

Dissertação de Mestrado

**INSTRUMENTAÇÃO PARA PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
NANOESTRUTURADOS**

Alexandre Mello de Paula Silva

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, dezembro de 2002

Dissertação de Mestrado

**INSTRUMENTAÇÃO PARA PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
NANOESTRUTURADOS**

Alexandre Mello de Paula Silva

Dissertação submetida à Coordenação de Formação Científica
como requisito parcial para obtenção do grau
de Mestre em Instrumentação Científica

Orientador

Elisa Baggio Saitovitch e Armando Yoshihaki Takeuchi

*Em memória de
Inimá de Paula,
nome e vida de
guerreiro, meu pai.*

Agradecimentos

Aos meus pais Inimá e Nilda. À minha companheira e mulher Regina. À minha orientadora profa. Elisa Saitovitch, por toda a confiança depositada desde o primeiro convite em 1994 que, culminou com o desenvolvimento deste trabalho. Ao meu orientador prof. Armando Takeuchi, pela orientação no VSM e sua amizade. Ao prof. Luis Nagamine, pelo trabalho científico desenvolvido no laboratório de sputtering . Ao prof. Armando Biondo pelo seu trabalho incansável no laboratório e na produção dos filmes. Ao colega da Criogenia, Henrique Duarte. Aos colegas Ismar Russano, Salvador Belmonte, Israel Esquef, Leida Abraçado, Valéria Nunes, Valéria Moraes e prof. Jorge Luis por toda a colaboração e amizade. Ao colega eng. Eduardo Shiguelo que automatizou o sistema de magneto resistência e implantou o programa de controle de movimentação do substrato e obturadores no sistema de sputtering. Ao colega Ariel Santana pela sua ajuda no programa de automatização do magnetômetro VSM. Aos professores do curso do novo mestrado em instrumentação no CBPF: Ademarlaudo Barbosa, Suzana e Anibal Caride, Geraldo Cernichiaro, Marcio e Marcelo Albuquerque, Ivan Oliveira e Roberto Sarthour, que lutaram por esta idéia e fizeram-na acontecer. Aos professores. Edson Passamani, Alexandre Rossi e, especialmente, a Alberto Passos pela inspiração e apoio. Ao colega engenheiro Alexandre Rosa, por sua competência e por ter assumido as funções que puderam me liberar para a conclusão deste mestrado. Ao colega João Luiz Corrêa pela ajuda com os desenhos 3D em AutoCad. As chefias do CME pelo seu apoio. Aos colegas e amigos Carlos Magnus, Eloisa Príncipe e a turma do Bigode por todo lúpulo e cevada. Enfim, a todos os colegas, das Coordenadorias e Administração do CBPF e ao CNPq e MCT que, de alguma forma, me ajudaram na realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho trata do desenvolvimento da instrumentação de dois sistemas: (1) Um sistema *magnetron sputtering* para a produção de filmes finos nanoestruturados em multicamadas magnéticas que incluiu uma instrumentação para a oxidação *in-situ* de filmes com *exchange bias* (polarização por troca) e *spin valves* (válvulas de spin). (2) Um magnetômetro de amostra vibrante para filmes (VSMF) para a caracterização magnética rápida, confiável e barata (comparando com o magnetômetro SQUID) dos filmes finos produzidos pelo *sputtering* desenvolvido. Complementam o VSMF, a avaliação da relação sinal ruído(SNR), a calibração do equipamento e a medida da sensibilidade máxima que alcança o limite teórico do ruído Johnson (térmico) do sistema ($\pm 2 \times 10^{-6} emu$). As curvas de magnetização versus campo magnético (MxH) de alguns filmes de válvulas de spin são semelhantes aos resultados obtidos em um magnetômetro de gradiente de campo (AGM). Consta também no trabalho a descrição sucinta da infraestrutura desenvolvida para o laboratório de filmes e de um sistema de medidas de resistividade DC e magneto resistência (MR). Os gráficos de caracterização estrutural, magnética e de transporte de alguns filmes de Co/Cu, NiFe/Cu e NiO/NiFe/Cu/NiFe atestam a repetibilidade e a confiabilidade do sistema de produção desenvolvido.

Abstract

In this work the instrumentation and developing of two systems is shown: (1) A magnetron sputtering system for the production on thin films of nanostructured magnetic multilayers that, include an instrumentation for in-situ oxidation of films with exchange bias and spin valve. (2) A vibration sample magnetometer for films (VSMF), for a faster, reliable and inexpensive (comparing with the SQUID magnetometer) magnetic characterization of these films produced by the developed sputtering system. The complement for the VSMF is the signal-to-noise-rate (SNR) evaluation, the equipment calibration and the maximum sensitivity experimental measurement that reaches the theoretical Johnson noise level ($\pm 2 \times 10^{-6} emu$), for this system. The magnetization versus magnetic applied field (MxH) curves for some spin valved films have similarity with the results obtained from another field gradient magnetometer (AGM). Belongs also to this work, the developed infrastructure for the thin film laboratory and a measurement system for DC resistivity and magnetoresistance (MR). The graphics for the structural, magnetic and transport characterization of some films of Co/Cu, NiFe/Cu and NiO/NiFe/Cu/NiFe certify the repeatability and trustworthy of the customized sputtering system.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | ii |
| Abstract | iii |
| Sumário | iv |
| Lista de Figuras | vi |
| Lista de Tabelas | x |
| Introdução | 1 |
| 1 Filmes finos | 4 |
| 1.1 Introdução | 4 |
| 1.2 Magnetismo em filmes finos de multicamadas | 5 |
| 1.3 Válvulas de spin | 10 |
| 2 Instrumentação desenvolvida para a produção dos filmes finos: Sistema de <i>sputtering</i> | 13 |
| 2.1 Introdução | 13 |
| 2.2 A física do <i>sputtering</i> | 15 |
| 2.3 <i>Magnetron sputtering</i> | 18 |
| 2.3.1 <i>Magnetron sputtering</i> por RF | 20 |
| 2.3.2 <i>Magnetron sputtering</i> reativo | 20 |
| 2.3.3 <i>Bias sputtering</i> | 21 |
| 2.4 Descrição do Sistema de <i>Sputtering</i> | 22 |
| 2.4.1 Instrumentação de controle da atmosfera de <i>sputtering</i> : Oxidação <i>in-situ</i> | 26 |
| 2.4.2 A técnica de <i>Sputtering</i> não alinhado (<i>off axis</i>) | 29 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.5 | Infra-estrutura do laboratório | 29 |
| 2.6 | Procedimento experimental de produção | 30 |
| 3 | Instrumentação desenvolvida para a caracterização <i>ex-situ</i> dos filmes | |
| | finos | 33 |
| 3.1 | Introdução | 33 |
| 3.2 | Caracterização estrutural dos filmes | 34 |
| 3.3 | Caracterização magnética | 37 |
| 3.4 | O Magnetômetro VSM | 39 |
| 3.4.1 | As bobinas de detecção: O gradiômetro | 40 |
| 3.4.2 | Porta amostras compensado | 41 |
| 3.4.3 | Descrição e montagem do novo VSMF | 43 |
| 3.4.4 | Programa de automatização do VSMF | 52 |
| 3.4.5 | Calibração do VSMF | 55 |
| 3.4.6 | Resultados: Curvas de magnetização versus campo magnético (MxH) | 60 |
| 3.4.7 | Ruído e precisão | 62 |
| 3.4.8 | Medidas de estabilidade no tempo | 67 |
| 3.5 | Sistema desenvolvido para Medidas de transporte elétrico | 70 |
| 3.5.1 | Introdução | 70 |
| 3.5.2 | Descrição do Sistema de magneto resistência | 70 |
| 3.5.3 | Resultados: Curvas de MR | 73 |
| | Conclusão e discussão dos resultados | 75 |
| | A Infra-estrutura do laboratório | 77 |
| | B Tabela de grandezas magnéticas e unidades | 81 |
| | Bibliografia | 82 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1-1 | Esquema de uma multicamada genérica indicada por uma nomenclatura baseada em Falicov [1]. | 6 |
| 1-2 | Oscilações da constante de troca $J(L)$ do acoplamento ferro-antiferromagnético calculada para um metal monovalente (a linha cheia) e a função real medida experimentalmente (linha tracejada) versus a relação entre a espessura da camada não magnética e a distância entre os planos atômicos L/d [14]. | 7 |
| 1-3 | Modelo de duas correntes: Acoplamento ferro-antiferromagnético num filme de multicamadas magnéticas com a representação simbólica do espalhamento dependente de spins dos elétrons resultando na magnetoresistência gigante. | 8 |
| 1-4 | Representação esquemática da estrutura de bandas com a densidade de estados D em função da energia E , para os metais de transição $3d$ e suas ligas. E_F é a energia de Fermi. Notar a alta densidade de estados d para os spins \downarrow na região $E = E_F$ | 9 |
| 1-5 | Esquema de uma spin valve de permaloy/cobre com óxido de níquel como camada antiferromagnética. Notar a rotação da magnetização da camada FM livre. | 12 |
| 2-1 | Esquema simplificado dos efeitos do bombardeamento de partículas em superfícies. Energia cinética maior que 4 vezes o calor de sublimação do material do alvo ($K > 4H$) | 16 |
| 2-2 | Curva do campo de <i>sputtering</i> S , em átomos arrancados / íon incidente, em função da energia do íon, em elétron volt.[36] [39]. O material do alvo é o cobre policristalino e os íons são de argônio. | 17 |

| | | |
|------|--|----|
| 2-3 | Desenho de uma magnetron em corte com a descrição das partes internas e um esquema do processo de <i>sputtering</i> | 19 |
| 2-4 | Desenho esquemático do sistema de produção de filmes por <i>sputtering</i> | 27 |
| 2-5 | Detalhe em corte isométrico da caixa porta substrato. | 27 |
| 2-6 | Esquema da instrumentação de controle, distribuição e injeção de gases na câmara | 28 |
| 2-7 | Esquema da técnica de (SNAMS) <i>sputtering</i> não alinhado e movimentação do substrato para pulverização catódica e co-deposição reativa. | 29 |
| 2-8 | Parâmetros de produção e caracterização de multicamadas de Co/Cu que, atestam a reprodutibilidade do sistema de sputtering desenvolvido [40] | 32 |
| 3-1 | Espectro de reflectividade de raios-X do NiO depositado em substrato de Si (100). | 34 |
| 3-2 | DRX da multicamada de $NiFe(50\text{\AA})/WTi(20\text{\AA})_{20}$. Detalhe para os picos satélites. Compilado de [52] | 37 |
| 3-3 | Detalhe dos picos de difração de raios-X. do NiO, de uma bicamada de NiO/Co, depositada em substrato de Si (100). | 38 |
| 3-4 | Eixos de coordenadas de simetria no ponto de sela. | 41 |
| 3-5 | Esquema do porta amostras compensado com as bobinas captadoras. | 42 |
| 3-6 | Curvas de magnetização versus campo magnético do sinal de fundo do porta amostras comercial (a), com 1 substrato no centro (b) e do compensado com 3 substratos (c). | 43 |
| 3-7 | Diagrama do novo VSM para filmes | 44 |
| 3-8 | Foto do sistema montado com suporte , vibrador e o eletroímã construído.(a blindagem magnética foi retirada) | 46 |
| 3-9 | Gráfico de unidades de passos de saída do DAC versus campo magnético H, medido na zona da amostra, e ajuste linear para determinar a resolução de saída em campo. | 47 |
| 3-10 | Foto do eletroíma e caixas dos circuitos de inversão e conexões. | 48 |
| 3-11 | Foto do eletroímã, caixas dos circuitos de inversão e conexões, bobinas e sonda Hall montados. | 49 |
| 3-12 | Detalhe frontal do eletroímã com bobinas detectoras, sonda Hall e porta amostras. | 49 |

| | | |
|------|--|----|
| 3-13 | Circuito de inversão da corrente do eletroímã para inversão do campo aplicado na amostra. | 50 |
| 3-14 | Detalhe da ligação dos pinos do relé Metaltex 6Vcc_ 5A para inverter a corrente nas bobinas do eletroímã. | 50 |
| 3-15 | Esquema da sonda Hall e ligação das bobinas detectoras com os respectivos cabeamento e sistemas de medidas. | 51 |
| 3-16 | Fluxograma simplificado do programa de automatização de MxH | 53 |
| 3-17 | Painel do programa em <i>Lab View</i> para automatização das medidas de MxH do VSMF. | 54 |
| 3-18 | Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF, com uma amostra de platina padrão: (a) reta teórica; (b)reta experimental sem correção de <i>off-set</i> | 57 |
| 3-19 | Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF, com uma amostra de platina padrão: (a) curva experimental com correção de <i>off-set</i> ; (b) regressão linear para ajuste e determinação do fator de escala em emu/volt | 58 |
| 3-20 | Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF: (a) comparação entre os momentos magnéticos teórico e experimental (em volts e <i>emu</i>); (b) Gráfico de calibração final | 59 |
| 3-21 | Curvas de magnetização normalizada M/M_S versus campo magnético aplicado H , da amostra 447, obtidas pelo AGM da UFRGS(em cima) e pelo novo VSM (em baixo). Amostras depositadas sem campo de resfriamento. | 63 |
| 3-22 | Curvas de magnetização M/M_S (normalizada pela magnetização de saturação) versus campo magnético aplicado H , da amostra 448, obtidas pelo AGM da UFRGS(em cima) e pelo VSMF (em baixo).Amostras depositadas com campo de resfriamento. | 64 |
| 3-23 | Curvas de magnetização normalizada M/M_S versus campo magnético H , das amostras de spin valves A452 e A459, sem campo e com campo aplicado durante o sputtering, respectivamente.Amostra A452 medida com pré amplificador e <i>lock-in</i> e, amostra 459 medida com transformador e <i>lock-in</i> | 65 |

| | | |
|------|---|----|
| 3-24 | Varição do campo magnético H e da magnetização M versus o número de medidas e indiretamente com o tempo total de amostragem. Notar a variação do ruído na medida de M | 69 |
| 3-25 | Esquema do porta amostras para medidas de MR pelo método de 4 pontos e campo transversal. | 71 |
| 3-26 | Circuito elétrico do inversão de campo magnético do sistema de magneto resistência. | 72 |
| 3-27 | Curvas de magneto resistência percentual versus campo magnético ($MR\% \times H$) dos filmes: (a) multicamada de Co/Cu, (b) multicamada de (Permalloy) Py/Cu e (c) válvula de spin de NiO/Py/Cu/Py. | 74 |
| A-1 | Planta baixa do laboratório de <i>sputtering</i> | 79 |
| A-2 | Infraestrutura de instalações técnicas | 80 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Tabela de dados estatísticos para o cálculo da relação sinal ruído | 68 |
|-----|--|----|

Introdução

As duas últimas décadas foram marcadas pelo desenvolvimento e popularização das tecnologias de computação e informática, alavancadas, principalmente, pelas descobertas e estudos recentes em áreas da ciência básica, como a física de superfícies e filmes finos em semicondutores e novos materiais magnéticos. Em princípio, super-redes de materiais metálicos magnéticos (ou *multicamadas magnéticas*) exibem mais novos fenômenos e interesses, nas áreas da física e engenharia, do que outros materiais feitos artificialmente. A pesquisa destes novos materiais *nanoestruturados*¹, tanto na forma de monocamadas ou multicamadas magnéticas de filmes finos movimentavam um mercado mundial crescente, estimado em bilhões de dólares por ano, no fim da década passada, na área de gravação magnética, segundo [1] e [2]. Este investimento somente é suplantado pelos semicondutores no setor eletro-eletrônico.

Atualmente, termos usados pelos cientistas da área de filmes magnéticos têm sido utilizados até pela imprensa comum. A magneto resistência gigante (GMR)², descoberta em 1988 [3], as *spin-valves* (válvulas de spin), em 1990 [4] e a TMR (magneto resistência por tunelamento dependente de spins), em 1975 [5], são alguns desses termos. A pesquisa e a tecnologia que se originaram da aplicação destas descobertas têm sido freqüentemente chamadas de *spintrônica* e *magneto eletrônica*.

O termo *eletrônica* pode ser explicado como a ciência e/ou tecnologia da manipulação dos portadores de carga em semicondutores (*os elétrons e buracos*) para a obtenção e manipulação de sinais elétricos analógicos ou sinais digitais (ou informação). Entretanto, o novo termo *magneto eletrônica* surge da manipulação, via campos magnéticos, dos estados dos spins eletrônicos ou da injeção de uma corrente de elétrons com spins polarizados (*up* ↑ ou *down* ↓) provenientes de um filme fino ferromagnético (FM), em um filme fino

¹Estruturas da ordem de nanômetros

²O termo GMR será usada neste trabalho por ser mais difundido que a abreviatura MRG.

de material metálico (nas válvulas de spin com GMR), semicondutor (transistores *spin-FET*) isolante (transistor com TMR) ³ ou mesmo supercondutor. Isto é, não mais a carga do elétron mas sim o spin do elétron que agora carrega a informação. Portanto, uma melhor designação para esta nova ciência/tecnologia é, sem dúvida, a *spintrônica*.

Em 1991, nos Estados Unidos, no primeiro *Workshop on the Science and Technology of Thin Films for the 21st Century*, a área de magnetismo concluiu que: "*Os novos avanços em materiais de multicamadas de filmes finos, com alta magneto resistência, podem levar a enormes benefícios tecnológicos bem como, prover um novo entendimento do magnetismo quântico nos sólidos*". Diversas tendências e avanços nas áreas do magnetismo de nanoestruturas podem ser encontradas em recente publicação de 1999, sob o título *Magnetism Beyond 2000* [6].

As novas tendências nas áreas do magnetismo, em 1994, motivaram o Ministério da Ciência e Tecnologia a escolher o laboratório de filmes finos do CBPF, já com uma linha de pesquisa bem estabelecida desde 1983, para desenvolver um projeto centrado na produção e pesquisa de filmes finos de multicamadas magnéticas

O trabalho desta dissertação de tese está embasado nos estudos e desenvolvimentos que foram realizados desde 1994. Para estudar e desenvolver um novo sistema de produção de filmes e a adequação física de um novo laboratório, foram realizadas visitas e treinamentos nos laboratórios de filmes da Universidade da Califórnia em San Diego⁴ e da firma IBM⁵, ambos nos EUA. Em 1996 e 1997, tendo sido definido que a técnica de produção seria por *magnetron sputtering* e a parceira no projeto seria a firma americana *AJA International*, foi iniciada a fabricação e montagem dos módulos do sistema nas oficinas desta firma. Em 1997 e 1998, na fábrica e no CBPF, em conjunto com os engenheiros da *AJA*, foram realizados os testes de operação e algumas modificações ao projeto inicial necessitaram ser implementadas. No mesmo período, com algumas colaborações, foi projetada e montada toda a infra-estrutura do novo laboratório de *sputtering* do CBPF. Em 1999, o laboratório apresentou o primeiro trabalho em congresso [7] e, em 2001, um trabalho foi aceito para publicação no *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [8] e outro foi submetido ao *Journal Applied Physics* [9].

³Informações sobre dispositivos magneto eletrônicos podem ser encontrados nas homepages das empresas IBM, Honeywell e Toshiba.

⁴Laboratório de filmes finos do Prof. Ivan K.Schuller

⁵Laboratórios do prof. Stuart Parkin

Vencidas as fases iniciais de testes de produção e confiabilidade do sistema, foi verificada a necessidade do desenvolvimento de uma nova instrumentação para a otimização da produção dos óxidos antiferromagnéticos das válvulas de spin e de uma nova instrumentação para a caracterização magnética, de uma forma mais rápida e barata que as técnicas disponíveis e, tão confiável e precisa. Esta demanda científica e tecnológica, bem como tudo que foi antes relatado motivou e norteou este projeto de tese que vem sendo desenvolvido desde 2000, dentro do novo programa de mestrado em instrumentação do CBPF.

Em resumo:

O Capítulo 1 contém uma breve introdução dos aspectos físicos e estruturais dos filmes finos de multicamadas magnéticas, particularmente dos filmes de válvulas de spin escolhidos para caracterizar a instrumentação desenvolvida.

O Capítulo 2 descreve as razões de escolha da técnica de produção por *magnetron sputtering*, da instrumentação necessária, da infra-estrutura do laboratório, das etapas de produção dos filmes e da nova instrumentação de otimização da oxidação *in-situ*.

O Capítulo 3 discute o desenvolvimento de uma instrumentação própria para caracterização magnética dos filmes e descreve, em detalhe, a técnica, o desenvolvimento e a montagem de um magnetômetro de amostra vibrante para filmes (VSMF). Ainda este capítulo apresenta os resultados experimentais das curvas de magnetização versus campo magnético aplicado ($M \times H$), das curvas de magneto resistência e dos espectros de difração de raios-X usados para caracterização dos filmes e do sistema de produção.

A Conclusão e discussão dos resultados analisa as metas e objetivos alcançados e cita as publicações geradas a partir deste trabalho. A Conclusão também sugere melhorias e possíveis trabalhos futuros.

Uma descrição do projeto de infra-estrutura do laboratório está incluída no Apêndice A e, uma tabela de grandezas e unidades usadas em magnetismo faz parte do Apêndice B.

A Bibliografia contém as referências das citações do texto e dos trabalhos publicados pelo laboratório de *sputtering* do CBPF.

Capítulo 1

Filmes finos

1.1 Introdução

Com o desenvolvimento, nas três últimas décadas, dos sistemas de ultra alto vácuo foi possível crescer e depositar materiais em substratos metálicos, amorfos, isolantes ou semicondutores, com espessuras da ordem de Ângstrons ¹ em uma forma praticamente bidimensional denominada de filme fino.

O controle da pureza e pressão da atmosfera de deposição é o principal problema durante o crescimento dos filmes finos; a razão superfície/volume destes filmes os torna altamente suscetíveis a oxidação, contaminação e rugosidade. Estas variáveis afetam a qualidade e a estrutura cristalina dos filmes produzidos. Atualmente, são utilizadas atmosferas com pressões da ordem de 10^{-11} Torr (1.33×10^{-9} Pascal) nos sistemas de produção que utilizam a evaporação térmica dos materiais em alto vácuo, como no MBE (fluxo molecular epitaxial) e, atmosferas rarefeitas (de 10 a 3×10^{-3} Torr) de gases inertes (Argônio) com pureza da ordem de 99,999 % (5.0 ou 5N) nos sistemas de pulverização catódica ou *sputtering*

Embora o controle da atmosfera seja responsável por diversos efeitos estruturais, é a quebra de simetria da rede cristalina, a redução do número de coordenação e sensibilidade dos estados eletrônicos nestes sólidos *bidimensionais* (2D) que, de fato, originam *nanoestruturas* com fenômenos interessantes e diferentes dos materiais convencionais (3D).

Atualmente, a manipulação dos efeitos elásticos de tensão mecânica superficial nos

¹ 1 Ångstron = 10^{-10} m \therefore 1 nm = 10^{-9} m

filmes ou da manipulação da forma de crescimento por litografia, levou ao aparecimento dos *nanofios* ou estruturas consideradas em uma dimensão (1D), com diversas propriedades interessantes para a aplicação em nanocircuitos eletrônicos.

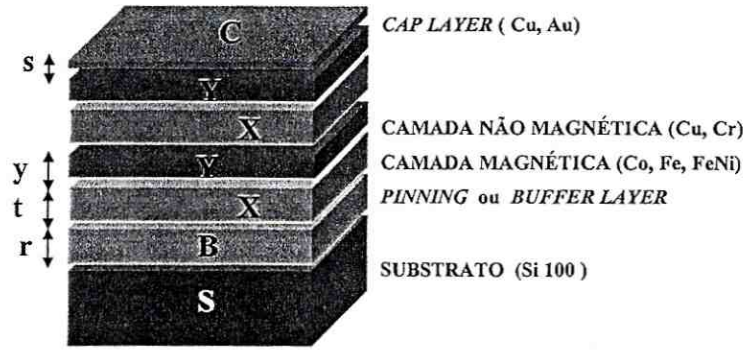
Os fenômenos relacionados ao magnetismo de filmes finos nanoestruturados em camadas (estrutura modulada) de materiais magnéticos separados por materiais não magnéticos (as multicamadas magnéticas) são o principal fator gerador dos objetivos e desenvolvimentos deste trabalho e, apenas alguns aspectos físicos mais relevantes para o entendimento destes objetivos serão abordados.

1.2 Magnetismo em filmes finos de multicamadas

Os sistemas de multicamadas magnéticas consistem em geral de uma estrutura de filmes empilhados segundo a Figura 1-1. Este sistema é normalmente indicado, seguindo uma nomenclatura baseada em Falicov [1], por um substrato de material S seguido por uma camada de um material B (com espessura r ou b monocamadas), chamada *buffer layer*, quando esta isola ou separa o material do substrato do resto da multicamada, ou chamada de *pinning layer* quando se acopla magneticamente à próxima camada, *prendendo* a polarização dos seus spins. As próximas camadas são repetições periódicas (n vezes) de um material ferromagnético X (com espessura t ou c monocamadas atômicas) e de um material condutor não magnético Y (com espessura y ou d monocamadas). O fechamento deste empilhamento é feito por uma camada C (com espessura s ou e monocamadas) de um material que irá isolar a multicamada da oxidação pelo ar atmosférico ou, dependendo da necessidade irá servir para acentuar as propriedades desejadas das multicamadas abaixo. Esta última camada é chamada de *cap layer*.

Nos filmes magnéticos o comportamento das superfícies e interfaces que surgem destas nanoestruturas moduladas desenvolvem um forte papel nos novos fenômenos físicos e propriedades magnéticas que foram observados nas duas últimas décadas. O acoplamento ferro-antiferromagnético (FM-AFM) entre as camadas de material ferromagnético (FM) separadas por camadas não magnéticas (NM) se constitui num dos principais fenômenos estudados em magnetismo, principalmente pela sua aplicabilidade em dispositivos de leitura magnética.

Em 1986, o acoplamento ferro-antiferromagnético FM-AFM em estruturas de filmes



$$S / B(r) / [X(t)/Y(y)]_n / C(s)$$

r, t, y, s espessuras em ângstrons

$$S / B(b) / [X(c)/Y(d)]_n / C(e)$$

b, c, d, e número de monocamadas atômicas

Figura 1-1: Esquema de uma multicamada genérica indicada por uma nomenclatura baseada em Falicov [1].

de Fe/Cr [10] foi identificado e caracterizado por um modelo de elétrons com spins polarizados [12]. Em 1990 [11], nos sistemas Co/Cu e Co/Cr foram descobertas as oscilações amortecidas de longo alcance na variação da amplitude do acoplamento FM-AFM e da constante de troca J em função da espessura do espaçador não magnético. Estas oscilações foram abordadas dentro da teoria de Rudermann-Kittel-Yosida (RKKY) [13] e Coehoorn [14], segundo a Figura 1-2. Embora o período de oscilação da teoria seja bem menor que o experimental, considerando as imprecisões nas espessuras das camadas e na rugosidade das interfaces, a teoria RKKY descreve razoavelmente os fenômenos observados no acoplamento AFM. A teoria de Coehoorn [14] propõe uma relação entre o comprimento de onda da oscilação de curto alcance λ e os períodos longos Λ através da Equação 1.1.

$$\Lambda = \frac{1}{\left| \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{d} \right|} \quad (1.1)$$

O interesse nas multicamadas com acoplamento de troca se intensificou em 1988 [3] com a observação da magneto resistência gigante (GMR) em sistemas de filmes de Fe/Cr que apresentavam acoplamento FM entre as camadas de ferro quando se aplicava um campo magnético estático e paralelo ao plano do filme e antiferromagnético (AFM), quando se desligava este campo. A alta variação da resistência do filme no estado a

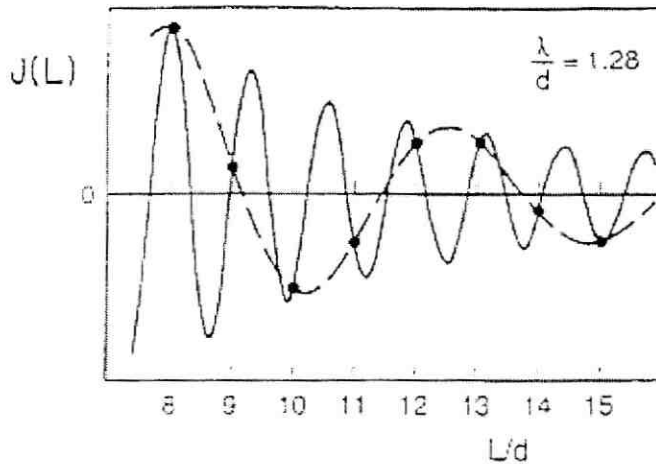


Figura 1-2: Oscilações da constante de troca $J(L)$ do acoplamento ferro-antiferromagnético calculada para um metal monovalente (a linha cheia) e a função real medida experimentalmente (linha tracejada) versus a relação entre a espessura da camada não magnética e a distância entre os planos atômicos L/d [14].

campo zero para o estado no campo de saturação do material FM cunhou o termo GMR.

Embora, do ponto de vista experimental, pareça que o acoplamento AFM e a GMR sejam fenômenos independentes [15], quase todas as teorias desenvolvidas têm feito uma conexão entre eles. Ambos efeitos são devido a propagação de elétrons com spin polarizado entre os filmes FM através das interfaces. A similaridade é melhor expressa pela idéia de que junto ao fenômeno de transporte de cargas, existe também o de transporte de spins. Os espalhamentos anisotrópicos dos elétrons com spin \uparrow e spin \downarrow e os seus diferentes coeficientes de reflexão nas interfaces resultam em um torque aplicado sobre o vetor magnetização; este torque alinha a magnetização de acordo com a razão dos coeficientes de reflexão e transmissão segundo [16]. Para o acoplamento de troca, os coeficientes de reflexão na interface são importantes, enquanto para a GMR, mais importante é o espalhamento dependente de spin nas interfaces e no interior (*bulk*) das camadas ferromagnéticas.

