. 2001.
- ²⁵ BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy – a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 200, 552-570, 1999.
- ²⁶ STAMPS, R. L.; Mechanisms for Exchange Bias. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 33, R247-R268, 2000.
- ²⁷ VAN DER HEIJDEN, P.A.A. MAAS TFMM, KOOLS JCS, *et al.*, Influences on relaxation of exchange biasing in NiO/Ni₆₆Co₁₈Fe₁₆ bilayers. **Journ. Appl. Phys.** 83 (11): 7207-7209 Part 2, Jun. 1998.
- ²⁸ NOGUES, J. *et al.* Positive exchange bias in FeF₂-Fe bilayers. **Phys. Rev. Lett.** 76 (24): 4624-4627, Jun. 1996.
- ²⁹ GÖKEMEIJER, N. J.; AMBROSE, T.; CHIEN, C. L. Long-range exchange bias across a spacer layer. **Phys. Rev. Lett.** 79 (21): 4270-4273, Nov. 1997.
- ³⁰ FUJIWARA, H., ZHANG, K., KAI, T AND ZHAO, T. Effect of direct exchange coupling between antiferromagnetic grains on magnetic behavior of ferro/antiferromagnetic exchange coupled polycrystalline layer systems. **Journ. Magn. Mater.** 235, 319-328, Oct. 2001.
- ³¹ JUNGBLUT, R. COEHOORN, R., JOHNSON, MT., *et al.*, orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown ni₈₀fe₂₀/fe₅₀mn₅₀ bilayers. **J. Appl. Phys.** 75 (10): 6659-6664 Part 2B, May. 1994.

-
- ³² GARCIA, F. ; CASALI, G. ; AUFFRET, S. ; RODMACQ, B. ; DIENY, B. Exchange bias in (Pt/Co_{0.9}Fe_{0.1})_n/FeMn multilayers with perpendicular magnetic anisotropy. **J. Appl. Phys.** 91 (10): 6905-6907 Part 2, May. 2002.
- ³³ GRADMANN, U.; MÜLLER, J. Flat ferromagnetic epitaxial 48Ni/52Fe(111) films of few atomic layers. **Physica Status Solidi**, Berlin, v.27, n. 1, p. 313-324, May 1968.
- ³⁴ CARCIA, P. F.; MEINHALDT, A. D.; SUNA, A. Perpendicular magnetic anisotropy in pd/co thin film layered structures. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 178-180, July 1985.
- ³⁵ JOHNSON, M. T.; BLOEMEN, P. J. H.; BROEDER, F. J. A. den; VRIES, J. J. de. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 59, n. 11, p. 1409-1458, Nov. 1996.
- ³⁶ KOHLHEPP, J.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. Magnetic interface anisotropies of Co/Cu(111) and Co/Au(111) interfaces from ultrathin Co films on₁₂₆ Cu(111). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 121, n.1/3, p. 487-489, Mar. 1993.
- ³⁷ MCGEE, N. W. E.; JOHNSON, M. T.; VRIES, J. J. de; STEGGE, J. aan de. Localized Kerr study of the magnetic properties of an ultrathin epitaxial Co wedge grown on Pt(111). **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 73, n. 7, p. 3418-3425, Apr. 1993.
- ³⁸ HILLEBRANDS, B.; KRAMS, P.; FASSBENDER, J.; MATHIEU, C.; GÜNTHERODT, G.; JUNGBLUT, R.; JOHNSON, M. T. Light-scattering investigations of magnetic anisotropies in ultrathin epitaxial Co films. **Acta Physica Polonica A**, Warszawa, v. 85, n. 1, p. 179-193, Jan. 1994.