A Figura 1-3 descreve o fenômeno de transporte interpretado pelo *modelo de duas correntes* [17], que ocorre nas multicamadas magnéticas investigadas pela geometria de corrente perpendicular ao plano (CPP), sendo o principal fator da GMR explicado em termos de um espalhamento anisotrópico dependente do spin eletrônico com respeito a magnetização local. Ainda nesta figura é mostrado o alinhamento (ideal) da magnetização

nas camadas ferromagnéticas, quando se aplica um campo estático no plano do filme com amplitude do campo de saturação H_S do material FM.

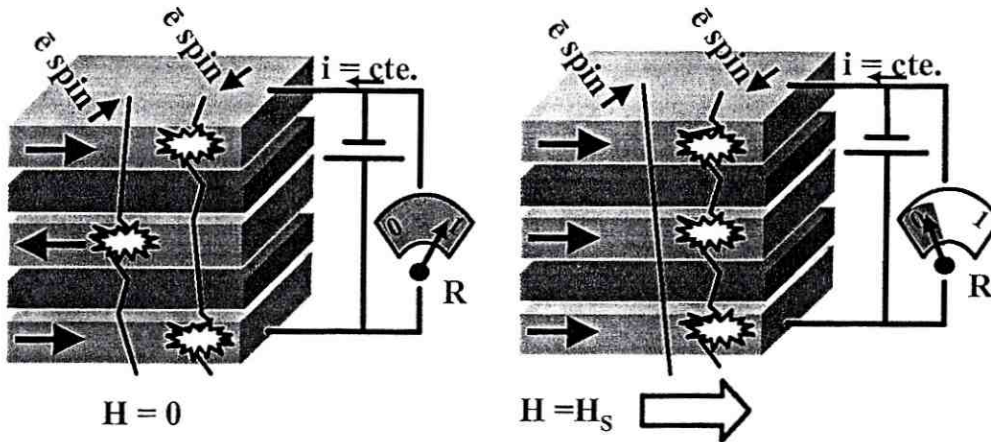


Figura 1-3: Modelo de duas correntes: Acoplamento ferro-antiferromagnético num filme de multicamadas magnéticas com a representação simbólica do espalhamento dependente de spins dos elétrons resultando na magnetoresistência gigante.

O modelo de duas correntes $j_{total} = j_{\uparrow} + j_{\downarrow}$, é baseado na hipótese de que a corrente é o resultado do movimento de dois tipos de elétrons de condução, supostamente independentes: Os spins \uparrow e os spins \downarrow . A resistividade de um metal de transição é devida em parte ao espalhamento dos elétrons s_{\uparrow} (transições $s_{\uparrow} \Rightarrow d_{\uparrow}$) e, também, em parte, aos elétrons s_{\downarrow} (transições $s_{\downarrow} \Rightarrow d_{\downarrow}$). Abaixo da temperatura de Curie T_C e para os elétrons com energia próxima à energia de Fermi E_F existe um deslocamento entre as bandas d_{\uparrow} e d_{\downarrow} , conforme mostrado na Figura 1-4, com probabilidades diferentes de ocorrer transições $s_{\downarrow} \Rightarrow d_{\downarrow}$ e $s_{\uparrow} \Rightarrow d_{\downarrow}$, porque as bandas não têm densidades de estado fechadas no nível de Fermi.

Metais $3d$, como o cobalto e o níquel, seguem o esquema da Figura 1-4, onde a banda d dos spins \uparrow está ocupada e não pode receber elétrons, logo, somente os elétrons com spin \downarrow podem sofrer transições $s \Rightarrow d$ e contribuir para a resistividade via o processo de espalhamento. Deste modo, o cobalto e o níquel são candidatos a apresentarem um forte efeito de GMR. A excessão dos filmes de Fe/Cr, com alta GMR, deve-se ao fato de que o Cr afeta a estrutura de bandas do ferro na interface criando uma *banda virtual* onde uma alta densidade de estados spin \uparrow é criada.

Por fim, os modelos de duas correntes para a GMR assumem que, principalmente, os

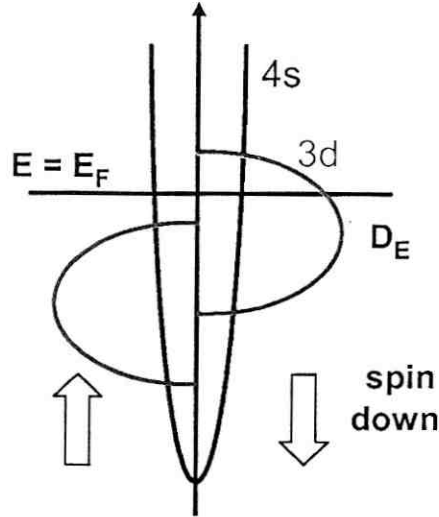


Figura 1-4: Representação esquemática da estrutura de bandas com a densidade de estados D em função da energia E , para os metais de transição $3d$ e suas ligas. E_F é a energia de Fermi. Notar a alta densidade de estados d para os spins \downarrow na região $E = E_F$.

elétrons s carregam a corrente elétrica, mas os estados d são aqueles onde os elétrons são espalhados, segundo [18]. O espalhamento não é limitado à superfície e pode ser estendido a todo o volume do material FM e é responsável pela GMR. Todos os parâmetros que possam aumentar ou diminuir essa característica seletiva, influenciam na GMR. No caso do permaloy ($Ni_{19}Fe_{81}$) à temperatura ambiente, os parâmetros de livre caminho médio dos elétrons $\lambda \uparrow = 100 \text{ \AA}$ e $\lambda \downarrow = 10 \text{ \AA}$ apresentam uma diferença que é devido ao que se chama de espalhamento dependente de spin.

A magneto resistência (MR) é definida em termos da magnitude máxima da variação da resistência elétrica sob a influência de campo magnético externo, segundo a Equação 1.2, onde R_0 é a resistência elétrica do filme a campo magnético zero e, R_S , a resistência elétrica a um campo magnético que satura (H_S) os momentos magnéticos das camadas FM do filme

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R} \% = (R_0 - R_S)/R_S \quad (1.2)$$

O modelo teórico *semiclássico* de Camley e Barnas [19] e suas extensões como o de Dieny *et al* [20] [21] e Pereira *et al* [22], entre outros, são baseados na solução da equação de transporte elétrico de Boltzmann na geometria de filmes finos, com condições de contorno nos limites de reflexão ou espalhamento nas superfícies externas. Para estes modelos, os elétrons são considerados como partículas (*clássico*) com consequências quânticas,

como a estatística de Fermi-Dirac e probabilidades de espalhamento dos elétrons calculados por mecânica quântica (*semi*). Ainda nestes modelos, o transporte dos elétrons em um filme fino é descrito por coeficientes de reflexão especular, de transmissão e de espalhamento difuso dos elétrons nas interfaces ($T \uparrow$ e $T \downarrow$ ou $Q \uparrow$ e $Q \downarrow$); estes coeficientes dependem dos estados de spin (orientações relativas do spin eletrônico e do momento da camada magnética). Como o espalhamento não ocorre unicamente nas interfaces, os modelos têm que considerar a contribuição massiva e os livres caminhos médios eletrônicos ($\lambda \uparrow$ e $\lambda \downarrow$) paralelos ($\lambda \parallel \uparrow$ e $\lambda \parallel \downarrow$) e perpendiculares ($\lambda \perp \uparrow$ e $\lambda \perp \downarrow$), dependentes do spin no interior da camada magnética.

A aplicação de um modelo estendido por L.G. Pereira em bicamadas de NiFe/Cu, produzidas pelo laboratório de filmes do CBPF e, recentemente publicado [9], obteve valores de resistividade teóricos similares aos obtidos experimentalmente, além de valores para os parâmetros $\lambda \uparrow$, $\lambda \downarrow$, $Q \uparrow$ e $Q \downarrow$ condizentes com os valores de GMR obtidos, para as espessuras dos filmes analisados.

Dentro da perspectiva acima, pode-se analisar a variação da GMR com relação aos seguintes parâmetros:

- Quando a espessura do material não magnético(NM) aumenta, a GMR diminui (similar a teoria RKKY). O livre caminho médio dos elétrons (λ) tende a ser menor que a espessura da camada NM e a resistividade tende a não depender mais da orientação dos momentos nas camadas magnéticas.
- Se a espessura da camada magnética aumenta e tende a ser maior que o λ dos elétrons, a GMR diminui.
- Se a temperatura aumenta, o λ dos elétrons diminui e a GMR também diminui.

1.3 Válvulas de spin

Quando materiais nanoestruturados em filmes finos de bicamadas com interfaces ferromagnéticas(FM) - antiferromagnéticas (AFM) são resfriados na presença de um campo magnético estático, em temperaturas acima da temperatura de Néel (T_N) e abaixo da temperatura de Curie (T_C), aparece uma anisotropia chamada de polarização por troca (ou intercâmbio), ou *exchange bias*, induzida pelo material FM. O fenômeno de exchange

bias, encontrado pela primeira vez em nanopartículas por Meiklejohn and Bean, em 1956 [23], está associado à anisotropia de troca na interface entre um material AFM e um FM; esta anisotropia pode ser verificada pelo deslocamento unidirecional do ciclo de histerese (ver Figura 3-22) nas medidas de $M \times H$, ao longo do eixo do campo magnético aplicado. Este deslocamento varia com o ângulo entre o campo aplicado H e o eixo de aplicação do campo de resfriamento. Deslocamentos negativos ou positivos podem ser obtidos. A origem microscópica deste fenômeno ainda não está suficientemente compreendida, embora saiba-se que a otimização da oxidação *in situ* seja um fator importante para o aumento desta anisotropia.

Recentes revisões bibliográficas sobre a *exchange bias* podem ser encontradas em [24], [25], [26] e [27].

O campo de troca H_E pode ser diretamente calculado através da curva de histerese (ver Figura 3-22) pela Equação 1.3 e o campo coercitivo H_C pela Equação 1.4, onde H_{CE} e o H_{CD} são, respectivamente, os campos magnéticos coercitivos medidos do lado esquerdo e do lado direito do zero no ciclo de histerese.

$$H_E = \frac{|H_{CD} - H_{CE}|}{2} \quad (1.3)$$

$$H_C = \frac{|H_{CD} + H_{CE}|}{2} \quad (1.4)$$

A utilização destas bicamadas (onde os spins da camada FM estão alinhados e presos (*pinned layer*) à polarização preferencial dos spins da camada AFM) junto com multicamadas magnéticas feitas de sanduíches de camadas FM (Co) e não magnéticas (Cu) cria uma nova nanoestrutura, chamada de *spin valve* ou *válvula de spin*. Além de possuir alta sensibilidade na magneto resistência gigante (GMR) (alta MR com baixo campo de saturação H_S), as *válvulas de spin* apresentam nas curvas de histerese mais de um salto de magnetização, indicando o campo magnético onde a primeira camada FM *livre* rotaciona seus momentos com o campo aplicado (como se fosse uma válvula abrindo) e onde a segunda camada FM acoplada desprendendo da polarização da camada AFM e alinhando com o campo magnético H_S aplicado, como na Figura 1-5.

As válvulas de spin foram primeiramente descritas em 1990, por Dieny et al [4] e, principalmente, devido à *memória* magnética destas estruturas, do baixo campo de satu-

ração, do relativo alto campo de desmagnetização e da sua aplicabilidade à temperatura ambiente, tornaram-se a alavanca do desenvolvimento dos cabeçotes de leitura magnética e das memórias de acesso aleatório não voláteis, no fim da última década.

Neste trabalho, as amostras com *exchange bias* foram produzidas sob a forma de filmes finos de bicamadas de um material antiferromagnético (AFM) à temperatura ambiente, como o NiO , no qual é induzida ou não, durante a deposição, por um campo magnético estático, uma polarização preferencial nos spins atômicos (método similar a um resfriamento com campo) e, um material ferromagnético como o cobalto ou o permaloy ($Ni_{81}Fe_{19}$), protegidos de oxidação por uma camada fina de cobre (*cap layer*). As amostras com *válvulas de spin* contêm mais uma camada FM de cobalto separada por uma não magnética de cobre.

Algumas recentes publicações como [28] e [29], inclusive do laboratório de filmes do CBPF [30], estudam resultados experimentais e novos modelos teóricos para o entendimento das *válvulas de spin*.

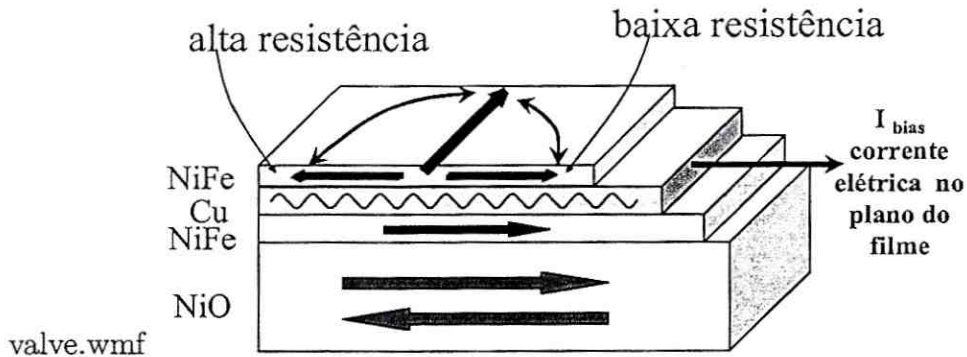


Figura 1-5: Esquema de uma spin valve de permaloy/cobre com óxido de níquel como camada antiferromagnética. Notar a rotação da magnetização da camada FM livre.

Capítulo 2

Instrumentação desenvolvida para a produção dos filmes finos: Sistema de *sputtering*

2.1 Introdução

Como explicado anteriormente, o desenvolvimento da instrumentação para a produção dos filmes finos de multicamadas magnéticas, no CBPF, foi embasada em estudos e projetos realizados desde 1994, com o desenvolvimento de um projeto em conjunto com a firma americana Aja Intl., que também montou o sistema.

A produção de filmes finos magnéticos pode ser feita por crescimento epitaxialmente orientado, em um sistema MBE (molecular beam epitaxy) de ultra alto vácuo, equipado com *celas de Knudsen*, para evaporação térmica ou *electron beams*. Sistemas como este proporcionam taxas de deposição tão lentas como 1 monocamada atômica por minuto, permitindo que o filme depositado *copie* a orientação (eixo) cristálográfica do substrato onde ele está sendo depositado. Filmes como estes são utilizados na indústria de semicondutores e mesmo na pesquisa em filmes finos magnéticos. A baixíssima rugosidade das interfaces obtidas por MBE nem sempre é um fator necessário para filmes com alta GMR. Alguns trabalhos publicados verificaram que os filmes feitos por MBE apresentaram valores muito pequenos de MR, em comparação com os filmes feitos por *sputtering* (pulverização catódica) [31] [32]; outros discutiram a influência da variação da pressão de base do sistema e da pressão de trabalho na GMR dos filmes produzidos por *sputtering*

[33] [34].

A dissociação de ligas e compostos durante a evaporação e o alto custo com a manutenção e a operação de um sistema MBE, aliado ao fato de que não é necessário o crescimento epitaxial de filmes finos magnéticos para se obter seus diversos fenômenos e propriedades físicas, tornou viável a produção destes filmes pela antiga técnica de arrancamento dos átomos de um alvo pelos íons produzidos em um plasma magneticamente confinado em uma atmosfera rarefeita de gases inertes ultra puros ou, simplesmente, *magnetron.sputtering*.

Um sistema de *sputtering* foi então escolhido para ser desenvolvido pela sua facilidade de operação, rapidez na preparação dos filmes, menor custo, reprodutibilidade e, principalmente, versatilidade.

Após a definição do sistema de produção foi necessário definir a forma de deposição. Os sistemas comerciais, em geral, mantêm diversas magnetrons inclinadas e apontadas para o centro de um porta-substratos giratório. A rotação do substrato é necessária para a homogeneização da espessura do filme. O inconveniente desta forma de deposição é a proximidade dos jatos de plasma de cada magnetron que podem gerar contaminações indesejáveis entre os materiais (alvos) que se quer depositar sobre a forma de multicamadas, no substrato.

Baseado num sistema da Universidade da Califórnia em San Diego, EUA, um sistema com as magnetrons (e alvos) montados verticalmente, faceando um porta substrato colocado horizontalmente acima destes e suficientemente separados para evitar contaminações entre os alvos, foi escolhido. A posição do substrato em cima dos alvos foi considerada melhor para se evitar que partículas do alvo, ou das magnetrons, caíssem sobre o filme a ser produzido.

A partir deste ponto, foram definidas a capacidade das bombas de vácuo, medidores, manômetros, fonte de potência e demais componentes.

A versatilidade, segurança, possibilidade de controle preciso da atmosfera da câmara de vácuo e aquecimento do substrato foram alguns dos parâmetros estudados no novo projeto. A Figura 2-4 mostra os principais componentes do sistema desenvolvido e, para a instalação, foi projetada e construída uma nova infra-estrutura laboratorial.

Para a produção dos filmes de *válvulas de spin*, foi desenvolvido dentro deste trabalho, uma instrumentação para permitir a oxidação durante o *sputtering (in-situ)* dos filmes

de óxidos antiferromagnéticos, como o NiO.

A produção de óxidos mistos foi possível com a adaptação de uma técnica de *sputtering off-axis* (não alinhado) para homogeneização dos filmes.

Os testes iniciais de deposição de multicamadas de Co/Cu ajudaram a definir um procedimento experimental de produção e caracterizaram a reprodutibilidade do sistema de produção.

2.2 A física do *sputtering*

A técnica de *sputtering* ou pulverização catódica por bombardeamento com íons positivos de um gás nobre rarefeito, é o processo a vácuo mais antigo de produção de filmes finos

Em 1877, o *sputtering* de metais foi aplicado na produção de espelhos e, por volta de 1930, na produção de filmes de ouro em circuitos elétricos. Este método perdeu a sua importância com o desenvolvimento da evaporação térmica e condensação em câmaras de ultra alto vácuo para a produção de filmes finos, até aproximadamente 1955, quando renasceu com o aperfeiçoamento do processo.

A técnica de *sputtering* tradicional consiste em bombardear o material *alvo* com um feixe de íons de um gás inerte (geralmente argônio) ou uma mistura de gases. Dois eletrodos são instalados na câmara; um deles é o alvo e tem potencial negativo. Um suporte com um substrato é colocado oposto ao alvo e é aterrado, ou mantido em potencial flutuante. Os íons positivos produzidos pelo campo elétrico no gás rarefeito são acelerados em direção ao alvo negativo, arrancando átomos e moléculas (neutras) pela transferência de energia. As partículas ejetadas do alvo vagam através do gás e se depositam sobre o substrato. A energia dos íons ótima está entre 10 e 5 *keV*.

A Figura 2-1 mostra alguns dos efeitos de íons argônio bombardeando os átomos de uma superfície, com energia 4 vezes maior que o calor de sublimação do material da superfície ($K = 4H$).

Diversas publicações indicam que o *sputtering* está relacionado à transferência de momento aos átomos da superfície de um alvo por partículas carregadas. Entretanto, o processo de *sputtering* tem sido visto como uma *piscina* de átomos, onde os íons incidentes (*bolas*) são freados pelo empacotamento destes átomos, espalhando alguns átomos

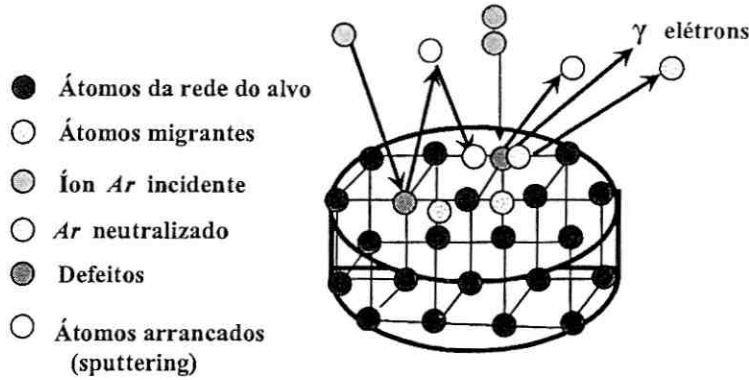


Figura 2-1: Esquema simplificado dos efeitos do bombardeamento de partículas em superfícies. Energia cinética maior que 4 vezes o calor de sublimação do material do alvo ($K > 4H$)

para trás contra o *jogador*, como num *jogo de bilhar*. Sabendo-se que os átomos em uma rede cristalina de um sólido estão ligados por um complexo potencial interatômico e que as *bolas de bilhar* não interagem entre si, a teoria de *sputtering* é colocada em termos de colisões puramente elásticas entre dois corpos [36].

O campo de *sputtering* S é considerado o mais importante parâmetro de eficiência do *sputtering*; ele inclui a função de transferência de energia da Equação 2.1, resultante de colisões elásticas, onde 1 e 2 são duas partículas de massa M e energia E_i , M_2 é inicialmente estático e M_1 colide com M_2 num ângulo θ . O campo S é definido pela média de átomos arrancados por partícula incidente (átomos/íon).

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \cos^2 \theta \quad (2.1)$$

A Figura 2-2 mostra a variação do campo S em função da energia do íon incidente. Esta figura e a Equação 2.1, levam às seguintes considerações:

* O campo de *sputtering* S depende da massa da partícula incidente, como também de sua energia.

* S é muito sensível ao ângulo dos íons incidentes.

* S decresce com íons incidentes de alta energia por causa da maior probabilidade de penetração deste íon abaixo da superfície.

Outro parâmetro importante é a energia limite (*threshold*) de *sputtering* ou seja, a mínima energia que permite um íon arrancar um átomo da superfície do alvo. Abaixo,

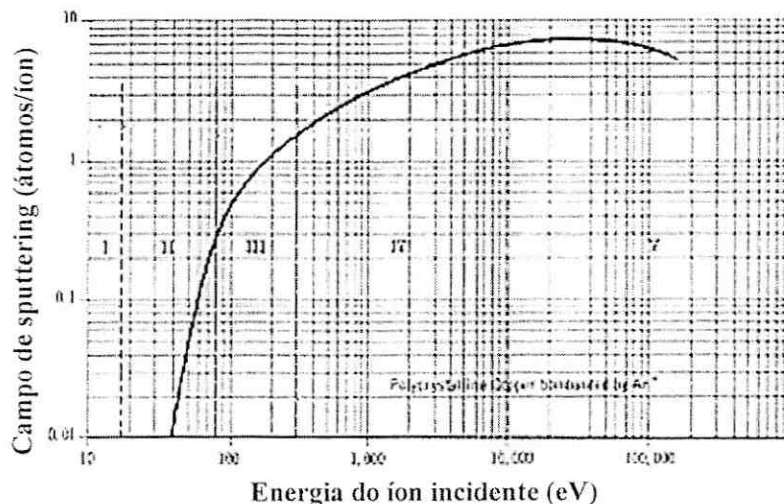


Figura 2-2: Curva do campo de *sputtering* S , em átomos arrancados / íon incidente, em função da energia do íon, em elétron volt.[36] [39]. O material do alvo é o cobre policristalino e os íons são de argônio.

algumas energias de *threshold* para alguns metais bombardeados com argônio:

$Al = 13 eV$, $Ti = 20 eV$, $Cr = 22 eV$, $Fe = 20 eV$, $Co = 25 eV$, $Ni = 25 eV$, $Cu = 16 eV$, $Zr = 18 eV$ e $Ag = 15eV$.

Algumas considerações podem ser feitas, tendo em conta os parâmetros anteriormente citados .

* A energia de neutralização do íon incidente é transferida à rede sob a forma de uma transição sem emissão de radiação (tipo Auger) e pode causar a emissão de elétrons secundários γ .

* Esses elétrons secundários auxiliam a manutenção do plasma.

* Alguns átomos arrancados do alvo podem ser espalhados de volta ao catodo.

* Para incidências de íons não perpendiculares à superfície, a probabilidade de arrancamento por uma simples colisão é maior que para multiplas colisões normais

* Para energias muito baixas não há colisões independentes e não há *sputtering*.

* Para íons com massa maior que a massa dos átomos do alvo, considera-se mais de uma colisão por íon (jogo de bilhar)

* Para íons com a massa menor que a dos átomos do alvo, considera-se colisões simples com reflexão ou espalhamento.

* Para energias maiores do que $100 eV$ os íons entram na rede cristalina do alvo.

* Altas energias provocam aumento de defeitos na rede do alvo e penetração profunda dos íons.

* Energias limite de até 5 keV são preferíveis para a deposição por *sputtering*.

* 95 % da energia do íon é convertida em calor no alvo, logo a necessidade de refrigeração do alvo (e catodo) durante o *sputtering*.

2.3 Magnetron sputtering

A técnica de *magnetron sputtering*, como dito na introdução, usa um plasma confinado magneticamente próximo da superfície do alvo. Este plasma pode ser produzido por uma voltagem DC para o sputtering da maioria dos metais, ou por uma voltagem de rádio-freqüência, para os materiais isolantes à temperatura ambiente (óxidos, cerâmicas supercondutoras, etc.).

Os elétrons produzidos no catodo pelo campo elétrico (ε) DC são acelerados contra o anodo em um movimento helicoidal em volta das linhas do campo magnético(\mathbf{B}) devido a força de Lorentz da Equação 2.2 , onde q , m e ν são a carga, a massa e a velocidade do elétron respectivamente.

$$F = \frac{mdv}{dt} = -q(\varepsilon + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (2.2)$$

Em *magnetrons* os elétrons idealmente não alcançam o anodo, mas são presos em uma *armadilha magnética* próxima ao alvo, aumentando a eficiência da ionização dos átomos de argônio, como se a pressão do gás fosse maior. O campo magnético na *armadilha* é mantido paralelo à superfície do alvo e perpendicular ao campo elétrico. Esta configuração cria uma região de linhas de campo magnético paralelas sobre o alvo antes de se curvarem para fechar o circuito magnético. Nesta região, onde o campos elétrico e magnético são perpendiculares, a ionização é máxima e o plasma confinado cria a figura de um anel circular (magnetron utilizado neste trabalho) de erosão preferencial sobre o alvo, sendo o centro do anel a região de maior arrancamento de material.

Devido ao campo magnético as taxas de deposição em *magnetron sputtering* podem chegar até a 10^6 \AA/s ou 10^5 nm/s para o alumínio. Baixas pressões, de até 3 mTorr ou 300 Pa, podem ser mantidas na câmara de *sputtering* com a injeção de gás próximo ao alvo, permitindo deposições com menos probabilidade de contaminações pelos com-

ponentes do gás residual presente. Com a manipulação destas baixas pressões e baixas voltagens de *sputtering*, taxas de deposição tão baixas como $0.4 \text{ \AA}/s$ ou $0,04 \text{ nm}/s$ também podem ser alcançadas.

Como a energia de *threshold* é um limitante para a manutenção do plasma e do *sputtering*, taxas mais baixas como no MBE (da ordem de $1 \text{ \AA}/\text{min}$) não podem ser alcançadas com um sistema de *sputtering*. Por outro lado, as altas taxas de deposição e o plasma formado sobre o alvo promovem um *chuveiro* de partículas, formando uma barreira para a entrada de contaminantes durante o processo, incrementando a qualidade dos filmes produzidos, principalmente no centro do *chuveiro*, tornando o *magnetron sputtering* uma técnica, atualmente, largamente utilizada em filmes finos de multicamadas magnéticas.

O funcionamento do magnetron descrito acima, é mostrado pelo esquema da Figura 2-3 que contém um desenho em corte da fonte magnetron de 2 polegadas, modelo A300 da firma Aja Intl..

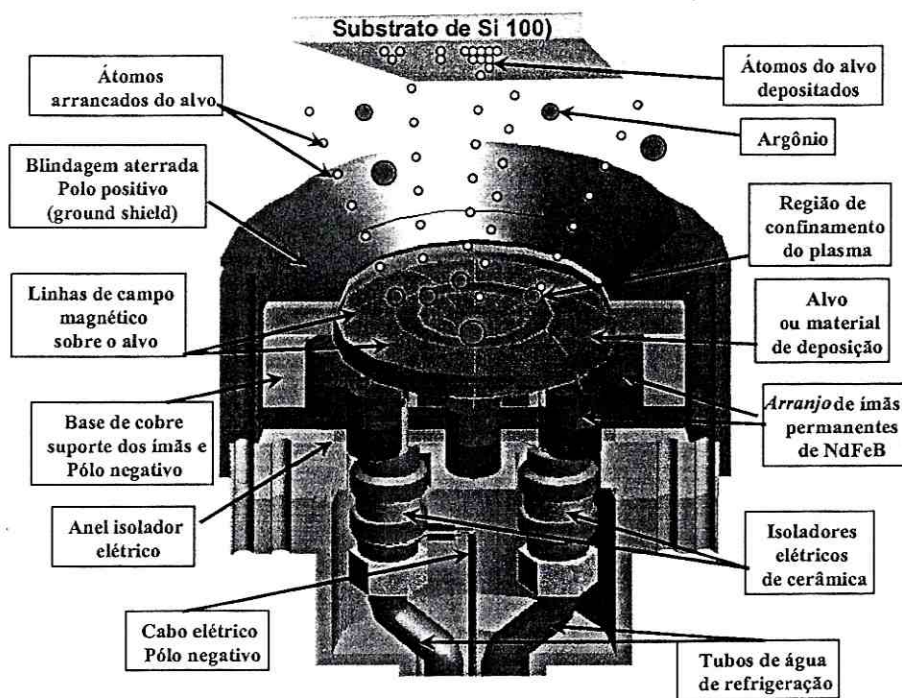


Figura 2-3: Desenho de uma magnetron em corte com a descrição das partes internas e um esquema do processo de *sputtering*.

2.3.1 *Magnetron sputtering* por RF

No *sputtering* por radio-freqüência e acima de 50 kHz, os elétrons oscilam na região de confinamento magnético com suficiente energia para sustentar as colisões de ionização e a manutenção do plasma, reduzindo a necessidade dos elétrons secundários para isto. A voltagem RF pode ser acoplada através de qualquer tipo de impedância (incluindo a pressão do gás), logo não há necessidade de serem eletricamente condutores os eletrodos utilizados, como o alvo (catodo) e a blindagem de terra (anodo). Isto permite pulverizar qualquer material, independente de sua resistividade.

Sputtering RF, essencialmente, funciona porque o alvo se polariza em um potencial negativo atraindo os íons argônio contra ele, mas devido às características da corrente oscilante, existe uma probabilidade de haver *sputtering* também do anodo. As capacitâncias, então, desempenham um papel importante, onde as áreas dos anodos A_D devem ser muito maiores que as áreas acopladas do catodo A_C para que a relação de voltagem no catodo V_C seja também muito maior que nos anodos V_D (incluindo as paredes da câmara), segundo a razão expressa na Equação 2.3, [37]. A relação de potência indica que A_D é importante no aumento do potencial do catodo (alvo) e na redução do bombardeamento por íons da blindagem de terra (anodo).

$$\frac{V_C}{V_D} = \left(\frac{A_D}{A_C} \right)^4 \quad (2.3)$$

A freqüência típica de 13,56 MHz, usada na fonte do sistema do CBPF, é largamente utilizada em fontes de RF produzidas nos EUA, devido à reserva feita pelo *Federal Communications Commission* para aplicações em *sputtering*, segundo [36].

2.3.2 *Magnetron sputtering* reativo

Neste tipo de *sputtering*, filmes finos de compostos são depositados a partir de alvos metálicos na presença de um gás reativo, usualmente misturado com o gás inerte de trabalho (normalmente argônio). Alguns dos compostos mais comuns estão listados abaixo, com os gases reativos entre parênteses:

- * Óxidos (com oxigênio): NiO, CoO, Al_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , In_2O_3 , SnO_2
- * Nitretos (com nitrogênio ou amônia): TaN, TiN, AlN, Si_3N_4
- * Carbetos: (com metano, acetileno e propano): TiC, WC, SiC

* Sulfetos (com H_2S): CdS, CuS, ZnS

* Oxi-carbetos ou Oxi-nitretos de Ti, Ta, Al e Si

O filme obtido será uma solução sólida do metal do alvo na forma de uma liga dopada com o elemento reativo ($TaN_{0,01}$), ou na forma de um composto (TiN), ou alguma mistura dos dois.

No presente trabalho, o *sputtering* reativo foi usado para a obtenção do *NiO* anti-ferromagnético, nas válvulas de spin. Mesmo com o uso de alvos do próprio óxido, é necessária a dopagem do gás de processo com oxigênio suficiente para evitar o fenômeno de *backsputtering*, ou a dissociação do oxigênio combinado com o óxido de níquel que é depositado no substrato, variando a sua estequiometria, ou mesmo não produzindo o óxido. Este fenômeno pode ser explicado pelos íons positivos de argônio que estão também perto do substrato e tendem a colidir com os átomos de oxigênio negativos (O^{-2}), deslocando-os do alvo.

2.3.3 *Bias sputtering*

A aplicação de uma tensão de polarização negativa no substrato para modificar o fluxo e a energia dos átomos incidentes e alterar algumas propriedades dos filmes produzidos é chamada de *bias sputtering*. São normalmente utilizadas voltagens de RF, com a polarização do substrato variando de -50V à -300V, conforme a aplicação. A voltagem de RF é preferida, aparentemente, devido ao caráter isolante da maioria dos substratos utilizados. A variação de algumas propriedades dos filmes produzidos por esta técnica têm sido reportadas [36] [38] e estão resumidas abaixo, em função da variação da voltagem de polarização (*bias voltage*):

- * Aumento ou redução da dureza e da tensão residual
- * Aumento da resistência a ataques químicos.
- * Redução ou aumento da resistividade em metais
- * Aumento das propriedades dielétricas de SiO_2
- * Variação da reflectividade ótica de alguns filmes
- * Variação da morfologia
- * Aumento da densidade
- * Aumento da adesão dos filmes na interface com o substrato

Detalhes desta técnica ainda não são completamente compreendidos e a grande vari-

ação nas propriedades dos filmes produzidos torna esta técnica passível de um melhor estudo para a sua aplicação em filmes finos magnéticos.

Estudos mais completos sobre os fenômenos físicos envolvidos na tecnologia de pulverização catódica ou *sputtering*, podem ser encontrados nas referências indicadas acima e, principalmente, no *Handbook of Thin Film Technology* [39].

2.4 Descrição do Sistema de *Sputtering*

O sistema modular de deposição por *sputtering* desenvolvido foi denominado pela firma AJA International de ATC 2400. O sistema é extremamente versátil, permitindo a mudança da configuração do campo magnético das fontes magnetrons para pulverização de materiais magnéticos, não magnéticos e isolantes. A câmara é grande o suficiente para permitir a instalação de até 6 magnetrons de 2" (polegadas) ou 50 mm, um *electron beam* e um cluster de celas de evaporação térmica (*K cells*) para materiais exóticos. O vácuo final é da ordem de 2×10^{-8} *mTorr* e pode ser melhorado com a instalação de um anel metálico em substituição ao único *o'ring* de viton existente (na tampa) e mais uma bomba criogênica ou iônica, em um dos flanges disponíveis.

Uma ante-câmara de carregamento (LLC) com sistema de vácuo independente permite a introdução de porta substratos na câmara principal, sem que o vácuo da mesma seja *quebrado*. A LLC também possui conectores de alto vácuo e flanges, permitindo a instalação de técnicas de Mössbauer por elétrons de conversão (CEMS) ou efeito Kerr.

Flanges equipados com visores de pirex permitem o monitoramento visual do processo, ou mesmo o monitoramento por técnicas de análise que usam a variação da polarização de lasers refletidos no filme. O controle dos parâmetros de pressão podem ser automáticos ou manuais, assim como os parâmetros de controle das fontes. Todos os dispositivos e equipamentos do sistema foram especificados com interfaces padrão GPIB, RS232, ou saída analógica de 0 a 10 volts. A movimentação dos substratos, assim como a abertura e fechamento dos obturadores, foi automatizada no laboratório (veja Agradecimentos) a partir de um programa em DOS, fornecido pela fabricante do motor de passo Slo-Syn.

O porta substratos pode ser mantido aquecido até $1000^{\circ}C$ e foi prevista a possibilidade do uso de máscaras para a deposição de trilhas e contatos metálicos sobre o filme produzido.

Segue, abaixo, a descrição do sistema utilizado atualmente:

- **Câmara principal de deposição:**

Câmara cilíndrica de 750 mm de diâmetro por 350mm de altura, em aço inox AISI 304L, montada sobre suporte de alumínio anodizado e estrutura de aço carbono tratada e pintada. Partes da câmara:

- * Flange superior com saídas: 5 flanges de 2,75" ou *conflat* CF38, 1 visor de pirex de 8" ou flange CF150, 1 flange cego CF150, 1 saída de 6" ou CF100.

- * Corpo da câmara com saídas: 2 flanges de 750mm com duplo rasgo de anel *o'ring* para bombeamento diferencial e rasgo para anel metálico. 1 flange CF200, 1 flange CF150, 1 flange CF150 com visor pirex, 2 flanges CF100, 1 flange CF100 com visor, 2 flanges CF63 e 6 flanges CF38.

- * Flange Inferior de 750 mm com anel metálico de vedação e saídas: 7 flanges CF100, 1 flange CF150 e 2 flanges CF38.

- * Refrigerador tipo *chiller* marca NESLAB CFT-75 de 2100W e 7160BTU/h de capacidade, conectado ao sistema de distribuição de água de refrigeração com sensores de fluxo (*flow switch*) e pressão.

- * Sistema de distribuição de ar comprimido com filtro, regulador de pressão e válvula no painel.

- * Quadro elétrico de distribuição, com proteção contra assimetria elétrica, falta de fase e falta de energia (*blackouts*). Intertravamentos elétricos, por fluxo de água, fechamento da câmara e nível de vácuo.

- * Macaco hidráulico para elevação da tampa superior.

- * 2 armários tipo *rack* para os instrumentos.

- * Malha de aquecimento da câmara e bomba turbo (*backing*) até 150°C com controladores de temperatura.

- **Bombas de vácuo da câmara principal:**

- * Bomba de vácuo *turbo-drag molecular* Balzers, refrigerada a água, de 520 l/s, modelo TMU520, equipada com jaqueta de aquecimento e flange adaptador CF200 (10") para CF150(8").

- * Bomba de vácuo mecânica ALCATEL de 27 CFM ou 46 m³/h e tubulações de interconexão, rígidas e flexíveis, em tubos de 50mm de aço inox AISI316.

- **Válvulas:**

- * 3 válvulas angulares eletro pneumáticas NUPRO.

- * 1 válvula automática tipo gaveta, marca VAT, modelo GV-4000M, de 10" (CF200), para ultra alto vácuo, acionada por motor de passo.

- * 1 válvula manual de gaveta de 6", marca MDC MFG INC, de ultra alto vácuo, para a câmara de carregamento (LLC).

- * 1 válvula eletro-pneumática NUPRO, de emergência, para entrada de ar ou nitrogênio na linha de bombeamento primário.

- **Entrada de gases de processo:**

- * 2 linhas independentes em tubos de instrumentação e conexões de 6,35 mm (1/4") de aço inox AISI 316, com filtros *MKS*.

- * 2 válvulas de controle de fluxo de massa *MKS* controladas pela unidade modelo 247C para 4 canais de entrada.

- * 4 válvulas eletropneumáticas NUPRO de isolação normalmente fechadas (NF).

- * Controle e sistema de distribuição do gás que permite a introdução de misturas na câmara ou diretamente sobre os alvos nas magnetrons.

- * Válvulas sensíveis manuais (leak valves) *Granville Phillips* com sistema de introdução de misturas na câmara principal, para operação manual e redundante com o sistema automático.

- **Manômetros**

- * Controlador e indicador de pressão *Granville Phillips* 307 com proteção contra queima e desgasificação para o manômetro de ionização.

- * Manômetro absoluto capacitivo *MKS* de 1 Torr (133,322 Pa).

- * Manômetro de ionização tipo Bayard Alpert, *Granville Phillips*, para ultra alto vácuo.

- * Manômetro tipo termopar, convectron *Granville Phillips*, em flange CF38 na linha de baixo vácuo.

- **Controle da pressão:**

O controle da pressão é feito por um controlador VAT modelo PM5, que lê a pressão da câmara no manômetro capacitivo e varia a abertura da válvula gaveta VAT, controlando o seu motor de passo e, conseqüentemente, a vazão de bombeamento da turbo.

Pode-se também manter a pressão constante, controlando o fluxo de entrada de gás via o controlador de fluxo de massa MKS.

- **Fontes Magnetrons:**

2 fontes modelo AJA315 de 1 1/2" e 2 fontes AJA320 de 2" em flanges de 6" (CF100) com regulagem manual, anel de gás, chaminés de blindagem e obturadores pneumáticos. Controladores com interface analógica para automatização. Kit de modificação da configuração do arranjo dos ímãs permanentes de NdFeB.

- **Fonte de evaporação térmica:**

Fonte Sorensen DCS 60-18, de 1100 watts, para células de Knudsen (*K-cell*) com obturador manual, temperatura máxima de 2000°C, cadinho com capacidade de 2 cm³, montada em flange CF38 e adaptada em um flange CF100 na câmara principal com prolongamento para até 3 *K-cells*.

- **Fontes de Potência:**

3 fontes de corrente contínua de 500 watts, *Advanced Energy*, modelo MDX500, com cabos e interface analógica. Fonte de RF de 500 watts, RFPP modelo RF5S, com acoplamento de impedância de saída manual e interface tipo GPIB.

- **Caixa suporte com aquecimento do porta substrato:**

* Caixa de alumínio refrigerada e equipada com duas lâmpadas de quartzo de 1000 watts cada uma, para aquecimento por radiação do substrato até 900°C. Dois termopares de controle, *Ômega* com 2 controladores de temperatura tipo PID digitais, marca *PartLow*, modelos 1160 e 1161.com interface RS232

* Movimentação angular da caixa suporte por motor de passo modelo *Slo-Syn*, *Superior Elétric*, modelo M091-PD-8109 via mancal rotativo de vedação dinâmica de ultra alto vácuo por *ferrofluido*, de 50mm, marca *Rigaku*, modelo FD-CF6-HS-A-1000

* Movimentação linear da caixa de ± 50 mm no eixo Z, com afastamento médio de 103mm da superfície alvo.

* Braço de sustentação da caixa com suporte para 5 porta substratos ou 5 máscaras de deposição.

- **Controladores de deposição:**

2 controladores de deposição XTC2 INFICON, com 4 sensores de cristais osciladores de quartzo montados em suportes flexíveis, refrigerados e equipados com obturadores, posicionados ao lado das magnetrons na câmara principal.

- **Câmara estanque de carregamento (LLC)**

Câmara tipo duplo Tê em aço inox e alimentação dos porta substratos via porta de 100mm de diâmetro, incluindo:

* 1 vacuômetro tipo Pirani- Penning triaxial com conexão KF25, marca Balzers.

* 1 controlador digital de vacuômetros Balzers.

* Haste magnética de transferência linear dos substratos para a câmara principal, com mecanismo de rotação para acionamento de garfos de sujeição dos portas substratos.

* Bomba *turbo-drag molecular* Balzers, refrigerada a água, com 50 l/s, montada em flange CF63 e jaqueta de aquecimento (*backing*).

* Bomba de vácuo mecânica ALCATEL com 6 CFM ou 10 m^3/h de vazão.

* Flange inferior equipado com conectores multipinos e conectores de alta tensão para ultra alto vácuo.

* Flange superior equipado com adaptador para janela de berílio, *pirex* ou *mylar*.

O desenho esquemático da Figura 2-4 descreve as partes mais importantes do sistema de *magnetron sputtering* desenvolvido para o laboratório de filmes finos do CBPF. A figura 2-5 mostra em detalhe a caixa porta substrato com o suporte de substrato para altas temperaturas.

2.4.1 Instrumentação de controle da atmosfera de *sputtering*:

Oxidação *in-situ*

O esquema da Figura 2-6 contém a malha de distribuição dos gases, as diversas válvulas de controle utilizadas, a eletrônica de controle (drivers) e as interfaces disponíveis para

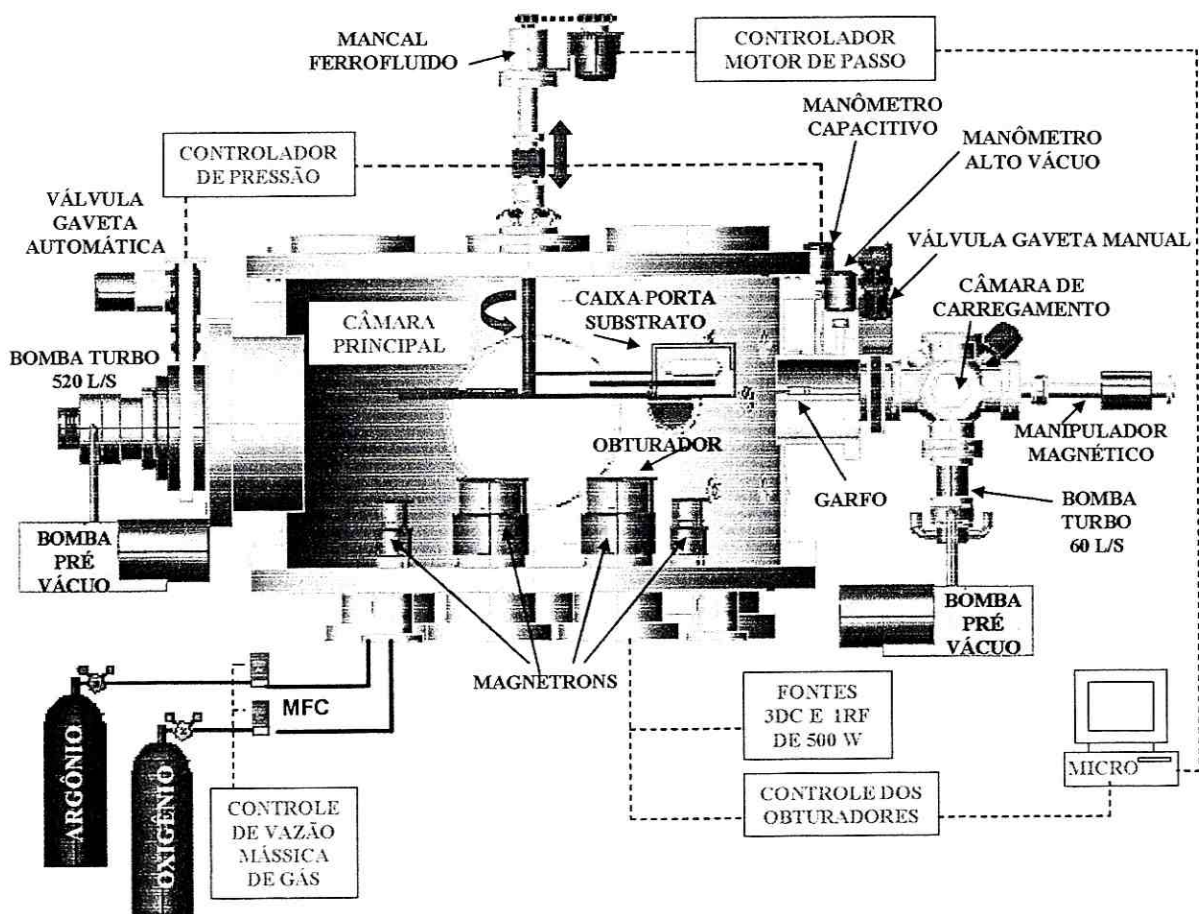


Figura 2-4: Desenho esquemático do sistema de produção de filmes por *sputtering*.

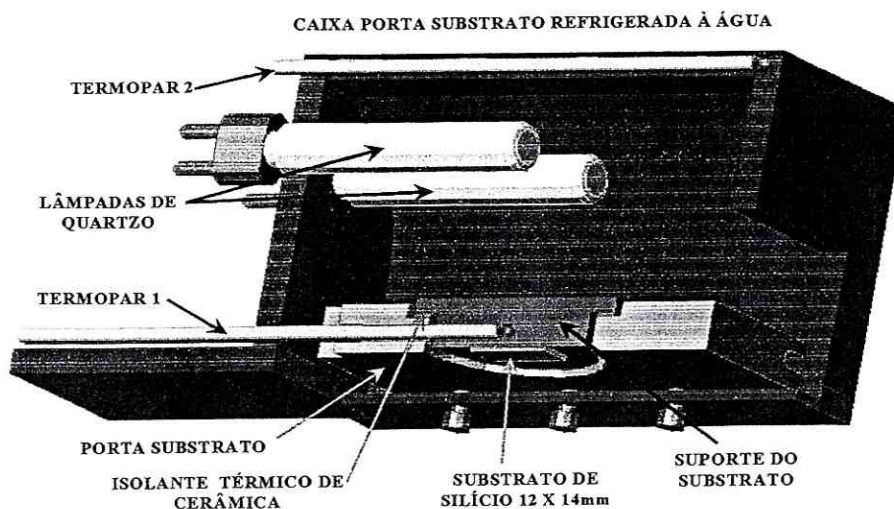


Figura 2-5: Detalhe em corte isométrico da caixa porta substrato.

controle por computador (GPIB), na nova instrumentação desenvolvida para a produção de filmes em atmosfera reativa de oxigênio, para a produção dos óxidos antiferromagnéticos de NiO e CoO utilizados em *spin valves*.

Todas as válvulas, tubos e conexões utilizadas são para alto vácuo e material em aço inox AISI316. Os tubos são de instrumentação de 6,35mm(1/4"), as válvulas solenóides normalmente fechadas de 1/4", as válvulas tipo globo e de agulha manuais, os filtros sinterizados e válvulas de retenção são das marcas NUPRO, HOKE ou Swagelock. As MFCs são da marca *Granville Phillips*, assim como as válvulas sensíveis (*leak valves*). Todas as conexões são do tipo de compressão por anilha, modelo *Gyrolock* da HOKE, ou *Hy-seal* da Swagelock. Os reguladores de pressão de primeiro estágio (300 à 5 bar) e de segundo estágio (de 0 à 5 bar), são todos em aço inóx para gases ultrapuros (5.0 ou 5.9) da White-Martins ou AGA gases especiais.

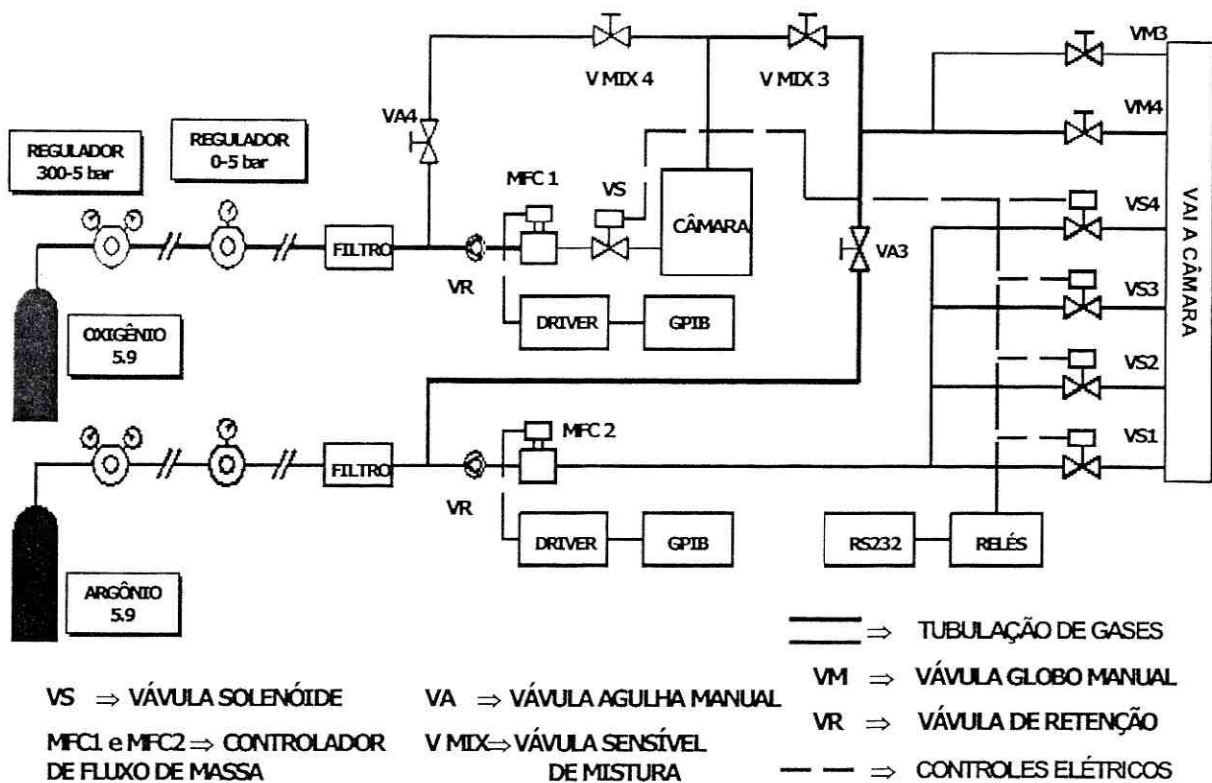


Figura 2-6: Esquema da instrumentação de controle, distribuição e injeção de gases na câmara

2.4.2 A técnica de *Sputtering* não alinhado (*off axis*)

A técnica de *sputtering* não alinhado (*off axis*) com a movimentação oscilante do substrato (SNAMS), permite reduzir as colisões frontais dos íons argônio com o alvo e, conseqüentemente, o *backsputtering* de oxigênio durante o *sputtering* reativo e durante a co-deposição de óxidos mistos de níquel e cobalto. As principais vantagens da técnica de se manter o substrato oscilando sobre as magnetrons são:

- * Homogeneização da espessura dos filmes produzidos por co-deposição.
- * Redução da rugosidade.
- * Redução do arrancamento de oxigênio do filme produzido (*backsputtering*).

O controle de velocidade e curso do porta substrato foi automatizado por uma sub-rotina no ambiente do programa fornecido pela fabricante do motor de passo de movimentação do substrato (SLO-SYN).

A figura 2-7 contém um desenho esquemático da técnica.

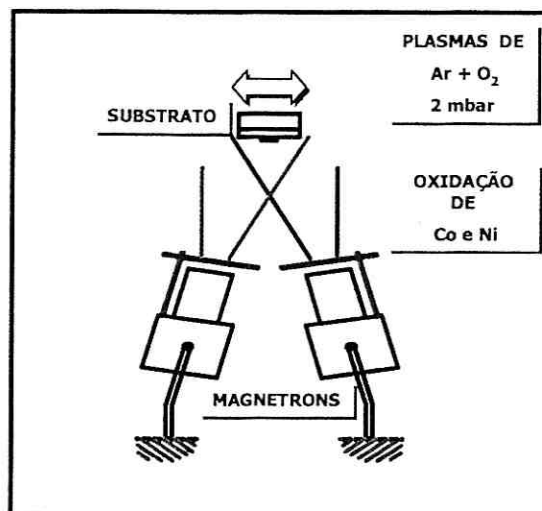


Figura 2-7: Esquema da técnica de (SNAMS) *sputtering* não alinhado e movimentação do substrato para pulverização catódica e co-deposição reativa.

2.5 Infra-estrutura do laboratório

Diversas variáveis presentes na infra-estrutura do laboratório, onde pretende-se instalar um equipamento de produção, influenciam a qualidade e a reprodutibilidade das amostras produzidas, como por exemplo:

- Qualidade do ar e pressão atmosférica dentro do laboratório \Rightarrow Contaminações no filme por partículas em suspensão e alta umidade.
- Qualidade da rede elétrica e aterramento \Rightarrow Confiabilidade e segurança das medidas e instrumentação
- Qualidade do piso e do ambiente \Rightarrow Poeira adsorvida e correntes elétricas estáticas que podem danificar os filmes finos
- Qualidade da água de refrigeração \Rightarrow Metais e contaminantes que podem danificar as fontes de *sputtering* e bombas de vácuo
- Qualidade do ar-comprimido \Rightarrow Nível de umidade, óleo e partículas na limpeza dos substratos e câmara de vácuo
- Qualidade da instalação e dos gases de processo \Rightarrow Contaminações do filme durante o *sputtering*

A adequação física dos equipamentos e ferramentas necessários para a preparação e limpeza dos substratos de deposição dos filmes e os sistemas de medidas de caracterização *ex-situ* (fora da câmara do sputtering) das amostras obtidas, precisam estar controlados e adequados, tanto técnica quanto fisicamente, ao ambiente de produção. Isto otimiza o processo, melhora a qualidade e minimiza erros sistemáticos de produção. O *Apêndice A* contém um memorial descritivo simplificado das instalações técnicas e projetos elaborados e executados para o laboratório deste trabalho.

2.6 Procedimento experimental de produção

Os substratos de silício (100) utilizados foram oxidados em atmosfera de oxigênio, em forno de alta temperatura, e ao ar. Após a limpeza com solventes, os substratos estão prontos para a deposição dos filmes.

A câmara de vácuo principal e todos os componentes internos devem ser limpos de incrustações, óleos e água antes de se proceder a evacuação do sistema.

Todo o sistema deve ser aquecido (*backing*) e resfriado, alternadamente, durante o bombeamento, até que se alcance o vácuo final desejado de $10^{-8} mTorr$, com a eliminação de vapores de água e solventes adsorvidos nas paredes internas da câmara de vácuo.

Após a limpeza do sistema os suporte de substratos são introduzidos manualmente, um a um, na câmara de carregamento (LLC) e, posteriormente, na câmara principal, via o manipulador da LLC. Este procedimento é precedido de ciclos de vácuo e equalização das pressões nas duas câmaras de vácuo, antes da abertura da válvula gaveta manual da LLC. Um suporte, para até 5 substratos guarda os mesmos até serem colocados na posição de pulverização, na caixa porta substratos, por outro pequeno manipulador.

O controle da pressão de trabalho (2 a 5 mTorr) é mantido constante com a injeção de uma vazão constante de argônio pelos MFCs e o controle da abertura da válvula gaveta da bomba turbo. Os magnetrons são ligados e a potência ou a voltagem das fontes são selecionadas para as taxas de pulverização desejadas. Os obturadores são mantidos fechados até que os substratos se posicionem sobre as respectivas magnetrons que possuem os alvos, com os materiais que se quer depositar. A rotina utilizada no programa que controla a movimentação dos substratos sobre as magnetrons e a abertura dos obturadores é modificada de acordo com as espessuras e o número de repetições das multicamadas.