-
- ³⁹ GÜNDEL, A. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111) produzidos por eletrodeposição.** Agosto de 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado em Física.
- ⁴⁰ HELMHOLTZ, H. L. F. von. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 7, p. 337-382, 1879.
- ⁴¹ BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods and applications.** Oxford: Oxford University Press, 1993.
- ⁴² BROCKRIS, J. O'M; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry.** New York: Plenum Press, 1973.
- ⁴³ CAGNON, L., **Réalisation de nanostructures magnétiques par voie électrochimique. Étude par STM in-situ de la croissance de films ultraminces de Ni, Co et Fe sur Au(111). Magnétisme des films de cobalt ultraminces électrodéposés.** 2000. vi, 205 p. Thèse (Docteur en Sciences) – UFR Scientifique d'Orsay, Université de Paris-Sud, Orsay, 2000.
- ⁴⁴ GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemistry.** Chichester: John Wiley, 1985.
- ⁴⁵ GILEADI, E.; KIROV-EISNER, E.; PENCINER, J. Interfacial Electrochemistry, an experimental approach, **Addison-Wesley publishing company inc.**
- ⁴⁶ ZIJLSTRA, H. A vibrating reed magnetometer for microscopic particles. **Review on Scientific Instruments**, New York, v. 41, n. 8, p. 1241-1243, Aug. 1970.
- ⁴⁷ FLANDERS, P. J. An alternating-gradient magnetometer. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 63, n. 8, p. 3940-3945, Apr. 1988.

-
- ⁴⁸ FLORZAC, J. M.; DAN DAHLBERG, E. Detecting two magnetization components by the magneto-optical Kerr effect. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v.67, n. 12, p. 7520-7525, June 1990.
- ⁴⁹ VOIGTLÄNDER, B.; MEYER, G.; AMER, N. M. Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Physical Review B**, Woodbury, v. 44, n. 18, p. 10354-10357, Nov. 1991.
- ⁵⁰ WOLLSCHLÄGER, J.; AMER, N. M. Heterogeneous nucleation and epitaxial growth of Au on the Co decorated Au(111) surface investigated by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, Amsterdam, v. 277, n. 1/2, p. 1-7, Oct. 1992.
- ⁵¹ SCHINDLER, W.; SCHNEIDER, O.; KIRCHNER, J. Electrodeposition of ultrathin magnetic films of Fe and Co. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 81, n. 8, p. 3915-3917, Apr. 1997.
- ⁵² ARAKI, S.; TAKAHATA, T.; DOHNOMAE, H.; OKUYAMA, T.; SHINJO, T. Magnetic and structural studies on Au/3d-metal multilayered films with artificial superstructures. In: JONKER, B. T.; HEREMANS, J. P.; MARINERO, E. E. (Eds). Growth, characterization and properties of ultrathin magnetic films and multilayers. Pittsburgh: **Materials Research Society**, p. 123-128. (Materials Research Society symposium proceedings, 151), 1989.
- ⁵³ BRUNO, P. Magnetic surface anisotropy of cobalt and surface roughness effects within Néel's model. **Journal of Physics F: Metal Physics**, Bristol, v.18, n. 6, p. 1291-1298, June 1988.
- ⁵⁴ CHAPPERT, C.; BRUNO, P. Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 64, n.10, p. 5736-5741, Nov. 1988.

⁵⁵ CHAMBLISS, D. D.; WILSON, R. J.; CHIANG, S. Ordered nucleation of Ni and Au islands on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, Woodbury, v. 9, n. 2, p. 933-937, Mar./Apr.1991.

⁵⁶ CHAMBLISS, D. D.; WILSON, R. J.; CHIANG, S. Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 66, n. 13, p. 1721-1724, Apr. 1991.

⁵⁷ COUGO DOS SANTOS, M. **Nanoestruturas de ferro crescidas em superfícies vicinais de silício: morfologia, estrutura e magnetismo**. Outubro de 2004, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado em Física.

⁵⁸ RÖTTGER, B.; HANBÜCKEN, M.; NEDDERMEYER, H. Nanostructures obtained by self-organization of silicon surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.162/163, n. 1, p. 595-598, Aug. 2000.

⁵⁹ ALLONGUE, P.; VILLENEUVE, C. H.; MORIN, S.; BOUKHERROUB, R.; WAYNER, D. D. M. The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 4591-4598, Dec. 1999.