Após a pulverização de todos os cinco substratos disponíveis dentro da câmara, eles são retirados pelo manipulador da LLC e novos são introduzidos

Para os testes de reprodutibilidade e qualidade dos filmes deste sistema de *sputtering*, o laboratório, inicialmente, produziu filmes de multicamadas de Co/Cu, um sistema bem conhecido na literatura. A primeira tese de doutorado [40] do laboratório contém um estudo sistemático de diversas multicamadas, atestando que o sistema de *sputtering* desenvolvido produz filmes com estrutura periódica artificial e modulada, apresentando propriedades de magneto transporte similares às encontradas na literatura. A repetição da produção de filmes com 10 dias de intervalo, atestou a reprodutibilidade do novo sistema.

A Figura 2-8 contém uma tabela que relaciona multicamadas de Co/Cu com diversas espessuras da camada de cobre t_{Cu} ao valor de magneto resistência MR%, ao campo magnético de saturação H_S e às espessuras do superperíodo Λ nominal (determinado pelas taxas de deposição) e do superperíodo Λ experimental, calculado a partir das curvas de reflectividade de raios-X dos filmes obtidos.

Série Si/Fe(82Å)/[Co(18Å)/Cu(t_{Cu})]₁₅/Co(18Å)

| t_{Cu} (Å) | MR (%) | H_S (kOe) | $\Lambda_{(nominal)}$ (Å) | $\Lambda_{(experimental)}$ (Å) |
|--------------|------------|-------------|---------------------------|--------------------------------|
| 17 | (2,6±0,5) | (1,3±0,3) | 35 | 34,8 |
| 18 | (21,3±0,5) | (0,6±0,3) | 36 | 36,1 |
| 19 (1) | (23,3±0,5) | (1,6±0,3) | 37 | 36,5 |
| 19 (2) * | (23,0±0,5) | (1,6±0,3) | 37 | 36,5 |
| 20 | (20,2±0,5) | (1,4±0,3) | 38 | 38,6 |
| 21 | (4,8±0,5) | (0,8±0,3) | 39 | 39,6 |
| 23 | (3,0±0,5) | (1,2±0,3) | 41 | 41,3 |

* Amostra reproduzida após 10 dias

Figura 2-8: Parâmetros de produção e caracterização de multicamadas de Co/Cu que, atestam a reprodutibilidade do sistema de sputtering desenvolvido [40]

Capítulo 3

Instrumentação desenvolvida para a caracterização *ex-situ* dos filmes finos

3.1 Introdução

A análise *ex-situ* (fora da câmara do sputtering) dos filmes finos produzidos e a caracterização do novo sistema de produção empregado, foram divididas em técnicas de caracterização estrutural e magnética. As técnicas de caracterização estrutural utilizadas estavam disponíveis nos laboratórios de raios-X (DRX) e de nanoscopia, ambos no CBPF. A caracterização magnética foi realizada através de medidas magnéticas (magnetômetro de amostra vibrante (VSM)¹ [41]) e medidas de transporte elétrico (resistividade e magneto resistência (MR)) e, embora ambos os sistemas tenham sido desenvolvidos e montados durante este trabalho, o sistema de MR não será apresentado aqui em detalhes. Apenas serão apresentados um esquema geral do sistema de MR, o esquema do porta amostras para MR e o circuito automático de inversão da corrente do eletroímã para inversão do campo magnético (parte integrante deste trabalho).

Para uma análise mais completa das amostras produzidas neste sistema de *sputtering*, foram utilizadas, também, outras técnicas já existentes no CBPF (espectroscopia Mossbauer por elétrons de conversão (CEMS) e ressonância ferromagnética (RFM)). Estas

¹Foi dada preferência à sigla *VSM* para designar o Magnetômetro de Amostra Vibrante, por ser esta mais popular que a sigla MAV.

técnicas foram aplicadas no estudo de bicamadas de $NiFe/Cu$, produzidas no *sputtering* do laboratório, num recente trabalho publicado em [42] 2002.

3.2 Caracterização estrutural dos filmes

A difratometria de raios-X a baixo ângulo (de $0,9$ a 8°), também chamada reflectividade, foi utilizada, sistematicamente, para determinar a espessura depositada em filmes de monocamadas e, com isto, calibrar as taxas de deposição usadas durante o *sputtering*, bem como ajustar e verificar a espessura dos superperíodos nos filmes de multicamadas, caracterizando, também, a reprodutibilidade do novo sistema.

Quando um filme de densidade uniforme é depositado num substrato, a reflectividade normal de Fresnel do substrato sem o filme torna-se modulada por oscilações, devido às interferências das ondas refletidas na superfície da interface ar/filme e as ondas refletidas na interface filme/substrato. Estas oscilações são chamadas de franjas de Kiessig [43] e foram descobertas na década de 30. O período das franjas é inversamente proporcional à espessura da camada depositada: Quanto mais espesso for o filme menor será o período de oscilação.

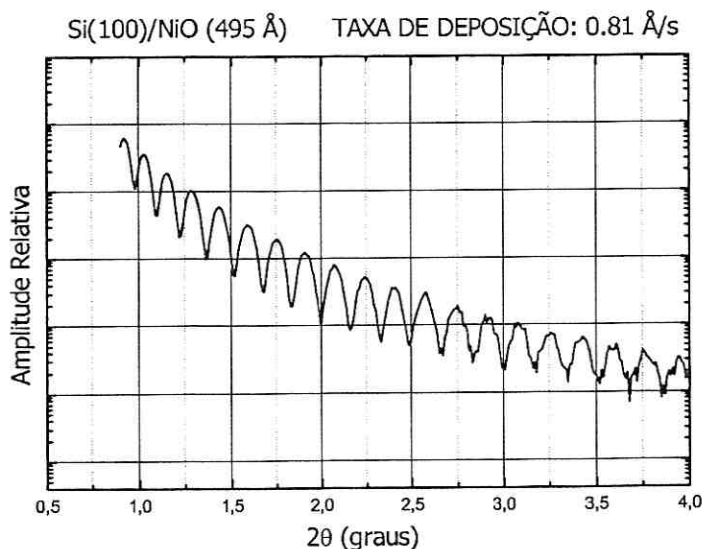


Figura 3-1: Espectro de reflectividade de raios-X do NiO depositado em substrato de Si (100).

Para a determinação das espessuras depositadas foram analisados os espaçamentos

das franjas de Kiessig das curvas de reflectividade de raios-X, para a radiação K_α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em filmes de monocamadas com aproximadamente 500 \AA (5000 nm) de espessura. A Figura 3-1 mostra as franjas obtidas para o NiO utilizado nas válvulas de spin e produzido por *sputtering* reativo. Da análise dos espaçamentos destas franjas foi obtida a espessura depositada de NiO e determinada a taxa de $0,81 \text{ \AA/s}$ para a produção dos filmes estudados.

A separação entre as franjas ($\Delta\theta$) permite determinar a espessura total (t) das monocamadas segundo Equação 3.1, derivada da expressão de Bragg, onde λ é o K_α do cobre.

Deve-se notar que, t é da ordem dos espaçamentos d dos planos cristalográficos de interferência, e o $\sin(\Delta\theta)$, para baixos ângulos, se confunde com o próprio ângulo de Bragg.

$$t = \frac{\lambda}{2 \sin(\Delta\theta)} \quad (3.1)$$

Para se obter uma medida precisa da espessura t de uma monocamada ou do superperíodo Λ de uma multicamada, é ajustada uma função quadrática aos valores das posições angulares dos picos de interferência, a partir da expressão de Bragg modificada, segundo a Equação 3.2, onde n é a ordem da reflexão, m é o erro associado a n , 2δ é a densidade eletrônica do material e θ , o ângulo de Bragg.:

$$\sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n^2 + 2m \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 n + \left[m^2 \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 + 2\delta \right] \quad (3.2)$$

A partir da construção de um gráfico de n contra o $\sin^2(\theta)$, ajusta-se uma parábola pela Equação 3.3:

$$y = \sin^2(\theta) = ax^2 + bx + c \quad (3.3)$$

Donde vem a Equação 3.3:

$$a = \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 \quad (3.4)$$

E finalmente se obtém o valor da espessura da monocamada t pela Equação 3.5:

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (3.5)$$

Para as espessuras dos superperíodos Λ das multicamadas (ou as espessuras entre as

interfaces das repetições periódicas do filme), normalmente é utilizado um ajuste linear dos valores de k^2 contra o $\sin^2(\theta)$ pela expressão simplificada da Equação 3.6, onde k é a ordem de reflexão dos picos de Bragg. O valor de Λ é obtido fazendo $a = \left(\frac{\lambda}{2\Lambda}\right)^2$, ou melhor $\Lambda = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}}$.

$$y = ax + b \therefore \sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2\Lambda}\right)^2 k^2 + 2\delta \quad (3.6)$$

A difratometria de raios-X a alto ângulo (DRX) foi usada para verificar a estrutura dos filmes depositados. Em alguns filmes foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (MFA), disponível no laboratório de nanoscopia (CBPF), para verificar a rugosidade superficial dos filmes e comparar com a obtida por refletividade, caracterizando a qualidade dos filmes.

Vencidas as dificuldades de alinhamento e precisão, ótimas curvas de refletividade foram obtidas, atestando a qualidade dos filmes produzidos e a alta precisão do difratômetro marca *HZG*, de fabricação alemã, embora este modelo não fosse específico para a obtenção de difratogramas a baixo ângulo.

A análise dos difratogramas de DRX mostrou-se bastante complexa, uma vez que a espessura nanométrica dos filmes não possui suficientes planos cristalinos para a obtenção de linhas bem definidas contra o forte e predominante espectro das linhas do substrato de silício. Alguns elementos utilizados nos filmes possuem picos de Bragg em ângulos coincidentes com os picos dos substratos dificultando a interpretação. Mesmo assim, em alguns filmes de multicamadas de $Ni_{81}Fe_{19}/Zr$ e $Ni_{81}Fe_{19}(50\text{Å})/W_{90}Ti_{10}(20\text{Å})$, estudadas num recente trabalho do laboratório de filmes do CBPF [52], foi possível observar o aparecimento de picos satélites à fase principal, típicos de superestruturas [53]. Estes picos não são superpostos aos picos do substrato e evidenciam uma estrutura artificialmente periódica e modulada, devido à perda de simetria da rede pelo efeito de bidimensionalidade dos filmes finos produzidos. A Figura 3-2 apresenta a caracterização estrutural do filme produzido com detalhe para os picos satélites, equidistantes do pico principal.

Na Figura 3-3 estão indicados os picos de Bragg para os planos (111) e (200) obtidos do espectro de DRX, de um filme de bicamada de NiO/Co , com *cap layer* de proteção de cobre, produzido no sistema de *sputtering* com campo magnético de 1,3 *kOe* aplicado no plano do filme durante a deposição. Este filme foi utilizado no estudo da polarização

por troca (*exchange bias*) em válvulas de spin (*spin valves*).

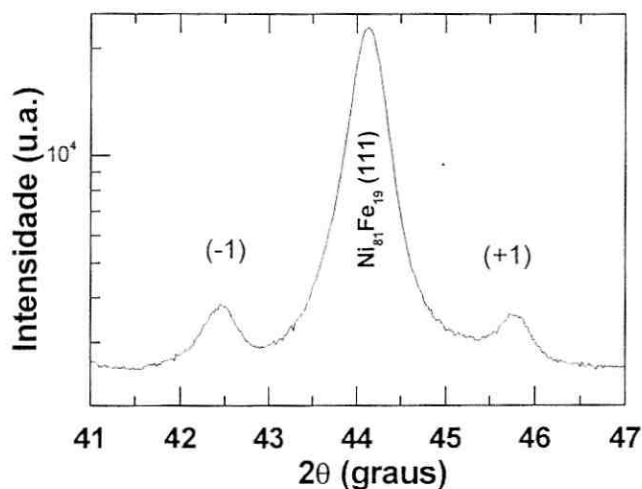


Figura 3-2: DRX da multicamada de $NiFe(50\text{\AA})/WTi(20\text{\AA})_{20}$. Detalhe para os picos satélites. Compilado de [52]

3.3 Caracterização magnética

As técnicas disponíveis no CBPF, para a obtenção de curvas de magnetização em filmes finos magnéticos são: o magnetômetro *Squid* (Superconducting Quantum Interference Device) e o magnetômetro de amostra vibrante.

O magnetômetro *Squid*, embora seja de maior sensibilidade, $10^{-8}emu$, possui um alto custo de operação devido à utilização do hélio líquido, necessário para o resfriamento da bobina supercondutora, além de um tempo médio de medida da ordem de 5 horas para cada filme. O desenvolvimento e a montagem de um novo VSM para filmes, como técnica principal para a rápida caracterização, foi por isto escolhido para capacitar o novo laboratório na realização de medidas magnéticas para a maioria dos filmes finos produzidos pelo *sputtering*, com ótima resolução, variação de $\pm 3 \times 10^{-6}emu$ em sinais com amplitude de $10^{-5}emu$, como atestam os resultados, em um tempo medido em minutos contra as 5 horas necessárias no *Squid*, sem o alto custo com hélio líquido. Com isto, o "Squid" seria utilizado para medidas onde a sua alta sensibilidade fosse realmente necessária, ou para melhor definir as curvas previamente obtidas pelo VSM.

Outras vantagens no uso do VSM para filmes são: porta amostras mais versátil,

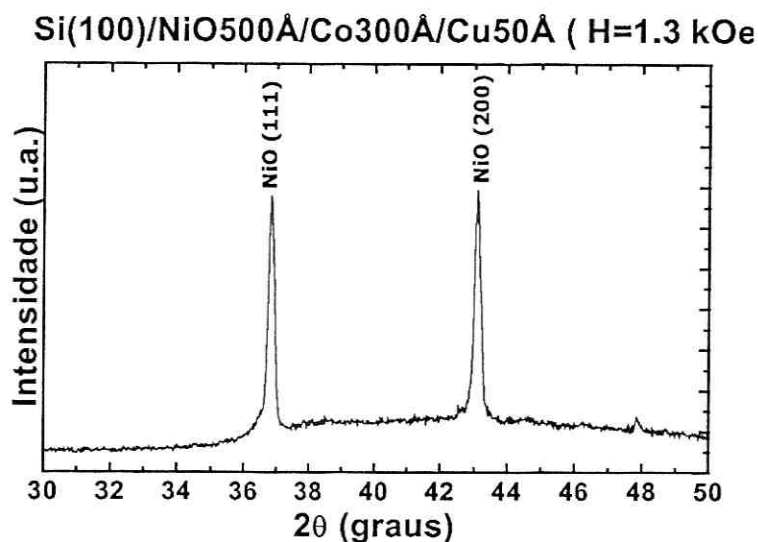


Figura 3-3: Detalhe dos picos de difração de raios-X. do NiO, de uma bicamada de NiO/Co, depositada em substrato de Si (100).

possibilidade de realizar medidas em função do ângulo de aplicação do campo magnético (com a rotação da amostra nos dois eixos), aquisição de dados mais versátil, pouco espaço necessário para o experimento, facilidade de operação e baixo custo.

O equipamento comercial existente, da *Princeton Applied Research model 155*, não poderia ser usado devido à sua baixa sensibilidade, ao alto campo remanente (80Oe) das peças polares de seu eletroímã e da baixa discretização de sua fonte de corrente. Foi, portanto, desenvolvida e implementada uma nova instrumentação, usando apenas o vibrador original. A sensibilidade do novo sistema foi aumentada por amplificação passiva, com um transformador de baixo ruído *PAR Model 190* e detecção síncrona por um *lock-In amplifier EG&G Instruments model 5210* e a construção de um novo eletroímã com 1,5 kOe de campo máximo e baixo campo remanente do núcleo (3 Oe), necessários para as medidas magnéticas das *spin valves* que possuem campos de saturação da ordem de dezenas de Oersteds. O sistema construído para esta tese foi instalado em uma nova estrutura de sustentação, com perfis de aço, grande massa inercial e amortecimento suficientes para diminuir o ruído provocado por vibrações mecânicas. Uma chapa de *mumetal*, material de alta permeabilidade magnética, foi usada para a blindagem eletromagnética das bobinas e região da amostra. Este sistema foi denominado de VSMF ou VSM para filmes.

3.4 O Magnetômetro VSM

Este método foi desenvolvido por Simon Foner, em 1959 [41], e é baseado na mudança ocorrida no fluxo magnético de uma bobina quando em sua proximidade faz-se vibrar uma amostra que está sujeita a ação de um campo magnético uniforme [44]. Essa técnica permite realizar medidas em função do campo magnético, da temperatura e da orientação cristalográfica, sendo assim aplicada em diferentes tipos de materiais magnéticos.

O princípio de funcionamento consiste em colocar uma amostra na extremidade de uma haste rígida, cuja extremidade oposta está conectada a um transdutor de velocidade que vibra a baixas frequência e amplitude (no PAR155 frequência de 80 Hz e amplitude de 0,1 mmn). Um campo magnético uniforme, perpendicular ² ao movimento oscilatório da haste, é aplicado na amostra e induz um momento de dipolo magnético. Com a vibração da amostra, um campo dependente do tempo, gerado pelo momento de dipolo, com base na lei de indução de Faraday, induz uma força eletromotriz (fem) alternada nas bobinas detetoras cuja amplitude é proporcional ao momento de dipolo, à amplitude e à frequência de vibração da amostra. Durante uma medida é, então, importante manter a frequência e a amplitude de vibração constantes para que a fem dependa somente do momento de dipolo magnético, de tal modo que esse momento seja proporcional à variação do fluxo magnético produzido pela amostra nas bobinas detetoras. Para eliminar o erro devido às variações de frequência e vibração, um transdutor capacitivo de placas paralelas é introduzido no circuito, ver Figura 3-5 (capacitor gerador de referência). Neste capacitor uma das placas é fixa e a outra se movimenta solidária à haste da amostra, assim, variações na frequência da haste provocam variações no capacitor. O sinal obtido do capacitor é introduzido no circuito oscilador, via um circuito detetor de zero (*null detection*) ou ponte de compensação de zero (*bridge null balance*), mantendo a frequência e amplitude constantes. Este sinal também é usado como referência em um amplificador diferencial com o sinal das bobinas, do qual se obtém um sinal de saída, cuja amplitude é proporcional somente ao momento magnético da amostra. No VSMF, este último amplificador diferencial é o próprio *lock-in*.

²Em sistemas com bobina supercondutora o campo magnético é paralelo ao movimento da haste.

3.4.1 As bobinas de detecção: O gradiômetro

No VSM, a variação do fluxo magnético ϕ com o tempo, induzido pela amostra de volume V e magnetização \mathbf{M} , nas bobinas de detecção, pode ser calculada pelo teorema da reciprocidade [48] e é dado pela Equação 3.7.

$$\phi = \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_n V \quad (3.7)$$

\mathbf{H}_n seria o campo fictício normalizado das bobinas de detecção, criado na posição da amostra, se uma corrente elétrica unitária passasse nestas bobinas. A amostra vibra na direção z , com velocidade $v = dz/dt$. A variação do gradiente de fluxo magnético pode ser detectado como uma voltagem nessas bobinas. O mesmo resultado é obtido com uma mudança de coordenadas do suporte fixo de referência para um suporte de referência que vibra junto com a amostra, segundo a Equação 3.8.

$$\frac{-d\phi}{dt} = -\mu_0 \mathbf{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} V = -\mu_0 \mathbf{M} \frac{\partial \mathbf{H}_n}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} V \quad (3.8)$$

Pode-se verificar que a voltagem nas bobinas (ou fluxo magnético) é linearmente dependente do gradiente de campo $\partial \mathbf{H}_n / \partial z$, que é a própria sensibilidade das bobinas de detecção. A simplificação [54, 55] exposta nas Equações 3.9, 3.10 e 3.11, mostra como se obter o gradiente de fluxo magnético através da voltagem E induzida, da frequência f de vibração da amostra, da pequena amplitude A da vibração senoidal, de um fator devido à geometria do gradiômetro G e, finalmente, do momento magnético da amostra σ . A teoria completa de sensibilidade de detecção de uma bobina, foi desenvolvida por J. Bernards, em [49].

$$E = \frac{-d\phi}{dt} = \frac{-d\phi}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (3.9)$$

$$\frac{dz}{dt} = A \cos \omega t = A \cos 2\pi f t \quad (3.10)$$

$$E = \sigma G A 2\pi f \cdot \cos 2\pi f t \quad (3.11)$$

A ponte de compensação de zero, explicada anteriormente, torna a Equação 3.11, em primeira aproximação, independente de mudanças em A , f , no ganho ou na linearidade

do amplificador, na forma de onda das bobinas detetoras e em pequenas instabilidades no campo magnético. De outra maneira estas variáveis devem ser bem controladas.

Erros devidos à posição da amostra podem ser eliminados mantendo a mesma em um *ponto-de-sela*, que é a região definida por um local geométrico tridimensional entre as bobinas (ver Figura 3-4) onde o sinal induzido é máximo na direção Z (eixo da haste), máximo na direção Y e mínimo na direção X (eixo das bobinas) e a figura de ruído é a mesma em qualquer ponto desta região. A interação dos três planos de simetria determinam o ponto de sela.

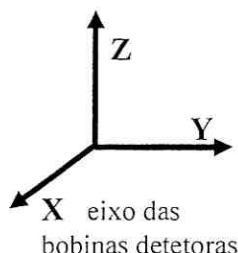


Figura 3-4: Eixos de coordenadas de simetria no ponto de sela.

Algumas configurações de bobinas [47], com mais de dois pares, podem ampliar esta região e reduzir erros em medidas de anisotropia angular em filmes, onde, normalmente, a rotação da amostra descreve uma figura não simétrica em relação ao centro da haste (ver conclusões e sugestões).

Na prática, o gradiente de campo é obtido por um *gradiômetro* contruído com dois pares de bobinas detetoras que captam a *fem* induzida pela amostra. Como mostra a Figura 3-5, cada uma das bobinas de um par está enrolada em sentido oposto ao outro par, para que entre elas apareça um gradiente de campo magnético onde será colocada a amostra. Os pares de bobina foram ligados eletricamente em série e segundo uma das diversas possibilidades descritas por Zieba e Foner [46].

3.4.2 Porta amostras compensado

Os filmes finos analisados são depositados em substratos de silício(100) que apresentam forte sinal diamagnético. Para minimizar este sinal foi necessário a construção de um porta amostras que compensasse o seu próprio sinal e o dos substratos, segundo o arranjo da Figura 3-5 adaptado de Samwel [47]. A simetria de forma, de massa e de

posição dos materiais em relação às bobinas devem ser mantidas para que o artifício funcione. Medidas de amostras com sinal pequeno também requerem cuidados na escolha dos materiais do porta amostras, nos cabos utilizados e no aterramento dos dispositivos e equipamentos de medida. O porta amostras deve ser feito em material não magnético de usinagem fácil, com bom acabamento superficial e de baixa densidade, para não induzir fortes sinais. Materiais da família do acrílico, como o polimetil-metacrilato, e da família do cloreto de polivinila(PVC), foram usados com êxito. Embora o *Teflon* ou poli-tetrafluoretileno(PTFE) tenha sido usado para a fixação dos filmes durante os testes iniciais, este não é aconselhável, devido à sua capacidade de desenvolver cargas elétricas estáticas, fixando diversos contaminantes.

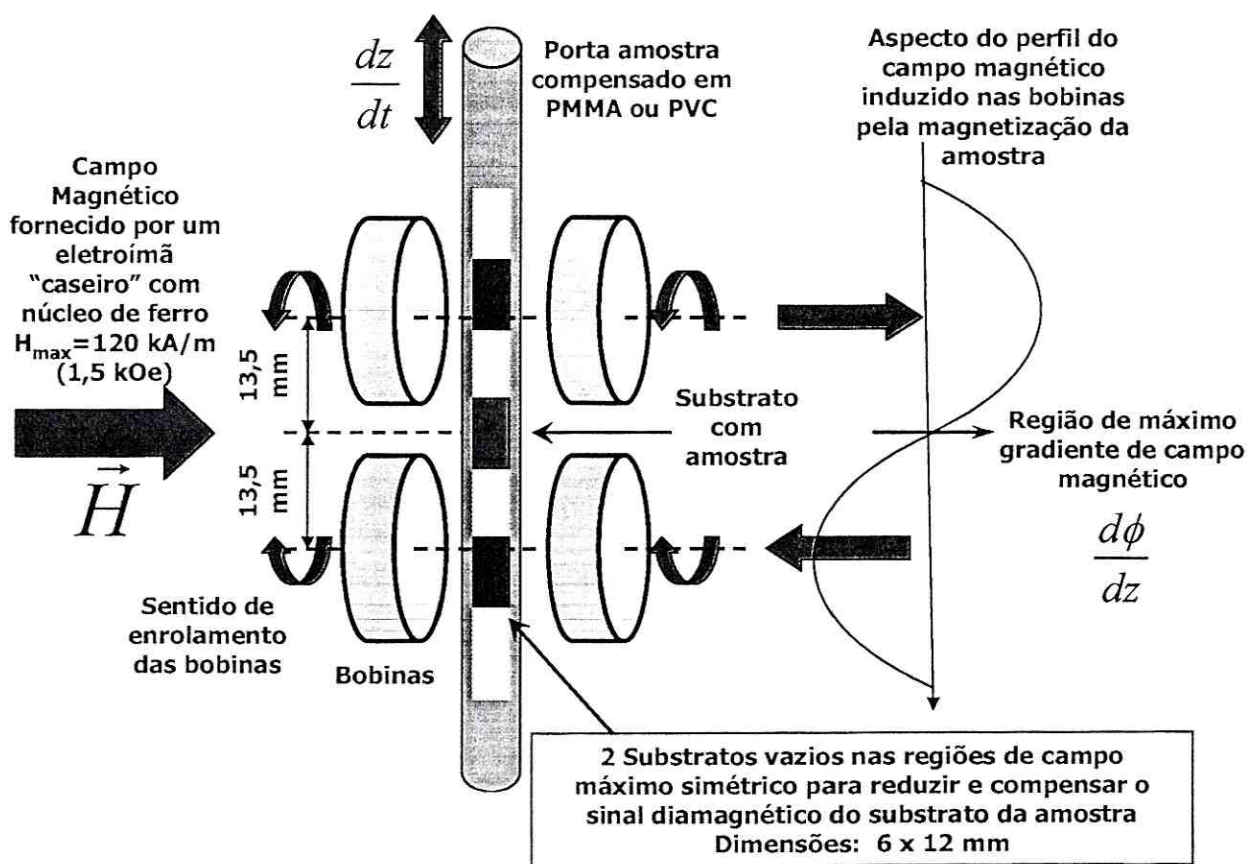


Figura 3-5: Esquema do porta amostras compensado com as bobinas captadoras.

A Figura 3-6 mostra as curvas de $M \times H$ do porta amostra compensado com 1 substrato no centro e com 3 substratos (como na Figura 3-5), comparadas com o porta amostras comercial (feito de quartzo e *nylon*). O sinal de fundo à 1500 Oe (120 kA/m) do porta amostras com 1 substrato no centro ($3 \times 10^{-6} \text{ emu}$) é 25 % menor comparado com o

comercial ($4 \times 10^{-6} emu$). A redução do sinal de fundo do porta amostras compensado com 3 substratos ($1, 2 \times 10^{-6} emu$) é de 70 % comparado ao comercial e de 60 % quando se compara ao com apenas 1 substrato no centro.

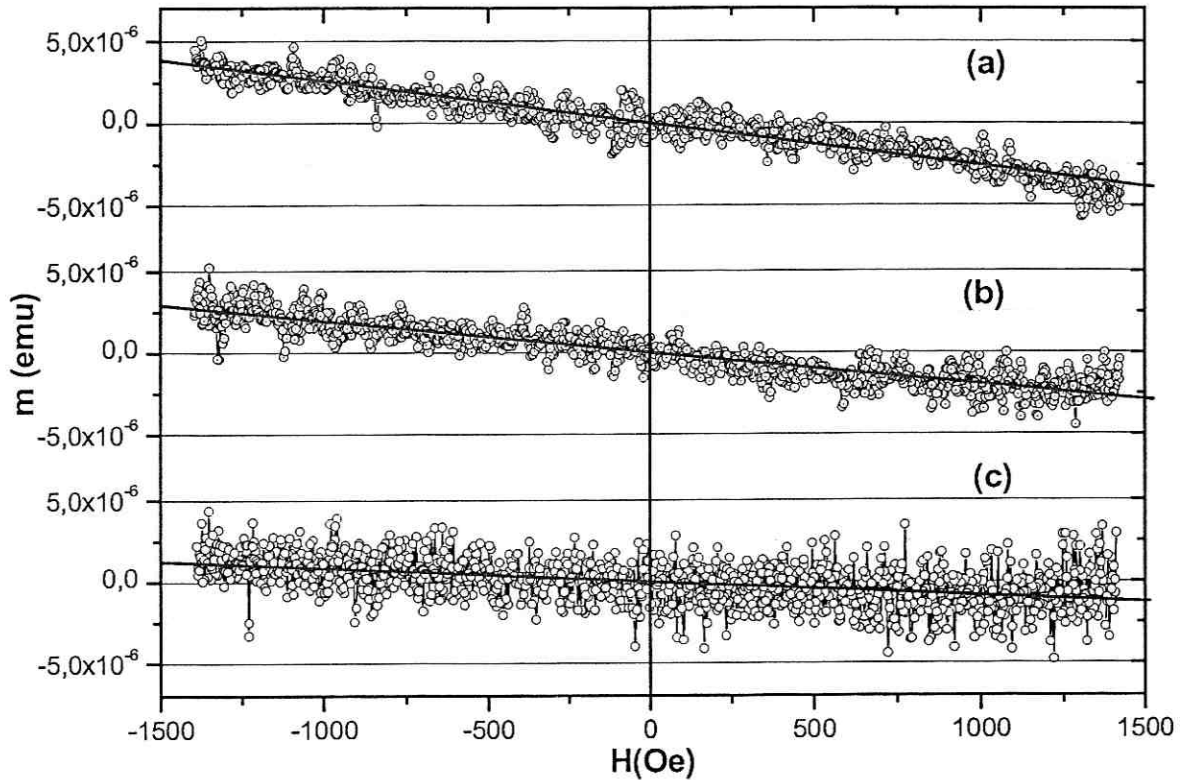


Figura 3-6: Curvas de magnetização versus campo magnético do sinal de fundo do porta amostras comercial (a), com 1 substrato no centro (b) e do compensado com 3 substratos (c).