⁶⁰ ITAYA, K.; SUGAWARA, R.; MORITA, Y.; TOKUMOTO, H. Atomic resolution images of H-terminated Si(111) surfaces in aqueous solutions. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 60, n. 20, p. 2534-2536, May 1992.

⁶¹ CHRISTOPHER, P. W.; CHRISTOPHER, E. D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111). **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 71, n. 12, p. 1679-1681, Sept. 1997

⁶² PHANEUF, R. J.; WILLIAMS, E. D. Surface phase separation vicinal of Si(111). **Physical Review Letters**, Woodburg, v. 58, n. 24, p. 2563-2566, June 1987.

-
- ⁶³ MEN, F. K.; FENG, LIU.; WANG, P. J.; CHEN, C. H.; CHENG, D. L.; LIN, J. L.; HIMPSEL, F. J. Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition. **Physical Review Letters**, Melville, v. 88, n. 9, 96105 4p., Mar. 2002.
- ⁶⁴ ALLONGUE, P.; BRUNE, H.; GERISCHER, H. In situ STM observations of the etching of n-Si(111) in NaOH solutions. **Surface Science**, Amsterdam, v. 275, n. 3, p.414-423, Sept. 1992.
- ⁶⁵ HIGASHI, G. S.; CHABAL, G. W.; TRUCKS, G. W.; RAGHAVACHARI, K. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 56, n. 7, p. 656-658, Feb. 1990.
- ⁶⁶ MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. Outubro de 2002, Universidade federal de santa Catarina – Tese de doutorado em Física.
- ⁶⁷ MAGNUSSEN, O. M.; HAGEBÖCK, J.; HOTLOS, J.; BEHM, R. J.. **Faraday Discuss.**, 94, 329-338, 1992.
- ⁶⁸ SHI, Z.; LIPOKOWSKI, J.; GAMBOA, M.; ZELENAY, P.; WIECKOWSKI, A.. Investigations of SO₄(2-) adsorption at the au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 366 (1-2): 317-326, Mar. 1994.
- ⁶⁹ DRETSCHKOW, TH.; WANDLOWSKI, TH.. The kinetics of structural changes in anionic adlayers on stepped Au(111)(s) electrodes from sulfuric acid solutions. **Berichte der bunsen-gesellschaft-Physical chemistry chemical physics** 101 (4): 749-757 Apr. 1997.

⁷⁰ HÖLZLE, M. H.; ZWING, V.; KOLB, D. M. The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111). **Electroquímica Acta**, Oxford, v. 40, n. 10, p. 1237-1247, July 1995.

⁷¹ BARTH, J. V.; BRUNE, H.; ERTL, G.; BEHM, R. J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface - atomic-structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface-defects. **Phys. Rev. B** 42 (15): 9307-9318, Nov. 1990.

⁷² CHAMBLISS, D. D.; WILSON, R. J.; CHIANG, S. Nucleation of ordered ni island arrays on au(111) by surface-lattice dislocations. **Phys. Rev. Lett.** 66 (13): 1721-1724 Apr. 1991.

⁷³ ZEPPENFELD, P.; DIERCKS, V.; TÖLKES, C.; DAVID, R.; KRZYZOWSKI, M. A. Adsorption and growth on nanostructures surfaces. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 132, p. 484-490, June 1998.

⁷⁴ NAKAHARA, S.; MAHAJAN, S. Influence of solution pH on microstructure of electrodeposited cobalt. **Journal of the Electrochemical Society**, Hooksett, v. 127, n.2, p. 283-288, 1980.

⁷⁵ BEAUVILLAIN, P.; BOUNOUH, A.; CHAPPERT, C.; MÉGY, R.; OULDMAHFOUD, S.; RENARD, J. P.; VEILLET, P. Effect of submonolayer coverage on magnetic-anisotropy of ultrathin cobalt films m/Co/Au(111) with m=Au, Cu, Pd. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 76, n. 10, p. 6078-6080, Nov. 1994.