3.4.3 Descrição e montagem do novo VSMEF

O diagrama da Figura 3-7 resume os equipamentos, circuitos, interfaces e sensores utilizados no novo sistema. Segue abaixo a descrição da instrumentação usada no novo sistema:

- Um microcomputador tipo PC montado com processador K6 II-500, placa mãe Soyo 5EH5, equipada com barramentos 2 ISA e 3 PCI; interface de comunicação padrão GPIB (general purpose interface bus), marca National Instruments; placa conversora analógica digital e digital analógica de 12 bits (ADC e DAC) PCC 711B,

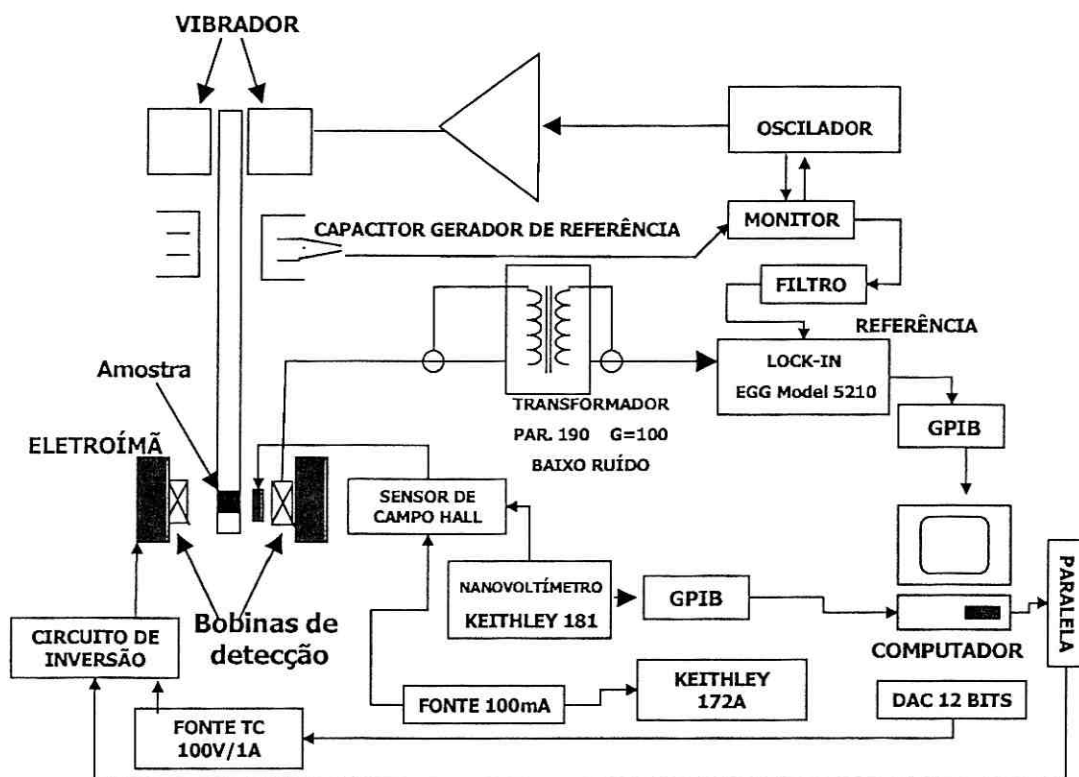


Figura 3-7: Diagrama do novo VSM para filmes

marca PC LAB Advantech Co. Ltda, endereço de acesso 220H, endereço das portas para *low-bytes* 224H e *high bytes* 225H

- 2 pares de bobinas detectoras, modelo PAR, ligadas em série duas a duas, com impedância de 300Ω e conectadas via cabo coaxial e conectores BNC ao transformador.
- 1 transformador de baixo ruído PAR. 190 com ganho de 100x no sinal de saída e baixíssima figura de ruído de $0,5 \text{ dB}$, para a frequência de 80 Hz
- 1 amplificador Lock-in EGG model 5210 conectado via o canal A com os filtros de $60 \text{ e } 120 \text{ Hz}$ (F-2F) acionados, referência externa via sinal de 80 Hz filtrado do monitor do vibrador, tempo de aquisição e média de 1 à 3 segundos, com interface GPIB com o PC.
- 1 eletroímã (montado para este trabalho) em estrutura de ferro fundido cinzento, com bobinas enroladas de fio de cobre esmaltado, impedância total de 75Ω e alma de aço baixo carbono (ABNT 1020) (ver Figura 3-8)
- 1 Fonte de tensão Tectrol_TC100-01, saída de 0 a 100 V e 0 a 1 A e programação externa por sinal analógico de 0 a 10 Volts fornecido pelo DAC da P.C. Lab para controle do campo magnético do eletroímã. Resolução em tensão do controle de saída da fonte para o DAC de 12 bits:

$$\text{Volts} / \text{passo do DAC enviado} = \frac{100V}{2^{12} \text{ passos}} = \frac{100V}{4096 \text{ passos}} = 24,4 \times 10^{-3} \text{ V/passos}$$

Como a resistência das bobinas do eletroímã (75Ω) limita a máxima voltagem da fonte em 75 V e 1 A, o número máximo de passos de saída do DAC passou a ser 3072. Foi construído um gráfico, Figura 3-9 de passos de saída do DAC (de 0 à 3080) versus o campo magnético experimentalmente obtido (de 0 à 1667 Oe), onde se determinou um ajuste linear para ser usado como variável de entrada em um programa ³ de controle e automatização do VSMF.

O coeficiente angular da reta ajustada determinou a conversão do valor de saída do DAC para valores de campo magnético H , em *Oersted*, que tenham sido previamente escolhidos. A diferença entre o valor escolhido e o valor real de H não afeta

³Este programa foi desenvolvido dentro deste trabalho (veja item 3.3.4)

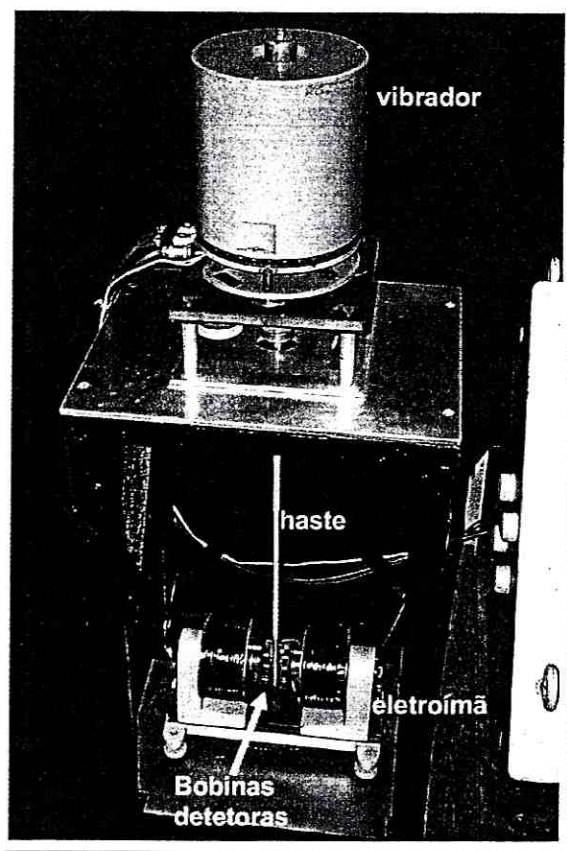


Figura 3-8: Foto do sistema montado com suporte , vibrador e o eletroímã construído.(a blindagem magnética foi retirada)

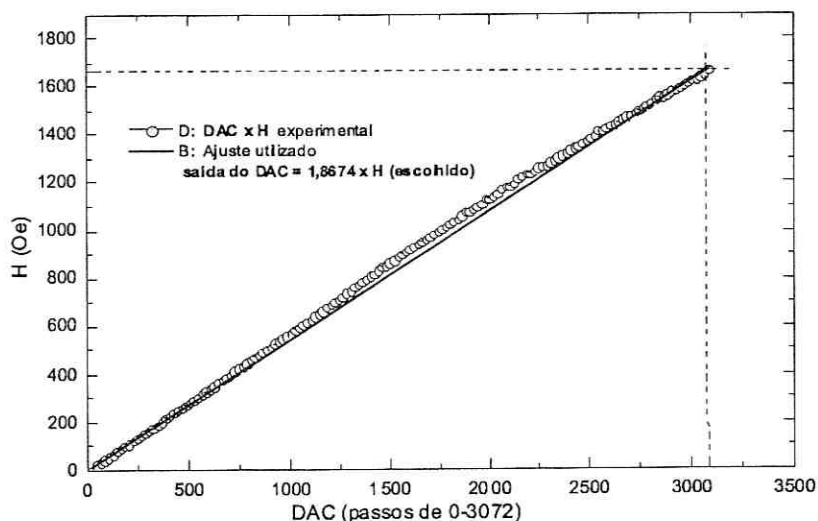


Figura 3-9: Gráfico de unidades de passos de saída do DAC versus campo magnético H , medido na zona da amostra, e ajuste linear para determinar a resolução de saída em campo.

as medidas de $M \times H$, pois o valor de campo usado na medida é o valor real de H na zona da amostra, lido diretamente de um sensor de campo magnético (veja sonda Hall).

A resolução de saída do DAC em campo é, aproximadamente, de $1,8 \text{ passos/Oe}$ ou $0,5 \text{ Oe/volt}$, segundo o ajuste linear.

- Montou-se um circuito impresso de inversão da corrente elétrica nas bobinas do eletroímã, para a inversão do campo magnético, para gerar o terceiro quadrante do ciclo de histerese nas medidas de $M \times H$. A variação da corrente no eletroímã e, conseqüentemente, do campo aplicado, é controlada via porta paralela do micro (conector DB25, pinos 2 e 19) ou pelo bit 1 da saída digital do DAC / ADC. A Figura 3-13 contém o esquema do circuito montado e os detalhes do opto-acoplador usado para isolar o micro do circuito de potência do eletroímã. A lógica usada é inversa, ou seja, quando o nível lógico nos pinos 1 e 2 do opto é baixo (zero volts), o mesmo não conduz abrindo os pinos 5 e 4, habilitando a saturação do transistor Q1 que energiza o relé, fechando os contatos NA e acendendo o *led* D1 vermelho. A situação contrária satura o transistor Q2, acendendo o *led* verde, desligando o relé que fecha os contatos NF , invertendo a direção da corrente. A ligação dos pinos

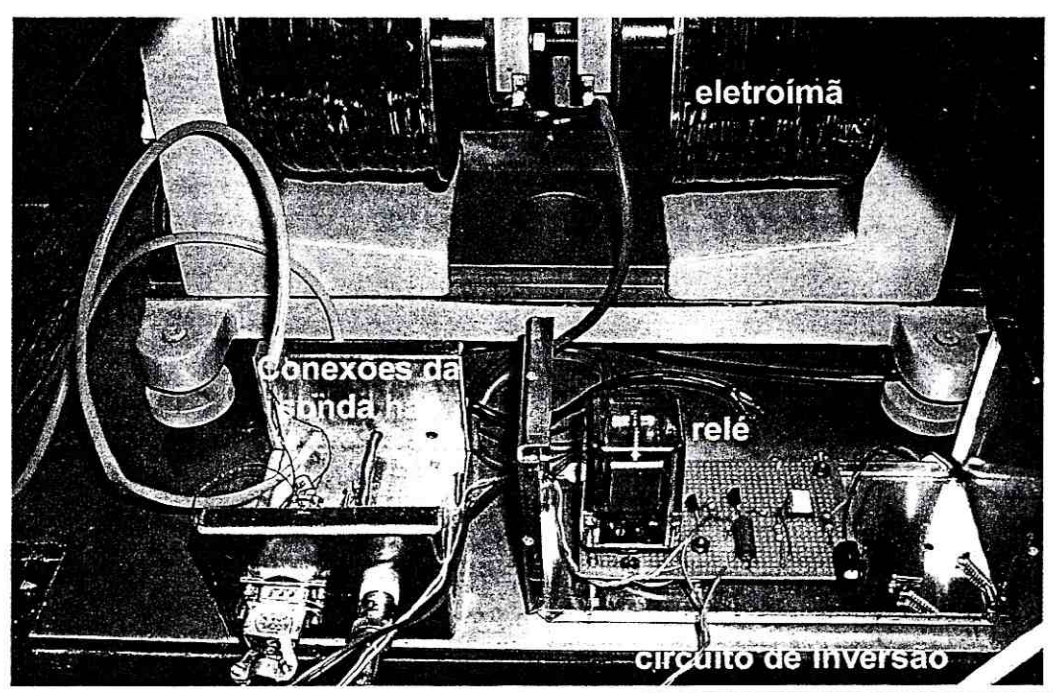


Figura 3-10: Foto do eletroímã e caixas dos circuitos de inversão e conexões.

do relé está na Figura 3-14. Uma pequena fonte portátil comercial (de telefone sem fio) de 12 volts foi utilizada para a alimentação do circuito. Deve ser usado um diodo em paralelo com os contatos da bobina para escoar a corrente negativa, devido à força contra-eletromotriz que surge no desligamento do relé.

- Um sensor de campo magnético tipo sonda *Hall* (Figura 3-15), marca Lake Shore, Modelo HGCT 3020, número de série HG 02916, corrente de polarização $I (DC) = 100 \text{ mA}$, fator de conversão de $0,892 \text{ mV} / \text{kOe}$, resistor de linearização de 500Ω , em paralelo com a saída de tensão do sensor e *off-set* de $-1 \mu\text{V}$ a campo zero.
- Um nanovoltímetro marca Keithley modelo 181, conectado ao PC, via interface GPIB, para aquisição da voltagem da sonda *Hall*.
- Uma fonte de corrente estabilizada de 100mA-DC, fabricada no CBPF, para alimentar a sonda *Hall*. Equipamento não controlado pelo PC.
- Um multímetro Keithley 172A para monitorar os 100mA da fonte de corrente. Este equipamento não é controlado pelo PC.

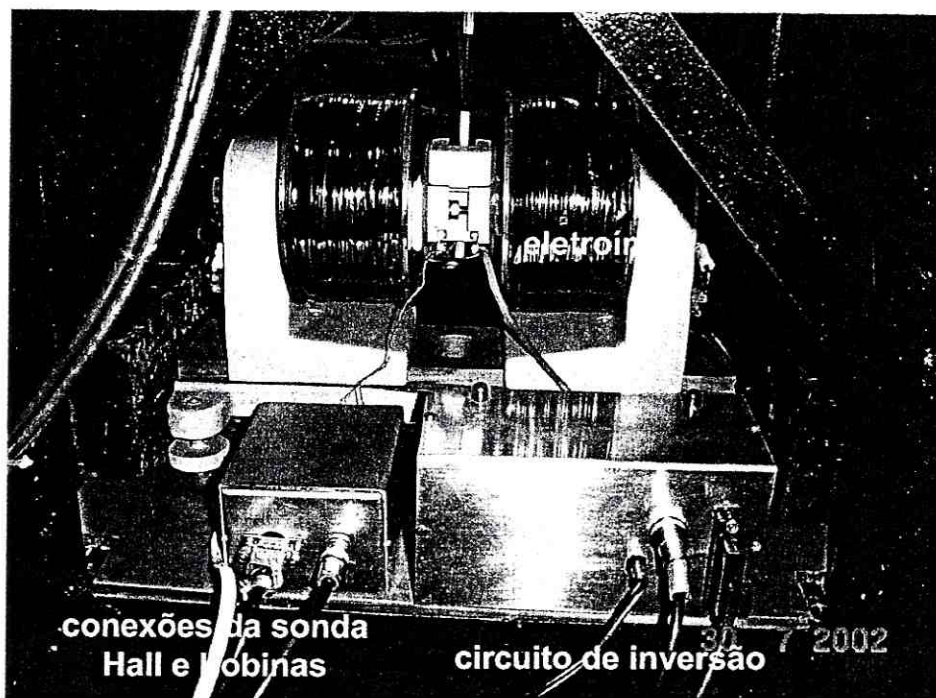


Figura 3-11: Foto do eletroímã, caixas dos circuitos de inversão e conexões, bobinas e sonda Hall montados.

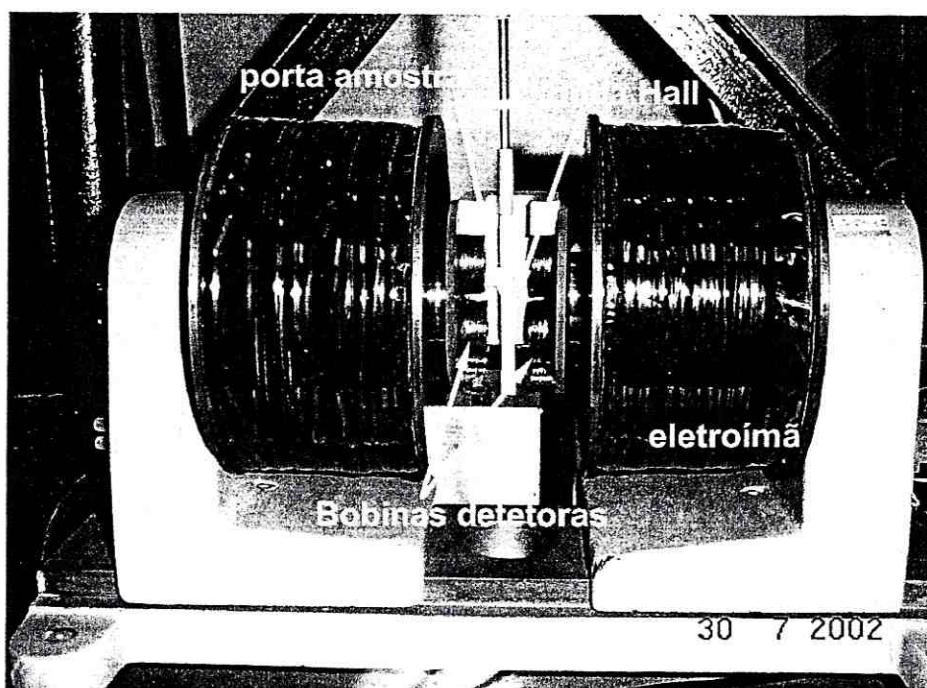


Figura 3-12: Detalhe frontal do eletroímã com bobinas detectoras, sonda Hall e porta amostras.

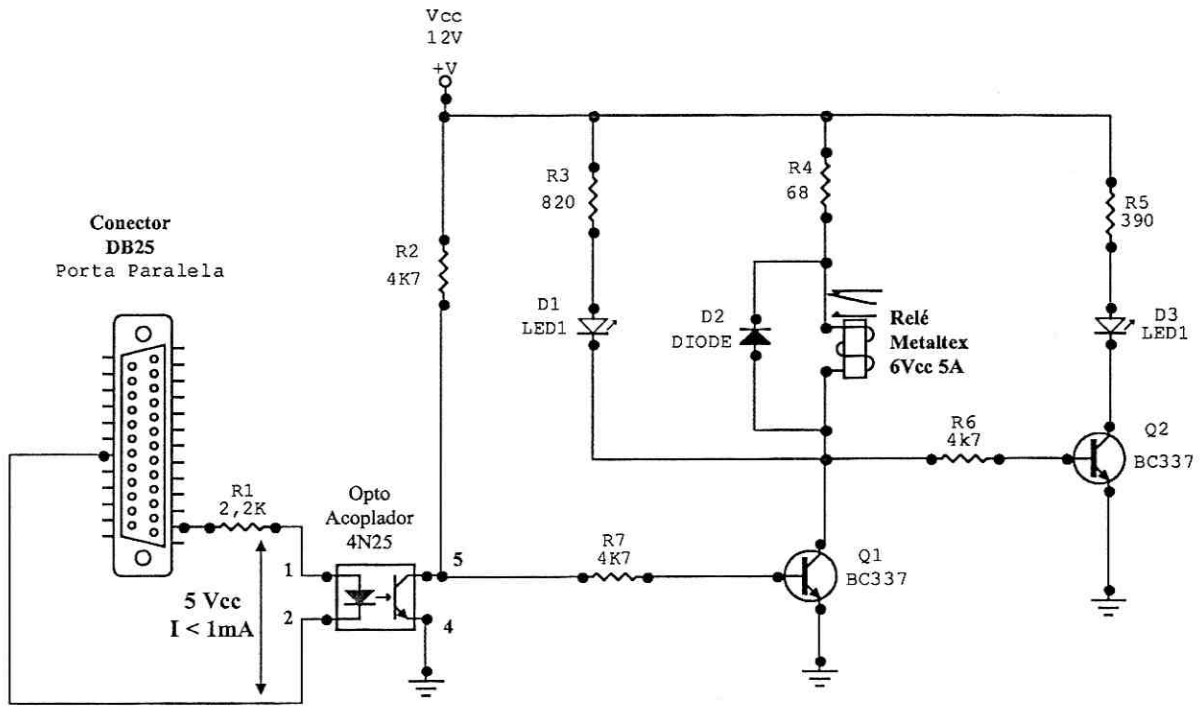


Figura 3-13: Circuito de inversão da corrente do eletroímã para inversão do campo aplicado na amostra.

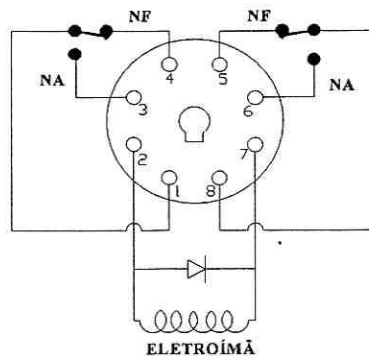


Figura 3-14: Detalhe da ligação dos pinos do relé Metaltex 6Vcc_ 5A para inverter a corrente nas bobinas do eletroímã.

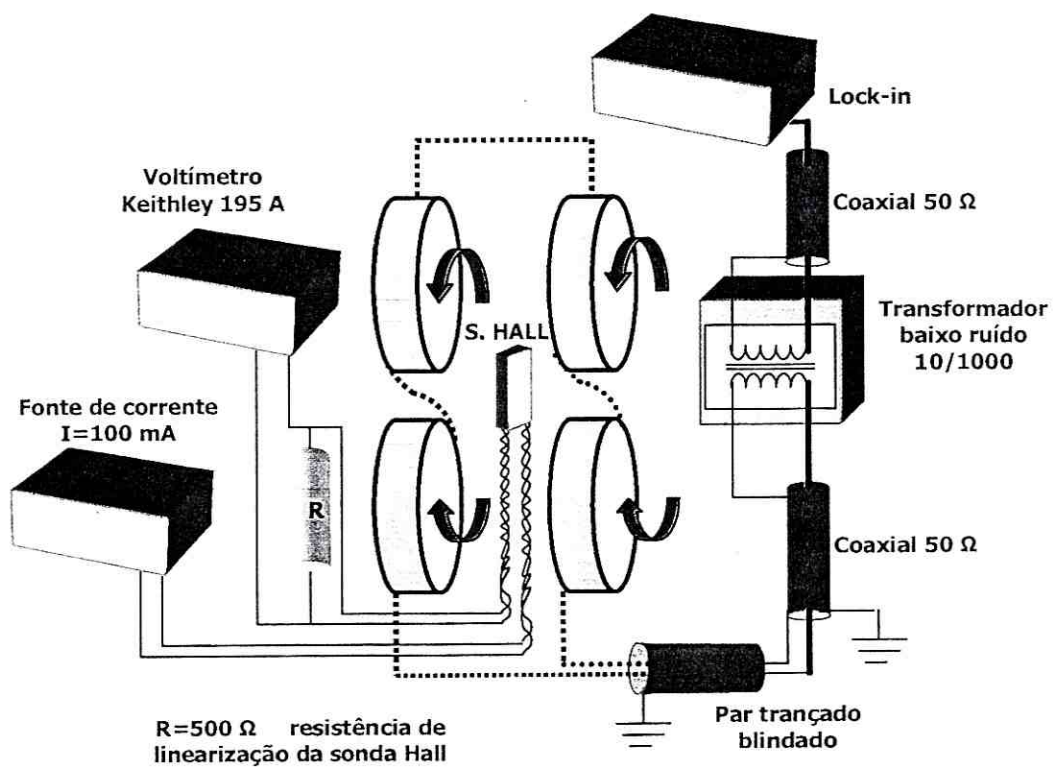


Figura 3-15: Esquema da sonda Hall e ligação das bobinas detectoras com os respectivos cabeamento e sistemas de medidas.

- O vibrador e o circuito oscilador e de retroalimentação do vibrador foram aproveitados do VSM existente, marca PAR155 e não são controlados pelo PC.
- Um filtro existente, passa-faixa passivo, centrado em 80 Hz, foi utilizado para filtrar o sinal de referência do monitor.

3.4.4 Programa de automatização do VSMF

Um programa de automatização das medidas MxH foi implementado na linguagem gráfica orientada a objetos *Lab-View 5.0*, da *National Instruments*. Este software foi escolhido por ser dedicado à instrumentação e ter excelente interface com o usuário. O programa desenvolvido controla e realiza a leitura dos equipamentos, via protocolo GPIB, porta paralela e interface do DAC/ADC, utilizando as seguintes rotinas principais:

Rotina, *Ke181.vi*, de leitura e conversão em campo da voltagem do nanovoltímetro.

Rotina, *5210.vi*, de leitura do *lock-in* e de ajuste automático da escala do sinal.

Rotinas, *OetoDAC.vi* e *D/A.vi*, de controle das saída do DAC/ADC.

Rotinas de aquisição, construção do gráfico na tela e armazenamento dos dados em *arrays*, no formato *txt*, para posterior processamento.

Outras rotinas de proteção e segurança, junto com o *loop* principal, fazem parte do programa completo denominado *SadamV5.vi*, apresentado no fluxograma da Figura 3-16

As variáveis de entrada podem ser selecionadas no painel do programa, Figura 3-17, por intermédio de uma tabela (*Parameter Table*)⁴, com 9 faixas de varredura de campo magnético (*Hini* e *Hend*), seleção do número de pontos por média (N_s/p), passo de incrementação do campo em Oersted (*step*) e tempo de espera de estabilização em segundos (*Wait*). Num dos campos de entrada de dados são selecionados o diretório e o caminho para gravar e resgatar uma tabela escolhida e, nos outros dois campos são selecionados o endereço da gravação dos resultados obtidos e o nome do arquivo escolhido.

Foram também introduzidos no painel, botões de início e fim de medida (*START*), seleção de campo zero (*SET*) e parada do programa (*QUIT*). As outras janelas indicam a leitura, pela sonda Hall, do campo aplicado (*H*) e a magnetização ou momento magnético⁵

⁴Foram usados nomes na língua inglesa para facilitar o uso do programa pelos usuários estrangeiros do laboratório.

⁵Nos filmes, a grandeza medida é o momento de dipolo magnético (*m*), uma vez que a massa utilizada foi considerada igual a unidade.