⁷⁶ BUBENDORFF, J. L.; BEAUREPAIRE, E.; MÉNY, C.; PANISSOD, P.; BUCHER, J. P. Overpotential driven perpendicular magnetization of electrodeposited ultrathin cobalt films. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 83, n. 11, p. 7043-7045, June 1998.

-
- ⁷⁷ GÜNDEL, A.; CHASSAING, E.; SCHMIDT, J. E. In situ magnetization measurements of Cu/Co multilayers during the process of electrodeposition. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 90, n. 10, p. 5257-5260, Nov. 2001.
- ⁷⁸ CAGNON, L.; DEVOLDER, T.; CORTES, R.; MORRONE, A.; SCHMIDT, J. E.; CHAPPERT, C.; ALLONGUE, P. Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers. **Physical Review B**, Melville, v. 63, n. 10, 104419 12p., Mar. 2001.
- ⁷⁹ KOIDE, T. ; MIYAUCHI, H. ; OKAMOTO, J. ; *et al.*, Direct determination of interfacial magnetic moments with a magnetic phase transition in Co nanoclusters on Au(111). **Phys. Rev. Lett.** 87 (25): Art. No. 257201, Dez. 2001.
- ⁸⁰ B. VOIGTLÄNDER, MEYER G, AMER NM.. Epitaxial-growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. B** 44 (18): 10354-10357 Nov.1991.
- ⁸¹ FIGUERA, J. DE LA.; PRIETO, J. E.; OCAL, C.; and MIRANDA, R.. Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111). **Phys. Rev. B** 47, 13043-13046, May. 1993.
- ⁸² RUSPONI, S; CREN, T; WEISS, N; EPPLE, M; BULUSCHEK, P; CLAUDE L; and BRUNE, H; The remarkable difference between surface and step atoms in the magnetic anisotropy of two-dimensional nanostructures. **Nature Materials** 2 (8): 546-551 Ago. 2003.
- ⁸³ BOGDANOV, A.N.; RÖBLER, U.K.; and MÜLLER, K.-H. ; Theory of induced uniaxial anisotropy in magnetic nanostructures. **J. Magn. Magn. Mat.** v. 242–245 Part. 1, 594-596, 2002.

⁸⁴ GESHEV, J.; GUNDEL, A; SCHMIDT, J. E.; ZAHARIEVA, I.; MAROUN, F.; ALLONGUE, P. Edge atoms effects on the perpendicular anisotropy evolution of electrodeposited Co/Au(111) ultrathin layers, *un published*.

⁸⁵ AVRAMI, M; Kinetics of Phase Change. I General Theory. **J. Chem. Phys.** 7, 1103-1112, 1939; *ibid.* Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei 8, 212-224, 1940; *ibid.* Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. 9, 177-184, 1941.

APÊNDICE : DETALHES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Solução de pH 3,5

- Limpar a célula eletroquímica com água deionizada; A cada 10 dias limpar o sistema com uma solução de H_2SO_4 80% H_2O 20% durante 15 min. Caso tenha sido depositado, na mesma célula, outro material metálico (como Fe ou Ni, por exemplo) é necessário usar uma solução de HCl para remover estas contaminações;
- O contra-eletródo de platina é limpo com as soluções da célula, já discutidos no item anterior;
- O eletrodo de referência é limpo somente com água deionizada;
- As pinças e béqueres são limpos com H_2SO_4 50% H_2O_2 50% durante, pelo menos, 30 minutos;
- As amostras são presas na haste do AGFM com graxa de vácuo e toda sua área externa é protegida com esmalte, para evitar que depositemos Co pelos lados e por baixo;
- O sistema com os três eletrodos é disposto conforme a Fig. A01;
- As amostras, depois de retiradas da solução, são limpas com água deionizada e secas com argônio.