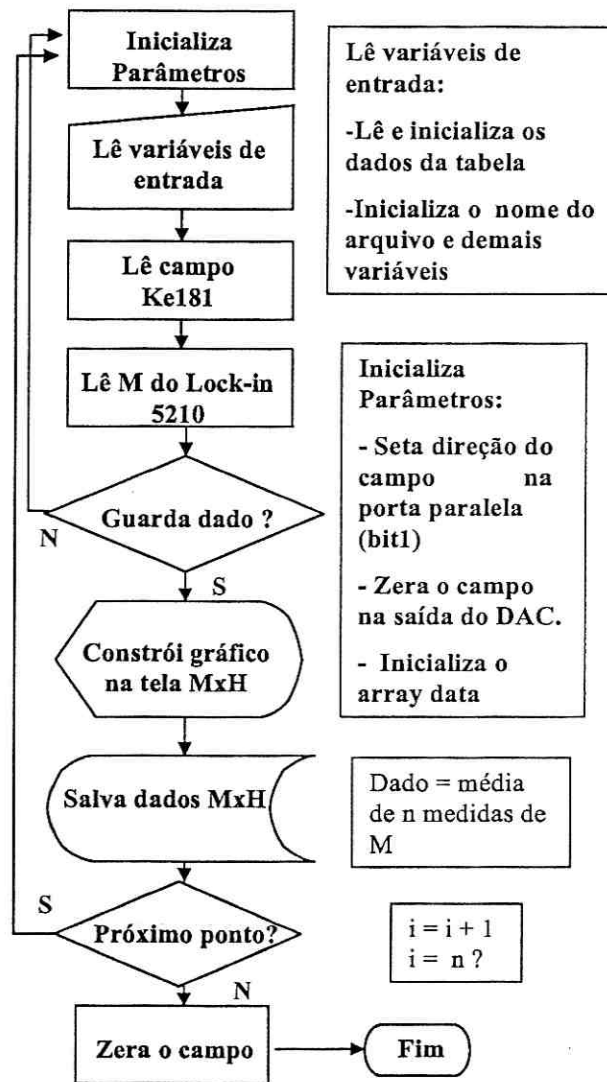


Figura 3-16: Fluxograma simplificado do programa de automatização de MxH

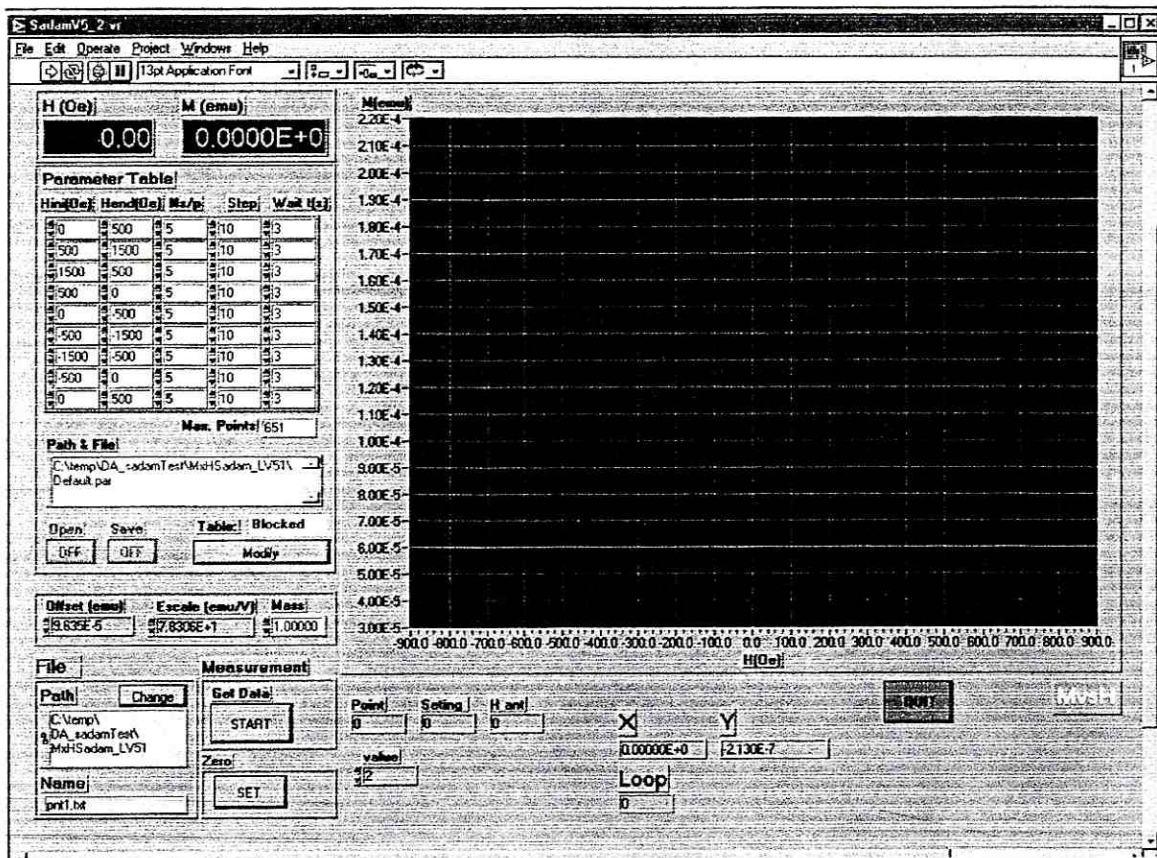


Figura 3-17: Painel do programa em *Lab View* para automatização das medidas de MxH do VSMF.

(M) medido e calculado pelo programa através da variável $MOut$, segundo a Equação 3.12, onde Min é dado em volts, E (escala ou fator de conversão segundo uma prévia calibração) em $emu/volt$, m é a massa da amostra (para as medidas dos filmes $Mass$ é igual a 1,00000) e S é o valor do *off-set* (medido na calibração) em emu .

$$MOut = (Min \cdot \frac{E}{m}) + S \quad (3.12)$$

As outras janelas são variáveis locais que indicam o andamento dos passos do programa, mas não podem ser modificadas pelo painel.

3.4.5 Calibração do VSMF

Geralmente, para a calibração do aparelho, basta que se faça uma medida em um material ferromagnético sem histerese, como o níquel, com magnetização de saturação ($M_s = 55 emu/g$) e massa conhecida e campo (H) de saturação baixo. A voltagem do sinal obtido é, então, comparada à magnetização por unidade de massa da amostra.

Outro método de calibração que foi utilizado neste trabalho, consiste em medir um material paramagnético, como a platina, que apresenta uma reta nas medidas de magnetização (M) versus campo aplicado (H) e relacionar o valor da voltagem experimental com o coeficiente angular da reta ou a própria suscetibilidade magnética da platina [45] ($\chi_{Pt} = 1,10 \times 10^{-6} emu/g$), como desenvolvido na Equação 3.17. Este método foi escolhido porque o campo máximo de 1500 Oe do eletroímã não é suficiente para alcançar o campo de saturação do Níquel ($\sim 5000 Oe$) e o baixo sinal dos filmes finos magnéticos é da mesma magnitude que o da platina. O material de referência utilizado foi uma amostra de platina pura, com massa de 0,540g, normalizada pela NBS americana, número 764-1.

Um critério ainda mais rigoroso quanto à variação do sinal obtido devido a distribuição de volume, posição e dimensões de uma amostra cilíndrica, seria a calibração feita com um filme espesso de platina (de massa conhecida) depositado no mesmo substrato de sílcio utilizado para a produção dos filmes.

Para minimizar a figura de ruído devido à utilização de uma amostra padrão cilíndrica, diferente de um filme, foi colocada a amostra de platina fixada sobre um substrato de sílcio ($5 \times 10 mm$) na configuração do porta amostras compensado, como explicado anteriormente

Procedimento de calibração utilizado

Considerando que para um mesmo campo aplicado (H) são obtidos valores de voltagem na reta experimental ($b + cH$) e valores de magnetização na reta teórica (aH), vem:

$$M_{teor.}(emu) = aH \therefore V_{exp.}(volts) = b + cH \quad (3.13)$$

$$H = \frac{V_{exp.} - b}{c} \quad (3.14)$$

$$M_{teor.}(emu) = \frac{a(emu)}{c(volt)} [V_{exp} - b(volt)] \quad (3.15)$$

$$\frac{a(emu)}{c(volt)} = Escala \therefore b(volt) \cdot E = S(emu) \quad (3.16)$$

1. Foi calculado o momento magnético da amostra de platina ou coeficiente angular da curva MxH teórica:

$$\chi_{Pt} = \frac{1,10 \times 10^{-6} emu/g}{0,540g} = 0,594 \times 10^{-6} emu \therefore \chi_{Pt} = \frac{M}{H} \therefore M_{teor.} = \chi_{Pt} \cdot H \quad (3.17)$$

2. Foi construído um gráfico MxH teórico usando o coeficiente angular teórico, onde $X = H$ variando de -1500 a $1500Oe$ e $Y = M_{teor.} = X \cdot 0,594 \times 10^{-6} emu$
3. Foi obtida uma medida experimental, M(volts) x H, da platina e ajustada uma reta, para se obter o coeficiente angular experimental e corrigir o *off-set* (coeficiente linear) da medida em relação ao zero:

$$off\text{-}set = -1,220 \times 10^{-6} V \quad (3.18)$$

4. Foi construído um gráfico onde o eixo $Y = M_{teor} \div M_{exp}$ e o eixo $X = H$ e, ajustada uma reta para a obtenção do fator de calibração ou escala E :

$$E = 78,306 emu/volt \quad (3.19)$$

5. Foi calculado, então, o *off-set* em emu :

$$S = -1,220 \times 10^{-6} \cdot 78,306 = -9,553 \times 10^{-5} emu \quad (3.20)$$

6. Os valores de escala e off-set encontrados foram usados como entrada no painel do programa de automatização, para a realização das medidas de $M \times H$ de filmes finos magnéticos, no novo VSMF. As Figuras 3-18, 3-19 e 3-20 contêm as retas obtidas durante o procedimento de calibração.

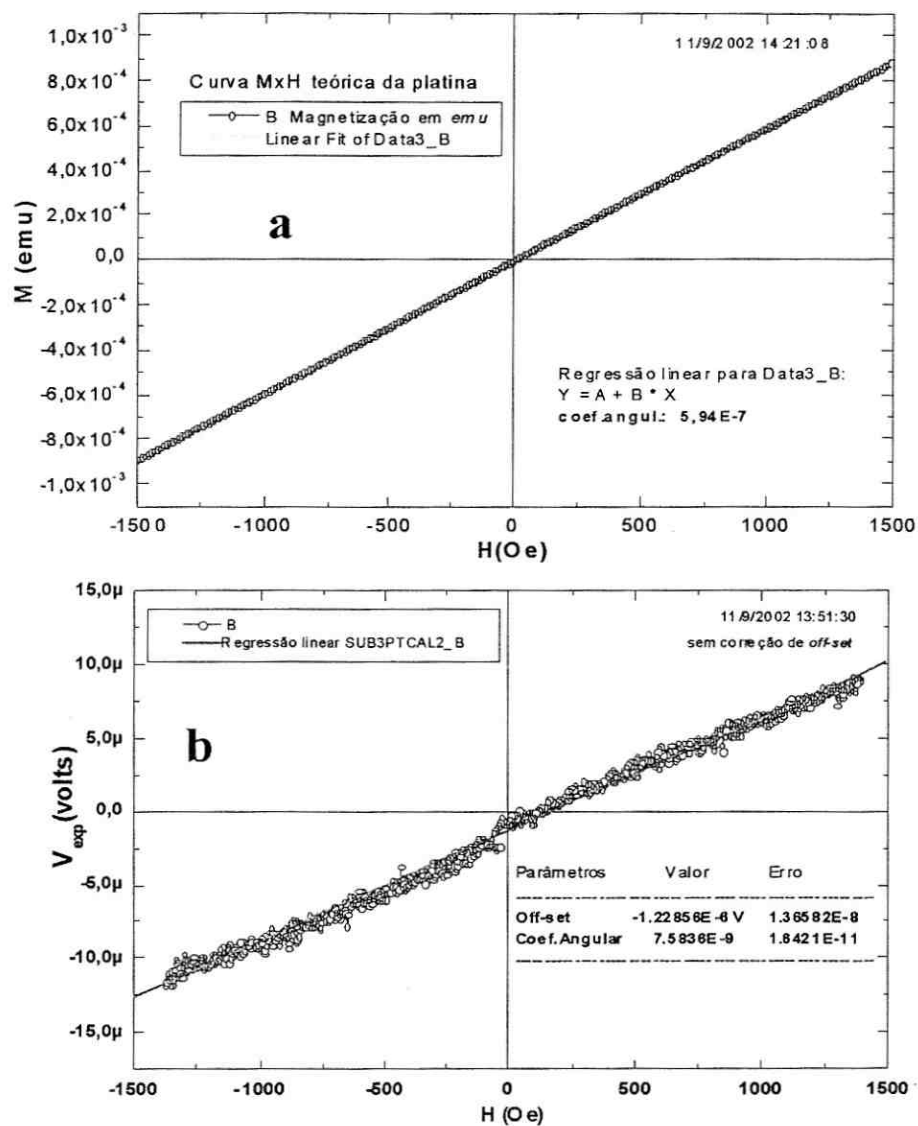


Figura 3-18: Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF, com uma amostra de platina padrão: (a) reta teórica; (b) reta experimental sem correção de *off-set*

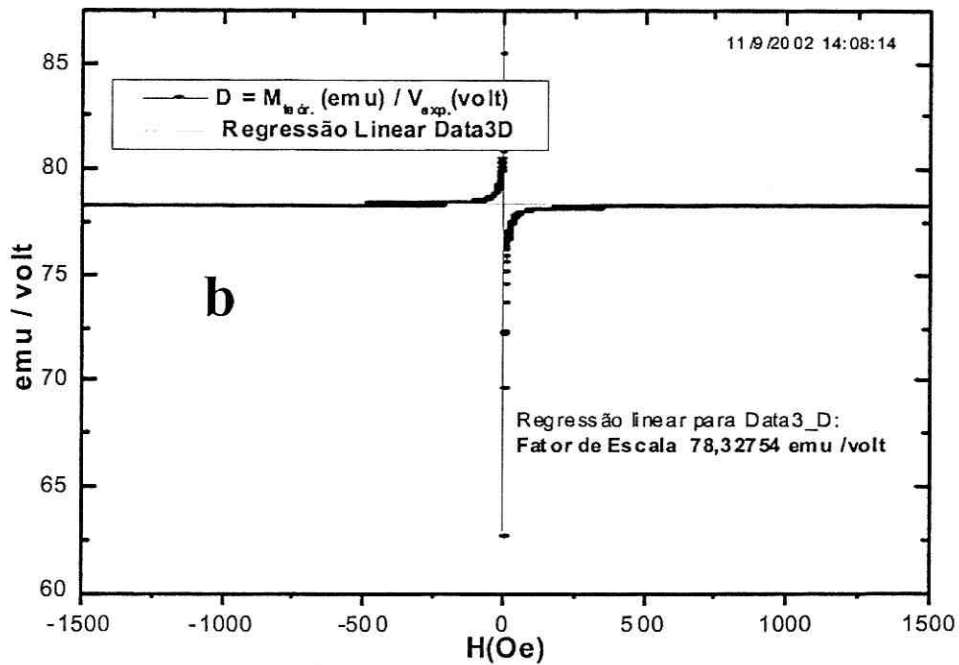
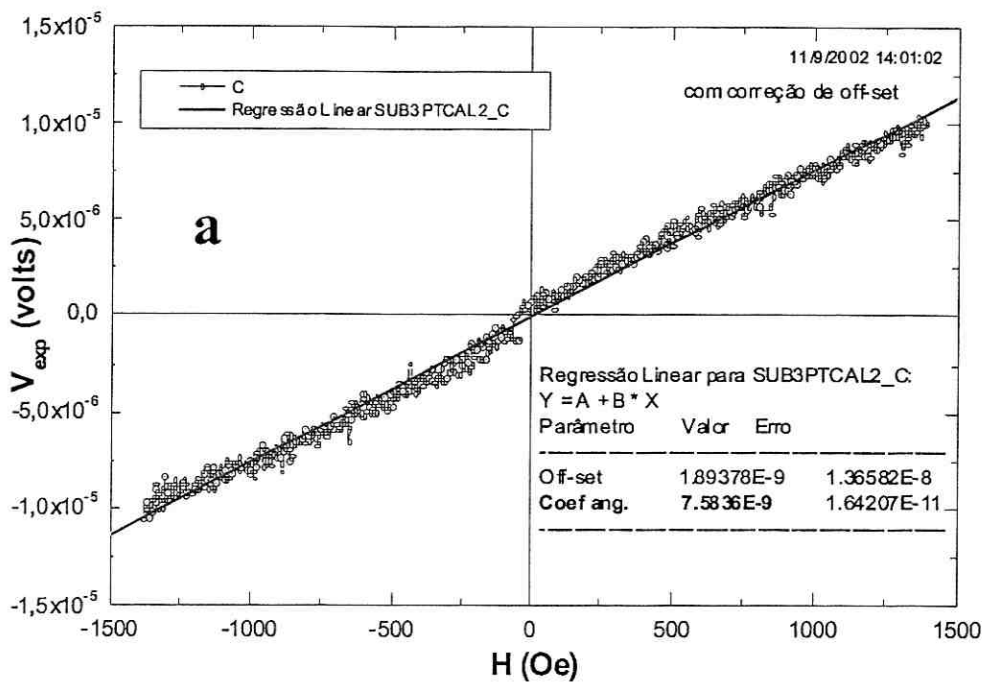


Figura 3-19: Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF, com uma amostra de platina padrão: (a) curva experimental com correção de *off-set*; (b) regressão linear para ajuste e determinação do fator de escala em emu/volt

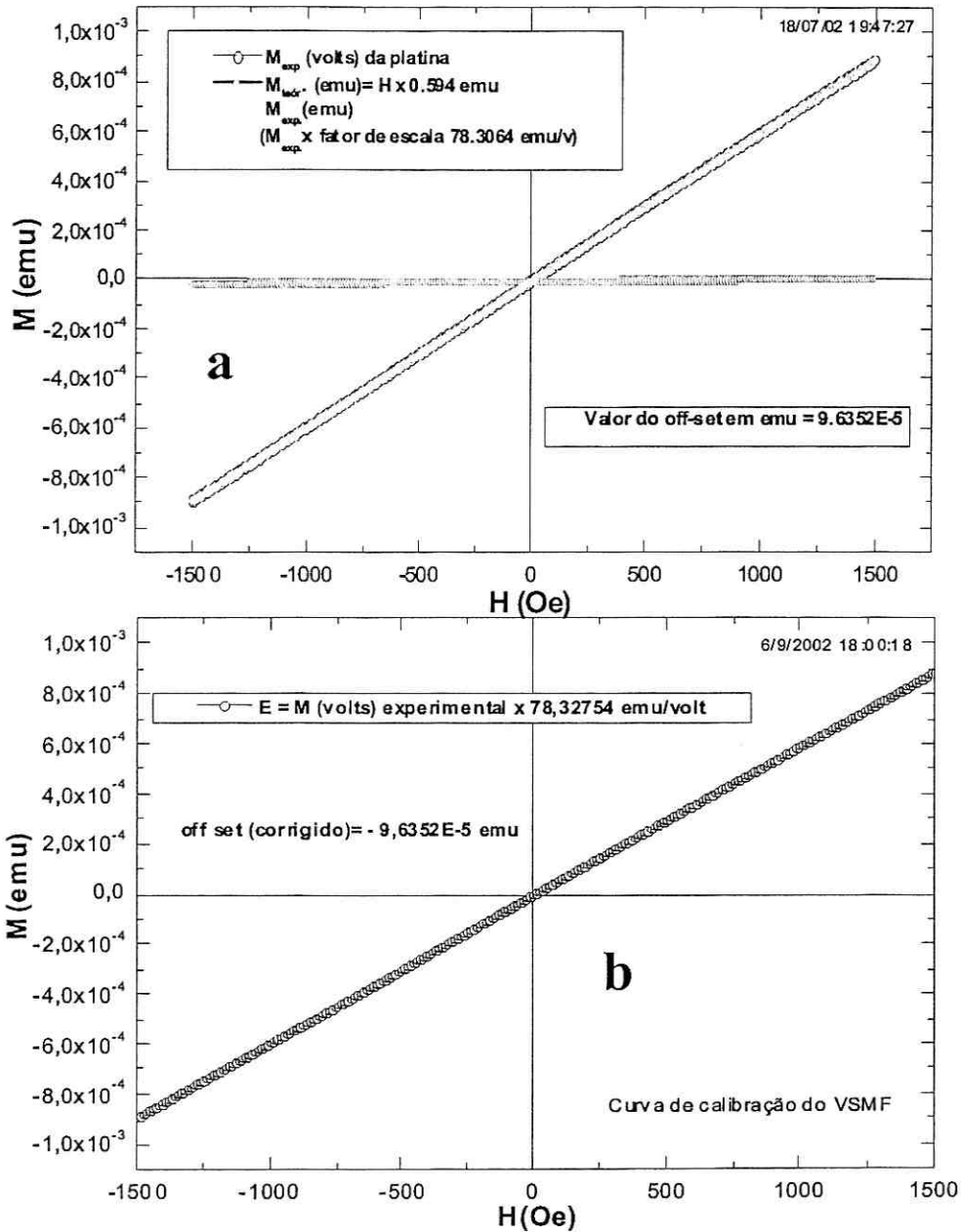


Figura 3-20: Gráficos de calibração da magnetização versus campo magnético no VSMF: (a) comparação entre os momentos magnéticos teórico e experimental (em volts e emu); (b) Gráfico de calibração final

3.4.6 Resultados: Curvas de magnetização versus campo magnético (MxH)

Os filmes escolhidos para serem produzidos pelo sistema de *sputtering* e, posteriormente caracterizados pelo VSMF, apresentam um forte potencial de aplicação tecnológico em memórias de acesso aleatório não volátil (non volatile RAM), dispositivos de magnetoresistência gigante e *spin valves*, utilizados em cabeçotes de leitura magnética. Estes novos materiais nanoestruturados apresentam fenômenos físicos, principalmente magnéticos, que necessitam de técnicas de magnetometria precisas e confiáveis para o seu estudo. O VSMF pode, então, fornecer a precisão necessária para a construção de curvas de histerese MxH para o estudo das propriedades magnéticas da maioria destes filmes produzidos.

Para se testar o VSMF foram realizadas diversas medidas de curvas MxH, variando-se desde a configuração do sistema de medidas (com a troca do transformador por um amplificador passa faixa de baixo ruído, que aumentou o ruído nas medidas e foi descartado) até as variáveis de entrada do programa de automatização desenvolvido (vide item 3.4.4). As melhores variáveis de entrada utilizadas foram: Ganho no transformador igual a 10:1000; no programa 10 pontos adquiridos por média, tempo de espera de 3 segundos, incremento de campo aplicado de 5 *Oe*/passo; no lock-in escala de 3 a 30 μV , tempo de média de 3 segundos e filtros da rede elétrica F-2F acionados.

As amostras foram produzidas no sistema de *sputtering*, desenvolvido segundo os parâmetros a seguir:

Parâmetros de produção das amostras estudadas:

- Substrato *Si*(100) com óxido nativo 10 x12mm (para se obter duas amostras idênticas de 6x10cm)
- Temperatura de substrato 300 *K*
- Vácuo inicial ou de base de $3 \times 10^{-8} mTorr$
- Atmosfera da câmara, com pressões parciais para a pulverização reativa e oxidação *in situ* do óxido de níquel (*NiO*) : $Ar = 2,0 mTorr$ e $O_2 = 0,2 mTorr$
- Pressão residual na câmara para o *sputtering* dos metais : 2,4 *mTorr*

- Taxas de deposição calibradas por DRX para :

$NiO \Rightarrow$ por fonte RF com $0,81 \text{ \AA}/s$

$NiFe \Rightarrow (Ni_{81} Fe_{19})$ por fonte DC com $1,00 \text{ \AA}/s$

$Cu \Rightarrow$ por fonte DC com $1,28 \text{ \AA}/s$

$Co \Rightarrow$ por fonte DC com $1,88 \text{ \AA}/s$

- Campo estático de $1,3 \text{ kOe}$ aplicado paralelo ao plano filme na amostra A448 (*exchange bias*) e de 460 Oe na amostra A459 (*spin valve*)
- Amostras A447 (*exchange bias*) e 452 (*spin valve*), sem campo magnético aplicado durante o *sputtering*
- Estrutura das amostras A447 e A448: $Si(100)/[NiO(500\text{\AA})]/Co(300\text{\AA})/Cu(50\text{\AA})$
- Estrutura das amostras A452 e A459: $Si(100)/[NiO(300\text{\AA})]/Co(30\text{\AA})/Cu(35\text{\AA})/Co(100\text{\AA})$

As medidas realizadas no AGM, montado pelo Instituto de Física da UFRGS, foram também utilizadas para caracterização destes filmes e algumas dessas medidas são usadas para comparar às medidas realizadas no novo VSMF construído (ver resultados curvas MxH).

As Figuras 3-21 e 3-22 mostram uma comparação entre os resultados das amostras produzidas sem, e com, um campo estático aplicado durante a deposição, onde se observa, claramente, a ausência e a presença de um deslocamento uniaxial do ciclo de histerese que evidencia o fenômeno da polarização por intercâmbio (*exchange bias*). As curvas obtidas pelo AGM são concordantes com as do VSM, exceto pelas posições relativas dos campos coercitivos esquerdo (H_{CE}) e direito (H_{CD}), que invertem o sinal campo de troca (H_E) e da diferença no módulo do campo de troca ($H_E = 7 \text{ Oe}$ para o VSMF e 15.5 Oe para o AGM). Diferentes valores de H_E também são observados em outras técnicas de medida, como a FMR (ressonância ferromagnética) e o MOKE (efeito Kerr magneto ótico), segundo [28][29][30]. A inclinação da curva e a inversão do sinal de H_E indicam que as medidas não foram executadas perfeitamente no plano do filme, ou no mesmo ângulo da amostra medida pelo AGM, o que também afeta o cálculo do campo H_E . Pode-se interpretar que os ângulos das duas medidas são quase suplementares. Para que seja possível uma perfeita comparação dos campos coercitivos e de troca, nas duas curvas

de histerese, serão futuramente feitas medidas da dependência angular (de 0 à 360⁰) da magnetização (anisotropia) para que se obtenham resultados coincidentes da direção da magnetização fácil, no plano do filme. Futuras medidas no magnetômetro Squid e MOKE podem, também, ser feitas para uma comparação dos valores encontrados e discussão do porquê técnicas diferentes obtêm resultados diferentes, [29].

Na Figura 3-23 observa-se uma dispersão maior nos pontos experimentais, evidenciando uma relação sinal-ruído mais desfavorável devido às dimensões reduzidas destas amostras que estavam fora do padrão utilizado. Entretanto, com apenas 30 Ångstrons de espessura de cobalto ferromagnético (FM) na camada acoplada é possível observar um outro pequeno ciclo de histerese, deslocado da origem, devido à rotação das paredes de domínios da camada FM de cobalto, devido ao aprisionamento (*pinning*) desta à camada AFM de *NiO*, polarizada por um campo magnético estático de 460 *Oe*, aplicado durante o *sputtering*.

Na amostra A452, pode-se ainda observar que o uso de um pré amplificador de baixo ruído, marca PAR model 113, equipado com filtro passa faixa de 10 à 100Hz, no lugar do transformador PAR model190, aumentou sensivelmente a figura de ruído, mesmo para um número maior de amostragens.

3.4.7 Ruído e precisão

O ruído eletrônico no VSM, como em qualquer sistema de medida elétrico e eletrônico, é o maior limitador da relação sinal ruído (SNR) deste sistema. Este ruído inclui as contribuições do ruído *Johnson*, do ruído *shot* e do ruído *flick* ou *1/f*, segundo [57] [58], onde somente o ruído *Johnson* é significativo para o VSM, segundo [56] [47].

A Lei de Ohm estabelece que a voltagem nos terminais de um resistor é proporcional ao valor da corrente que flui através dele, isto é $V = RI$. Esta lei prevê que na ausência de corrente a voltagem é nula, entretanto, ao se tomar um resistor qualquer e medir-se a sua voltagem em circuito aberto ($I=0$), nota-se que embora este valor médio seja nulo, o valor instantâneo da voltagem não é nulo. Nesta situação, observa-se um sinal nos terminais do resistor que é uma voltagem de ruído, conhecida como ruído *Johnson*, ruído térmico, ruído branco ou ruído de *Nyquist*.

Em um condutor qualquer, o ruído Johnson é causado pelas vibrações termicamente excitadas dos portadores de carga. O movimento destes portadores é similar ao movi-

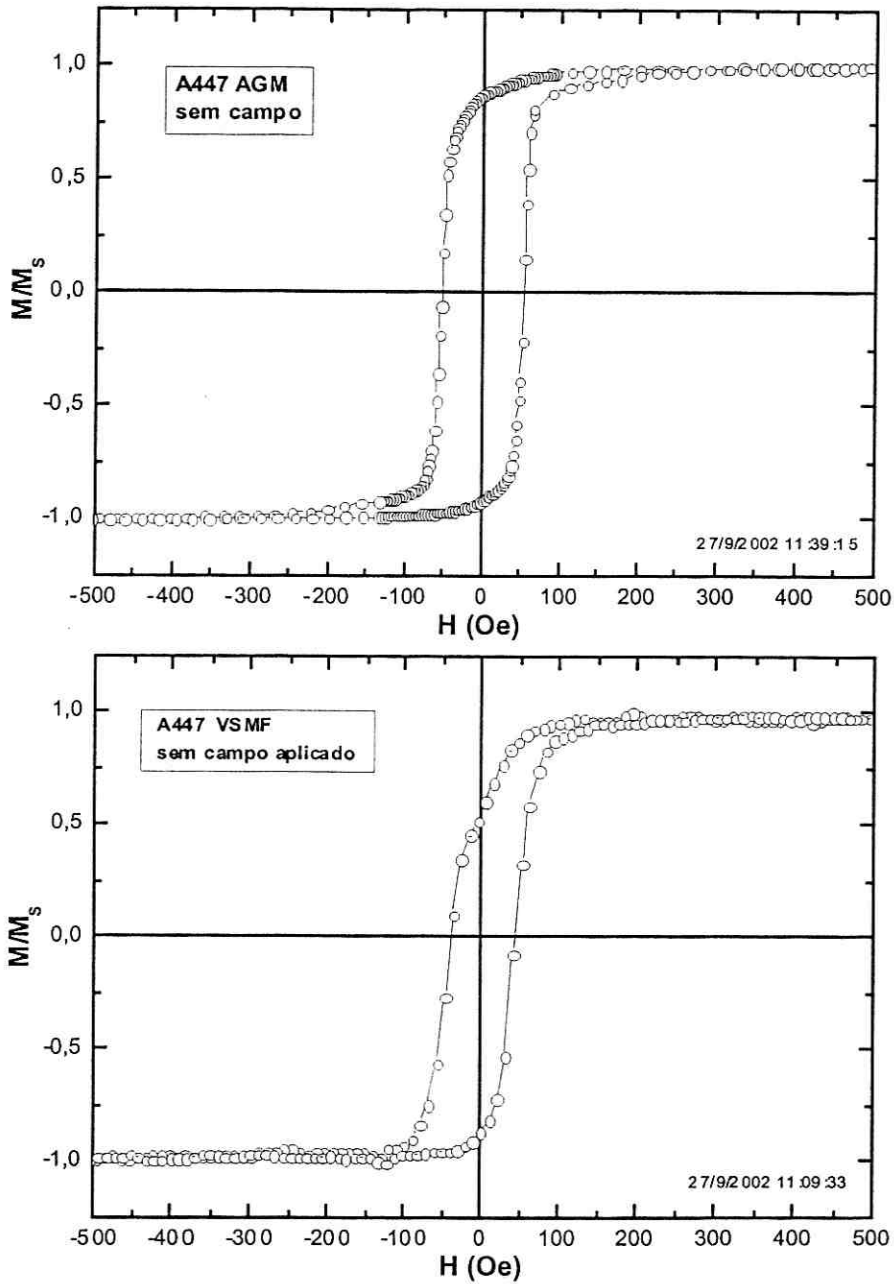


Figura 3-21: Curvas de magnetização normalizada M/M_S versus campo magnético aplicado H , da amostra 447, obtidas pelo AGM da UFRGS(em cima) e pelo novo VSM (em baixo). Amostras depositadas sem campo de resfriamento.

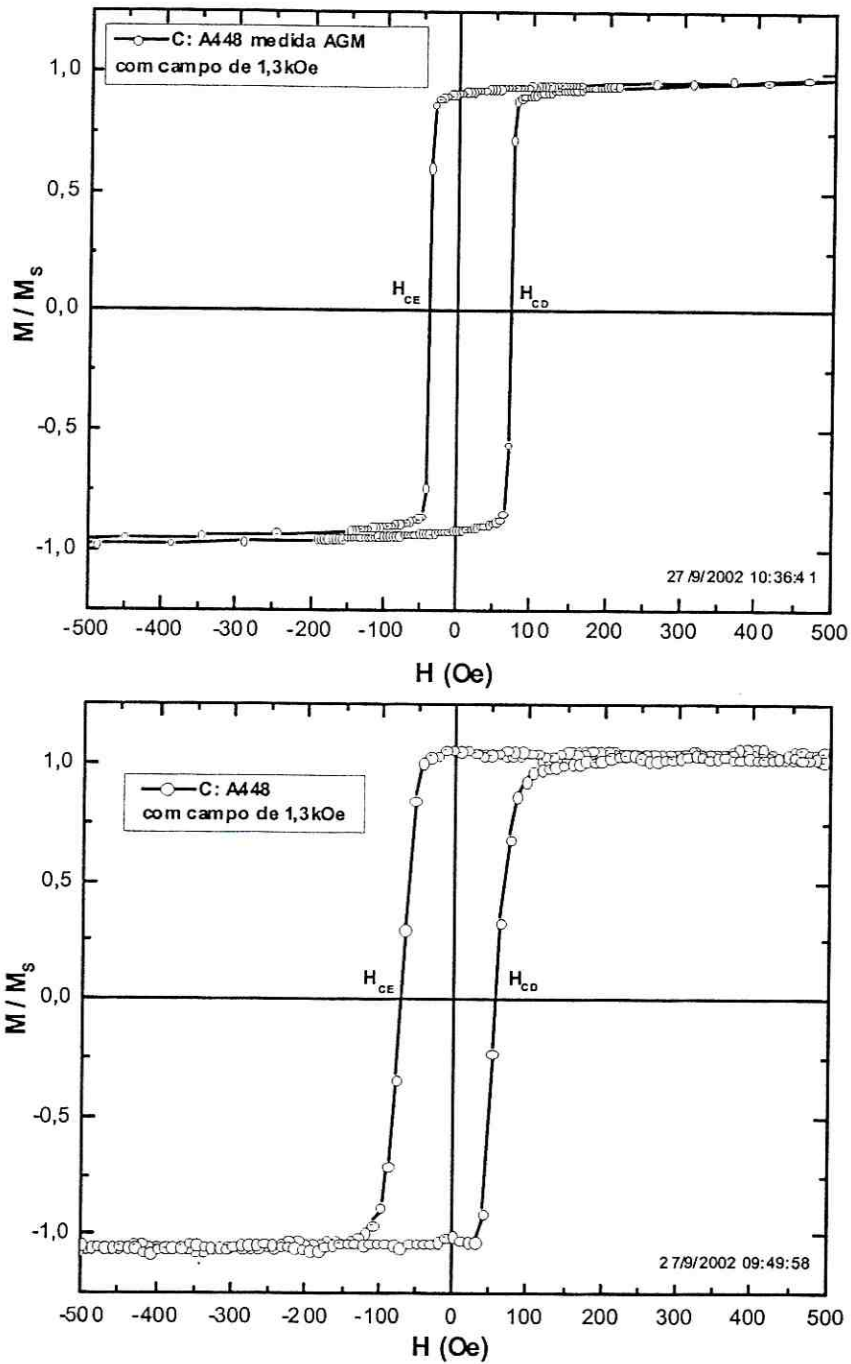


Figura 3-22: Curvas de magnetização M/M_s (normalizada pela magnetização de saturação) versus campo magnético aplicado H , da amostra 448, obtidas pelo AGM da UFRGS (em cima) e pelo VSMF (em baixo). Amostras depositadas com campo de resfriamento.

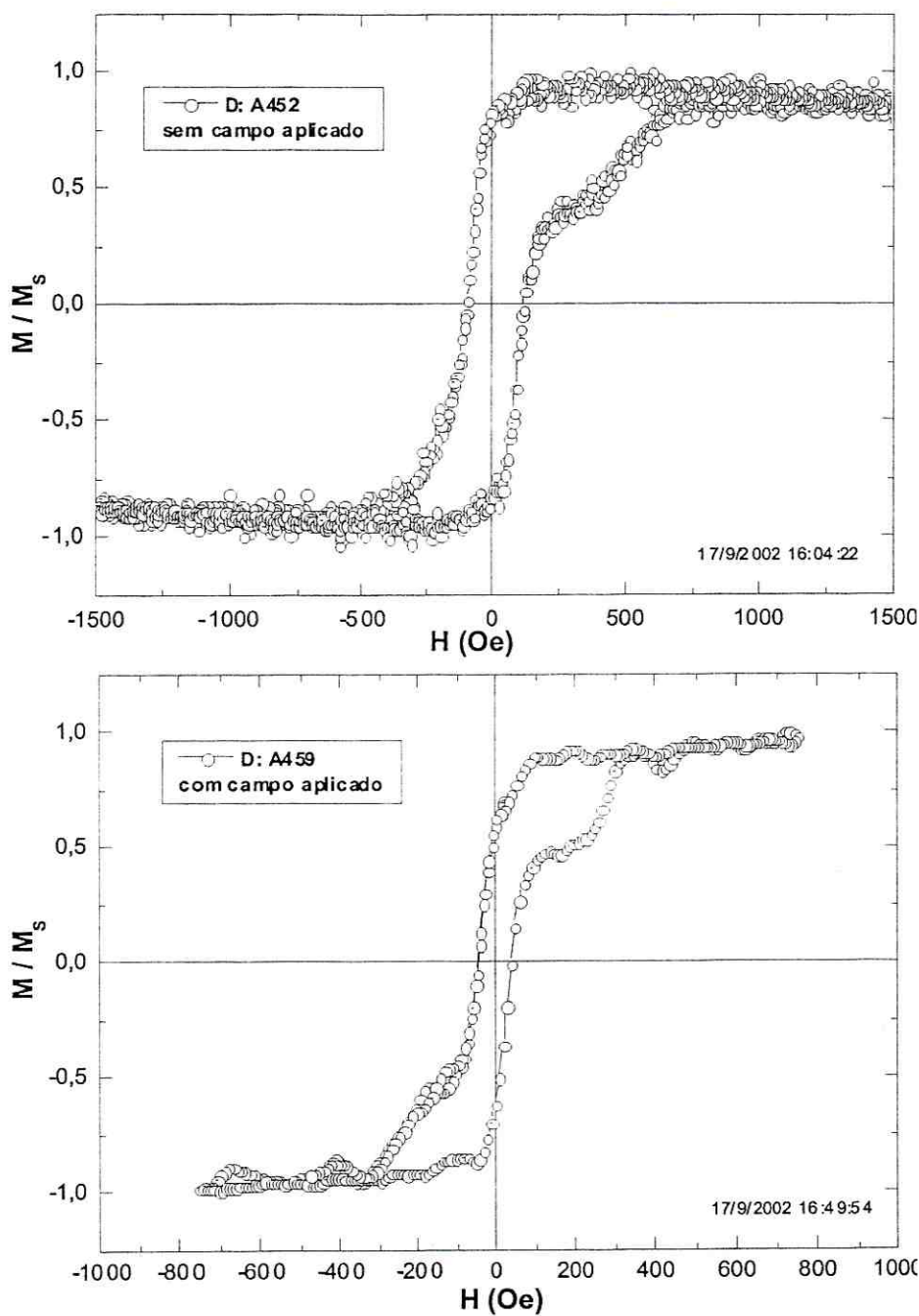


Figura 3-23: Curvas de magnetização normalizada M/M_s versus campo magnético H , das amostras de spin valves A452 e A459, sem campo e com campo aplicado durante o sputtering, respectivamente. Amostra A452 medida com pré amplificador e *lock-in* e, amostra 459 medida com transformador e *lock-in*.

mento Browniano de partículas onde, em qualquer temperatura acima do zero absoluto, se estabelece um movimento aleatório dependente da temperatura. Cada elétron possui uma carga de $1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs e como eles se movimentam no interior do material, aparecerá um fluxo de corrente na forma de pequenos impulsos instantâneos. Em algum instante de tempo pode-se ter uma quantidade maior de portadores de carga dirigindo-se a uns dos terminais do que em direção ao outro. Embora a corrente média seja nula, estas flutuações dão origem à uma voltagem instantânea nos terminais do resistor. O valor dessa voltagem flutua rapidamente porque o numero de portadores de carga que se movem a uma dada direção se altera de um instante a outro.

Como a voltagem através do resistor flutua aleatoriamente, ela tem componentes espectrais que se estendem sobre uma vasta faixa de frequências. Em vista disso, o valor médio quadrático (RMS) da voltagem de ruído, e_n^2 , vai depender da resposta em frequência do instrumento de medida. É portanto, conveniente especificar a voltagem do ruído (V_{RMS}) em termos da largura de banda do instrumento de medida. A teoria [57] prevê que para um resistor de valor R , a V_{RMS} pode ser calculada pela Equação 3.21.

$$e_n^2 = \overline{V^2} = V_{RMS}^2 = 4kT \cdot \Delta F \cdot R \quad (3.21)$$

Onde:

$$k = \text{const. de Boltzmann} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{Joules}}{\text{K}} \text{ ou } \frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{K}} \text{ ou melhor } \frac{\text{V} \cdot \text{A}}{\text{K} \cdot \text{Hz}}$$

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

R = resistência ou impedância em Ohms

ΔF = largura da banda de frequência em Hz

$e_n = \sqrt{V_{RMS}^2}$ densidade espectral do ruído em volts

A unidade $\eta V / \sqrt{Hz}$ é popularmente usada nas tabelas de voltagem de ruído, calculadas para uma banda passante unitária.

Calculando a Equação 3.21 à temperatura ambiente ($T = 300K$) e fazendo uma transformação de unidades obtém-se:

$$4KT = 1.65 \times 10^{-20} \cdot R \frac{\text{V} \cdot \text{A}}{\text{Hz}} \left(\frac{\times \text{V/A}}{\times \text{V/A}} \right) = 1.65 \times 10^{-20} \cdot R \frac{\text{V}^2}{\text{Hz} \cdot \Omega} \quad (3.22)$$

$$(4KT)^{1/2} = 1,28 \times 10^{-10} V / \sqrt{\Omega \cdot Hz} \quad (3.23)$$

O ruído térmico de um material resistivo pode então ser expresso, em uma banda unitária, pela Equação 3.24.

$$e_n(\eta V / \sqrt{Hz}) = V_{RMS}(\eta V / \sqrt{Hz}) = 0,128 \times \sqrt{R} \quad (3.24)$$

Para o VSMF, considerando uma variação na frequência do sinal de 79 à 81 Hz ($\Delta F=3Hz$), o ruído proveniente das bobinas de detecção ($R = 300\Omega$), pela Equação 3.25, pode ser calculado

$$e_n = V_{RMS} = 1,28 \times \sqrt{300 \times 3} = 38 \eta V = 0,038 \mu V \quad (3.25)$$

Ou seja, mesmo sem nenhum sinal de entrada no *lock-in*, aparecerá um sinal na saída, no mínimo igual a $0,043 \mu V$, considerando que segundo o manual o ruído do lock-in é de $5 \eta V / \sqrt{Hz}$. Para as *spin-valves* medidas neste trabalho, o sinal de entrada do *lock-in* está na faixa de 0 à $3 \mu V$.

Tomando-se o valor do ruído térmico calculado para o VSMF e multiplicando-o pela constante 78 emu/volt , obtida na calibração com a platina (vide Equação 3.19), encontramos um ruído de fundo da ordem de $3 \times 10^{-6} \text{ emu}$. Esta amplitude de ruído é também encontrada a partir da estatística dos dados experimentais obtidos das medidas de estabilidade no tempo.

3.4.8 Medidas de estabilidade no tempo

Para que sejam obtidos os melhores parâmetros de medida, tais como tempo de espera entre cada ponto adquirido, número de pontos por medida e passo de incrementação do campo, foram realizados diversos testes de medidas com filmes de baixa amplitude de sinal. A amostra 459, um filme de *spin valve* com baixo sinal devido à sua fina camada magnética, foi escolhida para demonstrar a reprodutividade do sistema.

Foram realizadas aquisições de amplitudes de magnetização medidas em um campo fixo e de valores da variação deste campo magnético, durante a medida, para 100 pontos. O tempo total de amostragem foi aproximadamente, de 15 minutos, considerando os

| | H | M |
|------------|--------------|----------------------------|
| N | 100 | 100 |
| μ | -504,8561 | $2,003 \times 10^{-4}$ |
| μ^2 | 254.879,681 | $4,012 \times 10^{-8}$ |
| σ | $\pm 0,3781$ | $\pm 1,463 \times 10^{-6}$ |
| σ^2 | 0,1430 | $2,139 \times 10^{-12}$ |
| $N_{mín}$ | 505,7175 | $1,965 \times 10^{-4}$ |
| $N_{máx}$ | 503,6996 | $2,033 \times 10^{-4}$ |
| $Faixa$ | 2,0179 | $6,800 \times 10^{-6}$ |
| $SNR (dB)$ | 63 | 42 |

Tabela 3.1: Tabela de dados estatísticos para o cálculo da relação sinal ruído

parâmetros do programa e do *lock-in*. As medidas realizadas mostraram que o sistema é estável e reprodutível dentro de uma variação de amplitude de magnetização de $\pm 3 \times 10^{-6} emu$ ($\pm 3 \times 10^{-9} Am^2$) e amplitude de campo magnético de $\pm 0,3 Oe$ ($\sim 239 A/m$). A Figura 3-24 contém os gráficos de campo e magnetização versus número de medidas, que é uma função do tempo. Pode-se observar no primeiro gráfico de H que existe uma tendência sistemática a certos valores ao longo do tempo; isto pode ser facilmente explicado quando se sabe que a variação da corrente do eletroímã é feita por uma fonte controlada por um conversor digital analógico, que gera valores discretos de tensão e os converte em voltagens analógicas, logo o passo de discretização do ADC/DAC sujeita até mesmo o ruído a apresentar valores discretos de voltagem na saída do DAC. Para o gráfico de M , isto não é obviamente observado, visto que a detecção e a geração dos sinais é puramente analógica (contínua) e o passo de discretização do *lock-in* é muito menor que o nível de variação das medidas

A relação sinal -ruído (SNR) encontrada, segundo a Equação 3.26, foi de 63 dB para o campo magnético e de 42 dB para a magnetização (ou seja, o ruído em voltagem é cerca de 100 vezes menor que o sinal obtido), onde μ^2 é a média quadrática das medidas (sinal) e σ^2 a sua variância (ruído). A partir dos pontos experimentais e a Tabela 3.1 estima-se uma sensibilidade para o VSMF de $\pm 3 \times 10^{-6} emu$, para um critério de amostragem total, ou uma sensibilidade de $\pm 2 \times 10^{-6}$, considerando o desvio padrão.

$$SNR (dB) = 10 \log \frac{\mu^2}{\sigma^2} \quad (3.26)$$

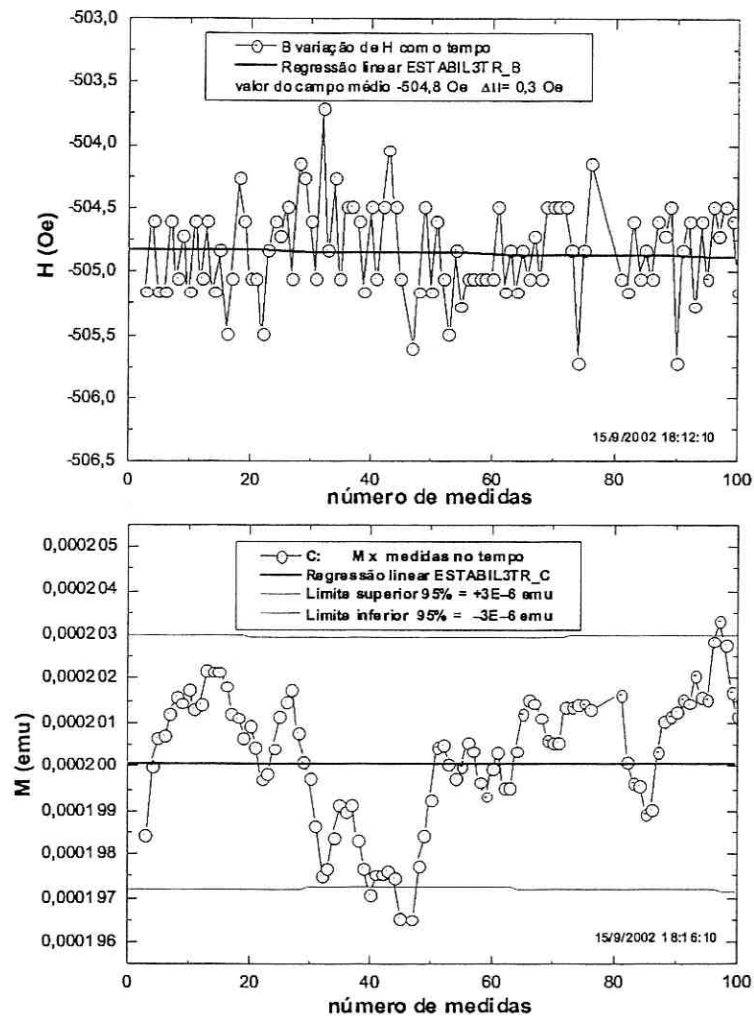


Figura 3-24: Variação do campo magnético H e da magnetização M versus o número de medidas e indiretamente com o tempo total de amostragem. Notar a variação do ruído na medida de M .

3.5 Sistema desenvolvido para Medidas de transporte elétrico

3.5.1 Introdução

O sistema desenvolvido no laboratório do CBPF foi idealizado para se obter à temperatura ambiente, a resistividade elétrica dos filmes e as curvas de magneto resistência (MR) contra campo magnético aplicado. Faz parte deste trabalho, apenas, o projeto e a montagem de uma instrumentação elétrica com interface analógica com um micro, para a inversão do campo magnético aplicado e obtenção da parte negativa do gráfico $MR \times H$ (similar àquela feita para o VSMF), assim como a adaptação do porta amostras ao eletroímã existente.

3.5.2 Descrição do Sistema de magneto resistência

O porta amostras do sistema é composto de duas bases (multipin) de circuito integrado que seguram o substrato com o filme, como num *sanduíche*, na posição indicada da Figura 3-25. 4 pontas finas de cobre, dotadas de molas e revestidas de ouro, da marca Everett Charles Technologies (ECT), fazem os contatos elétricos por pressão mecânica, sem danificar os filmes. O método utilizado para medir a resistência do filme é o de 4 pontos, com o campo magnético transversal ao campo elétrico.

A corrente que passa nos filmes é fornecida por um multímetro *scanner* de 10 canais, marca Keithley, modelo 2001, em série com uma resistência padrão (RP) de 500Ω e 0,01% onde passa uma tensão de 20 V. Esta corrente é limitada pela RP em 1 mA (a resistência dos filmes é desprezível em relação a resistência padrão) e é modulada em 16 Hz por um gerador de função Keithley *Function Synthesizer*, modelo 3910, de 0,1mHz à 1MHz. O scanner também mede a voltagem nos contatos da amostra, a voltagem na resistência padrão e a voltagem em sonda Hall que mede o campo aplicado. Os sinais são multiplexados e digitalizados pelo *scanner* e enviados ao micro via interface GPIB. Antes de ser enviada ao micro, o sinal da voltagem da amostra é enviada a um amplificador Lock-in Amplifier, modelo 5210 da EG&G PAR, para a detecção síncrona do sinal com a referência de 16 Hz do gerador de função.

O sistema de medida descrito acima, visa amplificar o sinal da amostra, reduzindo ou

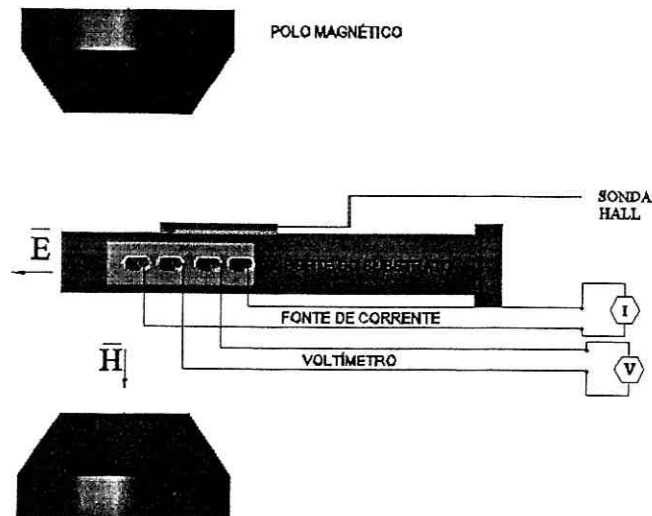


Figura 3-25: Esquema do porta amostras para medidas de MR pelo método de 4 pontos e campo transverso.

mesmo eliminando os ruídos devido às resistências de contato, os fios, a *fem* gerada pelo efeito termoelétrico e a maior parte do ruído térmico.

O campo magnético é fornecido por um eletroímã de até 12 kOe ($1,2\text{ T}$) alimentado por uma fonte Hewlett Packard (HP), modelo E3631A de $0 - 6\text{V}$, 5A e $0 - 25\text{V}$, 1A para campos magnéticos baixos e, uma fonte HP 6675A de $0-120\text{V}$, $0-18\text{A}$ para campos magnéticos altos. Todas as fontes possuem interface GPIB com o microcomputador.

O circuito elétrico de inversão de campo magnético possui uma interface analógica com o micro e foi desenvolvido para inverter a corrente elétrica no eletroímã. O circuito possui intertravamentos elétrico e mecânico, para evitar curto circuito durante a inversão de corrente. Os componentes e contatos elétricos utilizados foram especificados para suportar reversões em plena carga, embora seja normalmente utilizada a reversão em vazio (em corrente zero).

Os componentes do circuito elétrico da Figura 3-26 estão listados abaixo:

A: Comutador rotativo Blindex CR008 RC002 191 PP

B: 2 Sinaleiras vermelhas ACE110V

C: Relé 5Vcc Metaltex 1NA+1NF

D: Relé P2Q COEL (mantém o estado dos seus contatos de saída após receber um pulso do micro via o relé de 5Vcc)

E: Chave Liga-Desliga retorno automático Blindex CR008 IR01 191 PP

- F: Quadro elétrico 40x10x20cm
- G: 2 Contatoras SIEMENS 3TB43 110V
- H: Barra Sindal fio 1,5mm²
- I: Fusível Diazed com base de 2A

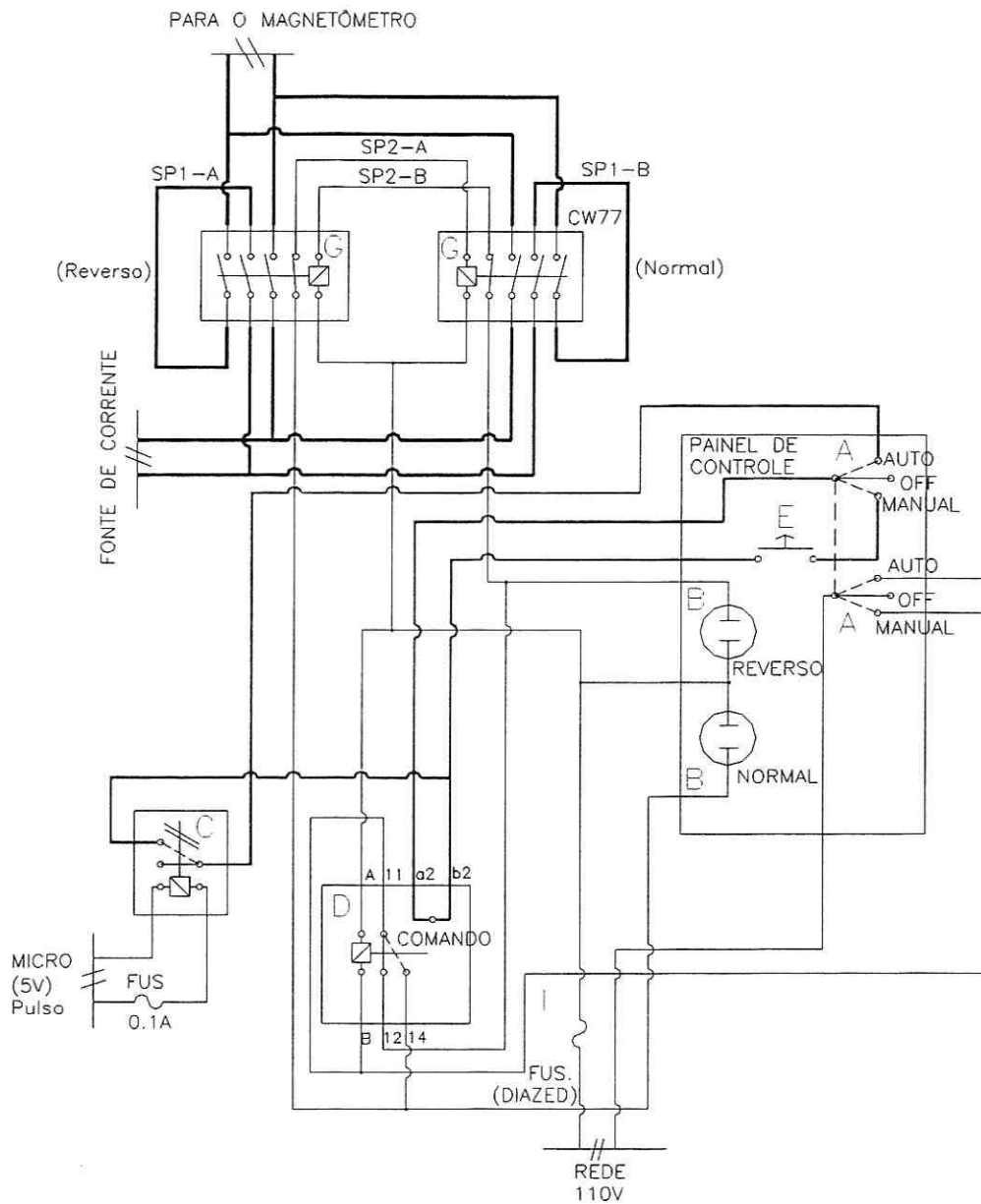


Figura 3-26: Circuito elétrico do inversão de campo magnético do sistema de magneto resistência.

3.5.3 Resultados: Curvas de MR

Na Figura 3-27 são mostradas as curvas de magneto resistência à temperatura ambiente, com o campo magnético aplicado no plano do filme, obtidas para multicamadas de Co/Cu com *buffer layer* de cromo (a) onde, para a espessura de cobre de 10 \AA (100 nm), foram alcançados os valores de 53,6 % para a MR e $4,8 \text{ kOe}$ para o campo de saturação (H_S). A mesma figura contém uma curva de MR para a multicamada de Py ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ou permaloy) /Cu (b), onde o H_S é da ordem de $0,2 \text{ kOe}$ e a razão entre a sua MR e o H_S é bem maior que para a multicamada de Co/Cu. Esta relação é chamada de sensibilidade da magneto resistência. A última curva da figura mostra uma válvula de spin de NiO/Py/Cu/Py (c), resfriada com campo magnético de 460 Oe durante a deposição, onde se verifica uma alta sensibilidade devido a um baixo valor de H_S , o fenômeno de *exchange bias* através do deslocamento das curvas e uma alta sensibilidade da MR.

A curva mais estreita da Figura 3-27(c) foi obtida variando-se o campo magnético aplicado desde $+H_S$ até $-H_S$ e a curva mais larga de (c) foi obtida pelo ciclo reverso (desde $-H_S$ até $+H_S$). Analisando-se estas duas curvas, pode-se verificar na mais estreita a rotação dos spins da camada livre de permaloy de 100 \AA ocorre perto de $H=0$ e, a partir deste ponto de MR máxima, um campo maior é necessário para rotacionar os spins dos domínios magnéticos da camada de permaloy ($\text{Py} 30 \text{ \AA}$), presa ao acoplamento devido a *exchange bias* com a camada antiferromagnética ($\text{NiO} 300 \text{ \AA}$) polarizada anisotropicamente. Já o ciclo reverso (curva mais larga) evidencia uma maior energia necessária para propagar as paredes de domínio na direção do campo aplicado, com um H_S maior que na curva estreita.