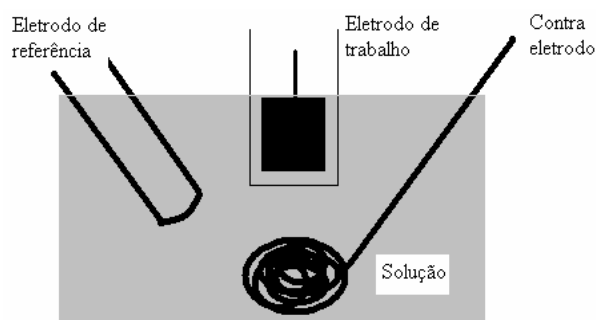


Fig. A01: (a) Configuração dos três eletrodos dentro da célula do AGFM eletroquímico.

Solução de pH 8,5

- Limpar a célula eletroquímica com água deionizada; Todos os dias limpar o sistema com uma solução de H_2SO_4 80% H_2O 20% durante 30 min. Caso tenha sido depositado, na mesma célula, outro material metálico (como Fe ou Ni, por exemplo) é necessário usar uma solução de HCl para remover estas contaminações;
- O contra-eletródo de ouro é limpo com as soluções da célula, já discutidos no item anterior;
- O eletródo de referência é limpo somente com água deionizada.
- As pinças e béqueres são limpos com H_2SO_4 50% H_2O_2 50% durante pelo menos 1 hora;
- As amostras são presas na haste do AGFM com graxa de vácuo e toda a sua área externa é protegida com esmalte, para evitar que depositemos Co pelos lados e por baixo;
- Preparar a solução de pH 8.5 sem acrescentar o NaOH;
- O sistema com os três eletródos é disposto conforme a Fig. A01;
- Antes de depositar é acrescentado o NaOH. **Cuidado:** esta solução deve ser usada imediatamente, após pouco mais de 1 h ela já evoluiu;
- As amostras depois de retiradas da solução são limpas com água deionizada e secas com argônio.

AGFM eletroquímico *in-situ*

As dimensões das amostras utilizadas neste trabalho e a célula eletroquímica estão esquematizadas na Fig. A02.

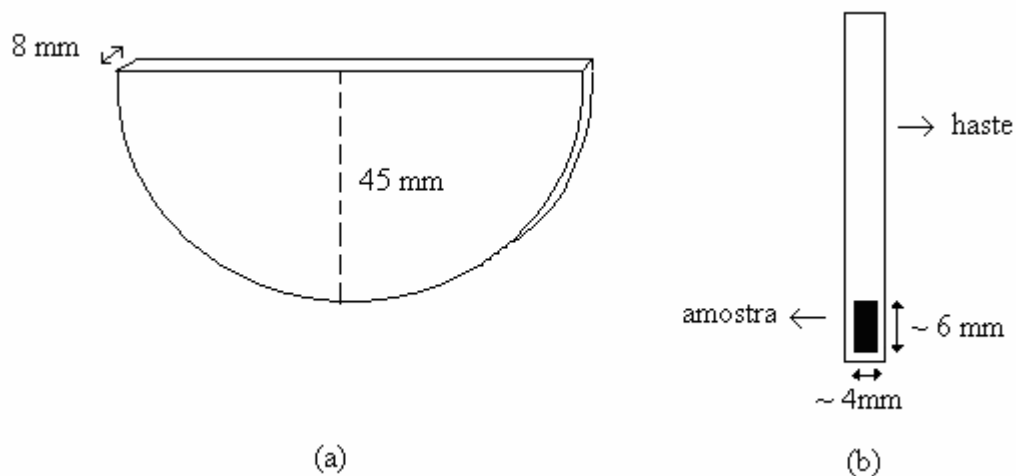


Fig. A02: (a) Célula eletroquímica e (b) Área aproximada da amostra esquematizada sobre a haste do AGFM eletroquímico.

Tratamento à chama (*flame annealing*)

- Cortar o substrato de Au com aproximadamente 24 mm^2 de área;
- Segurar este com uma pinça e lavá-lo inúmeras vezes com água deionizada;
- Aproximá-lo da chama aos poucos, umedecendo várias vezes;
- No final de 4 min aproximar o ouro da chama até que ele fique avermelhado;
- Esperar esfriar.

Detalhe importante: Regular o maçarico com a chama o “mais azul” possível.