A análise acima, em termos dos efeitos da rotação de spins em domínios magnéticos (nucleação) no ciclo direto (campo a favor do campo de troca H_E) das curvas $M \times H$ e dos efeitos de propagação de paredes de domínio em ciclos reversos (campo aplicado contrário ao H_E), foram recentemente propostos para multicamadas com *exchange bias* [59].[60].

Para aplicações tecnológicas em sensores de GMR é necessário que a sensibilidade da MR seja alta e para a aplicação em gravação magnética é interessante que o filme também tenha um alto campo coercitivo para dificultar o *apagamento* da mídia e um baixo campo de saturação para facilitar a *escrita*. Estas são algumas das razões que tornam as válvulas de spin altamente estudadas para aplicação em nanotecnologia e spintrônica.

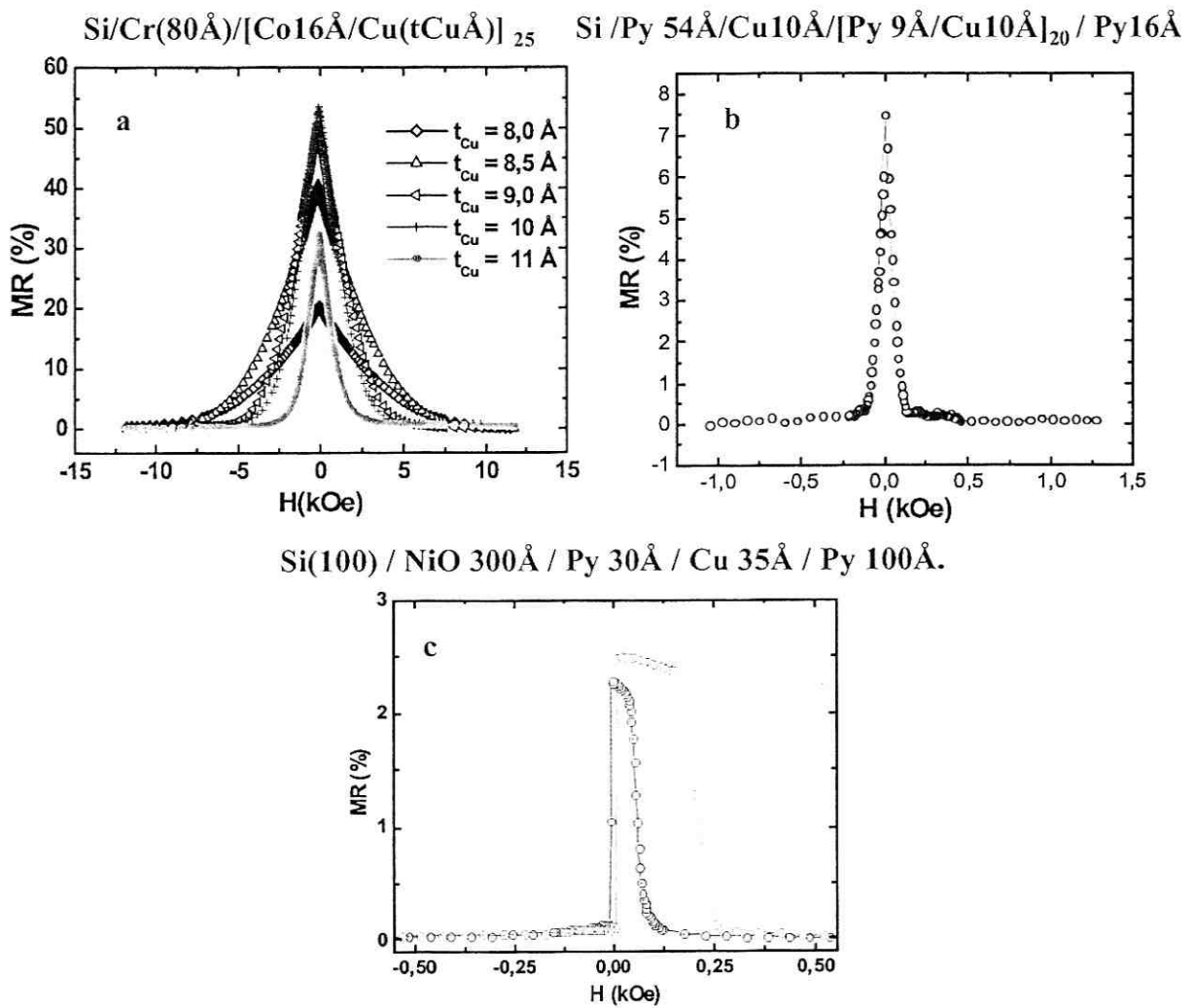


Figura 3-27: Curvas de magneto resistência percentual versus campo magnético (MR% x H) dos filmes: (a) multicamada de Co/Cu, (b) multicamada de (Permalloy) Py/Cu e (c) válvula de spin de NiO/Py/Cu/Py.

Conclusão e discussão dos resultados

Os estudos e desenvolvimentos que nortearam esta dissertação de mestrado, promoveram a base para um trabalho de instrumentação científica que alcançou plenamente os seus objetivos. O novo laboratório de *sputtering* do CBPF, se capacitou na produção de filmes finos de multicamadas magnéticas, entre eles válvulas de spin, e na caracterização magnética destes filmes, de maneira rápida, econômica, precisa e confiável. O sistema de produção por *sputtering* e o magnetômetro de amostra vibrante para filmes (VSMF) desenvolvido, extrapolaram estas expectativas.

Os filmes produzidos por *sputtering* reativo também atestaram a qualidade da instrumentação para oxidação *in-situ*, desenvolvida pela obtenção de válvulas de spin com as propriedades esperadas.

O ruído experimental medido no VSMF, próximo ao ruído térmico teórico, demonstrou que o sistema alcançou o seu limite de sensibilidade, considerando os ruídos aleatórios. Mesmo assim, ruídos não aleatórios, como a vibração mecânica e interferências eletromagnéticas espúrias, deverão ser melhor controladas com a troca das blindagens mecânicas e magnéticas. O material usado na alma do eletroímã (aço baixo carbono) pode também ser trocado para uma liga ferro-silício, que irá diminuir a remanência do campo magnético aplicado, melhorando a qualidade das curvas obtidas.

O atestado da instrumentação de qualidade desenvolvida por este trabalho tem sido a produção, pelo laboratório de *sputtering*, de recentes publicações internacionais [8] [9] [42], comunicações em congresso [7] [30] [52] [51], esta tese de mestrado em instrumentação, uma tese de doutorado em fase de defesa [40] e uma tese de doutorado em andamento.

Melhoramentos futuros

Além do que foi citado anteriormente, pode-se destacar como desenvolvimentos futuros:

- 1- A automatização das fontes DC e RF do sistema de *sputtering* e a implementação

de mais um magnetron e uma fonte de RF, para permitir a produção de multicamadas com 3 materiais ferromagnéticos.

2- A instalação de um espectômetro de massa no sistema de *sputtering* irá permitir um melhor controle da atmosfera de deposição, durante um *sputtering* reativo.

3- O AGM, também chamado do magnetômetro de haste oscilante (Reed), possui uma sensibilidade maior ($10^{-7}emu$) e, atualmente, encontra-se em fase de montagem e testes.

4- O atual VSMF é ainda dependente do antigo vibrador do VSM, da firma PAR; pretende-se desenvolver uma nova instrumentação baseada nos vibradores utilizados para espectroscopia Mössbauer, que são pequenos, leves, altamente precisos, compensados quanto a vibração externa e relativamente baratos, quando comparados aos da PAR.

5- Uma nova configuração de bobinas detectoras, com mais de dois pares, pode ser desenvolvida para ampliar a região do ponto de sela do VSMF e reduzir erros em medidas de anisotropia angular em filmes finos de multicamadas magnéticas

6- E, finalmente, a obtenção de curvas de Magnetização x Temperatura pelo VSMF serão possíveis com o desenvolvimento de um novo porta amostras para alta temperatura e sua adaptação a um forno existente.

Apêndice A

Infra-estrutura do laboratório

Memorial Descritivo

- Qualidade do ar laboratorial: Umidade relativa baixa (40 a 60%), temperatura média estável ao longo do dia (23°C), baixa densidade de partículas em suspensão (no mínimo a classe F3 segundo a NBR6401[50]) .
- O laboratório conta com um sistema de ar condicionado central de 5TR marca TROPICAL modelo 5TEV+5TSV-C-H, com insuflador tipo *limit load* e equipado com pré filtro tipo bolsa classe F3 e filtro absoluto.
- Qualidade da rede elétrica: Distribuição da rede dentro da boa técnica, voltagem estável disponível (variação menor que 10%) e neutro aterrado, limpo de ruídos e correntes parasitas, gerado de preferência por estabilizador próprio.
- Todas as tubulações elétricas e caixas de passagem executadas em aço galvanizado para blindagem eletromagnética dos cabos.
- Ponto de terra com baixa impedância e disponível em todas as tomadas. Potencial nulo entre neutro e terra
- Aterramento para blindagem eletromagnética das carcaças dos equipamentos de medida e dos cabos de sinal, em separado das tomadas de rede
- Ambiente limpo com cantos arredondados, tubulações embutidas e piso monolítico com tratamento antiestático e aterrado para que não sejam danificados os filmes

finos, durante a sua manipulação devido a altas correntes estáticas que podem ser geradas em ambientes limpos de baixa umidade.

- Ar comprimido isento de óleo e água, fornecido por compressor isento de óleo tipo Barioncar equipado com pré filtro de metal sinterizado de 5μ e secador refrigerante com ponto de orvalho de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminação de até 90% da água em aerosol ($0,1 \mu$ de diâmetro médio). Filtro de carvão ativado nos pontos de serviço da linha de ar do laboratório.
- Água de refrigeração tratada e filtrada (filtro de 5μ) na entrada do laboratório, fornecida à temperatura controlada de 18 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ por um *chiller* ligado em circuito fechado com os pontos de utilização. Todas as tubulações possuem isolamento térmico e são embutidas no piso teto e parede.
- Linha de recuperação de gás hélio em aço inox
- Forro no teto do laboratório em PVC liso de fácil limpeza, equipado com luminárias embutidas.
- Os diversos equipamentos e ferramentas que são utilizados na preparação e limpeza dos substratos de deposição dos filmes, bem como os sistemas de medidas usados na caracterização *ex-situ* das amostras obtidas, precisam estar adequados fisicamente ao espaço de produção para otimizar o processo e minimizar o deslocamento das amostras para fora do ambiente controlado do laboratório.
- O laboratório conta ainda com: Duas capelas de fluxo vertical laminar marca TROX , série FLV, classe 1. Uma capela de exaustão em PVC, para solventes químicos. Duas cubas de limpeza por ultra som. Bancadas de preparação de amostras e substratos. Um estabilizador trifásico de tensão de 30KVA. Um container acumulador de ar comprimido (pulmão). Um refrigerador para solventes voláteis e mobiliário de fácil limpeza.

As Figuras A-1 e A-2 contém a planta baixa e um isométrico da infraestrutura técnica desenvolvida para o laboratório de sputtering.

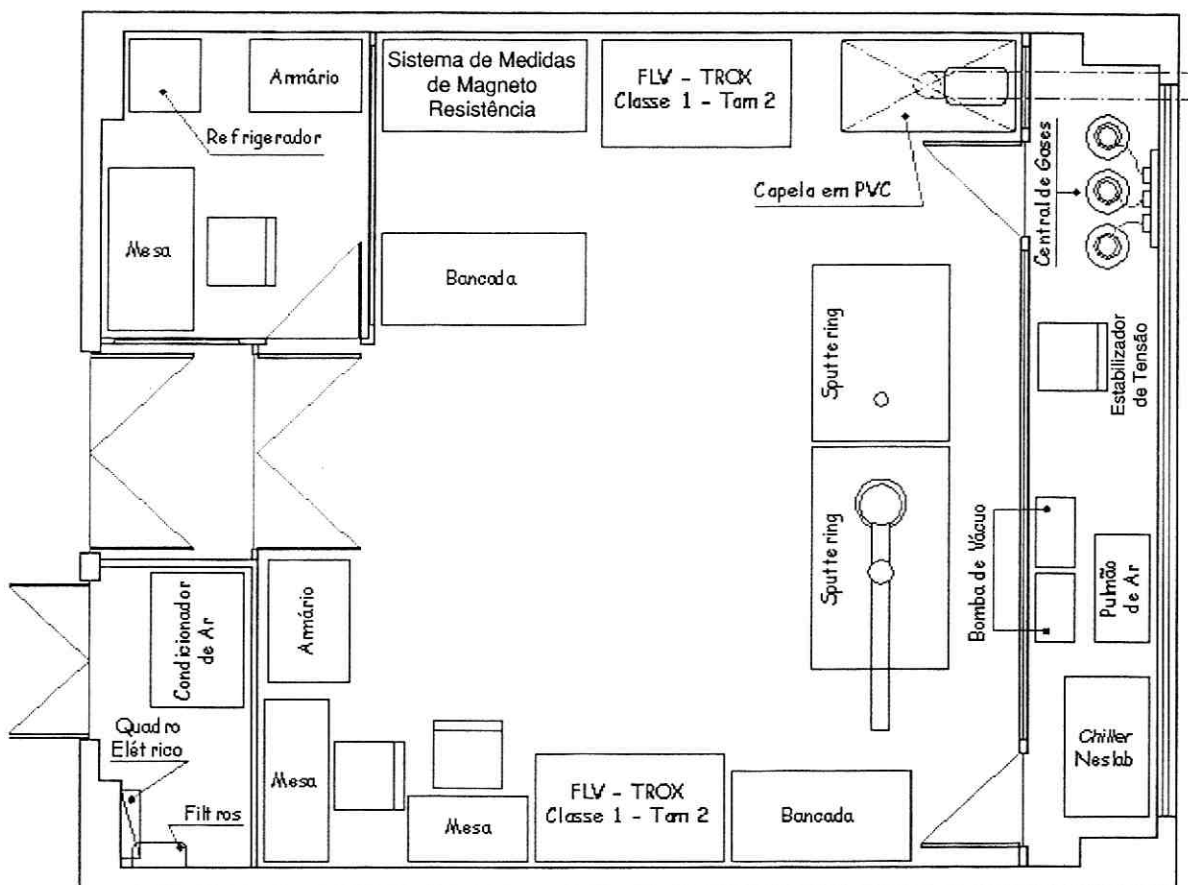


Figura A-1: Planta baixa do laboratório de *sputtering*

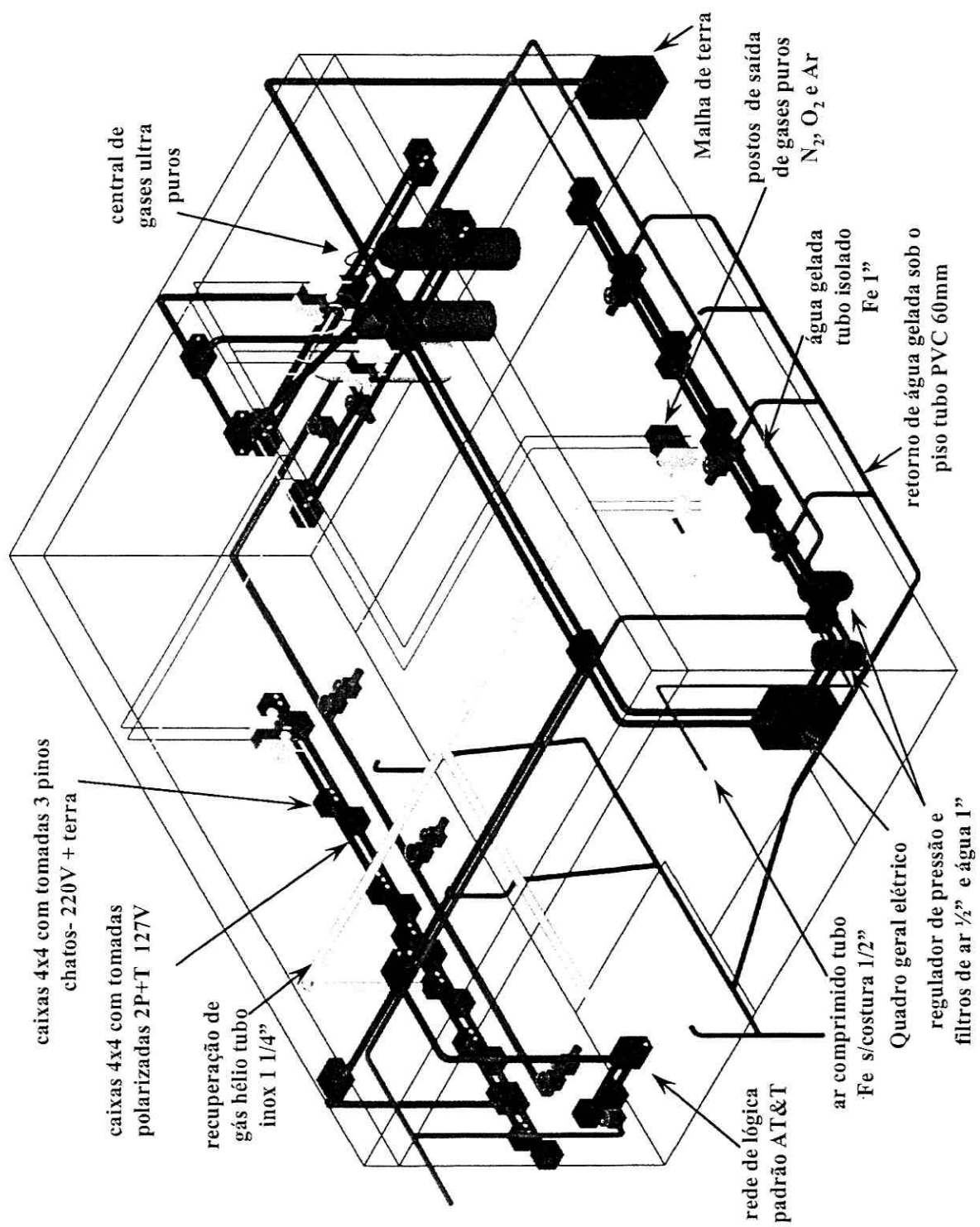


Figura A-2: Infraestrutura de instalações técnicas

Apêndice B

Tabela de grandezas magnéticas e unidades

| Grandeza | Símbolo | CGS | SI | Fator de Conversão Fator \times CGS = SI |
|--------------------------------|----------|---|-----------------------------------|--|
| Indução magnética | B | G | T | 10^{-4} |
| Intensidade de campo magnético | H | Oe | A/m | $10^3/4\pi$ |
| Magnetização | M | erg G ⁻¹ cm ⁻³ ou emu cm ⁻³ | A/m | 10^3 |
| Polarização magnética | J | — | T | — |
| Momento magnético | <i>m</i> | erg G ⁻¹ (\equiv emu) | J/T (\equiv A m ²) | 10^{-3} |
| Magnetização específica | σ | emu g ⁻¹ | A m ² kg ⁻¹ | 1 |
| Fluxo magnético | ϕ | Mx (maxwell) | Wb (weber) | 10^{-8} |
| Densidade de energia magnética | E | erg cm ⁻³ | J m ⁻³ | 10^{-1} |
| Fator de desmagnetização | N_d | — | — | $1/4\pi$ |
| Suscetibilidade (volume) | χ | — | — | 4π |
| Suscetibilidade por massa | χ_g | erg G ⁻¹ g ⁻¹ Oe ⁻¹ ou emu g ⁻¹ Oe ⁻¹ | m ³ kg ⁻¹ | $4\pi \times 10^{-3}$ |
| Suscetibilidade molar | χ_m | emu mol ⁻¹ Oe ⁻¹ | m ³ mol ⁻¹ | $4\pi \times 10^{-6}$ m ³ mol ⁻¹ |
| Permeabilidade magnética | μ | G Oe ⁻¹ | H m ⁻¹ | $4\pi \times 10^{-7}$ |
| Permeabilidade relativa | μ_r | — | — | 1 |
| Permeabilidade do vácuo | μ_0 | G Oe ⁻¹ | H m ⁻¹ | $4\pi \times 10^{-7}$ |
| Constante de anisotropia | <i>K</i> | erg cm ⁻³ | J m ⁻³ | 10^{-1} |
| Razão giromagnética | γ | s ⁻¹ Oe ⁻¹ | m A ⁻¹ s ⁻¹ | $4\pi \times 10^{-3}$ |

Compilada de [61]. Ver também [62],[63], [64] e [65]

Bibliografia

- [1] L. M. Falicov, *Metallic Magnetic Superlattices*. Physics Today, 46-51 (october 1992)
- [2] Philip Ball, *Meet the spin doctors*. Nature. **404** (27 april 2000)
- [3] M.N.Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, Van Dau, F. Petroff, P Etienne, G. Creuzet, A friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988)
- [4] B.Dieny, J.Mag. Mag.Mat **93**, 101 (1991)
- [5] M. Julliere, Phys.Lett. **54A**, 225 (1975)
- [6] A. J. Freeman and S.D.Bader, *Magnetism Beyond 2000*, Ed. Elsevier Science B.V.(1999)
- [7] L.C.C.M. Nagamine, A. Biondo Filho, A. Mello and E.M. Baggio-Saitovitch, *Influence of the base pressure on the interface roughness in Co/Cu superlattices and the correlation with the giant magnetoresistance*, XXII Enfmc, São Lourenço, MG. (maio de 1999)
- [8] L.C.C. Nagamine, A. Biondo, L.G. Pereira, A.F. Souza, **A.Mello**, J.E.Schmidt, M.B. Fontes and E.Baggio-Saitovitch, J. Mag. Magn. Mater. **242**, 541 (aceito em 2001 e publicado em 2002).
- [9] L.C.C. M. Nagamine, A. Biondo, L.G. Pereira, A. Mello, J.E. Schmidt, T.W. Chimentes, J. B .M. Cunha and E.Baggio-Saitovitch, *Influence of the paramagnetic spin-dependent resistance in NiFe/Cu and Co/NiFe/Co/Cu multilayers*, aceito no J. Appl. Phys. (2002)
- [10] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986)

- [11] S.S.P. Parkin, N. More, K.P. Roche, Phys. Rev. Lett, **64**, 2304 (1990)
- [12] C. Carbone, S.F. Alvarado, Phys. Rev. B, **36**, 2433 (1987)
- [13] Kitel C., in Solid States Physics, Ed. F. Seitz, DTurbull and H Ehrenreich, ed. Academic Press, New York, vol. 22, 1 (1968)
- [14] Coehoorn R, Phys. Rev. Lett. **B(44)**, 9331 (1991)
- [15] J. Barnas, A Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, W. Zinn, Phys. Rev. B, **42**, 8110 (1990)
- [16] J.C. Sloczewsky, J. Magn. magn. Mat., **126**, 374 (1993)
- [17] A. Fert & I. A. Campbel, J. Phys, **F6**, 849 (1976)
- [18] Hartman (ed), *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance: fundamental and industrial applications*, ed. Springer Verlag (1999)
- [19] R.E. Camley and J.Barnas, Phys. Rev. Lett., **63**, 664 (1989)
- [20] B.Dieny, (4.15) on the anisotropic mean free path: B. Dieny, private communication, Europhys. Lett, **17**, 261 (1992).
- [21] B.Dieny *et al.*, in *Magnetism and System of reduced Dimensions*, ed.: Farrow et al, Plenum Press, New York, (1993)
- [22] L. G. Pereira, J. L. Duvail and D.K. Lottis, J. Appl. Phys. **88**, 4772 (2000)
- [23] W. H. Meiklejohn and C.P.Bean, Phys. Rev., **102** (5), 1413, (1956)
- [24] J. Nogués and I. K. Schuller, J. Mag. Mag. Mat. **192**, 203 (1999)
- [25] A.E. Berkowitz and K. Takano, J. Mag. Mag. Mat. **200**, 552 (1999)
- [26] R.L. Stamps, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, R247 (2000)
- [27] M. Kiwi, J. Mag. Mag. Mat. (2001)
- [28] S.M. Rezende, M.A. Lucena, A. Azevedo, A.B. Oliveira, F.M. de Aguiar, W.F. Egelhoff Jr, .J.Mag.Mag.Mat. **226-230**, 1683 (2001)

- [29] S.M. Rezende, *Workshop on High Magnetoresistance Materials*, Brasília-DF, Brasil, (november 2001)
- [30] A.Mello, L.C.C.Nagamine, A.Biondo, E.B.Saitovitch, J.Geshev, *Workshop on High Magnetoresistance Materials*, Brasília-DF, Brasil, (november 2001)
- [31] Fullerton E. E, Kelly D. M., Guimpel J., Schuller I., Phys. Rev. Lett. **68** (6), 859 (1992).
- [32] Kingetsu T. and Yoshizaki F., J. Appl. Phys. **33**, L 854, (1994).
- [33] Miura, S., Takahashi D., Tsunoda M. and Takahashi M., IEEE Trans. Magn. **34** (4) 936 (1998).
- [34] Miura, S., Tsunoda M., Nagatsuka T. and Takahashi M., J. Apl. Phys. **85** (8) 4463 (1999).
- [35] H. K. Pulker, *Coating on Glass*, ed. Elsevier, Amsterdam, (1984)
- [36] Milton Ohring, *The Material Science of Thin Films*, ed. Academic Press, INC. New York, (1992)
- [37] H.R. Koenig and L.I. Maissel, IBM, J. Res. Dev. **14**, 168, (1970)
- [38] D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol., **A7(3)**, 1105, (1989)
- [39] Massel & Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, ed. MacGraw-Hill book company, New York, (1983)
- [40] A. Biondo, *Propriedades Estruturais, Magnéticas e de Transporte de Multicamadas Co/Cu e Py/X, (X=Cu, Zr, WTi)*, Tese de Doutorado, CBPF, Rio de Janeiro, (dezembro de 2002)
- [41] S.Foner, Rev. Sci. Instruments.**30**, 548, (1959).
- [42] A. Biondo, L.C.C.M. Nagamine, A Mello, E. Baggio-Saitovitch, *Workshop: Trends on Nanostructured Magnetic Materials*, CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, (21 à 23 de outubro de 2002)
- [43] A. Van der Lee, Solid State Sciences, **2**, 257 (2000)

- [44] Cullity B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, ed. Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [45] Metal's Handbook, Ed. American Society for Metals (1948)
- [46] A. Zieba and S. Foner, Rev. Sci. Instrum. **53**, 1344 (1982).
- [47] E.O. Samwel, T. Bolhuis and J.C. Lodder, Rev. Sci. Instrum. **69** (9), 3204 (1998).
- [48] J Mallinson, J. Appl, Phys. **37**, 2514 (1966).
- [49] J.P.C. Bernardes, Rev.Sci. Instrum. **64** (7), 1918 (julho de 1993).
- [50] Classificação conforme Normas Brasileiras número 6401. Equivalente a antiga ABNT-NB10 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [51] A. Biondo, V.P. Nascimento, H. Lassri, E. C. Passamani, M. A. Morales, **A. Mello**, R. S. de Biasi and E. Baggio-Saitovitch, Thin Film Solids, (artigo submetido), (2002)
- [52] M. A. Morales, H. Lassri, A. Biondo, A.M. Rossi, and E. Baggio-Saitovitch, J.Mag.Mag.Mater.(aceito para publicação) (2002).
- [53] Santos, V., C., *Ressonância Ferromagnética em filmes finos Magnéticas de Fe e Co em Multicamadas de Fe/Cr*.Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (1997)
- [54] S.Foner, J.Appl.Phys. **79** (8), 4740 (1996)
- [55] W. Sucksmith, Philos. Mag. **8**, 158 (1929)
- [56] Dennis Speliotis, *Getting the most from your VSM*, <http://www.dms-magnetics.com>, Digital Measurement Systems Division of ADE Technologies, Inc
- [57] Paul Horowitz and Winfield Hill, *The Art of the Electronics*, ed: Cambridge, (2000)
- [58] John G. Proakis and Dimitris G. Manolakis, *Digital Signal Processing*, ed: Prentice Hall Inc. (1996)
- [59] F.Garcia, J. Moritz, F. Ernult, S. Aufret, B. Rodmacq, B. Dieny, J. Cmarero, Y. Pennec, S. Pizzini and J. Vogel, *Exchange Bias with Perpendicular Anisotropy in*

$(Pt/Co)_n/FeMn$ Multilayers, Grenoble/SPINTEC and CNRS/Laboratoire Louis Néel, comunicação privada (a ser publicado) (2002)

- [60] I.K.Schuller, *Nanostructures and the Proximity Effect, Workshop: Trends on Nanostructured Magnetic Materials*, CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, (21 à 23 de outubro de 2002)
- [61] A.P.Guimarães, *Introdução ao Magnetismo*, Escola de Verão do CBPF, (julho de 2002).
- [62] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, ed.: John Wiley, New York (1998)
- [63] Resolução n^o.12, de 12/12/1988, do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO).
- [64] Grandezas e Unidades de Eletricidade e Magnetismo, NBR 12552, ABNT, Rio de Janeiro (1992)
- [65] Eletrotécnica e Eletrônica- Magnetismo, NBR 5466, ABNT, Rio de Janeiro (1980)

**“INSTRUMENTAÇÃO PARA PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS
NANOESTRUTURADOS”**


Alexandre de Mello Paula Silva

Tese de Mestrado em Instrumentação Científica apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Ministério da Ciência e Tecnologia, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:


Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente


Armando Yoshiaki Takeuchi – Co-orientador


Antonio Azevedo da Costa


Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro

Rio de Janeiro, 18 de dezembro de 2002